

**Verfahren zur Bestimmung der  
Aktivitätskonzentration von Tritium  
in Meerwasser mit dem  
Flüssigkeitsszintillationsspektrometer**

D-H-3-MWASS-01

Bearbeiter:

I. Bandler

K. Becker

J. Herrmann

S. Schmied

Leitstelle für Meerwasser, Meeresschwebstoff und -sediment

# **Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium in Meerwasser mit dem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer**

## **1 Anwendbarkeit**

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium (H-3) in Meerwasser gemäß IMIS-Routine- und Intensivmessprogramm nach dem Strahlenschutzgesetz (StrlSchG).

Im Routinemessprogramm können mit diesem Verfahren H-3-Aktivitätskonzentrationen über  $100 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$  im Meerwasser nach elektrolytischer Anreicherung bestimmt werden. Im Intensivmessprogramm findet das Verfahren ohne elektrolytische Anreicherung Anwendung.

## **2 Probeentnahme**

Zu Details der Probeentnahme wird auf das Verfahren D-Cs-MWASS-01 verwiesen.

Eine 1-l-Glasflasche und deren Schraubkappe mit Dichtung werden zweimal mit Meerwasser vorgespült. In die vorgespülte Glasflasche wird ohne vorherige Filterung und Ansäuerung ein Liter Meerwasser bis zum Überlaufen eingefüllt, und die Glasflasche luftdicht mit der Schraubkappe verschlossen. Auf diese Weise wird der Kontakt mit der Umgebungsluft begrenzt, so dass die Meerwasserprobe gelagert werden kann.

## **3 Analyse**

### **3.1 Prinzip des Verfahrens**

Das Verfahren ist für Probenvolumina von 0,5 l ausgelegt.

Zur Abtrennung der Salzmatrix wird die Meerwasserprobe ohne weitere Vorbehandlung unter Vakuum destilliert. Bei erwarteten Aktivitätskonzentrationen oberhalb von  $2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  wird vom erhaltenen Destillat ein Aliquot entnommen und dieses nach Zugabe eines Szintillationscocktails direkt in einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemessen.

Bei niedrigeren H-3-Aktivitätskonzentrationen muss das im Destillat enthaltene Tritium elektrolytisch angereichert werden. Hierfür wird das Destillat in einer Elektrolysezelle zu Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt, wobei sich die schweren Wasserstoffisotope Deuterium und Tritium an der Anode anreichern. Die erhaltene Lösung wird zur Entfernung von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen nochmals unter Vakuum destilliert. Anschließend wird dem Destillat ein Aliquot entnommen und dieses nach Zugabe eines Szintillationscocktails in einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemessen.

## 3.2 Probenvorbereitung

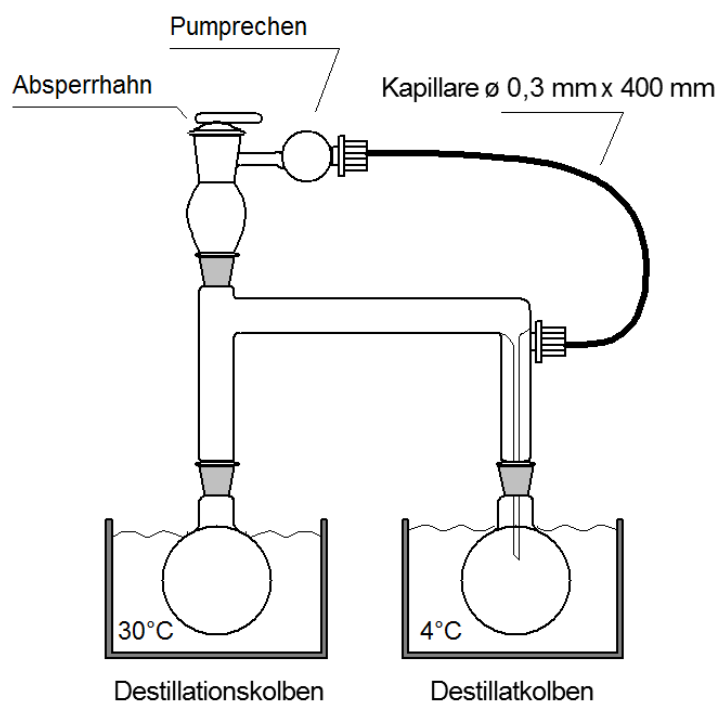
Maximal 0,5 Liter der Meerwasserprobe werden unter Vakuum bei einem Druck von etwa  $4 \cdot 10^3$  Pa destilliert und falls erforderlich anschließend einer elektrolytischen Anreicherung unterzogen.

### 3.2.1 Destillation

Die in der Leitstelle verwendete Destillationsapparatur, mit der bis zu fünf Proben gleichzeitig destilliert werden können, ist in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.



**Abb. 1:** Destillationsapparatur mit fünf Destillationseinheiten



**Abb. 2:** Skizze der Destillationsapparatur

**3.2.1.1** Etwa 500 ml der Meerwasserprobe werden in einen austarierten 500-ml-Rundkolben (Destillationskolben) überführt und das Gewicht der Vorlage bestimmt. Der Rundkolben wird an einer Vakuum-Destillationsapparatur angebracht.

**3.2.1.2** Zum Auffangen des Destillats dient ein ebenfalls austarierter 500-ml-Rundkolben (Destillatkolben).

**3.2.1.3** Der Destillationskolben wird mit Hilfe eines Wärmebads auf ca. 30 °C erwärmt, der Destillatkolben mit Hilfe eines Kältebads auf 4 °C abgekühlt.

**3.2.1.4** Nun wird bei einem Druck von etwa  $4 \cdot 10^3$  Pa bis zur Trockene destilliert. Dies dauert je nach eingesetztem Volumen zwischen 15 und 20 Stunden.

**Anmerkung:**

In der Praxis können durchaus andere Badtemperaturen und Destillationszeiten erforderlich sein. Falls nach 24 Stunden Trockene noch nicht erreicht ist, wird die Destillation fortgesetzt, wobei die Temperatur des Wärmebads auf bis zu 40 °C erhöht werden kann.

**3.2.1.5** Durch Wägung der abgekühlten und abgetrockneten Rundkolben wird das Gewicht der Vorlage und des Destillats bestimmt.

**3.2.1.6** Bei erwarteter Aktivitätskonzentration oberhalb von  $2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  wird das Destillat direkt gemäß Abschnitt 3.4 zur Messung vorbereitet. Ansonsten wird eine elektrolytische Anreicherung gemäß Abschnitt 3.2.2 durchgeführt.

### **3.2.2 Elektrolytische Anreicherung**

Die in der Leitstelle verwendete Anreicherungsapparatur wird in Abbildung 3 gezeigt und besteht aus folgenden Komponenten:

- bis zu neun 500 ml fassender Elektrolysezellen, die aus jeweils zwei Teilen bestehen (siehe Abbildung 4):
  - einem Innenteil, der Kathode, mit einer Vorrichtung für das Abführen des entstehenden Knallgases und dem Anschluss an die Stromsteuereinheit. Als Kathodenmaterial wird meist ein Baustahl mit phosphatierter Oberfläche verwendet.
  - einem Außenteil, der Anode, in die der Elektrolyt eingefüllt wird. Das Anodenmaterial besteht meistens aus Edelstahl.
- einer Kühltruhe;
- einer Steuereinheit mit Alarm- und Überwachungsfunktion;
- einer Abgasableitung.

Das Maß der Anreicherung ist von der Art, Konzentration und Temperatur des Elektrolyten, vom Elektrodenmaterial und dessen Oberflächenbeschaffenheit sowie von der Stromdichte an der Kathodenoberfläche abhängig.



**Abb. 3:** Anreicherungsapparatur mit neun Elektrolysezellen



**Abb. 4:** Elektrolysezelle (oben) bestehend aus Anode/Außenteil (Mitte) und Kathode/Innenteil (unten)

**3.2.2.1** In die Anode der Elektrolysezelle werden etwa 1,3 g Natriumperoxid eingewogen und die Gesamtmasse, bestehend aus den Massen der Anode, der Kathode und des Natriumperoxids, bestimmt.

**3.2.2.2** Anschließend werden ca. 500 g Destillat in die Anode eingewogen. **Die genaue Einwaage an Destillat muss notiert werden.**

**3.2.2.3** Das Natriumperoxid wird durch Schwenken der Anode im Destillat gelöst.

**3.2.2.4** Danach werden Anode und Kathode der Elektrolysezelle zusammengeführt. Die Elektrolysezelle wird in eine Kühltruhe gestellt, und die Kühltruhe eingeschaltet.

**3.2.2.5** An die Kathode wird ein Abluftschlauch (blaue Schläuche in Abbildung 3) zur Ableitung des entstehenden Knallgases angebracht, der mit der Absaugung der Anreicherungsapparatur verbunden ist.

**3.2.2.6** Anode und Kathode werden an die Stromversorgung angeschlossen.

**3.2.2.7** Ist in der Kühltruhe eine Temperatur von 5 °C erreicht, wird die Elektrolyse gestartet, wobei die Stromstärke innerhalb von zwei bis drei Minuten bis auf 8 A erhöht wird.

**Anmerkung:**

Ist die Stromstärke von 8 A erreicht, werden die Einzelspannungen der Elektrolysezellen nach etwa 15 Minuten kontrolliert. Treten erhöhte Einzelspannungen auf, muss zusätzlich die Temperatur der betroffenen Zelle mit einem Infrarotthermometer überprüft werden. Beträgt die Einzelspannung einer Zelle über 3,5 V muss die Zelle außer Betrieb genommen werden.

**3.2.2.8** Nach etwa 30 Minuten wird die Stromstärke auf 10 A erhöht. Bei dieser Stromstärke wird eine Wassermenge von ca. 80 ml pro Tag zersetzt.

**Anmerkung:**

Die Einzelspannungen der Elektrolysezellen werden mindestens einmal arbeitstäglich kontrolliert. Im Weiteren wird nach der Anmerkung in Schritt 3.2.2.7 vorgegangen.

**3.2.2.9** Die elektrolytische Anreicherung wird nach etwa 6 Tagen, wenn sich das Volumen des eingewogenen Destillats auf ein Restvolumen von etwa 20 ml zersetzt hat, beendet.

**3.2.2.10** Die Masse des Restvolumens wird durch Wägung bestimmt.

**3.2.2.11** Zur Reinigung von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen wird der Elektrolyt in einen austarierten 250-ml-Rundkolben überführt, wobei die Einwaage in den Rundkolben notiert wird. Als Vorlage dient ebenfalls ein 250-ml-Rundkolben.

**3.2.2.12** Anschließend erfolgt eine erneute Destillation gemäß Abschnitt 3.2.1. Aus dem dabei erhaltenen Destillat wird nach Abschnitt 3.4 ein Messpräparat hergestellt.

### **3.3 Radiochemische Trennung**

Eine radiochemische Trennung ist nicht erforderlich.

### **3.4 Herstellung des Messpräparats**

In ein austariertes 20-ml-Szintillationsfläschchen werden 8 ml des nach Abschnitt 3.2.1 bzw. 3.2.2 erhaltenen Destillats pipettiert und die Masse des Aliquots durch Wägung bestimmt. Anschließend werden 12 ml Szintillationscocktail dazugegeben und beides miteinander durch kräftiges Schütteln gut vermischt.

## 4 Messung der Aktivität

### 4.1 Allgemeines

Die Aktivität des Tritiums wird nach ausreichender Vorkühlung der Szintillationsfläschchen in einem Low-level-Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemessen. Bei jeder Messreihe wird zur Bestimmung der Nulleffektzählrate tritiumarmes Wasser, z. B. Atlantik- oder Tiefenbrunnenwasser, verwendet.

**Anmerkung:**

Die Szintillationsfläschchen sollen mindestens zwei Stunden vorgekühlt werden, um Lumineszenzeffekte zu minimieren.

### 4.2 Kalibrierung

#### 4.2.1 Low-level-Flüssigkeitsszintillationsspektrometer

Das Nachweisvermögen des Flüssigkeitsszintillationsspektrometers wird mit einem Kalibrierpräparat, dessen Aktivität auf ein Aktivitätsnormal rückführbar ist, bestimmt.

Wird das Kalibrierpräparat selber hergestellt, erfolgt dies gemäß Abschnitt 3.4. Dabei wird üblicherweise eine Aktivität von 10 Bq Tritium in Form von tritiiertem Wasser (HTO) vorgelegt und auf ein Volumen von insgesamt 8 ml mit tritiumarmem Wasser aufgefüllt.

#### 4.2.2 Ausbeutebestimmung der Elektrolysezellen

Für jede Elektrolysezelle muss die Tritiumausbeute der elektrolytischen Anreicherung  $\eta_{A,i}$  bestimmt und regelmäßig überprüft werden.

Hierfür wird eine Kalibrierlösung bestehend aus tritiumarmem, destilliertem Wasser und einem rückführbaren Aktivitätsnormal hergestellt, die eine Aktivitätskonzentration von etwa  $10 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  enthält. Die elektrolytische Anreicherung erfolgt gemäß Abschnitt 3.2.2 mit einem Volumen von 500 ml Kalibrierlösung je Elektrolysezelle.

Die Tritiumausbeute  $\eta_{A,i}$  für jede Elektrolysezelle  $i$  wird nach Messung im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemäß Gleichung (1) berechnet:

$$\eta_{A,i} = \frac{a_{n,i} \cdot m_{n,i}}{a_{v,i} \cdot m_{v,i}} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$\eta_{A,i}$  elektrolysezellenspezifische Tritiumausbeute der elektrolytischen Anreicherung;

$a_{n,i}$  spezifische H-3-Aktivität nach der Elektrolyse, in  $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ;

$m_{n,i}$  Masse der nach der Elektrolyse in der Elektrolysezelle  $i$  verbliebenen Lösung, in g;

$a_{v,i}$  spezifische H-3-Aktivität vor der Elektrolyse, in  $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ;

$m_{v,i}$  Masse der in die Elektrolysezelle  $i$  vor der Elektrolyse eingefüllten Lösung, in g.

### 4.3 Messung

Die nach Abschnitt 3.4 erhaltenen Messpräparate werden fünfmal hintereinander mit einer Messdauer von jeweils 200 Minuten im Flüssigkeitsszintillationspektrometer gemessen. Die erhaltenen Zählraten werden anschließend für die Aktivitätsbestimmung des Tritiums aufsummiert (siehe Abschnitt 5.1).

Die Messung der Messpräparate für die Bestimmung des Nulleffekts, des Nachweisvermögens und der Tritiumausbeute der elektrolytischen Anreicherung erfolgt in analoger Weise.

## 5 Berechnung der Analyseergebnisse

### 5.1 Gleichungen zur Berechnung

Wenn eine elektrolytische Anreicherung durchgeführt wurde, wird die H-3-Aktivitätskonzentration  $c$  zum Zeitpunkt der Probeentnahme nach Gleichung (2) berechnet.

$$c = \frac{m_n \cdot \rho \cdot f_A}{\varepsilon \cdot \eta_{A,i} \cdot m_v \cdot m_M} \cdot R_n = \frac{m_n \cdot \rho \cdot e^{\lambda \cdot t_A}}{\varepsilon \cdot \eta_{A,i} \cdot m_v \cdot m_M} \cdot R_n = \varphi \cdot R_n \quad (2)$$

Entfällt der Anreicherungsprozess, wird Gleichung (3) zur Berechnung der Aktivitätskonzentration herangezogen.

$$c = \frac{\rho \cdot f_A}{\varepsilon \cdot m_M} \cdot R_n = \frac{\rho \cdot e^{\lambda \cdot t_A}}{\varepsilon \cdot m_M} \cdot R_n = \varphi \cdot R_n \quad (3)$$

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

- $c$  Aktivitätskonzentration in  $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- $f_A$  Abklingkorrektionsfaktor;
- $\lambda$  Zerfallskonstante für Tritium in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $t_A$  Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn in  $\text{s}$ ;
- $R_n$  Nettozählrate des Messpräparats in  $\text{s}^{-1}$ ;

$$\text{mit } R_n = R_b - R_0$$

- $\varepsilon$  Nachweisvermögen in  $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- $\rho$  Dichte des Meerwassers in  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- $m_n$  Masse der nach der Elektrolyse in der Elektroysezelle verbliebenen Lösung, in  $\text{g}$ ;
- $m_v$  Masse der in die Elektroysezelle vor der Elektrolyse eingefüllten Lösung, in  $\text{g}$ ;
- $m_M$  Masse des Destillats im Zählfläschchen, in  $\text{g}$ ;
- $\varphi$  verfahrensbezogener Kalibrierfaktor in  $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ .



Für die Ermittlung der Gesamtbruttozählrate  $R_b$  aus den einzelnen Bruttozählraten  $R_{b,j}$  wird Gleichung (4) herangezogen:

$$R_b = \frac{\sum_1^j R_{b,j} \cdot t_{m,j}}{\sum_1^j t_{m,j}} = \frac{\sum_1^j R_{b,j} \cdot t_{m,j}}{t_{\text{ges}}} \quad (4)$$

Darin bedeuten:

$R_{b,j}$  Bruttozählrate der Einzelmessung  $j$  des Messpräparats, in  $s^{-1}$ ;

$t_{m,j}$  Messdauer der Einzelmessung  $j$ , in s;

$t_{\text{ges}}$  Summe der Messdauern der Einzelmessungen in s.

Die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration  $u(c)$  wird mit Hilfe von Gleichung (5) berechnet. Wird keine Elektrolyse durchgeführt, entfallen die relativen Standardunsicherheiten für die Tritiumausbeute sowie für die Massen vor und nach der Elektrolyse:

$$u(c) = c \cdot \sqrt{\frac{1}{(R_b - R_0)^2} \cdot \left( \frac{R_b}{t_{\text{ges}}} + \frac{R_0}{t_0} \right) + u_{\text{rel}}^2(\varphi)} \quad (5)$$

mit

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = u_{\text{rel}}^2(f_A) + u_{\text{rel}}^2(m_n) + u_{\text{rel}}^2(m_v) + u_{\text{rel}}^2(m_M) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{A,i}) + u_{\text{rel}}^2(\rho)$$

Darin bedeuten:

$t_0$  Summe der Messdauern der Einzelmessungen des Nulleffektpräparats  $t_{0,j}$ , in s;

$u_{\text{rel}}(f_A)$  relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktor;

$u_{\text{rel}}(\eta_{A,i})$  relative Standardunsicherheit der Tritiumausbeute der Elektrolysezelle;

$u_{\text{rel}}(m_n)$  relative Standardunsicherheit der Masse der nach der Elektrolyse in den Elektrolysezelle verbliebenen Lösung ;

$u_{\text{rel}}(m_v)$  relative Standardunsicherheit der Masse der in die Elektrolysezelle vor der Elektrolyse eingefüllten Lösung;

$u_{\text{rel}}(m_M)$  relative Standardunsicherheit der Masse des Destillats im Zählfläschchen;

$u_{\text{rel}}(\rho)$  relative Standardunsicherheit der Dichte des Meerwassers;

$u_{\text{rel}}(\varepsilon)$  relative Standardunsicherheit des Nachweisvermögens.

## 5.2 Rechenbeispiel

Das Rechenbeispiel zeigt die Berechnung der H-3-Aktivitätskonzentration nach elektrolytischer Anreicherung, wobei die nachstehenden Größenwerte zugrunde gelegt werden. Die relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors  $u_{\text{rel}}(f_A)$  wird vernachlässigt.

$$R_{b,1} = 0,160 \text{ s}^{-1};$$

$$t_{m,1} = 200 \text{ min} = 12000 \text{ s};$$

$$R_{b,2} = 0,140 \text{ s}^{-1};$$

$$t_{m,2} = 12000 \text{ s};$$

$R_{b,3}$	$= 0,180 \text{ s}^{-1};$	$t_{m,3}$	$= 12000 \text{ s};$
$R_{b,4}$	$= 0,150 \text{ s}^{-1};$	$t_{m,4}$	$= 12000 \text{ s};$
$R_{b,5}$	$= 0,170 \text{ s}^{-1};$	$t_{m,5}$	$= 12000 \text{ s};$
$R_0$	$= 0,020 \text{ s}^{-1};$	$t_0$	$= 60000 \text{ s};$
$t_A$	$= 4,50 \cdot 10^7 \text{ s};$	$t_{\text{ges}}$	$= 60000 \text{ s};$
$m_V$	$= 0,5 \text{ kg};$	$u_{\text{rel}}(m_V)$	$= 0,01$
$m_n$	$= 0,021 \text{ kg};$	$u_{\text{rel}}(m_n)$	$= 0,01$
$m_M$	$= 0,008 \text{ kg};$	$u_{\text{rel}}(m_M)$	$= 0,01$
$\varepsilon$	$= 0,33 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$	$u_{\text{rel}}(\varepsilon)$	$= 0,05$
$\eta_{A,i}$	$= 0,85;$	$u_{\text{rel}}(\eta_{A,i})$	$= 0,02$
$\rho$	$= 1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3};$	$u_{\text{rel}}(\rho)$	$= 0,03$
$\lambda$	$= 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1};$	$\varphi$	$= 20277 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}.$

Zunächst wird die Gesamtbruttozählrate  $R_b$  gemäß Gleichung (4) ermittelt:

$$R_b = \frac{(0,160 \text{ s}^{-1} + 0,140 \text{ s}^{-1} + 0,180 \text{ s}^{-1} + 0,150 \text{ s}^{-1} + 0,170 \text{ s}^{-1}) \cdot 12000 \text{ s}}{60000 \text{ s}} =$$

$$= 0,160 \text{ s}^{-1}$$

Anschließend wird die Aktivitätskonzentration  $c$  nach Gleichung (2) berechnet:

$$c = \frac{0,021 \text{ kg} \cdot 1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot e^{1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot 4,50 \cdot 10^7 \text{ s}}}{0,33 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,85 \cdot 0,5 \text{ kg} \cdot 0,008 \text{ kg}} \cdot 0,140 \text{ s}^{-1} =$$

$$= 20277 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,140 \text{ s}^{-1} = 2839 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

mit

$$R_n = 0,160 \text{ s}^{-1} - 0,020 \text{ s}^{-1} = 0,140 \text{ s}^{-1}$$

Die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration  $u(c)$  wird nach Gleichung (5) berechnet:

$$u(c) = 2839 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \sqrt{\frac{1}{(0,140 \text{ s}^{-1})^2} \cdot \frac{0,160 \text{ s}^{-1} + 0,020 \text{ s}^{-1}}{60000 \text{ s}} + 0,0041} =$$

$$= 189 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

mit

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0,01^2 + 0,01^2 + 0,01^2 + 0,05^2 + 0,02^2 + 0,03^2 = 0,0041$$

Die Aktivitätskonzentration  $c$  beträgt damit:

$$c = (2839 \pm 189) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

### 5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Standardunsicherheit des Analyseergebnisses beinhaltet die Standardunsicherheiten der Zählstatistik, der Kalibrierung des Flüssigkeitsszintillationspektrometers und der Tritiumausbeute der Elektrolysezelle und des Volumens der Probe in Form des Produkts von Dichte und Masse. Die Standardunsicherheiten der Messdauer und der Zerfallskonstante 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  $c^*$  wird gemäß Gleichung (6) ermittelt:

$$c^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left( \frac{1}{t_{\text{ges}}} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (6)$$

Darin bedeuten:

$c^*$  Erkennungsgrenze in  $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

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

#### 6.1.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze  $c^\#$  wird nach der impliziten Gleichung (7) berechnet:

$$c^\# = c^* \cdot k_{1-\beta} \cdot \sqrt{c^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left( \frac{c^\#}{t_{\text{ges}} \cdot \varphi} + \frac{R_0}{t_{\text{ges}}} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (7)$$

In Gleichung (7) bedeuten:

$c^\#$  Nachweisgrenze in  $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

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

Durch Einführung der Hilfsgrößen  $\Psi$  und  $\theta$  wird die Nachweisgrenze  $c^\#$  gemäß Gleichung (8) berechnet:

$$c^\# = \frac{c^* \cdot \Psi}{\theta} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\Psi^2} \cdot \left( 1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right\} \quad (8)$$

mit

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

$$\Psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot c^*} \cdot \varphi \cdot \frac{1}{t_{\text{ges}}}$$

### 6.1.3 Vertrauensbereiche

Die Berechnung des oberen und unteren Vertrauensbereiches ist in diesem Fall nicht erforderlich.

## 6.2 Rechenbeispiel

Für eine elektrolytisch angereicherte 0,5-l-Probe mit den Werten

$$\begin{aligned} k_{1-\alpha} &= 3; & k_{1-\beta} &= 1,645; \\ \varphi &= 20277 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}; & u_{\text{rel}}^2(\varphi) &= 0,0041. \end{aligned}$$

wird gemäß Gleichung (6) nachstehende Erkennungsgrenze  $c^*$  erhalten:

$$c^* = 3 \cdot 20277 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \sqrt{0,020 \text{ s}^{-1} \cdot \left( \frac{1}{60000 \text{ s}} + \frac{1}{60000 \text{ s}} \right)} = 50 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Für die Nachweisgrenze  $c^\#$  wird folgender Wert nach Gleichung (8) ermittelt:

$$c^\# = \frac{50 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 1,009}{0,99} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,99}{1,009^2} \cdot \left( 1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right\} = 80 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

mit

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 0,0041 = 0,99$$

$$\Psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 50 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}} \cdot 20277 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \frac{1}{60000 \text{ s}} = 1,009$$

## 7 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Natriumperoxid,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ;
- tritiumarmes, destilliertes Wasser;
- Szintillationscocktail: z. B. Quicksafe 400.

### 7.2 Geräte

- Laborgrundausrüstung;
- 1-l-Glasflasche mit Schraubkappe und Kunststoffdichtung;
- Rundkolben (250 ml und 500 ml);
- Vakuum-Destillationsapparatur inkl. Druckanzeige;
- temperierbare Wasserbäder;
- Apparatur zur elektrolytischen Anreicherung, inkl. Zubehör;
- Kolbenhubpipette (1 ml bis 10 ml, variabel);
- 20 ml-sld-Szintillationsfläschchen (**super low diffusion**);
- Low-level-Flüssigkeitsszintillationsspektrometer.

## 7.3 Programmgestützte Auswertung

### 7.3.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium im Meerwasser mit dem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer

D-H-3-MWASS-01

Version November 2018

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

PROBENBEZEICHNUNG: Meerwasser

#Anzahl der Parameter p	13
k_alpha:	3
k_beta:	1,645
gamma:	0,05

Erstellen von Variablen für Parameter

Anwender:	Dateneingabe
	Definition Excel-Variablen
	Eingabe Excel-Formeln
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

Dateneingabe-Block:

Unsicherheits-Budget:

#Werte der Parameter p	Einheit:	Eingabewerte	StdAbw:	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget:	Budget in %
p1 #Summierte Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb	9600,00	97,98	0,337976	33,1147	3,199
p2 Anzahl der Einzelmessungen	m	5,00		0,000000	0,0000	0,000
p3 Zerfallskonstante für H-3	1/s	lam_H3	1,7800E-09	1,2784E+11	0,0000	0,000
p4 Nachweiswahrscheinlichkeit	1/(Bq s)	eps	3,3000E-01	-8603,0070	141,9496	58,781
p5 Tritiumausbeute der Elektrolysezelle i		etaAi	8,5000E-01	-3339,9910	56,7798	9,405
p6 Dichte Meerwasser	kg/(m³)	rho	1000,00	2,8390	85,1699	21,161
p7 Zeitdifferenz Prentnahme-->Messbeginn	s	tA	4,5000E+07	0	0,0000	0,000
p8 Gesamtmessdauer des Messpräparats	s	tm	60000,00	-0,0541	0,0000	0,000
p9 Messdauer des Nulleffekts	s	_t0	60000,00	0,0000	0,0000	0,000
p10 Nulleffektzählrate	1/s	R0	2,0000E-02	-20278,5369	11,7078	0,400
p11 Restmasse Lösung nach Elektrolyse	kg	mn	2,1000E-02	135190,2459	28,3900	2,351
p12 Gesamtmasse Lösung vor Elektrolyse	kg	mv	5,0000E-01	-5677,9846	28,3899	2,351
p13 Masse Messlösung im Zählfläschchen	kg	mM	8,0000E-03	-3,5487E+05	28,3899	2,351

(Liste hier verlängerbar)

Modell-Block

c = Faktor \* Rn

Hilfsgleichungen h

(Formeln)

#Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	1,6000E-01			
h1 Zerfallskorrektur Messdauer		_f3	9,9995E-01			
h2 Zerfallskorrektur Probeentnahme		_f4	1,0834E+00			
(Liste hier verlängerbar)						
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	1,4000E-01			
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/m³	Faktor	2,0279E+04			
#Ergebniswert	Bq/m³	Erg	2,8390E+03	79,4116014	<-- von VBA modifizierb. Ergebniswert	
#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/m³	uErg	1,8515E+02			

#Erkennungsgrenze

Bq/m³

49,6720681

#Nachweisgrenze

Bq/m³

79,4115851

Rechnen!

weitere abgeleitete Werte

Hilfsgröße Omega

Omega

1,0000E+00

Bester Schätzwert

Bq/m³

BestWert

2,8390E+03

Unsicherheit des b. Schätzwerts

Bq/m³

1,8515E+02

u. Grenze d. Vertrauensbereichs

Bq/m³

2,4761E+03

o. Grenze d. Vertrauensbereichs

Bq/m³

3,2019E+03

Das zugehörige Excel-Tabellenblatt findet sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

## 7.3.2 Ansicht der Resultatseite von UncertRadio

The screenshot displays the 'Resultate' (Results) tab of the UncertRadio software. The main window title is 'UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - D-H-3-MWASS-01\_V2018-11.bxp'. The interface includes a menu bar (Datei, Bearbeiten, Optionen, Hilfe) and a toolbar with various icons. The results are organized into several sections:

- Gesamtes Messergebnis für c:**
  - Erweiterungsfaktor k: 1,0
  - Wert der Ergebnisgröße: 2838,844 Bq/m<sup>3</sup>
  - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 188,4508 Bq/m<sup>3</sup>
  - relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 6,638294 %
  - Beste Schätzwerte nach Bayes:  min. Coverage-Intervall
  - Wert der Ergebnisgröße: 2838,844 Bq/m<sup>3</sup>
  - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 188,4508 Bq/m<sup>3</sup>
  - untere Vertrauensgrenze: 2469,487 Bq/m<sup>3</sup>
  - obere Vertrauensgrenze: 3208,20 Bq/m<sup>3</sup>
  - Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950
- Erkennungs- und Nachweisgrenze für c:**
  - Erkennungsgrenze (EKG): 49,66942 Bq/m<sup>3</sup> Iterationen: 1
  - Nachweisgrenze (NWG): 79,45074 Bq/m<sup>3</sup> Iterationen: 3
  - k\_alpha=3.000, k\_beta=1.645 Methode: ISO 11929:2010, iterativ
- LinFit: Standardunsicherheit des Fitparameters ai:**
  - aus LS-Analyse:
  - aus Unsicherheitsfortpflanzung:
  - reduziertes Chi-Quadrat:
- Monte Carlo Simulation:**
  - Anzahl der simul. Messungen: 100000  Werte <0 einbezogen
  - Anzahl der Runs: 1  min. Coverage-Intervall
  - relSD%:
  - Wert der Ergebnisgröße: 2849,117 Bq/m<sup>3</sup> 0,021
  - erweiterte Unsicherheit: 189,6185 Bq/m<sup>3</sup> 0,224
  - relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 6,655343 %
  - untere Vertrauensgrenze: 2500,525 Bq/m<sup>3</sup> 0,064
  - obere Vertrauensgrenze: 3245,930 Bq/m<sup>3</sup> 0,049
  - Erkennungsgrenze (EKG): 51,19548 Bq/m<sup>3</sup> 0,873
  - Nachweisgrenze (NWG): 80,62084 Bq/m<sup>3</sup> 0,575
  - aktiver Run: 1 IT: 4

At the bottom of the window, the project path is shown: 'Projekt: ASS-01 (neu)\Berechnungsdateien\D-H-3-MWASS-01\_V2018-11.bxp' and the status is 'Fertig!'.

Die zugehörige UncertRadio-Projektdatei findet sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

## Weiterführende Literatur

- (1) Mahrla, P.: *Die Meßgenauigkeit des Heidelberger Low-Level-Tritiummeßverfahrens für ozeanische Proben*. Diplomarbeit 1978, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg.
- (2) Zutshi, P. K., Sas-Hubicki, J.: *A new cathode treatment for the reproducible electrolytic enrichment of tritium*. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 1966, Vol. 17, S. 670 – 671.
- (3) Östlund, H. G., Werner, E.: *The electrolytic enrichment of tritium and deuterium for natural tritium measurements*. Tritium in the Physical and Biological Sciences, Vol. 1, S. 95 – 104.
- (4) Weiss, W., Roether, W., Bader, G.: *Determination of blanks in low-level tritium measurements*. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 1976, Vol. 27, S. 217 – 225.