

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Meeressediment und -schwebstoff

D- γ -SPEKT-MSEDI-01

Bearbeiter:

S. Schmied
I. Bandler
A. Gottschalk
A. Meyer
J. Herrmann

Leitstelle für Meerwasser, Meeresschwebstoff und -sediment

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Meeressediment und -schwebstoff

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Spalt- und Aktivierungsprodukten sowie natürlichen Radionukliden im Meeressediment und -schwebstoff nach dem Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) und IMIS-Routinemessprogramm. Darin ermöglicht insbesondere die Bestimmung von Cs-137 als Leitnuklid, den zeitlichen Verlauf der Langzeitkontamination zu erfassen und zu bewerten.

Das Verfahren ist außerdem im IMIS-Intensivmessprogramm nach Auftreten höherer Aktivitäten sowohl für Meeressediment als auch für Meerwasser anwendbar.

2 Probeentnahme

Je nach Art des Sedimentes erfolgt die Probeentnahme mit dem jeweils geeigneten Probenahmegerät:

- dem Gemini-Corer für weiches, schlickiges Sediment (siehe Abbildung 1),
- dem Großkastengreifer und dem Kleinkastengreifer (Reineck-Greifer) für festes Sediment, auch mit hohen Sandgehalten, (siehe Abbildungen 2 und 3) und
- dem Backengreifer (siehe Abbildung 4) für Sedimente, aus denen mit den oben genannten Geräten keine Proben entnommen werden können, z. B. Kies und grober Sand.

Der Gemini-Corer entnimmt zwei Sedimentkerne direkt parallel am Meeresboden. Mit ihm erzielt man relativ ungestörte Oberflächen.

Aus dem Sediment in den Greiferkästen werden an Bord Sedimentkerne, üblicherweise zwei Parallelkerne, mit Stechrohren aus Plexiglas entnommen. Die Oberflächen der Kerne sollten möglichst ungestört erhalten bleiben, deshalb müssen einige Zentimeter Wasser über der Probe stehen bleiben.

Die Sedimentkerne werden in ein bis drei Zentimeter dicke Scheiben horizontal zerlegt (Standard ist 2 cm) und als Mischprobe gleicher Horizonte in PE-Boxen überführt, so dass später das Vertikalprofil der Sedimentkerne gammaspektrometrisch bestimmt werden kann.

Bei den mit dem Backengreifer erhaltenen Proben ohne definierten Schichtaufbau ist es nur sinnvoll, die obersten drei Zentimeter zu entnehmen.



Abb. 1: Gemini-Corer



Abb. 2: Großkastengreifer



Abb. 3: Kleinkastengreifer



Abb. 4: Backengreifer

Meeresschwebstoffe werden an Bord aus mindestens zehn Kubikmetern Wasser mit Hilfe einer hochdrehenden Röhrenzentrifuge, die mit einer Meerwasserleitung verbunden ist, gewonnen. Andere Filtrationsmethoden sind wegen der geringen Schwebstoffkonzentration des Meerwassers zu zeitaufwändig, um genug Probenmaterial zu erhalten.

Sowohl die entnommenen Sedimentproben als auch der aus der Röhrenzentrifuge gewonnene Meeresschwebstoff werden idealerweise direkt bei -5 °C bis -20 °C eingefroren.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Die Proben werden direkt gammaspektrometrisch gemessen. Aus den erhaltenen Spektren können die spezifischen Aktivitäten einer Vielzahl natürlicher und künstlicher gammastrahlender Radionuklide bestimmt werden.

3.2 Probenvorbereitung

Um eine möglichst homogene Probe in definierter Geometrie zu erhalten, werden die eingefrorenen Sediment- oder Schwebstoffproben anschließend gefriergetrocknet. Offensichtliche Fremdkörper wie Muschelteile oder Steine werden aus den Sedimentproben entfernt. Anschließend werden die trockenen Proben mit Hilfe einer Kugelmühle homogenisiert und in zylindrische Messbecher aus Kunststoff eingewogen. Die Füllhöhe wird bestimmt. Erfahrungsgemäß liegt die Schüttdichte der Messpräparate bei etwa $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die spezifische Aktivität wird auf die Trockenmasse bezogen.

Im IMIS-Intensivmessprogramm muss das Ergebnis schnell vorliegen. Daher werden die Sediment- oder Schwebstoffproben nach der Probeentnahme nicht eingefroren; auf eine Trocknung kann verzichtet werden. Die Proben werden dann im nassen Zustand in geeignete Messgefäße überführt und direkt gemessen.

Auch Meerwasserproben werden im IMIS-Intensivmessprogramm in geeigneten Messgefäßen direkt gemessen.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist bei dieser zerstörungsfreien Messmethode nicht notwendig.

4 Messung der Aktivität

Die Messpräparate werden im Routinemessprogramm je nach zu erwartender Aktivität üblicherweise 24 bis 48 Stunden lang gemessen.

4.1 Allgemeines

Im Allgemeinen Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen sind die Grundlagen der Gammaskpektrometrie und technische Ausführungen geeigneter Gammaskpektrometriemesseinrichtungen beschrieben.

4.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung des Messsystems wird mit Mischnuklidlösungen, die bekannte, auf staatliche Primärnormale rückführbare Aktivitäten besitzen, durchgeführt. Dabei werden für die Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeiten Messungen in allen benötigten Geometrien durchgeführt und die Messdauern so gewählt, dass die Zählraten der Nuklide im Bereich von einem Prozent der relativen Zählunsicherheit liegen. Zur Energiekalibrierung sowie zur kontinuierlichen Überprüfung der Nachweiswahrscheinlichkeiten wird wöchentlich ein Europium-152-Präparat gemessen. Die Berechnungen der Nachweiswahrscheinlichkeiten für die Messgeometrien der jeweiligen Gammaskpektrometriemesseinrichtungen sowie deren Energiekalibrierungen werden mit einem kommerziellen Auswerteprogramm für die Gammaskpektrometrie vorgenommen.

4.3 Nulleffekt

Durch die regelmäßige, z. B. monatliche, Aufnahme von Nulleffektspektren werden störende Beiträge aus der Umgebung oder dem Detektor erfasst. Weiterführende Betrachtungen zur Bestimmung des Nulleffektes finden sich im Allgemeinen Kapitel γ -SPEKT/NULLEF dieser Messanleitungen.

4.4 Messung

Für die Messung werden die Messpräparate mittig auf dem Detektor platziert, ggf. auch mit Hilfe von Zentrierringen. Die Messdauer beträgt je nach spezifischer Aktivität der zu bestimmenden Radionuklide üblicherweise zwischen 24 und 48 Stunden.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Sediment- bzw. Schwebstoffproben werden auf künstliche, kosmogene und natürliche Radionuklide hin untersucht. Dies hat für die Berechnung der verfahrensbezogenen Nettozählraten und charakteristischen Grenzen nach DIN ISO 11929 Auswirkungen. Bei den natürlichen Radionukliden kommt es vor, dass bei der jeweiligen Energie auch im Nulleffektspektrum eine Gammalinie auftritt, die berücksichtigt werden muss (siehe die Allgemeinen Kapitel γ -SPEKT/NATRAD und ERK/NACHWEISGR-ISO-02 dieser Messanleitungen).

Neben künstlichen und kosmogenen Radionukliden, z. B. Cs-137, Cs-134, Ru-106, Co-60, Sb-125, Am-241 und Be-7, werden auch die natürlichen Radionuklide Pb-210, Ra-226, Ra-228, Th-228, U-238 sowie das primordiale K-40 bestimmt.

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die spezifische Aktivität a_r eines Einzelnuclids r zum Zeitpunkt der Probeentnahme wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$a_r = \frac{f_A}{\varepsilon_r \cdot p_\gamma \cdot m_{TM}} \cdot R_{n,r} = \frac{e^{\lambda_r \cdot t_A}}{\varepsilon_r \cdot p_\gamma \cdot m_{TM}} \cdot R_{n,r} = \varphi \cdot R_{n,r} \quad (1)$$

Darin bedeuten:

a_r spezifische Aktivität des Radionuklids r , in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;

f_A Abklingkorrektionsfaktor;

λ_r Zerfallskonstante des Radionuklids r , in s^{-1} ;

t_A Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn, in s ;

$R_{n,r}$ Nettozählrate der betrachteten Gammalinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;

wobei bei künstlichen Radionukliden und Be-7 gilt:

$$R_{n,r} = R_{b,r} - R_{T,r}$$

und bei natürlichen Radionukliden:

$$R_{n,r} = (R_{b,r} - R_{T,r}) - (R_{b0,r} - R_{T0,r})$$

mit

$R_{b,r}$ Bruttozählrate der betrachteten Gammalinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;

$R_{T,r}$ Linienuntergrundzählrate in der Gammalinie des Radionuklids r , z. B. als Trapezuntergrundzählrate, in s^{-1} ;

$R_{b0,r}$ Bruttozählrate der Nulleffektlinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;

$R_{T0,r}$ Linienuntergrundzählrate der Nulleffektlinie des Radionuklids r , z. B. als Trapezuntergrundzählrate, in s^{-1} ;

ε_r Nachweiswahrscheinlichkeit des Radionuklids r , in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

p_γ absolute Emissionsintensität für die Gammaemission;

m_{TM} Trockenmasse der Probe, in kg ;

φ verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Für die Standardunsicherheit $u(a_r)$ der spezifischen Aktivität bei künstlichen Radionukliden und Be-7 gilt:

$$u(a_r) = \sqrt{a_r^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left[\frac{1}{t_m} \cdot \left(R_{b,r} + R_{T,r} \cdot \frac{b_r}{2 \cdot L_r} \right) \right]} \quad (2)$$

Für die Standardunsicherheit $u(a_r)$ der spezifischen Aktivität bei natürlichen Radionukliden gilt:

$$u(a_r) = \sqrt{\frac{a_r^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left\{ \frac{1}{t_m} \cdot \left[R_{n,r} + \left(R_{T,r} \cdot \left(1 + \frac{b_r}{2 \cdot L_r} \right) + R_{n0,r} + \frac{t_m}{t_0} \cdot \left(R_{b0,r} + R_{T0,r} \cdot \frac{b_{0,r}}{2 \cdot L_{0,r}} \right) \right) \right] \right\}} \quad (3)}$$

In den Gleichungen (2) und (3) bedeuten:

$u(a_r)$	Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;
b_r	Peakfußbreite der Gammalinie des Radionuklids r des Messpräparats;
L_r	Anzahl der links und rechts der Gammalinie zur Untergrundbestimmung verwendeten Kanäle des Radionuklids r des Messpräparats;
$R_{n0,r}$	Nettozählrate der Nulleffektlinie des Nuklids r , in s^{-1} ;
$b_{0,r}$	Peakfußbreite der Gammalinie des Nulleffekts;
$L_{0,r}$	Anzahl der links und rechts der Gammalinie zur Untergrundbestimmung verwendeten Kanäle des Nulleffekts;
t_m	Messdauer des Messpräparats, in s ;
t_0	Messdauer des Nulleffekts, in s ;
$u_{\text{rel}}(\varphi)$	relative Standardunsicherheit des Kalibrierfaktors;
$u_{\text{rel}}(f_A)$	relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors;
$u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}})$	relative Standardunsicherheit der Trockenmasse;
$u_{\text{rel}}(p_\gamma)$	relative Standardunsicherheit der absoluten Emissionsintensität;
$u_{\text{rel}}(\varepsilon_r)$	relative Standardunsicherheit der Zählhausbeute für das Radionuklid r .

5.2 Rechenbeispiel

Für das Rechenbeispiel werden die nachstehenden Zahlenwerte verwendet. Die relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktor $u_{\text{rel}}(f_A)$ kann vernachlässigt werden.

Für den Fall, dass keine interferierende Gammalinie bei der auszuwertenden Energie vorhanden ist, wird die Linienfußbreite b gleich dem 1,7-fachen der Halbwertsbreite h aus Kalibriermessungen gesetzt. L sollte jedoch nicht größer als $b/2$ gewählt werden.

5.2.1 Künstliche Radionuklide

Für das Radionuklid Cs-137 wurden folgende Eingangswerte ermittelt:

$R_{b,\text{Cs-137}} = 0,06 \text{ s}^{-1}$;	$b_{\text{Cs-137}} = 2,363 \text{ keV}$;
$R_{T,\text{Cs-137}} = 0,01 \text{ s}^{-1}$;	$L_{\text{Cs-137}} = 1,183 \text{ keV}$;
$t_A = 6 \text{ Monate} = 1,58 \cdot 10^7 \text{ s}$;	$t_m = 86400 \text{ s}$;
$\varphi = 475,488 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$;	$\lambda_{\text{Cs-137}} = 0,73 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$;
$m_{\text{TM}} = 0,100 \text{ kg}$;	$u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}}) = 0,02$;

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Cs-137}} &= 0,025 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; & u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{Cs-137}}) &= 0,05; \\ p_{\gamma} &= 0,851; & u_{\text{rel}}(p_{\gamma}) &= 0,002. \end{aligned}$$

Die spezifische Aktivität $a_{\text{Cs-137}}$ wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$R_{\text{n,Cs-137}} = 0,06 \text{ s}^{-1} - 0,01 \text{ s}^{-1} = 0,05 \text{ s}^{-1}$$

$$a_{\text{Cs-137}} = \frac{e^{0,73 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot 1,58 \cdot 10^7 \text{ s}}}{0,025 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,851 \cdot 0,1 \text{ kg}} \cdot 0,05 \text{ s}^{-1} = 23,77 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

Die Standardunsicherheit $u(a_{\text{Cs-137}})$ der spezifischen Aktivität wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$u(a_{\text{Cs-137}}) = \sqrt{(23,77 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1})^2 \cdot (0,02^2 + 0,05^2 + 0,002^2) + (475,488 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})^2 \cdot \left[\frac{1}{86400 \text{ s}} \cdot \left(0,06 \text{ s}^{-1} + 0,01 \text{ s}^{-1} \frac{2,363 \text{ keV}}{2 \cdot 1,183 \text{ keV}} \right) \right]^2} =$$

$$= 1,35 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

Die spezifische Aktivität $a_{\text{Cs-137}}$ des Cs-137 beträgt damit:

$$a_{\text{Cs-137}} = (23,8 \pm 1,4) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

5.2.2 Natürliche Radionuklide

Die spezifische Aktivität von Kalium-40 $a_{\text{K-40}}$ wird mit den folgenden Werten berechnet:

$$\begin{aligned} R_{\text{T,K-40}} &= 0,004 \text{ s}^{-1}; & R_{\text{b,K-40}} &= 0,096 \text{ s}^{-1}; \\ R_{\text{T0,K-40}} &= 0,0006 \text{ s}^{-1}; & R_{\text{b0,K-40}} &= 0,0021 \text{ s}^{-1}; \\ b_{\text{K-40}} &= 14 \text{ Kanäle}; & L_{\text{K-40}} &= 6 \text{ Kanäle}; \\ \varphi &= 7788,162 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}; & \lambda_{\text{K-40}} &= 1,72 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}; \\ b_{\text{0,K-40}} &= 19 \text{ Kanäle}; & L_{\text{0,K-40}} &= 8 \text{ Kanäle}; \\ t_{\text{m}} &= 260000 \text{ s}; & t_0 &= 260000 \text{ s}; \\ t_{\text{A}} &= 6 \text{ Monate} = 1,58 \cdot 10^7 \text{ s}; \\ m_{\text{TM}} &= 0,100 \text{ kg}; & u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}}) &= 0,02; \\ \varepsilon_{\text{K-40}} &= 0,012; & u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{K-40}}) &= 0,05; \\ p_{\gamma} &= 0,107; & u_{\text{rel}}(p_{\gamma}) &= 0,002. \end{aligned}$$

Die spezifische Aktivität $a_{\text{K-40}}$ wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$R_{\text{n,K-40}} = (0,096 \text{ s}^{-1} - 0,004 \text{ s}^{-1}) - (0,0021 \text{ s}^{-1} - 0,0006 \text{ s}^{-1}) = 0,0905 \text{ s}^{-1}$$

$$a_{K-40} = \frac{e^{1,72 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1} \cdot 1,58 \cdot 10^7 \text{ s}}}{0,012 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,107 \cdot 0,1 \text{ kg}} \cdot 0,0905 \text{ s}^{-1} = 704,83 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

Die Standardunsicherheit $u(a_{K-40})$ der spezifischen Aktivität wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$u(a_{K-40}) = \sqrt{\left((704,83 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1})^2 \cdot (0,02^2 + 0,05^2 + 0,002^2) + (7788,162 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})^2 \cdot \left(\frac{1}{260000 \text{ s}} \cdot \left[0,092 \text{ s}^{-1} + \left(0,004 \cdot \left(1 + \frac{14}{2 \cdot 6} \right) + 0,0015 + \frac{260000}{260000} \cdot \left(0,0021 + 0,0006 \cdot \frac{19}{2 \cdot 8} \right) \right] \text{ s}^{-1} \right) \right)^2 \right)} =$$

$$= 38,30 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

Die spezifische Aktivität von Kalium-40 a_{K-40} beträgt damit:

$$a_{K-40} = (704,8 \pm 38,3) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Standardunsicherheit des Analyseergebnisses beinhaltet die Beiträge der Zählstatistik, der Kalibrierung, der Emissionsintensität und der Masse der Probe. Die Standardunsicherheiten der Messdauer, der Zerfallskonstante, der Lage des Peakmaximums und der Halbwertsbreite h werden vernachlässigt.

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt nach DIN ISO 11929.

Ein Excel-Tabellenblatt (siehe Abschnitt 7.3.1) sowie eine Projektdatei zum Programm UncertRadio (siehe Abschnitt 7.3.2) sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Weiterführende Betrachtungen zu den charakteristischen Grenzen finden sich in den Allgemeinen Kapitel ERK/NACHWEISGR-ISO-01 und ERK/NACHWEISGR-ISO-02 dieser Messanleitungen.

6.1 Gleichungen zur Berechnung

6.1.1 Erkennungsgrenze

Die Erkennungsgrenze a_r^* für künstliche Radionuklide und Be-7 wird gemäß Gleichung (4), für natürliche Radionuklide nach Gleichung (5) ermittelt:

$$a_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{\frac{R_{T,r}}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b_r}{2 \cdot L_r} \right)} \quad (4)$$

$$a_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{\frac{1}{t_m} \cdot \left[R_{T,r} \cdot \left(1 + \frac{b_r}{2 \cdot L_r} \right) + R_{n0,r} + R_{b0,r} + R_{T0,r} \cdot \frac{b_{0,r}}{2 \cdot L_{0,r}} \right]} \quad (5)$$

Darin bedeuten:

a_r^* Erkennungsgrenze des Radionuklids r , in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;

$k_{1-\alpha}$ Quantil der standardisierten Normalverteilung für $\alpha = 0,0014$.

6.1.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze $a_r^\#$ wird nach der impliziten Gleichung (6) durch Einführung der Hilfsgrößen Ψ und θ berechnet:

$$a_r^\# = \frac{a_r^* \cdot \Psi}{\theta} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\Psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right\} \quad (6)$$

In Gleichung (6) bedeuten:

$a_r^\#$ Nachweisgrenze des Radionuklids r , in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;

$k_{1-\beta}$ Quantil der standardisierten Normalverteilung für $\beta = 0,05$.

mit

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi)$$

$$\Psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot a_r^*} \cdot \varphi \cdot \frac{1}{t_m}$$

6.1.3 Grenzen des Vertrauensbereichs

Die Berechnung des oberen und unteren Vertrauensbereiches ist für Messungen im Rahmen des Anwendungsbereiches dieser Messanleitung nicht erforderlich.

6.2 Rechenbeispiel

6.2.1 Künstliche Radionuklide

Für das Radionuklid Cs-137 wird mit den Werten aus Abschnitt 5.2.1 und den Werten für

$$\begin{aligned} k_{1-\alpha} &= 3; & k_{1-\beta} &= 1,645; \\ u_{\text{rel}}^2(\varphi) &= 0,0029. \end{aligned}$$

die Erkennungsgrenze $a_{\text{Cs-137}}^*$ nach Gleichung (4)

$$\begin{aligned} a_{\text{Cs-137}}^* &= 3 \cdot 475,488 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \sqrt{\frac{0,01 \text{ s}^{-1}}{86400 \text{ s}} \cdot \left(1 + \frac{2,363 \text{ keV}}{2 \cdot 1,183 \text{ keV}} \right)} = \\ &= 0,686 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)} \end{aligned}$$

und die Nachweisgrenze $a_{\text{Cs-137}}^{\#}$ nach Gleichung (6)

$$a_{\text{Cs-137}}^{\#} = \frac{0,686 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 1,011}{0,99} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,99}{1,011^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2}\right)} \right\} =$$

$$= 1,098 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

mit

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 0,0029 = 0,99$$

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 0,686 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot 475,488 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \frac{1}{86400 \text{ s}} = 1,011$$

berechnet.

6.2.2 Natürliche Radionuklide

Für das Radionuklid K-40 wird mit den Werten aus Abschnitt 5.2.2 und den Werten für

$$k_{1-\alpha} = 3; \quad k_{1-\beta} = 1,645;$$

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0,0029.$$

die Erkennungsgrenze $a_{\text{K-40}}^*$ nach Gleichung (5)

$$a_{\text{K-40}}^* = 3 \cdot 7788,162 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot$$

$$\cdot \sqrt{\frac{1}{260000 \text{ s}} \cdot \left[0,004 \cdot \left(1 + \frac{14}{2 \cdot 6}\right) + 0,0015 + 0,0021 + 0,0006 \cdot \frac{19}{2 \cdot 8} \right] \text{ s}^{-1}} =$$

$$= 5,220 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

und die Nachweisgrenze $a_{\text{K-40}}^{\#}$ nach Gleichung (6)

$$a_{\text{K-40}}^{\#} = \frac{5,220 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 1,001}{0,99} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,99}{1,008^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2}\right)} \right\} =$$

$$= 8,315 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

mit

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 0,0029 = 0,99$$

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 5,550 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot 7788,162 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \frac{1}{260000 \text{ s}} = 1,008$$

berechnet.

7 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Für dieses Verfahren werden keine Chemikalien benötigt.

7.2 Geräte

- Plastikdosen aus Polyethylen (PE);
- Gefrierschrank bzw. -truhe;
- Gefriertrocknungsanlage;
- Laborgrundausrüstung;
- Kugelmühle;
- Kunststoffmessgefäße mit Volumeneinteilung aus Polypropylen (PP);
- Gammaspktrometriemesseinrichtung.

7.3 Programmgestützte Auswertung

7.3.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

7.3.1.1 Für künstliche Radionuklide am Beispiel Cs-137

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Meeressediment und -schwebstoff

D-γ-SPEKT-MSEDI-01

Version März 2020

Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG: Meeressediment und -schwebstoff (künstliche Radionuklide und Be-7)

#Anzahl der Parameter p	10
k_alpha	3
k_beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von
Excel-Variablen

Anwender:	Daten- und Parametereingabe
	Definition Excel-Variablen
	Erstellen von Excel-Variablen
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

Dateneingabe-Block:

#Werte der Parameter p	Einheit	Excel-Variablen	Eingabewerte	StdAbw	Unsicherheits-Budget:		
					partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget in %	Budget
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb		Nb	5184,00	72	0,005503507	0,396252517	8,605077553
p 2 Trapezzählrate des Radionuklids	1/s	RTr	0,0100	0,000340207	-475,50302	0,161769413	1,434179592
p 3 Zerfallskonstante des Radionuklids	1/s	lam_r	7,3000E-10	0	376688289,1	0	0
p 4 absolute Emissionsintensität		pgamma	8,5100E-01	0,001702	-27,9378698	0,047550254	0,123912869
p 5 Nachweisvermögen	1/(Bq*s)	etar	2,5000E-02	0,00125	-951,005089	1,188756361	77,44554309
p 6 Trockenmasse der Probe	kg	mTM	1,0000E-01	0,002	-237,751272	0,475502545	12,39128689
p 7 Zeitdifferenz Prentnahme-->Messbeginn	s	tA	1,5800E+07	0	1,73559E-08	0	0
p 8 Messdauer der Probe	s	tm	8,6400E+04	0	-0,0003302	0	0
p 9 Peakfußbreite der Gammalinie		br	2,3630	0	0	0	0
p 10 Anzahl der verwendeten Kanäle		Lr	1,1830	0	0	0	0

(Liste hier verlängerbar)

Modell-Block

c = phix * Rn

Hilfsgleichungen h			(Formeln)	
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	0,06	
h 2 Zerfallskorrektur Messdauer		_f3	0,999968465	
h 3 Zerfallskorrektur Probeentnahme		_f4	1,011600773	

(Liste hier verlängerbar)

#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	5,00000E-02	
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*/kg	phix	4,75503E+02	
#Ergebniswert	Bq/kg	Erg	2,37752E+01	1,09544293 <-- von VBA modifizierb. Ergebniswert
#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/kg	uErg	1,35081E+00	

#Erkennungsgrenze

Bq/kg

0,686329492

#Nachweisdgrenze

Bq/kg

1,09544282

weitere abgeleitete Werte

Hilfsgröße Omega	Omega	1
Bester Schätzwert	Bq/kg BestWert	23,775151
Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/kg	1,350811158
u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg	21,12760979
o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg	26,42269222

Rechnen!

Das zugehörige Excel-Tabellenblatt steht auf der Internetseite dieser Messanleitung zur Verfügung.

7.3.1.2 Für natürliche Radionuklide am Beispiel K-40

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Meeressediment und -schwebstoff

D-γ-SPEKT-MSEDI-01

Version März 2020

Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG: Meeressediment und -schwebstoff (natürliche Radionuklide)

#Anzahl der Parameter p	15
k_alpha	3
k_beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von Excel-Variablen

Anwender:	Daten- und Parametereingabe
	Definition Excel-Variablen
	Erstellung des Modells
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

Dateneingabe-Block:

#Werte der Parameter p	Einheit	Excel-Variablen	Eingabewerte	StdAbw	partielle Ableitungen	Unsicherh.-Budget	Budget in %
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb		Nb	24960	157,9873413	0,029954614	4,732449868	1,527044435
p 2 Trapezzählrate des Radionuklids	1/s	RTr	0,004	1,24035E-04	-7788,1997	0,966007282	0,063626851
p 3 Zerfallskonstante des Radionuklids	1/s	lam_r	1,72E-17	0	4,09786E+19	0	0
p 4 absolute Emissionsintensität		pgamma	0,107	0,000214	-6587,20906	1,409662739	0,135490882
p 5 Nachweisvermögen	1/(Bq*s)	etar	0,012	0,0006	-58735,9474	35,24156846	84,68180147
p 6 Trockenmasse der Probe	kg	mTM	0,1	0,002	-7048,31369	14,09662739	13,54908824
p 7 Zeitdifferenz Prentnahme-->Messbeginn	s	tA	15800000	0	1,43907E-14	0	0
p 8 Messdauer der Probe	s	tm	260000	0	-0,00016475	0	0
p 9 Peakfußbreite der Gammalinie		br	14	0	0	0	0
p 10 Anzahl der verwendeten Kanäle		Lr	6	0	0	0	0
p 11 Messdauer des Nulleffekts	s	t0	260000	0	0	0	0
p 12 Bruttozählrate der Nulleffektlinie	1/s	Rb0r	0,0021	8,98717E-05	-7788,1997	0,699938774	0,033404097
p 13 Trapezzählrate der Nulleffektlinie	1/s	RT0r	0,0006	4,80384E-05	7788,19981	0,374133017	0,009544028
p 14 Peakfußbreite der Gammalinie des Nulleffekts		b0r	19	0	0	0	0
p 15 Anzahl der verwendeten Kanäle des Nulleffekts		L0r	8	0	0	0	0

(Liste hier verlängern)

Modell-Block

Hilfsgleichungen h		c = phix * Rnr	(Formeln)
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	0,096
h 2 Zerfallskorrektur Messdauer		_f3	0,999995157
h 3 Zerfallskorrektur Probeentnahme		_f4	1,000000000

(Liste hier verlängern)

#Verfahrensbezogene Nettozählrate Rnr	1/s	Rnr	0,0905
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/kg	phix	7788,199712
#Ergebniswert	Bq/kg	Erg	704,832074
#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/kg	uErg	38,296597
#Erkennungsgrenze	Bq/kg		5,061177581
#Nachweisgrenze	Bq/kg		8,037929976

Rechnen!

weitere abgeleitete Werte

Hilfsgröße Omega		Omega	1
Bester Schätzwert	Bq/kg	BestWert	704,832074
Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/kg		38,296597
u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg		629,7721231
o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg		779,8920248

Das zugehörige Excel-Tabellenblatt steht auf der Internetseite dieser Messanleitung zur Verfügung.

7.3.2 Ansicht der Resultatseite von UncertRadio

7.3.2.1 Für künstliche Radionuklide am Beispiel Cs-137

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - D-gamma-SPEKT-MSEDI-01_V2020-03_ART.bxp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget **Resultate** Text Editor

Gesamtes Messergebnis für ar :

Erweiterungsfaktor k: 1,0

Wert der Ergebnisgröße: 23,77 Bq/kg

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,351 Bq/kg

relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 5,682 %

Beste Schätzwerte nach Bayes: min. Coverage-Intervall

Wert der Ergebnisgröße: 23,77 Bq/kg

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,351 Bq/kg

untere Vertrauensgrenze: 21,13 Bq/kg

obere Vertrauensgrenze: 26,42 Bq/kg

Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für ar :

Erkennungsgrenze (EKG): 0,6863 Bq/kg Iterationen: 1

Nachweisgrenze (NWG): 1,095 Bq/kg Iterationen: 5

k_alpha=3.000, k_beta=1.645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen: 100000 Werte <0 einbezogen

Anzahl der Runs: 1 min. Coverage-Intervall

relSD%:

Wert der Ergebnisgröße: 23,85 Bq/kg 0,018

erweiterte Unsicherheit: 1,364 Bq/kg 0,224

relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 5,719 %

untere Vertrauensgrenze: 21,36 Bq/kg 0,054

obere Vertrauensgrenze: 26,69 Bq/kg 0,043

Erkennungsgrenze (EKG): 0,6947 Bq/kg 0,873

Nachweisgrenze (NWG): 1,102 Bq/kg 0,571

aktiver Run: 1 IT: 14 Start MC

LinFit: Standardunsicherheit des Fitparameters ai:

aus LS-Analyse:

aus Unsicherheitsfortpflanzung:

reduziertes Chi-Quadrat:

Projekt: amma-SPEKT-MSEDI-01\D-gamma-SPEKT-MSEDI-01_V2020-03_AR... Fertig!

Die zugehörige UncertRadio-Projektdatei steht auf der Internetseite dieser Messanleitung zur Verfügung.

7.3.2.2 Für natürliche Radionuklide

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - D-gamma-SPEKT-MSEDI-01_V2020-03_NAT.bxp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget **Resultate** Text Editor

Gesamtes Messergebnis für ar :

Erweiterungsfaktor k: 1,0

Wert der Ergebnisgröße: 704,8 Bq/kg

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 38,30 Bq/kg

relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 5,433 %

Beste Schätzwerte nach Bayes: min. Coverage-Intervall

Wert der Ergebnisgröße: 704,8 Bq/kg

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 38,30 Bq/kg

untere Vertrauensgrenze: 629,8 Bq/kg

obere Vertrauensgrenze: 779,9 Bq/kg

Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für ar :

Erkennungsgrenze (EKG): 5,061 Bq/kg Iterationen: 1

Nachweisgrenze (NWG): 8,038 Bq/kg Iterationen: 5

k_alpha=3.000, k_beta=1.645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen: 100000 Werte <0 einbezogen

Anzahl der Runs: 1 min. Coverage-Intervall

relSD%:

Wert der Ergebnisgröße: 707,0 Bq/kg 0,017

erweiterte Unsicherheit: 38,91 Bq/kg 0,224

relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 5,503 %

untere Vertrauensgrenze: 636,0 Bq/kg 0,052

obere Vertrauensgrenze: 788,4 Bq/kg 0,042

Erkennungsgrenze (EKG): 5,194 Bq/kg 0,873

Nachweisgrenze (NWG): 8,128 Bq/kg 0,578

aktiver Run: 1 IT: 8 Start MC

LinFit: Standardunsicherheit des Fitparameters ai:

aus LS-Analyse:

aus Unsicherheitsfortpflanzung:

reduziertes Chi-Quadrat:

Projekt: amma-SPEKT-MSEDI-01\D-gamma-SPEKT-MSEDI-01_V2020-03_NA... Fertig!

Die zugehörige UncertRadio-Projektdatei steht auf der Internetseite dieser Messanleitung zur Verfügung.