

**Verfahren zur Bestimmung der
Aktivitätskonzentration von Strontium-90
in Milch mit dem
Flüssigkeitsszintillationsspektrometer
(Marathon C / Kryptand 2.2.2-Methode)**

F-Sr-90-MILCH-05

Bearbeiter:

D. Tait

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und Nahrungsmittel
pflanzlicher und tierischer Herkunft

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 in Milch mit dem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (Marathon C / Kryptand 2.2.2-Methode)

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren ist für die routinemäßige Bestimmung der Aktivitätskonzentration des Strontium-90 (Sr-90) in den im Rahmen des IMIS geforderten Rohmilchproben geeignet. Ebenfalls können nach der Rekonstituierung Milchpulverproben oder nach Homogenisierung stark geronnene Rohmilchproben mit diesem Verfahren analysiert werden.

Das Trocknen und Veraschen der Probe ist nicht erforderlich. Diese radiochemische Abtrennung des Sr-90 ist bedeutend schneller als bei herkömmlichen Verfahren. Eine Arbeitskraft kann mindestens sechs Proben gleichzeitig innerhalb von sechs Stunden bearbeiten. Die Werte der chemischen Ausbeute liegen reproduzierbar im Bereich von 75 % bis 85 %; eine Ausbeutebestimmung ist nicht bei jeder Probe zwingend erforderlich.

2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Rohmilch wird auf das Verfahren F- γ -SPEKT-MILCH-01 verwiesen. Zur Durchführung einer Doppelanalyse ist ein Probenvolumen von mindestens 2 Litern erforderlich.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Erdalkalielemente einschließlich des Strontiums werden in einem Batch-Verfahren direkt aus der flüssigen Milch an ein chelatbildendes Harz sorbiert. Calcium wird mit wässriger Pentanatriumtripolyphosphatlösung vom Harz entfernt. Nach Überführung des Harzes in eine Säule wird das Strontium mit wässrigem Natriumchlorid in verdünnter Salzsäure eluiert. Anschließend wird das Strontium im Eluat als Carbonat gefällt.

Bei Routineproben wird normalerweise zwei bis drei Wochen für die Nachbildung des Tochternuklids Yttrium-90 (Y-90) im abgetrennten Sr-90-Messpräparat gewartet.

Die Messung der Zählrate erfolgt mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (LSC) in Low-level-Ausführung. Bei der Messung mit Hilfe eines LSC gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Zum einen wird die Čerenkov-Strahlung infolge des nachgebildeten Y-90 erfasst; die Čerenkov-Strahlung infolge von Sr-90 ist im Allgemei-

nen vernachlässigbar. Zum anderen wird die Strahlung der Szintillatoren in einem Szintillatorcocktail, hervorgerufen durch die Betastrahlung des Sr-90 und des nachgebildeten Y-90, nachgewiesen.

Bei modernen LSC-Geräten ist es möglich, ein Impulshöhenspektrum aufzunehmen, dessen Form für ein gegebenes Radionuklid vom Gerätetyp, Szintillationscocktail und von den Quenchbedingungen abhängig ist. Messungen des reinen Sr-90 ergeben ein Impulshöhenspektrum typischerweise im Bereich von 0 keV bis ca. 150 keV. Das Y-90 ergibt ein breiteres Impulshöhenspektrum mit einem typischen Energiebereich von 0 keV bis ca. 1000 keV.

Das Nachweisvermögen ist bei Messungen mit Szintillationscocktail bei beiden Radionukliden etwas größer als $0,9 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Beim Nachweis der Čerenkov-Strahlung von solchen Gleichgewichtsmischungen liegen typische Nachweisvermögen lediglich bei $0,48 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bis $0,6 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Für beide Methoden sollten die Energiebereiche mit Hilfe des Gütefaktors (engl. „figure of merit“) optimiert werden.

Bei Messungen mit Szintillationscocktail sind unter solch optimierten Energiebereichen und bei sonst gleichen Bedingungen die Nachweisgrenzen der Aktivität von Sr-90 deutlich geringer als bei Messungen mit Hilfe der Čerenkov-Strahlung. Bei den meisten Routineproben wird daher die Methode der Messung mit Szintillationscocktail bevorzugt und im Folgenden näher beschrieben.

Die chemische Ausbeute des Strontiums wird mit Hilfe des gammastrahlenden Tracers Sr-85 bestimmt, der bei der Herstellung jedem Messpräparat oder einem Kontrollpräparat, das parallel zu den Messpräparaten hergestellt wird, zugegeben werden kann. Der Vorteil im ersten Fall ist, dass für jedes Messpräparat die chemische Ausbeute bestimmt wird; bei Messungen mit Szintillationscocktail tritt jedoch ein Beitrag des Sr-85 im Impulshöhenspektrum auf, der den Beitrag von Sr-90 und Y-90 überlagert, bei der Auswertung zu berücksichtigen ist und zu einer Erhöhung der Nachweisgrenze führt. Der Vorteil der zweiten Methode ist eine einfache Auswertung des Impulshöhenspektrums, da kein Beitrag von Sr-85 vorliegt und eine bedeutend geringere Nachweisgrenze erhalten wird; der Nachteil liegt darin, dass für die chemische Ausbeute einer Analysencharge nur ein Schätzwert angegeben werden kann.

3.2 Probenvorbereitung

Es wird auf das Verfahren F-Sr-90-MILCH-04, Abschnitt 3.2, dieser Messanleitung verwiesen.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Vorbereitung des chelatbildenden Harzes

Es wird auf das Verfahren F-Sr-90-MILCH-04, Abschnitt 3.3.1 dieser Messanleitung verwiesen.

3.3.2 Abtrennung des Strontiums

Es wird auf das Verfahren F-Sr-90-MILCH-04, Abschnitt 3.3.2 dieser Messanleitungen verwiesen.

Jedoch muss in diesem Falle die Anmerkung zu Punkt 3.3.2.1 wie folgt geändert werden.

Anmerkung

Während der Zugabe der Salzsäure darf der pH-Wert nicht unter 4,6 sinken, um ein Gerinnen der Milch zu verhindern.

Werden zur Bestimmung der chemischen Ausbeute Kontrollpräparate verwendet, werden diese wie folgt hergestellt: aus einem Aliquot einer Probe wird ein Kontrollpräparat nach dem gleichen Verfahren wie das Messpräparat bis zum Ende des radiochemischen Trennungsgangs hergestellt. Im Unterschied zum Messpräparat wird dem Aliquot eine bekannte Aktivität des Tracers Sr-85 von max. 15 Bq zugegeben.

Falls Sr-85 bei der Herstellung des Messpräparates als Ausbeutetracer eingesetzt wird, ist es empfehlenswert, eine eher geringere Sr-85-Aktivität, z. B. 2 Bq bis 5 Bq, zu verwenden. Die Milchprobe mit dem Sr-85-Tracer soll ca. 30 Minuten gerührt werden, bevor der pH-Wert eingestellt wird.

4 Messung der Aktivität

Vor der Messung wird der Filter mit dem Sr-90-haltigen Niederschlag mindestens zwei Wochen bis zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes mit dem Tochternuclid Y-90 aufbewahrt. Danach kann mit Hilfe eines Low-level-Flüssigkeitsszintillationsspektrometers ein Impulshöhenspektrum aufgenommen werden. Dazu wird der Filter in ein Szintillationszählfläschchen gegeben, der Niederschlag mit etwas wässriger Toluolsulfonsäure gelöst, mit einem Szintillatorcocktail vermischt und dispergiert.

Anmerkung

Falls die Messung der Sr-90-Aktivität über den Nachweis der Čerenkov-Strahlung erfolgt, wird das Filter mit dem Strontiumcarbonatniederschlag in ein Zählfläschchen gegeben und mit einigen Millilitern verdünnter Säure (z. B. Salpetersäure, 2 mol·l⁻¹) versetzt.

Das zur chemischen Ausbeutebestimmung benutzte Sr-85 erzeugt im Impulshöhenspektrum einen deutlichen Beitrag im Energiebereich 0 keV bis ca. 25 keV sowie in geringerem Ausmaß Beiträge im höherenergetischen Bereich bis ca. 350 keV. Die üblicherweise für Ausbeutebestimmungen eingesetzte Sr-85-Aktivität ist zwei bis drei Größenordnungen größer als die im Messpräparat vorhandene (Sr-90 + Y-90)-Aktivität. Es ist daher wichtig, die Sr-85-Aktivität und den Energiebereich für die Bestimmung der (Sr-90 + Y-90)-Nettozählrate so zu optimieren, dass die störenden Beiträge von Sr-85 möglichst gering sind.

Diese Störung wird vermieden, wenn zur Bestimmung der chemischen Ausbeute zu jedem Probensatz ein Kontrollpräparat hergestellt wird, das Sr-85 als Ausbeutetracer enthält, und zu dessen Herstellung nahezu dasselbe Trennverfahren wie für die Analysenproben verwendet wird. Es wird davon ausgegangen, dass die chemische Ausbeute bei der Herstellung des Messpräparates und des Kontrollpräparates gleich ist. So kann der ganze Energiebereich des (Sr-90 + Y-90)-Spektrums zur Auswertung mit dem maximal möglichen Nachweisvermögen von z. B. 1,9 Bq⁻¹·s⁻¹ genutzt werden.

4.1 Herstellung von Präparaten für die Betaspektrometrie

4.1.1 Herstellung eines Kalibrierpräparates

In ein Zählfläschchen aus kaliumarmem Glas werden 1 Bq bis 5 Bq Sr-90 im radioaktiven Gleichgewicht mit Y-90 pipettiert und im Trockenschrank zur Trockene eingedampft. Anschließend wird ein unbenutzter Filter in das Zählfläschchen gegeben. Danach werden folgende Lösungen zugegeben:

- 0,5 ml Strontium-Trägerlösung (20 mg Sr^{2+});
- 1,0 ml Toluolsulfonsäurelösung (25 %);
- 0,5 ml Yttrium-Trägerlösung (10 mg Y^{3+});
- 19,0 ml Szintillatorcocktail.

Nach der Zugabe des Szintillatorcocktails wird die Mischung kräftig geschüttelt und stehen gelassen. Nach etwa 10 Minuten bildet sich eine klare, homogene und dauerhaft stabile Emulsion, die für die Messung der Aktivität des Sr-90 und Y-90 geeignet ist.

Anmerkung

Üblicherweise werden zwischen 50 μl und 500 μl eines Sr-90-Aktivitätsnormals verwendet, um den Zeitbedarf für das Eindampfen klein zu halten. Der Yttrium-Träger vermindert Sorptionseffekte der Sr-90-Tochter Y-90 auf der Wandung des Zählfläschchens.

4.1.2 Herstellung eines Nulleffektpräparates

Zur Bestimmung der Nulleffektzählrate wird ein Nulleffektpräparat auf dieselbe Weise wie das Kalibrierpräparat, jedoch ohne Zugabe eines Aktivitätsnormals, hergestellt.

4.1.3 Herstellung eines Messpräparates

Der Filter mit dem Strontiumcarbonat-Niederschlag wird in ein Zählfläschchen aus kaliumarmem Glas überführt. Danach werden folgende Lösungen zugegeben:

- 1,0 ml Toluolsulfonsäurelösung (25 %);
- 0,5 ml Yttrium-Trägerlösung (10 mg Y^{3+});
- 0,5 ml entionisiertes Wasser;
- nach der Auflösung des Strontiumcarbonats: 19,0 ml Szintillatorcocktail.

Die Mischung wird wie unter 4.1.1 geschüttelt, um eine dauerhaft stabile Emulsion zu erhalten.

Anmerkung

Da das Arbeiten, insbesondere mit dem Cellulosenitratfilter im getrockneten Zustand, unhandlich ist, wird empfohlen, mit einem leicht befeuchteten Filter zu arbeiten. Vor der Messung mit dem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer wird der vom Strontiumcarbonat-Niederschlag nicht bedeckte Rand des Filters weggeschnitten.

Die Zählraten bei der Analyse der Kalibrier-, Nulleffekt- und Messpräparate werden unter gleichen Bedingungen bestimmt, so dass der Quench aller Präparate gleich ist.

4.2 Gammaskpektrometrische Bestimmung der chemischen Ausbeute mit Sr-85

4.2.1 Allgemeines

Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute mit Hilfe der gammaskpektrometrischen Messung der Aktivität von Sr-85 stehen zwei Verfahren zur Verfügung:

- Zugabe einer bekannten Aktivität von Sr-85 zur Probe und Messung der Aktivität im Messpräparat;
- keine Zugabe von Aktivität von Sr-85 zur Probe, sondern Herstellung eines Kontrollpräparates mit einer bekannten Aktivität von Sr-85, das genauso wie die Analysenprobe behandelt wird.

In beiden Fällen wird eine Vergleichsstandardlösung zur Bestimmung der chemischen Ausbeute herangezogen.

4.2.2 Herstellung der Vergleichsstandardlösungen

Zur Herstellung der Vergleichsstandardlösungen werden eine wässrige Lösung gleicher Aktivität von Sr-85, wie sie ursprünglich zur Probe bzw. zum Kontrollpräparat gegeben wurde, sowie 20 mg Sr-Träger in ein gleichartiges Gefäß gegeben. Diese Lösungen werden mit wenigen Millilitern einer verdünnten Salpetersäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf das gleiche Volumen wie die Messpräparatlösung bzw. Kontrollpräparatlösung aufgefüllt.

4.2.3 Messung der Aktivität von Sr-85 in der Messpräparatlösung

Die Aktivität von Sr-85 wird vor der Zugabe des Szintillatorcocktails nach Abschnitt 4.1.3 gammaskpektrometrisch bestimmt, um ein möglichst großes Nachweisvermögen zu erreichen. Dieses Nachweisvermögen wird mit der unter 4.2.2 beschriebenen Vergleichsstandardlösung bestimmt.

Die chemische Ausbeute η wird nach Gleichung (1) unter Voraussetzung gleicher Volumina berechnet:

$$\eta = f_a \cdot \frac{R_{n, \text{ML}}}{R_{n, \text{VL}}} = e^{\lambda_{\text{Sr-85}} \cdot t_D} \cdot \frac{R_{n, \text{ML}}}{R_{n, \text{VL}}} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$R_{n, \text{ML}}$ Nettozählrate der Messpräparatlösung in s^{-1} ;

$R_{n, \text{VL}}$ Nettozählrate der Vergleichsstandardlösung in s^{-1} ;

f_a Abklingkorrektionsfaktor;

$\lambda_{\text{Sr-85}}$ Zerfallskonstante von Sr-85 in s^{-1} ;

t_D Zeitdifferenz zwischen den Startzeitpunkten der beiden Messungen in s.

4.2.4 Messung der Aktivität von Sr-85 in der Kontrollpräparatlösung

Der Strontiumcarbonatniederschlag des Kontrollpräparats wird mit dem Filter in ein Szintillationsfläschchen überführt. Danach wird der Niederschlag in etwa 4 ml verdünnter Salpetersäure ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) aufgelöst und die entstandene Lösung soweit verdünnt, bis die Kontrollpräparatlösung und eine Vergleichsstandardlösung gleiche Füllhöhe aufweisen.

Die chemische Ausbeute η wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$\eta = f_a \cdot \frac{R_{n,KL}}{R_{n,VL}} = e^{\lambda_{\text{Sr-85}} \cdot t_D} \cdot \frac{R_{n,KL}}{R_{n,VL}} \quad (2)$$

Dabei bedeuten:

$R_{n,KL}$ Nettozählrate der Kontrollpräparatlösung in s^{-1} ;

4.3 Auswertung des Impulshöhenspektrums bei der Betaspektrometrie

Nach Zugabe des Szintillationscocktails wird ein Impulshöhenspektrum aufgenommen (siehe Abschnitt 4.1). Der optimale Energiebereich für die Auswertung wird durch den Vergleich der Impulshöhenspektren mit und ohne die Zugabe einer bekannten Aktivität der Radionuklide im radioaktiven Gleichgewicht festgestellt. Wenn Sr-85-Tracer direkt zur Probe gegeben werden soll, muss zusätzlich das Impulshöhenspektrum einer bekannten Aktivität dieses Radionuklids aufgenommen werden.

Für das verwendete Flüssigkeitsszintillationsspektrometer und übliche Messbedingungen sind typische Werte für die Nachweisvermögen von Sr-85 und von (Sr-90 + Y-90) im Gleichgewicht sowie für die Nulleffektzählrate in verschiedenen Energiebereichen in Tabelle 1 angegeben. Beim Einsetzen der Werte für das Nachweisvermögen aus Tabelle 1 in Gleichung (3) zeigt sich, dass beispielsweise im Energiebereich 350 keV bis 1000 keV bei einer Aktivität von 5 Bq Sr-85-Tracer im Messpräparat, das eine Aktivität von 0,05 Bq (Sr-90 + Y-90) enthält, die Nettozählrate des Sr-85 ca. 4 % der (Sr-90 + Y-90)-Nettozählrate beträgt.

Wird ein Kontrollpräparat verwendet, kann der ganze Energiebereich von (Sr-90 + Y-90) im Impulshöhenspektrum genutzt werden.

$$q_{\text{Sr-85}} = \frac{R_{n,\text{Sr-85}}}{R_{n,\text{Sr-90+Y-90}}} = \frac{\varepsilon_{\text{Sr-85}} \cdot A_{\text{Sr-85}}}{\varepsilon_{\text{Sr-90+Y-90}} \cdot A_{\text{Sr-90+Y-90}}} \quad (3)$$

In Gleichung 3 bedeuten:

$q_{\text{Sr-85}}$ Verhältnis der Nettozählrate von Sr-85 zur Nettozählrate von (Sr-90 + Y-90);

R_n Nettozählrate in s^{-1} ;

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

A Aktivität des Radionuklids in Bq.

Tab. 1: Nachweisvermögen von (Sr-90 + Y-90) im radioaktiven Gleichgewicht und von Sr-85 sowie Nulleffektzählrate in verschiedenen Energiebereichen eines Impulshöhenspektrums

Energiebereich in keV	Nachweisvermögen in Bq ⁻¹ s ⁻¹		Nulleffektzählrate in s ⁻¹
	Sr-85	(Sr-90+Y-90)	
0 – 1000	0,30	1,89	0,121
10 – 1000	--	1,80	0,088
20 – 1000	--	1,71	0,079
30 – 1000	0,018	1,62	0,074
50 – 1000	0,017	1,43	0,066
155 – 1000	0,0037	0,74	--
200 – 1000	0,0035	0,61	0,036
250 – 1000	0,00057	0,53	0,028
300 – 1000	0,00030	0,45	0,021
350 – 1000	0,00024	0,38	0,016
400 – 1000	0,00019	0,31	0,011
450 – 1000	0,00015	0,25	0,008
500 – 1000	0,00014	0,20	0,006
550 – 1000	--	0,15	0,004
600 – 1000	--	0,14	0,003
650 – 1000	--	0,07	0,002

Alle Werte wurden unter gleichen Quenchbedingungen (mit Luft gesättigte Lösungen) mit dem im 4.1.2 bzw. 4.2 beschriebenen Szintillationscocktail und mit einem TriCarb 3170TR LSC-Messgerät bestimmt.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Berechnung der Analyseergebnisse erfolgt in Anlehnung an das Verfahren F-Sr-90-Milch-04 dieser Messanleitungen. Jedoch müssen die Zählraten und der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktor φ_A

- im gleichen Energiebereich und
- unter den gleichen Quenchbedingungen, d. h. gleicher Quenchfaktor bei der Messung,

bestimmt werden. Wenn zur Bestimmung der chemischen Ausbeute der Sr-85-Tracer zur Probe gegeben wurde, müssen mögliche Beiträge des Tracers zur Zählrate berücksichtigt werden. In diesem Fall muss der zu erwartende Sr-85-Beitrag im für die Bestimmung der Aktivität von (Sr-90 + Y-90) herangezogenen Energiebereich zum Zeitpunkt dieser Messung berechnet und von der Bruttozählrate R_b subtrahiert werden. Daher werden Rechenbeispiele für beide Methoden der Bestimmung der chemischen Ausbeute angegeben.

5.1 Gleichungen zur Berechnung

5.1.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

Bei der Zugabe von Sr-85 zur Probe wird der zu erwartende Sr-85-Beitrag im für die Bestimmung der Aktivität von (Sr-90+Y-90) herangezogenen Energiebereich zum Zeitpunkt dieser Messung gemäß Gleichung 4 ermittelt:

$$R_{\text{Sr-85}} = \frac{A_{\text{Sr-85}}}{\varphi_{\text{A, Sr-85}}} \cdot \eta_{\text{Sr}} \cdot f_b = \frac{A_{\text{Sr-85}}}{\varphi_{\text{A, Sr-85}}} \cdot \eta_{\text{Sr}} \cdot e^{-\lambda_{\text{Sr-85}} \cdot t_b} \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

$R_{\text{Sr-85}}$ Zählrate des Sr-85 in s^{-1} ;

$A_{\text{Sr-85}}$ zur Probe zugegebene Aktivität von Sr-85 in Bq;

$\varphi_{\text{A, Sr-85}}$ aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor von Sr-85 in $\text{Bq} \cdot \text{s}$;

f_b Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität von Sr-85 für die Zeitspanne zwischen Zugabe des Tracers zur Probe und Beginn der Messung;

$\lambda_{\text{Sr-85}}$ Zerfallskonstante des Sr-85 in s^{-1} ;

t_b Zeitspanne zwischen Zugabe des Tracers zur Probe und Beginn der Messung in s;

η_{Sr} chemische Ausbeute für Strontium.

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 erfolgt nach Gleichung (5):

$$c = f_2 \cdot \frac{\varphi_{\text{A}}}{\eta_{\text{Sr}} \cdot V} \cdot R_n = e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_A} \cdot \frac{\varphi_{\text{A}}}{\eta_{\text{Sr}} \cdot V} \cdot [R_b - (R_0 + R_{\text{Sr-85}})] \quad (5)$$

Dabei bedeuten:

c Aktivitätskonzentration von Sr-90 in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;

φ_{A} aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor in $\text{Bq} \cdot \text{s}$;

t_A Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung in s;

f_2 Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität von Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung. Die Korrektion ist nur erforderlich, wenn die Zeitspanne t_A größer als 0,5 Jahre ist;

$\lambda_{\text{Sr-90}}$ Zerfallskonstante des Sr-90 in s^{-1} ;

R_b Bruttozählrate in s^{-1} ;

R_0 Nulleffektzählrate in s^{-1} ;

R_n Nettozählrate in s^{-1} ;

V Volumen der eingesetzten Milchprobe in l.

Anmerkung

Neben der Berechnung kann die Summe der Beiträge des Nulleffektes sowie des Sr-85 ($R_0 + R_{\text{Sr-85}}$) empirisch festgestellt werden. Dazu wird die Aktivität von Sr-85 im Messpräparat gammaspektrometrisch bestimmt. Die gleiche Aktivität von Sr-85 wird dem für die Nulleffektbestimmung der Szintillationsmessungen genutzten Zählfläschchen zugesetzt. Dabei wird vorausgesetzt, dass die gleichen Messbedingungen eingehalten werden.

Die kombinierte relative Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration $u(c) \cdot c^{-1}$ beträgt nach Gleichung (6):

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\frac{1}{(R_b - R_0 - R_{Sr-85})^2} \cdot \left(\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + u^2(R_{Sr-85}) \right) + \left(u_{rel}^2(f_2) + u_{rel}^2(\varphi_A) + u_{rel}^2(\eta_{Sr}) + u_{rel}^2(V) \right)} \quad (6)$$

$$u^2(R_{Sr-85}) = R_{Sr-85}^2 \cdot \left(u_{rel}^2(A_{Sr-85}) + u_{rel}^2(\varphi_{A, Sr-85}) + u_{rel}^2(\eta_{Sr}) + u_{rel}^2(f_b) \right) \quad (7)$$

Dabei bedeuten:

t_m Messdauer in s;

t_0 Messdauer des Nulleffektes in s;

$u(c)$ kombinierte Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration c zum Zeitpunkt der Probeentnahme in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;

$u_{rel}(f_2)$ relative Standardunsicherheit des Korrekturfaktors für das Abklingen der Aktivität von Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung;

$u_{rel}(\varphi_A)$ relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors für Sr-90;

$u_{rel}(\varphi_{A, Sr-85})$ relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors für Sr-85;

$u_{rel}(A_{Sr-85})$ relative Standardunsicherheit der zugesetzten Aktivität von Sr-85;

$u_{rel}(\eta_{Sr})$ relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute für Strontium;

$u_{rel}(V)$ relative Standardunsicherheit des Volumens der eingesetzten Milchprobe.

Anmerkung

Im vorliegenden Fall kann die relative Standardunsicherheit des Korrekturfaktors $u_{rel}(f_2)$ vernachlässigt werden. Bei einem für die Messung der Aktivität von (Sr-90 + Y-90) verwendeten Energiebereich von 350 keV bis 1000 keV und einer Aktivität von Sr-85 von nur wenigen Bq ist die Standardunsicherheit $u(R_{Sr-85})$ gegenüber der Standardunsicherheit des Nulleffektes $u(R_0)$ vernachlässigbar (siehe Abschnitt 5.2.1).

5.1.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

Wird bei der Herstellung des Messpräparates kein Sr-85 zugesetzt, sondern ein Kontrollpräparat zur Bestimmung der chemischen Ausbeute verwendet, erfolgt die Berechnung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 nach Gleichung (8):

$$c = f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot V} \cdot R_n = e^{\lambda_{Sr-90} \cdot t_A} \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot V} \cdot (R_b - R_0) \quad (8)$$

Die kombinierte relative Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration $u(c) \cdot c^{-1}$ beträgt nach Gleichung (9):

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\frac{1}{(R_b - R_0)^2} \cdot \left(\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right) + \left(u_{rel}^2(f_2) + u_{rel}^2(\varphi_A) + u_{rel}^2(\eta_{Sr}) + u_{rel}^2(V) \right)} \quad (9)$$

Im vorliegenden Fall kann die relative Standardunsicherheit des Korrekturfaktors $u_{rel}(f_2)$ vernachlässigt werden.

5.2 Rechenbeispiel

5.2.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

In diesem Rechenbeispiel wurden 20 Tage vor Beginn der Messung der Probe 5,0 Bq Sr-85 zugegeben. Für die Berechnung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 wurde der Energiebereich zwischen 350 keV und 1000 keV im Impulshöhenspektrum verwendet.

$$\begin{array}{ll}
 A_{\text{Sr-85}} & = 5,0 \text{ Bq} & \varphi_{\text{A,Sr-85}} & = 4167 \text{ Bq}\cdot\text{s}; \\
 R_{\text{b}} & = 0,02813 \text{ s}^{-1}; & \varphi_{\text{A}} & = 2,632 \text{ Bq}\cdot\text{s}; \\
 R_0 & = 0,0160 \text{ s}^{-1}; & \eta_{\text{Sr}} & = 0,750; \\
 t_{\text{m}} & = 6 \cdot 10^4 \text{ s}; & V & = 1,00 \text{ l}; \\
 t_0 & = 6 \cdot 10^4 \text{ s}; & f_2 & = 1,000; \\
 f_{\text{b}} & = 0,808; & u_{\text{rel}}(\varphi_{\text{A}}) & = 0,04; \\
 u_{\text{rel}}(f_2) & = 0; & u_{\text{rel}}(V) & = 0,02; \\
 u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}}) & = 0,05; & u(R_{\text{Sr-85}}) & = 0.
 \end{array}$$

Nach Gleichung (4) beträgt der Beitrag des Sr-85 zur Bruttozählrate:

$$R_{\text{Sr-85}} = \frac{5}{4167} \cdot 0,750 \cdot 0,808 \text{ s}^{-1} = 0,000727 \text{ s}^{-1}$$

Nach Gleichung (5) beträgt die Aktivitätskonzentration von Sr-90:

$$c = \frac{1,00 \cdot 2,632 \cdot [0,02813 - (0,0160 + 0,000727)]}{0,750 \cdot 1,0} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den obigen Werten und mit den entsprechenden Ergänzungen zur Gleichung (6) um die Beiträge des Sr-85 zu berücksichtigen beträgt die kombinierte relative Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Sr-90:

$$\begin{aligned}
 \frac{u(c)}{c} &= \sqrt{\frac{1}{[0,02813 - (0,0160 + 0,000727)]^2} \cdot \left(\frac{0,02813}{6,0 \cdot 10^4} + \frac{0,0160}{6,0 \cdot 10^4} + 0 \right) + 0 + 0,04^2 + 0,05^2 + 0,02^2} = \\
 &= \sqrt{7691 \cdot (4,69 \cdot 10^{-7} + 2,67 \cdot 10^{-7}) + 0,0045} = \sqrt{5,657 \cdot 10^{-3} + 0,0045} = \\
 &= \sqrt{0,01016} = 0,1008
 \end{aligned}$$

Die Aktivitätskonzentration von Sr-90 in der Milchprobe zum Zeitpunkt der Probenentnahme beträgt für dieses Beispiel:

$$c = (4,00 \pm 0,40) \cdot 10^{-2} \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

Die Auswertung kann mit einem Excel-Programm durchgeführt werden, dessen Ansicht in Abschnitt 7.3.1.1 wiedergegeben ist.

5.2.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

In diesem Rechenbeispiel wurde für die Berechnung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 der Energiebereich zwischen 20 keV und 1000 keV im Impulshöhenspektrum verwendet.

$$\begin{array}{ll}
 R_b & = 0,1175 \text{ s}^{-1}; & \varphi_A & = 0,585 \text{ Bq}\cdot\text{s}; \\
 R_0 & = 0,0790 \text{ s}^{-1}; & \eta_{\text{Sr}} & = 0,750; \\
 t_m & = 6 \cdot 10^4 \text{ s}; & V & = 1,00 \text{ l}; \\
 t_0 & = 6 \cdot 10^4 \text{ s}; & f_2 & = 1,000; \\
 u_{\text{rel}}(f_2) & = 0; & u_{\text{rel}}(\varphi_A) & = 0,04; \\
 u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}}) & = 0,05; & u_{\text{rel}}(V) & = 0,02.
 \end{array}$$

Nach Gleichung (8) beträgt die Aktivitätskonzentration von Sr-90:

$$c = \frac{1,00 \cdot 0,585 \cdot (0,1175 - 0,0790)}{0,750 \cdot 1,0} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den obigen Werten beträgt die kombinierte relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Sr-90 gemäß Gleichung (8):

$$\begin{aligned}
 \frac{u(c)}{c} &= \sqrt{\frac{1}{(0,1175 - 0,0790)^2} \cdot \left(\frac{0,1175}{6,0 \cdot 10^4} + \frac{0,0790}{6,0 \cdot 10^4} \right) + 0 + 0,04^2 + 0,05^2 + 0,02^2} = \\
 &= \sqrt{674,6 \cdot (1,958 \cdot 10^{-6} + 1,316 \cdot 10^{-6}) + 0,0045} = \sqrt{2,208 \cdot 10^{-3} + 0,0045} = \\
 &= \sqrt{6,709 \cdot 10^{-3}} = 0,0819
 \end{aligned}$$

Die Aktivitätskonzentration von Sr-90 in der Milchprobe zum Zeitpunkt der Probenentnahme beträgt für dieses Beispiel:

$$c = (3,00 \pm 0,25) \cdot 10^{-2} \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

Die Auswertung kann mit einem Excel-Programm durchgeführt werden, dessen Ansicht in Abschnitt 7.3.1.2 wiedergegeben ist.

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die kombinierte Standardunsicherheit beinhaltet neben der zählstatistischen Standardunsicherheit auch die Standardunsicherheiten der chemischen Trennung, der Ausbeutebestimmung und der Kalibrierung. Die relative kombinierte Standardunsicherheit bei Analysen von sechs Rohmilchproben mit einer bekannten Sr-90-Aktivitätskonzentration von etwa $18 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ betrug etwa 9 % (1). Die Analysen von drei Aliquoten einer Rohmilchprobe beim Ringversuch des Jahres 2008 ergaben einen Mittelwert der Sr-90-Aktivitätskonzentration von $(5,16 \pm 0,07) \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ bei einem Referenzwert von $5,00 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ (2).

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Berechnungen der Erkennungsgrenze und der Nachweisgrenze erfolgen nach DIN ISO 11929. In einfachen Fällen können noch explizit Gleichungen für die Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze angegeben werden. Eine Excel-Datei (siehe Abschnitt 7.3.1) und eine Projektdatei zum Programm UncertRadio (siehe Abschnitt 7.3.2) sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Im Rechenbeispiel wird der Fall betrachtet, dass kein nachweisbarer Beitrag von Sr-85 im Messpräparat zu erwarten ist, d. h. keine Zugabe von Sr-85 zur Probe, oder der zugegebene Tracer bereits ausreichend zerfallen ist.

6.1 Gleichungen zur Berechnung

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen des Verfahrens wird zunächst die Erkennungsgrenze c^* nach Gleichung (9) ermittelt.

$$c^* = k_{1-\alpha} \cdot f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot V} \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (9)$$

$k_{1-\alpha}$ ist das Quantil der Standardnormalverteilung zum Fehler 1. Art α .

Damit lässt sich die Nachweisgrenze $c^\#$ nach der impliziten Gleichung (10) berechnen:

$$c^\# = c^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{c^{\#2} \cdot u_{rel}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{c^\#}{t_m \cdot w} + \frac{R_0}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (10)$$

mit

$$w = f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot V}$$

$$u_{rel}(w) = \sqrt{u_{rel}^2(f_2) + u_{rel}^2(\varphi_A) + u_{rel}^2(\eta_{Sr}) + u_{rel}^2(V)}$$

Nach Auflösung von Gleichung (10) wird die Nachweisgrenze nach Gleichung (11) berechnet:

$$c^\# = \frac{c^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right\} \quad (11)$$

wobei

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot \left[u_{rel}^2(f_2) + u_{rel}^2(\varphi_A) + u_{rel}^2(\eta_{Sr}) + u_{rel}^2(V) \right]$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot c^*} \cdot \left(f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot V} \cdot \frac{1}{t_m} \right)$$

$k_{1-\beta}$ ist das Quantil der Standardnormalverteilung zum Fehler 2. Art β .

6.2 Rechenbeispiel

$$\begin{array}{ll}
 R_b & = 0,1175 \text{ s}^{-1}; & \varphi_A & = 0,585 \text{ Bq}\cdot\text{s}; \\
 R_0 & = 0,0790 \text{ s}^{-1}; & \eta_{\text{Sr}} & = 0,750; \\
 t_m & = 6 \cdot 10^4 \text{ s}; & V & = 1,00 \text{ l}; \\
 t_0 & = 6 \cdot 10^4 \text{ s}; & f_2 & = 1,000; \\
 u_{\text{rel}}(f_2) & = 0; & u_{\text{rel}}(\varphi_A) & = 0,04; \\
 u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}}) & = 0,05; & u_{\text{rel}}(V) & = 0,02. \\
 k_{1-\alpha} & = 3; & k_{1-\beta} & = 1,645.
 \end{array}$$

Mit diesen Werten beträgt die Erkennungsgrenze c^* :

$$\begin{aligned}
 c^* &= 3 \cdot 1,000 \cdot \frac{0,585}{0,750 \cdot 1,00} \cdot \sqrt{0,0790 \cdot \left(\frac{1}{6 \cdot 10^4} + \frac{1}{6 \cdot 10^4} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = \\
 &= 2,34 \cdot \sqrt{2,633 \cdot 10^{-6}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 2,34 \cdot 0,001623 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,00379 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}
 \end{aligned}$$

Nach Gleichung (8) beträgt die Nachweisgrenze $c^\#$:

$$\begin{aligned}
 c^\# &= \frac{0,00379 \cdot 1,0046}{0,9878} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9878}{1,0093} \cdot \left(1 - \frac{2,7060}{9} \right)} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = \\
 &= 0,003854 \cdot \left\{ 1 + \sqrt{0,3156} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,003854 \cdot 1,5618 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,00602 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}
 \end{aligned}$$

mit:

$$\theta = 1 - 2,706 \cdot (0 + 0,0016 + 0,0025 + 0,0004) = 1 - 2,706 \cdot 0,0045 = 0,9878$$

$$\begin{aligned}
 \psi &= 1 + \frac{2,706}{2 \cdot 0,00379} \cdot \left(1,000 \cdot \frac{0,585}{0,750 \cdot 1,00} \cdot \frac{1}{6 \cdot 10^4} \right) = \\
 &= 1 + 356,99 \cdot 0,780 \cdot 1,666 \cdot 10^{-5} = 1,0046
 \end{aligned}$$

Die im Routinemessprogramm nach AVV-IMIS geforderte Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von $20 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$ wird im Fall, dass ein Sr-85-Kontrollpräparat verwendet wurde, bei einer Messdauer von etwas weniger als zwei Stunden erreicht.

Falls Sr-85 als Ausbeutetracer direkt zu den Messpräparaten gegeben wurde, erhöht dies die Zählrate. Um diesen Beitrag gering zu halten, muss darauf geachtet werden, den Energiebereich für die Messung der Aktivität von (Sr-90 + Y-90) im oberen Bereich des Impulshöhenspektrums kleiner zu wählen. Dadurch sinkt das Nachweisvermögen und die Nachweisgrenze nimmt bei gleicher Messdauer zu. Die im Routinemessprogramm nach AVV-IMIS geforderte Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration wird nach einer Messdauer von ca. sieben Stunden erreicht.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Aceton;
- Ammoniumcarbamat;
- Dowex Marathon C: Na^+ -Form, 15 Mesh – 50 Mesh;
- Kryptofix 2.2.2: zur Synthese;
- Methanol-Wasser-Gemisch: 1 : 2 Volumenanteile;
- Natriumchlorid enthaltende Salzsäure: $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$ in $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ HCl}$;
- Natriumhydroxidlösung, NaOH: $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Pentanatriumtripolyphosphat-lösung, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Salzsäure, HCl: $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ bis $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Silikonentschäumer: z. B. Rhodorsil Antifoam Silicone 426 R.
- Szintillationscocktail InstantScintGelPlus bzw. UltimaGold LLT (Bezugsquelle: PerkinElmer Life and Analytical Services);
- Toluolsulfonsäure in wässriger Lösung: 25 g Toluolsulfonsäure in 75 ml entionisiertem Wasser (ergibt insgesamt 100 ml Lösung)

7.1.1 Trägerlösungen

- Strontium-Trägerlösung: 40 mg Sr^{2+} in 1 ml Lösung:
 $12,172 \text{ g}$ Strontiumchloridhexahydrat ($\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) in entionisiertem Wasser lösen, 1 ml Salzsäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugeben und auf 100 ml mit entionisiertem Wasser auffüllen.
- Yttrium-Trägerlösung: 20 mg Y^{3+} in 1 ml Lösung:
 $6,83 \text{ g}$ Yttriumchloridhexahydrat ($\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) in entionisiertem Wasser lösen, 1 ml Salzsäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugeben und auf 100 ml mit entionisiertem Wasser auffüllen.

7.2 Geräte

- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Laboratoriums;
- Laborschnellrührer, z. B. Ultraturrax;
- Feine quantitative Papierfilter mit einem Porendurchmesser kleiner $2 \mu\text{m}$, (z. B. Blaubandfilter, Sorte 589/3) oder Filter aus Zellulosenitrat mit einem Porendurchmesser von $0,45 \mu\text{m}$;

- Flüssigkeitsszintillationsmessfläschchen aus kaliumarmem Glas;
- Flüssigkeitsszintillationsspektrometer, nach Möglichkeit Low-level-Ausführung mit Vielkanalanalysator;

7.3 Programmgestützte Auswertung

7.3.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

7.3.1.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 in Milch mit dem Flüssigkeitsszintillations-spektrometer (Marathon C / Kryptand 2.2.2-Methode)							
F-Sr-90-MILCH-05			Version April 2013/März 2018				
Messenleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN 1865-8725)							
Probenbezeichnung:			Variante 1: mit Sr-85-Tracerzugabe				
#Anzahl der Parameter p:	11	Farben:	Werte aus VBA				
k_alpha:	3		Excel-Formeln (Benutzer)				
k_beta:	1,645		Manuelle Werteeingabe				
gamma:	0,05		Def. Excel-Variable (Benutzer)				
			#Schlüsselwörter				
Dateneingabe-Block:			Unsicherheits-Budget:				
#Werte der Parameter p:	Einheit:		Eingabewerte	StdAbw:	partielle Ableitungen	Unsicherh.-Budget:	Budget in %
p1 #Bruttoimpulsanzahl Nb		Nb	1687,8	41,082843	5,82889E-05	0,002394673	34,361
p2 NE-Zählrate	1/s	_R0	1,60000E-02	0,000516	-3,49733333	0,001806015	19,544
p3 Messdauer	s	tm	6,00000E+04		-1,6397E-06	0	0,000
p4 NE-Messdauer	s	_t0	6,00000E+04		0	0	0,000
p5 Sr-85-Zugabe	Bq	_ASr85	5,00000E+00	1,00000E-01	-0,00050861	5,08611E-05	0,016
p6 Sr-85_Kalibrierfaktor	Bq*s	_phiSr85	4,16700E+03	1,66700E+02	6,10284E-07	0,000101734	0,062
p7 Volumen	L	V	1,00000000	2,00000E-02	-0,03987956	0,000797591	3,812
p8 Kalibrierfaktor	Bq*s	phia	2,62300000	1,04920E-01	0,015203811	0,001595184	15,247
p9 Chemische Ausbeute		eta	0,75000000	3,75000E-02	-0,05656348	0,002121131	26,959
p10 Abklingfaktor für Sr-85		fb	0,80800000	0,00000E+00	-0,00314735	0	0,000
p11 Abklingfaktor für Sr-90		_f2	1,00000000	0,00000E+00	0,039879596	0	0,000
(Liste hier verlängerbar)							
Modell-Block:		c = Faktor * Rn					
Hilfsgleichungen h:		(Formeln)					
h1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	2,81300E-02				
Sr-85-Zählrate	1/s	_RSr85	7,27142E-04				
(Liste hier verlängerbar)							
		(Formeln)					
#Nettozählrate Rn :	1/s	Rn	1,14029E-02				
#Kalibrierfaktor, verf.-bezogen:	Bq*s/L	Faktor	3,49733333				
#Ergebniswert	Bq/L	Erg	3,98796E-02	0,012502607	<-- von VBA modifizierb. Ergebniswert		
#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/L	uErg	4,08522E-03				
#Erkennungsgrenze	Bq/L		0,007765724				
#Nachweisgrenze	Bq/L		0,012502602				
weitere abgeleitete Werte:							
Hilfsgröße Omega		Omega	1,00000000				
Bester Schätzwert	Bq/L	BestWert	3,98796E-02				
Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/L		4,08522E-03				
u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/L		3,18727E-02				
o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/L		4,78865E-02				

Die Excel-Datei findet sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

7.3.1.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 in Milch mit dem Flüssigkeitsszintillations-spektrometer (Marathon C / Kryptand 2.2.2-Methode)							
F-Sr-90-MILCH-05				Version April 2013/März 2018			
Messenleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN 1865-8725)							
Probenbezeichnung:				Variante 2: ohne Sr-85-Tracerzugabe			
#Anzahl der Parameter p:	8	Farben:	Werte aus VBA				
k_alpha:	3		Excel-Formeln (Benutzer)				
k_beta:	1,645		Manuelle Werteeingabe				
gamma:	0,05		Def. Excel-Variable (Benutzer)				
			#Schlüsselwörter				
Dateneingabe-Block:				Unsicherheits-Budget:			
#Werte der Parameter p:	Einheit:	Eingabewerte		partielle	Unsicherh.-	Budget	
			StdAbw:	Ableitungen	Budget:	in %	
p1	#Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb	7050,0	83,964278	1,3E-05	0,00109154	19,691
p2	NE-Zählrate	1/s	7,90000E-02	1,14746E-03	-0,78	0,00089502	13,239
p3	Messdauer	s	6,00000E+04		-1,5275E-06	0	0,000
p4	NE-Messdauer	s	6,00000E+04		0	0	0,000
p5	Volumen	L	1,00000000	2,00000E-02	-0,03002997	0,0006006	5,962
p6	Kalibrierfaktor	Bq*s	0,58500000	2,34000E-02	0,051333333	0,0012012	23,847
p7	Chemische Ausbeute		0,75000000	3,75000E-02	-0,04003996	0,0015015	37,261
p8	Abklingfaktor für Sr-90		1,00000000		0,03003	0	0,000
(Liste hier verlängerbar)							
Modell-Block:		c = Faktor * Rn					
Hilfsgleichungen h:		(Formeln)					
h1	#Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	1,17500E-01			
(Liste hier verlängerbar)							
			(Formeln)				
	#Nettozählrate Rn :	1/s	Rn	3,85000E-02			
	#Kalibrierfaktor, verf.-bezogen:	Bq*s/L	Faktor	0,78000000			
	#Ergebniswert	Bq/L	Erg	3,00300E-02	0,006031187	← von VBA modifizierb. Ergebniswert	
	#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/L	uErg	2,45980E-03			
	#Erkennungsgrenze	Bq/L		0,003797246	<input type="button" value="Rechnen!"/>		
	#Nachweisgrenze	Bq/L		0,006031186			
weitere abgeleitete Werte:							
	Hilfsgröße Omega		Omega	1,00000000			
	Bester Schätzwert	Bq/L	BestWert	3,00300E-02			
	Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/L		2,45980E-03			
	u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/L		2,52089E-02			
	o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/L		3,48511E-02			

Die Excel-Datei findet sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

7.3.2 Ansicht der Resultatseite von UncertRadio

7.3.1.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - F-Sr-90-MILCH-05_var1_V2013-04_R2018-03.TXP

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

Gesamtes Messergebnis für cSr90 :

Erweiterungsfaktor k:	1,0
Wert der Ergebnisgröße:	4,0016430E-02 Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	4,0992412E-03 Bq/l
relative erw. (Std.-)Unsicherheit:	10,24390 %
Beste Schätzwerte nach Bayes:	
Wert der Ergebnisgröße:	4,0016430E-02 Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	4,0992412E-03 Bq/l
untere Vertrauensgrenze:	3,1982065E-02 Bq/l
obere Vertrauensgrenze:	4,8050795E-02 Bq/l
Wahrscheinlichkeit (1-gamma):	0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für cSr90 :

Erkennungsgrenze (EKG):	7,7923693E-03 Bq/l	Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG):	1,2545501E-02 Bq/l	Iterationen: 6

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

Wert der Ergebnisgröße: 4,0120257E-02 Bq/l rSD%: 0,033

erweiterte Unsicherheit: 4,1262331E-03 Bq/l 0,224

relative erw. Unsicherheit: 10,28466 %

untere Vertrauensgrenze: 3,2460878E-02 Bq/l 0,107

obere Vertrauensgrenze: 4,8602233E-02 Bq/l 0,072

Erkennungsgrenze (EKG): 7,9636499E-03 Bq/l 0,873

Nachweisgrenze (NWG): 1,2644864E-02 Bq/l 0,571

aktiver Run: 1 IT: 7 Start MC

Projekt: -Sr-90-MILCH-05\F-Sr-90-MILCH-05_var1_V2013-04_R2018-03.TXP Fertig!

Die Projektdatei von UncertRadio findet sich auf der Internetseite dieser Messan-
leitung.

7.3.2.1 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - F-Sr-90-MILCH-05_var2_V2013-04_R2018-03.TXP

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

Gesamtes Messergebnis für cSr90 :

Erweiterungsfaktor k:	1,0
Wert der Ergebnisgröße:	3,0030E-02 Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	2,4597996E-03 Bq/l
relative erw. (Std.-)Unsicherheit:	8,191141 %
Beste Schätzwerte nach Bayes:	
Wert der Ergebnisgröße:	3,0030E-02 Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	2,4597996E-03 Bq/l
untere Vertrauensgrenze:	2,5208881E-02 Bq/l
obere Vertrauensgrenze:	3,4851119E-02 Bq/l
Wahrscheinlichkeit (1-gamma):	0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für cSr90 :

Erkennungsgrenze (EKG):	3,7972464E-03 Bq/l	Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG):	6,0311866E-03 Bq/l	Iterationen: 5

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

Wert der Ergebnisgröße: 3,0124151E-02 Bq/l rSD%: 0,026

erweiterte Unsicherheit: 2,4774409E-03 Bq/l 0,224

relative erw. Unsicherheit: 8,224102 %

untere Vertrauensgrenze: 2,5554834E-02 Bq/l 0,082

obere Vertrauensgrenze: 3,5272888E-02 Bq/l 0,059

Erkennungsgrenze (EKG): 3,8615972E-03 Bq/l 0,873

Nachweisgrenze (NWG): 6,0565139E-03 Bq/l 0,577

aktiver Run: 1 IT: 9 Start MC

Projekt: -Sr-90-MILCH-05\F-Sr-90-MILCH-05_var2_V2013-04_R2018-03.TXP Fertig!

Die Projektdatei von UncertRadio findet sich auf der Internetseite dieser Messan-
leitung.

Literatur

- (1) Tait, D., Haase, G., Wiechen, A.: Use of a single Strontium binding Resin in a Batch Process for the Efficient Analysis of Sr-89 and Sr-90 in Liquid Milk. Cambridge: Newton, G. A. (Ed.), Environmental Radiochemical Analysis – Royal Society of Chemistry Special Publication 234, 1998, 192-200. (ISBN 0-85404-734-4).
- (2) Hartmann, R., Tait, D., Haase, G.: Ringversuch Rohmilch 2008. Bonn: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.), 14. Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, Freiburg 24. bis 26.03.2009, 2010, 295–303. (ISSN 1869-585X)