

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 in Meerwasser mit Proportionalzählrohr

D-Sr-90-MWASS-01

Bearbeiter:

J. Herrmann
A. Gottschalk
C. Wehner
S. Schmied

Leitstelle für Meerwasser, Meeresschwebstoff und -sediment

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 in Meerwasser mit Proportionalzählrohr

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 (Sr-90) über das Tochternuklid Yttrium-90 (Y-90) in Meerwasser nach dem Routinemessprogramm gemäß AVV IMIS (1). Das Verfahren ist für Probenvolumina von 20 l bis 90 l validiert.

Dieses Verfahren darf nur angewandt werden, wenn Sr-90 und Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht vorliegen.

2 Probeentnahme

Die Probeentnahme ist im Verfahren D-Cs-MWASS-01 beschrieben. Das übliche Probenvolumen beträgt 70 l, kann aber bei zu erwarteten niedrigen Aktivitätskonzentrationen von Sr-90 verdoppelt werden.

Die Abfüllung der Probe auf See erfolgt direkt in Behälter, in denen bereits entweder 1 ml Salpetersäure (ca. $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) pro Liter Meerwasser oder 2 ml Salzsäure (ca. $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) pro Liter Meerwasser vorgelegt wurde.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Üblicherweise werden 45 l einer angesäuerten Meerwasserprobe für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 eingesetzt.

Daraus wird Y-90 mit Diisooctylhydrogenphosphat (DEHP) extrahiert, nach weiteren Reinigungsschritten in eine salzarme Lösung überführt und anschließend als Hydroxid gefällt. Nach einer Umfällung in die Oxalatform und Glühen des Oxalat-Rückstands wird Y-90 als Yttriumoxid (Y_2O_3) gemessen.

Das Y-90-Messpräparat wird mit einem Proportionalzählrohr in Low-level-Ausführung mehrfach hintereinander gemessen und aus den erhaltenen Zählraten die Aktivitätskonzentration von Sr-90 berechnet.

In der Meerwasserprobe können Radionuklide, die die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 verfälschen, enthalten sein. Diese sogenannten Störstrahler sind Thoriumisotope sowie alle dreiwertigen Radionuklide. Deshalb müssen geeignete Maßnahmen ergriffen werden, um den Einfluss dieser Störstrahler auf das Messergebnis zu minimieren. Die Thoriumisotope werden radiochemisch abgetrennt, die dreiwertigen Radionuklide werden erst bei der Auswertung berücksichtigt.

Anmerkung:

Diese Störungen sind insbesondere bei der Bestimmung geringer Sr-90-Aktivitätskonzentrationen in Meerwasser, z. B. in Nordsee- und Atlantikmeerwasserproben, zu beachten. Bei der Bestimmung von Sr-90-Aktivitätskonzentrationen in Meerwasserproben aus der Ostsee sind diese Störnuklide derzeit vernachlässigbar, da hier höhere Sr-90-Aktivitätskonzentrationen gemessen werden.

3.2 Probenvorbereitung

Von dieser angesäuerten Meerwasserprobe werden 45 l in einen 50-l-Kunststoffbehälter mit Volumeneinteilung umgefüllt und das Volumen dokumentiert.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Der Behälter mit der nach Abschnitt 3.2 vorbereiteten Meerwasserprobe oder mit dem nach Abschnitt 3.3 des Verfahrens D-Cs-MWASS-01 aufgefangenen Eluat wird unter einen Rührmotor mit Propellerrührer positioniert.

3.3.2 Unter Rühren wird mit konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ein pH-Wert von 1,3 eingestellt.

3.3.3 Anschließend wird die Probe mit 10 ml Yttrium-Trägerlösung (50 mg Y^{3+}) versetzt und weiter gut durchmischt.

3.3.4 Es werden von 250 ml DEHP-Lösung ($0,45 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben und der Zeitpunkt der DEHP-Zugabe dokumentiert.

3.3.5 Anschließend wird die Probe fünf Minuten lang intensiv durchmischt.

3.3.6 Der Rührmotor wird aus dem Behälter entfernt. **Dieser Zeitpunkt wird als Zeitpunkt der Yttriumabtrennung notiert.**

3.3.7 Die Probe wird nun zur Phasentrennung mindestens 20 Minuten lang stehen gelassen, wobei die organische Phase, die das Yttrium enthält, die obere Phase bildet.

3.3.8 Die untere, wässrige Phase wird bis auf ca. 100 ml mit Hilfe eines Schlauches oder Rohres abgehebert und verworfen.

3.3.9 Die verbleibende Lösung wird in einen 500-ml-Scheidetrichter überführt.

3.3.10 Der Kunststoffbehälter wird nacheinander mit jeweils ca. 20 ml destilliertem Wasser, n-Heptan und wiederum destilliertem Wasser gespült, wobei die Spüllösungen mit der Lösung im Scheidetrichter vereinigt werden.

3.3.11 Die untere, wässrige Phase wird aus dem Scheidetrichter abgelassen und verworfen.

Anmerkung:

Die wässrigen Phasen aus diesem Schritt und aus Schritt 3.3.8 können bei Bedarf vereinigt und als Rückstellprobe aufbewahrt werden. Nach ca. 14 Tagen stehen Sr-90 und Y-90 wieder im radioaktiven Gleichgewicht, so dass Y-90 erneut abgetrennt und bestimmt werden kann.

3.3.12 Die organische Phase wird zur Reinigung zweimal mit je 100 ml und einmal mit 50 ml Salzsäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) jeweils eine Minute lang geschüttelt. Nach Phasentrennung werden die salzsauren Phasen (untere Phasen) jeweils abgelassen und verworfen.

3.3.13 Das in der organischen Phase verbliebene Yttrium wird rückextrahiert, indem zweimal mit je 100 ml und einmal mit 50 ml Salzsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) jeweils eine Minute lang geschüttelt wird. Die nach Phasentrennung abgelassenen salzsauren Phasen (untere Phasen) werden in einem weiteren 500-ml-Scheidetrichter, in dem sich 250 ml Trioctylmethylammoniumchlorid-Lösung befinden, vereinigt.

3.3.14 Anschließend wird die Lösung zwei Minuten lang geschüttelt.

3.3.15 Die salzsaure Lösung (untere Phase), die das Yttrium enthält, wird nach der Phasentrennung in ein 1-l-Becherglas abgelassen und mit destilliertem Wasser auf 500 ml verdünnt.

3.3.16 Zur salzsauren Lösung werden unter Rühren langsam 350 ml konzentrierte Ammoniaklösung (etwa $13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben, wobei Yttrium als Yttriumhydroxid ausfällt.

3.3.17 Zur salzsauren Lösung werden unter Rühren langsam 350 ml konzentrierte Ammoniaklösung (etwa $13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben, wobei Yttrium als Yttriumhydroxid ausfällt.

3.3.18 Beim anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur setzt sich der Yttriumhydroxidniederschlag ab.

3.3.19 Der Großteil der überstehenden klaren Lösung wird vorsichtig, z. B. mit einer Wasserstrahlpumpe, abgesaugt.

Anmerkung:

Bei der radiochemischen Trennung mit Thoriumabtrennung werden die Schritte 3.3.20 bis 3.3.22 durch die Schritte 3.3.30 bis 3.3.36 ersetzt.

3.3.20 Das Yttriumhydroxid wird über eine Filternutsche (Porosität 3) abgesaugt und mit wenig schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen.

3.3.21 Die Filternutsche mit dem Niederschlag wird auf einen Wittschen Topf, in dem sich ein 400-ml-Becherglas befindet, aufgesetzt.

3.3.22 Der Niederschlag wird mit 5 ml bis 10 ml Salpetersäure ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst und in dem Becherglas im Wittschen Topf aufgefangen. Die Filternutsche wird mit destilliertem Wasser gespült, so dass ein Gesamtvolumen von ca. 150 ml im Becherglas erreicht wird.

3.3.23 Die Lösung wird auf einer Heizplatte kurz erwärmt und mit 10 ml kalt gesättigter Oxalsäurelösung versetzt. Das Yttrium fällt als Yttriumoxalat aus.

3.3.24 Nach dem Abkühlen wird ein Großteil der überstehenden Lösung z. B. mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und das Yttriumoxalat mit einem Glas-Vakuumfiltrationsgerät über einen Blaubandfilter abfiltriert.

3.3.25 Der Niederschlag wird mit jeweils ca. 5 ml destilliertem Wasser und anschließend mit Ethanol gewaschen.

3.3.26 Der Filter wird zusammen mit dem Niederschlag in einen Porzellantiegel überführt und im Muffelofen fünf Minuten lang bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ gegläht.

Anmerkung:

Yttriumoxalat enthält üblicherweise unterschiedliche Mengen an Kristallwasser. Durch Überführung in Yttriumoxid werden Fehler bei der gravimetrischen Bestimmung der Ausbeute vermieden.

3.3.27 Das erhaltene Yttriumoxid wird mit 0,1 ml bis 0,2 ml destilliertem Wasser möglichst quantitativ auf ein vorher gewogenes Messschälchen überführt und durch Verreiben mit einem Metallspatel ein homogenes, planes Flächenpräparat hergestellt.

Anmerkung:

Üblicherweise werden für die Kalibrier- und Messpräparate 2"-Messschälchen verwendet.

3.3.28 Die Suspension im Messschälchen wird unter einem Oberflächenverdampfer vollständig getrocknet.

3.3.29 Nach dem Abkühlen wird das Messpräparat zur Bestimmung der chemischen Ausbeute gewogen.

Thoriumabtrennung

3.3.30 Das Yttriumhydroxid wird anschließend durch dreimaliges Spülen mit jeweils etwa 5 ml schwach ammoniakalischem Wasser quantitativ in ein 200-ml-Zentrifugenglas überführt.

3.3.31 Die Probe wird mindestens drei Minuten bei etwa dem 1910fachen der Erdbeschleunigung (1910 *g*) bis zum vollständigen Absetzen des Niederschlages von der wässrigen Lösung zentrifugiert.

Anmerkung:

Falls die Zentrifuge nur Umdrehungen pro Minute anzeigt, muss in der Bedienungsanleitung für die Zentrifuge/Rotor nachgesehen werden.

3.3.32 Die überstehende klare Lösung wird dekantiert und verworfen. Der Niederschlag wird in ca. 3 ml Salpetersäure (5 mol·l⁻¹) gelöst.

3.3.33 Der pH-Wert der Lösung wird mit destilliertem Wasser auf pH 1,3 bis 1,5 eingestellt.

3.3.34 Zur Mitfällung des Thoriums werden 1 ml Zirkonium-Trägerlösung (50 mg Zr⁴⁺) und 1 ml kalt gesättigte Natriumhydrogenphosphat-Lösung im Überschuss zugegeben.

3.3.35 Die Lösung wird drei Minuten bei etwa dem 1910fachen der Erdbeschleunigung (1910 *g*) bis zur vollständigen Trennung der festen und flüssigen Phase zentrifugiert.

3.3.36 Die überstehende klare Lösung wird in ein 400-ml-Becherglas dekantiert und mit destilliertem Wasser auf 150 ml aufgefüllt.

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Zur Messung der Aktivitätskonzentration des Y-90 wird ein Proportionalzählrohr in Low-level-Ausführung verwendet.

4.2 Kalibrierung

Zur Bestimmung des Nachweisvermögens wird ein Yttriumoxid-Kalibrierpräparat bekannter Y-90-Aktivität verwendet, das aus einer auf ein Aktivitätsnormal rückführbaren Sr-90-Lösung, die sich im radiochemischen Gleichgewicht mit Y-90 befindet, hergestellt wird.

Die Herstellung erfolgt durch Zugabe einer Sr-90-Lösung bekannter Aktivität, 10 ml Yttrium-Trägerlösung (50 mg Y^{3+}) und 250 ml DEHP-Lösung ($0,45 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in einen 500-ml-Scheidetrichter und anschließender fünfminütiger Extraktion. Die weitere Herstellung folgt der Beschreibung der radiochemischen Trennung ab Schritt 3.3.11.

Je Proportionalzählrohrmessplatz wird das Kalibrierpräparat mindestens drei Mal jeweils 50 Minuten lang gemessen. Aus den Mittelwerten der erhaltenen Nettozählraten wird das Nachweisvermögen messplatzspezifisch ermittelt.

Anmerkung:

Üblicherweise werden für die Kalibrier- und Messpräparate 2"-Messschälchen verwendet.

4.3 Messung

Das aus Abschnitt 3.3 erhaltene Messpräparat wird in acht direkt aufeinanderfolgenden Messungen mit einer Messdauer von jeweils 360 Minuten gemessen.

Durch halblogarithmische Auftragung der nicht zerfallskorrigierten Nettozählraten gegen die seit Beginn der ersten Messung verstrichene Zeitspanne wird eine Abklingfunktion ermittelt, um die radiochemische Reinheit des Y-90 zu überprüfen. Maximal zwei Ausreißer in den nicht zerfallskorrigierten Nettozählraten sind zu akzeptieren; die entsprechenden Werte werden bei der Erstellung der Abklingfunktion eliminiert.

Wenn das Bestimmtheitsmaß zwischen 0,7 und 1 liegt, wird von einem ungestörten Messpräparat ausgegangen, wobei langlebige Störstrahler nicht ausgeschlossen werden können. Ist dies der Fall wird das Messpräparat nach 14 Tagen erneut gemessen und die bei diesen Messungen ermittelten Nettozählraten von den Nettozählraten der ersten Messreihe abgezogen. Bei einem Bestimmtheitsmaß unter 0,7 liegt in der Regel ein Messwert nahe der Erkennungsgrenze vor, der nicht notwendigerweise als Sr-90-Aktivitätskonzentration interpretiert werden kann. In diesem Fall ist die Messung zu verwerfen oder gegebenenfalls die Analyse mit einer Rückstellprobe (siehe Abschnitt 3.3.11) zu wiederholen.

4.4 Blindwerte

Blindwertpräparate werden regelmäßig analog Abschnitt 4.2, jedoch ohne Zugabe eines Aktivitätsnormals, hergestellt und gemessen. Sie müssen in der Berechnung der Analyseergebnisse berücksichtigt werden, wenn sie sich signifikant von den Nulleffekten unterscheiden.

Weiterführende Hinweise können dem Allgemeinen Kapitel RAD-CHEM/GRUNDL dieser Messanleitungen entnommen werden.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Zur Berechnung der Aktivitätskonzentration des Sr-90 wird der Mittelwert der üblicherweise acht, auf den Zeitpunkt der Yttriumabtrennung (siehe Abschnitt 3.3.6) korrigierten Nettozählraten $R_{n,i}$ ($i = 1, \dots, 8$) des Y-90 herangezogen.

Zur Verringerung der Erkennungs- und Nachweisgrenze können die Einzelmessungen aufsummiert werden. Für die Ermittlung der Bruttozählrate der aufsummierten Messungen wird auf das Verfahren D-H-3-MWASS-01 verwiesen.

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Aktivitätskonzentration c zum Zeitpunkt der Probeentnahme wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$c = \frac{R_n \cdot f_A}{\varepsilon \cdot \eta \cdot V} = \frac{R_n \cdot e^{\lambda \cdot t_A}}{\varepsilon \cdot \eta \cdot V} = R_n \cdot \varphi \quad (1)$$

mit

$$R_n = \bar{R}_b - R_0$$

Dabei bedeuten:

c Aktivitätskonzentration des Sr-90 in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$;

f_A Abklingkorrekturfaktor;

λ Zerfallskonstante für Sr-90 in s^{-1} ;

t_A Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Yttriumabtrennung in s;

R_n Nettozählrate in s^{-1} ;

\bar{R}_b mittlere, auf den Zeitpunkt der Yttriumabtrennung korrigierte Bruttozählrate aus m Messungen des Messpräparates in s^{-1} ,

$$\text{mit } \bar{R}_b = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=1}^m R_{b,i} \cdot e^{\lambda_{Y-90} \cdot t_{B,i}}$$

$R_{b,i}$ Bruttozählrate der Einzelmessung i in s^{-1} ;

R_0 Nulleffektzählrate in s^{-1} ;

λ_{Y-90} Zerfallskonstante für Y-90 in s^{-1} ;

$t_{B,i}$ Zeitspanne zwischen Yttriumabtrennung und Ende der Messdauer der Einzelmessung i in s;

φ verfahrensbezogener Kalibrierfaktor in $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$;

ε Nachweisvermögen in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

η chemische Ausbeute;

V Volumen der Probe in m^3 .

Die Standardunsicherheit $u(c)$ der Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$u(c) = c \cdot \sqrt{\frac{1}{m} \cdot \frac{\bar{R}_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + u_{\text{rel}}^2(f_A) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon) + u_{\text{rel}}^2(\eta) + u_{\text{rel}}^2(V)} \quad (2)$$

Darin bedeuten:

- $u(c)$ Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$;
 t_m Messdauer des Messpräparates in s;
 t_0 Messdauer des Nulleffekts in s;
 $u_{\text{rel}}(f_A)$ relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors;
 $u_{\text{rel}}(\varepsilon)$ relative Standardunsicherheit des Nachweisvermögens;
 $u_{\text{rel}}(\eta)$ relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute;
 $u_{\text{rel}}(V)$ relative Standardunsicherheit des Volumens.

Bei der Berechnung der kombinierten relativen Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration kann im Allgemeinen der Beitrag der relativen Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors $u_{\text{rel}}(f_A)$ vernachlässigt werden

5.2 Rechenbeispiel

Für das Rechenbeispiel werden nachstehende Werte verwendet:

$R_{b,1}$	= 0,040 s^{-1} ;	$u(R_{b,1})$	= 0,0014 s^{-1} ;
$R_{b,2}$	= 0,038 s^{-1} ;	$u(R_{b,2})$	= 0,0013 s^{-1} ;
$R_{b,3}$	= 0,039 s^{-1} ;	$u(R_{b,3})$	= 0,0013 s^{-1} ;
$R_{b,4}$	= 0,033 s^{-1} ;	$u(R_{b,4})$	= 0,0012 s^{-1} ;
$R_{b,5}$	= 0,032 s^{-1} ;	$u(R_{b,5})$	= 0,0012 s^{-1} ;
$R_{b,6}$	= 0,031 s^{-1} ;	$u(R_{b,6})$	= 0,0012 s^{-1} ;
$R_{b,7}$	= 0,026 s^{-1} ;	$u(R_{b,7})$	= 0,0011 s^{-1} ;
$R_{b,8}$	= 0,026 s^{-1} ;	$u(R_{b,8})$	= 0,0011 s^{-1} ;
$t_{B,1}$	= 17520 s;	$t_{B,2}$	= 39120 s;
$t_{B,3}$	= 60720 s;	$t_{B,4}$	= 82320 s;
$t_{B,5}$	= 103920 s;	$t_{B,6}$	= 125520 s;
$t_{B,7}$	= 147120 s;	$t_{B,8}$	= 168720 s;
R_0	= 0,0017 s^{-1} ;	$u(R_0)$	= 0,00014 s^{-1} ;
λ	= $7,62 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$;	λ_{Y-90}	= $3,006 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$;
t_A	= 6 Monate = $1,58 \cdot 10^7 \text{ s}$;	t_m	= 360 min = 21600 s;
t_0	= 1400 min = 84000 s;	φ	= 83,456 $\text{Bq}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$;
ε	= 0,35 $\text{Bq}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$;	$u_{\text{rel}}(\varepsilon)$	= 0,05;
η	= 0,77;	$u_{\text{rel}}(\eta)$	= 0,05;
V	= 0,045 m^3 ;	$u_{\text{rel}}(V)$	= 0,02.

Die Aktivitätskonzentration c wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$\begin{aligned} \bar{R}_b = \frac{1}{8} \cdot & (0,04 \text{ s}^{-1} \cdot e^{3,006 \cdot 10^{-6} \cdot 17520} + 0,038 \text{ s}^{-1} \cdot e^{3,006 \cdot 10^{-6} \cdot 39120} + \\ & + 0,039 \text{ s}^{-1} \cdot e^{3,006 \cdot 10^{-6} \cdot 60720} + 0,033 \text{ s}^{-1} \cdot e^{3,006 \cdot 10^{-6} \cdot 82320} + \\ & + 0,032 \text{ s}^{-1} \cdot e^{3,006 \cdot 10^{-6} \cdot 103920} + 0,031 \text{ s}^{-1} \cdot e^{3,006 \cdot 10^{-6} \cdot 125520} + \\ & + 0,026 \text{ s}^{-1} \cdot e^{3,006 \cdot 10^{-6} \cdot 147120} + 0,026 \text{ s}^{-1} \cdot e^{3,006 \cdot 10^{-6} \cdot 168720}) = 0,0433 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$R_n = 0,0433 \text{ s}^{-1} - 0,0017 \text{ s}^{-1} = 0,0416 \text{ s}^{-1}$$

$$c = \frac{0,0416 \text{ s}^{-1} \cdot e^{7,62 \cdot 10^{-10} \cdot 1,58 \cdot 10^{-7}}}{0,035 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,77 \cdot 0,045 \text{ m}^3} = \frac{0,0421 \text{ Bq}}{0,012 \text{ m}^3} = 3,47 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Standardunsicherheit $u(c)$ der Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$u(c) = 3,47 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \sqrt{\frac{1}{8} \cdot \frac{0,0433}{21600} + \frac{0,017}{84000} + 0,05^2 + 0,05^2 + 0,02^2} = 0,26 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Aktivitätskonzentration beträgt damit:

$$c = (3,47 \pm 0,26) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Standardunsicherheit des Analyseergebnisses beinhaltet die Standardunsicherheiten der Zählstatistik, der Kalibrierung, der chemischen Ausbeute und des Volumens der Probe. Die Standardunsicherheiten der Messdauer und der Zerfallskonstanten werden vernachlässigt.

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt nach DIN ISO 11929.

Derzeit ist eine Projektdatei zum Programm UncertRadio (siehe Abschnitt 7.3.2) 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

Für die Berechnung der Nachweisgrenze $c^\#$ wird nach Gleichung (3) zuerst die Erkennungsgrenze c^* ermittelt:

$$c^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{m} \cdot \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (3)$$

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 (4) berechnet:

$$c^\# = c^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{c^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left(\frac{c^\#}{t_m \cdot \varphi} + \frac{1}{m} \cdot \frac{R_0}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (4)$$

Die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors $u_{\text{rel}}(\varphi)$ wird nach Gleichung (5) berechnet:

$$u_{\text{rel}}(\varphi) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(f_A) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon) + u_{\text{rel}}^2(\eta) + u_{\text{rel}}^2(V)} \quad (5)$$

In den Gleichungen (4) und (5) 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 Ψ und θ wird die Nachweisgrenze $c^\#$ nach Gleichung (6) berechnet:

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

mit

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

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

6.1.3 Grenzen des Vertrauensbereichs

Eine Betrachtung der Grenzen des Vertrauensbereichs ist nicht erforderlich.

6.2 Rechenbeispiel

Die Berechnung erfolgt für eine 45-l-Meerwasserprobe mit den Werten:

$$\begin{array}{ll}
 R_0 & = 0,0017 \text{ s}^{-1}; & t_m & = 360 \text{ min} = 21600 \text{ s}; \\
 t_0 & = 1400 \text{ min} = 84000 \text{ s}; & & \\
 k_{1-\alpha} & = 3; & k_{1-\beta} & = 1,645; \\
 \varphi & = 83,456 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}; & u_{\text{rel}}^2(\varphi) & = 0,0054.
 \end{array}$$

Der Wert der Erkennungsgrenze c^* beträgt

$$c^* = 3 \cdot 83,456 \cdot \sqrt{0,0017 \cdot \left(\frac{1}{8} \cdot \frac{1}{21600} + \frac{1}{84000} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,0434 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

und der Wert der Nachweisgrenze $c^\#$

$$c^\# = \frac{0,0434 \cdot 1,120}{0,985} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,982}{1,120^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,0825 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Werte der Hilfsgrößen sind:

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 0,0054 = 0,985$$

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 0,0434 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}} \cdot 83,456 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \frac{1}{21600 \text{ s}} = 1,120$$

7 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Ammoniak, NH_3 : 13,3 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- Ammoniakalisches Wasser: 1:1 (v:v) konz. Ammoniak (13,3 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und destilliertes Wasser;
- Diisooctylhydrogenphosphat (DEHP) bzw. Bis-(2-ethylhexyl-phosphorsäure) (HDEHP):
- DEHP-Lösung: 0,45 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
150 ml DEHP in 850 ml n-Heptan lösen;

- Ethanol: vergällt;
- Natriumhydrogenphosphat-Lösung: kalt gesättigte Lösung aus Dinatriumhydrogenphosphat-Dodekahydrat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$;
- n-Heptan;
- Oxalsäurelösung: kalt gesättigte Lösung aus Oxalsäure-Dihydrat;
- Salzsäure, HCl: $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- Salpetersäure, HNO_3 : $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $14,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- Toluol;
- Trioctylmethylammoniumchlorid: z. B. Adogen[®] 464;
- Trioctylmethylammoniumchlorid-Lösung: 300 ml Adogen[®] 464 in 700 ml Toluol;
- Yttriumchlorid-Hexahydrat, $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$;
- Yttrium-Trägerlösung: 5 mg Y^{3+} pro ml Lösung:
34,12 g Yttriumchlorid-Hexahydrat mit 16 ml Salpetersäure (ca. $7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzen und mit destilliertem Wasser auf ein Endvolumen von 2 l auffüllen;
- Zirconium(IV)-oxidchloridoctahydrat, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$;
- Zirkoniumlösung: 50 mg Zr^{4+} pro ml Lösung:
17,66 g Zirkonium(IV)-oxidchloridoctahydrat mit destilliertem Wasser auf 100 ml auffüllen.

7.2 Geräte

- Kunststoffbehälter, 50 l;
- Rührmotor mit Propellerrührer;
- Laborzentrifuge;
- Absaugvorrichtungen: Witt'scher Topf mit 400-ml-Becherglas, Saugflasche, Wasserstrahlpumpe;
- Filternutsche (Porosität 3, Kennz. 17D, \varnothing 65 mm);
- Glas-Vakuumfiltrationsgerät (\varnothing 25 mm, Volumen 30 ml, mit Glasfritte);
- Filterpapier (\varnothing 24 mm, Typ Blauband, aschefrei);
- Porzellantiegel (\varnothing 40 mm);
- Muffelofen;
- Oberflächenverdampfer;
- Laborgrundausrüstung;
- Messschälchen aus Edelstahl;
- Proportionalzählrohr in Low-level-Ausführung.

7.3 Programmgestützte Auswertung

7.3.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

Aufgrund der Komplexität der Berechnung steht eine Excel-Datei nicht zur Verfügung.

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-Sr-90-MWASS-01_V2018-03.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: 3,431342 Bq/m³
 - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,2571122 Bq/m³
 - relative erw. (Std.-)Unsicherheit: 7,493053 %
 - Beste Schätzwerte nach Bayes:
 - Wert der Ergebnisgröße: 3,431342 Bq/m³
 - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,2571122 Bq/m³
 - untere Vertrauensgrenze: 2,927411 Bq/m³
 - obere Vertrauensgrenze: 3,935272 Bq/m³
 - Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950
- Erkennungs- und Nachweisgrenze für c:**
 - Erkennungsgrenze (EKG): 5,4975730E-02 Bq/m³ Iterationen: 1
 - Nachweisgrenze (NWG): 8,9590150E-02 Bq/m³ Iterationen: 6
 - k_alpha=3.000, k_beta=1.645 Methode: ISO 11929:2010, iterativ
- PLSQ: Standardunsicherheiten des Fitparameters:**
 - aus LS-Analyse: 6,0228541E-04 1/s
 - aus Unsicherheitsfortpflanzung: 5,7294927E-04 1/s
 - reduziertes Chi-Quadrat: 1,5048
- Monte Carlo Simulation:**
 - Anzahl der simul. Messungen: 10000
 - Anzahl der Runs: 1
 - Werte <0 einbezogen:
 - min. Coverage-Intervall:
 - rSD%:
 - Wert der Ergebnisgröße: 3,449296 Bq/m³ 0,075
 - erweiterte Unsicherheit: 0,2575577 Bq/m³ 0,707
 - relative erw. Unsicherheit: 7,466962 %
 - untere Vertrauensgrenze: 2,982438 Bq/m³ 0,231
 - obere Vertrauensgrenze: 3,989906 Bq/m³ 0,172
 - Erkennungsgrenze (EKG): 5,5400806E-02 Bq/m³ 2,76
 - Nachweisgrenze (NWG): 8,9469263E-02 Bq/m³ 1,78
 - aktiver Run: 1 IT: 12 Start MC

The status bar at the bottom indicates: Projekt: Leitstelle D\D-Sr-90-MWASS-01\D-Sr-90-MWASS-01_V2018-03.bxp, unsaved, Fertig!

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

Literatur

- (1) Borcharding, J.; Nies, H.: *An Improved Method for the Determination of ⁹⁰Sr in Large Samples of Seawater*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1986, Vol. 98, Nr. 1, S. 127 – 131.