

Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität in Lebensmitteln

E- α -GESAMT-LEBM-01

Bearbeiter:

O. Frindik
M. Heilgeist
W. Kalus
R. Schelenz

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

ISSN 1865-8725

Version September 1992

Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“

8 Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität in Lebensmitteln

1 Anwendbarkeit

Die Methode ist anwendbar für alle Arten Aschen biologischen Materials, wie Gesamtnahrung, Einzellebensmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft sowie für Böden.

Gesamt- α -Messungen sollten lediglich als eine Entscheidungshilfe dafür verwendet werden, ob eine nuklidspezifische Bestimmung von α -Strahlern erforderlich ist.

2 Probeentnahme

Bei der Probeentnahme ist nach der Anleitung E- γ -SPEKT-LEBM-01 vorzugehen.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die Methode beruht auf der Veraschung biologischen Materials und der Messung der Gesamt- α -Aktivität der Asche im Methandurchflußzähler.

Da in Abhängigkeit von der Veraschungsmethode mit einem Verlust an flüchtigen Radionukliden gerechnet werden kann, ist eine Direktmessung der unveraschten Proben im entwässerten und pulverisierten Zustand ebenfalls möglich.

Die Gesamt- α -Aktivitätsmessung ist nuklid-unspezifisch und wird im wesentlichen von den vorhandenen natürlichen α -Radionukliden beeinflusst. Generell steigt die α -Aktivität der Asche von unterschiedlichen Proben in der Reihenfolge: tierische Produkte < gereinigtes Gemüse < Getreide < ungereinigtes Gemüse < Gras, Laub < Boden.

Es ist deshalb zu fordern, daß die α -Aktivitätsmessungen an der gleichen Probenart unter gleichen Eich- und Meßbedingungen und bei gleicher Probenezubereitung durchzuführen sind. Zeigen die erhaltenen Meßwerte die Möglichkeit einer Kontamination an, dann sind die Untersuchungen auf die Bestimmung von Einzelradionukliden zu erweitern.

Gemessen wird die α -Zählrate der Proben in «unendlich» dicker Schicht. Um das Verfahren zu kalibrieren, wird der pulverisierten Probe eine bekannte Menge Natururan, ebenfalls in Pulverform, zugemischt. Mit Hilfe der so erhaltenen Zählratenerhöhung kann die Aktivität der Probe berechnet werden. Flüssigen Lebensmitteln wird, analog den pulverförmigen Proben, eine Uranlösung bekannter Aktivität zugesetzt. Danach werden sie eingedampft und gemessen.

3.2 Probenvorbereitung

Grundsätzlich werden nur die eßbaren Teile der Lebensmittelproben gemessen. Es ist die Anleitung E- γ -SPEKT-LEBM-01 zu beachten. Bei der Low-Level-Routineüberwachung ist eine Anreicherung der Mineralstoffbestandteile der Proben durch Ver-

aschung immer zu empfehlen, da sonst die Nachweisgrenze zu hoch ist. Die Veraschung erfolgt nach der Anleitung E- γ -SPEKT-LEBM-01. Bei erhöhter Kontamination können (gefrier-)getrocknete und gemahlene Lebensmittelproben direkt gemessen werden.

3.2.1 Herstellung der Meßproben

Die Reichweite von α -Strahlen in festen Stoffen ist sehr gering, und die Sättigungsdicke Schicht wird bereits mit 3 bis 5 mg \cdot cm⁻² erreicht. Da mit pulverförmigen Proben die Herstellung gleichmäßig dünner Präparate in der Praxis Schwierigkeiten bereitet, wird im Prinzip mit «unendlicher» Schichtdicke gearbeitet, und man mißt nur die spezifische Oberflächenaktivität der Ascheschicht. Für die Meßproben ist daher ein Flächengewicht von etwa 40 mg \cdot cm⁻² einzusetzen. Die Asche-Einwaage m_A beträgt somit:

$$m_A = 0,04 \cdot F \text{ g} \quad (1)$$

F = Innenfläche des Meßschälchens in cm²

Die eingewogene Asche wird im Meßschälchen gleichmäßig verteilt und mit einem 45° abgewinkelten Spatel niedergedrückt. Da die Aschen meist hygroskopisch sind, soll das Meßpräparat bis zur Messung im Exsikkator aufbewahrt werden.

3.2.2 Herstellung der Nullproben

Als Nullpräparat dient pulverförmiges, gefälltes CaCO₃ p. a., das in gleicher Art in die Meßschälchen gebracht wird wie die Aschen (siehe Abschnitt 3.2.1).

Um festzustellen, welche minimale Nulleffektzählrate mit einer gegebenen Meßanordnung zu erreichen ist, legt man eine sorgfältig dekontaminierte Polyethylenscheibe bzw. eine dickere -Folie in die Meßschale und mißt einige Tage. Diese Messung sollte auch zur Überprüfung der Meßanordnung auf eine möglicherweise vorhandene Kontamination häufiger vorgenommen werden.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung wird nicht durchgeführt.

4 Messung der Aktivität

4.1 Meßanordnung

Die Meßproben in den Schälchen werden in fensterlosen Proportionalzählern (Methan-durchfluß-Zähler) gemessen. Für die Bestimmungen von niedrigen Aktivitäten sollte das Zählrohr in einer Bleiabschirmung mit geringer Eigenaktivität und mit einer Antikoinzidenz-Meßeinrichtung betrieben werden. Die Meßzeiten bewegen sich im Bereich von 10⁴ bis 2 \cdot 10⁵ s (etwa 3 Stunden bis 2 Tage). Die Meßkammer muß vor der eigentlichen Messung mindestens 10³ s (etwa 20 Minuten) mit dem Zählgas (z. B. Methan) vorgespült werden. Die Herstellung und Ausmessung von zwei Meßpräparaten, die aus der gleichen Probe angefertigt wurden, sollte die Regel sein.

4.2 Kalibrierung

Als Kalibriernuklid ist aus Absorptionsgründen möglichst das gleiche wie das voraussichtlich vorkommende Radionuklid zu verwenden, d. h. natururanhaltige Proben sollten mit Uran kalibriert werden. Erwartet man Kontaminationen mit ganz bestimmten α -Radionukliden, so sind mit diesen auch die Kalibrierpräparate herzustellen.

Für die Kalibrierung ist gepulvertes Tri-Uranooctoxid (U_3O_8) vorzüglich geeignet. Es läßt sich gut mit der ebenfalls pulverförmigen Asche homogenisieren, und die Kalibrierung wird bei Verwendung von Natururan mit zwei gleichaktiven Nukliden (U-234: 4,7 MeV und U-238: 4,1 MeV) durchgeführt. Außerdem ist die spezifische Aktivität nicht zu hoch, so daß die Einwaage mit einer Analysenwaage vorgenommen werden kann.

Die praktische Durchführung der Kalibrierung beginnt mit der Herstellung der Ausgangsmischung aus $CaCO_3$ und Uranoxid (Tabelle 1, Flasche-Bez.: Fl. 1). Zu diesem Zweck werden 9,88 g Calciumcarbonat und 0,118 g Tri-Uranooctoxid (U_3O_8 , entspr. 0,100 g Uran) in einer Weithals-(Pulver-)Flasche aus Polyethylen mit einer Sinterkorund-Mahlkugel ca. 20 Minuten in der Schüttelmaschine homogenisiert. Nach Absetzen des Staubs in der Flasche wird die Mahlkugel mit einer Pinzette entnommen. Die so erhaltene Mischung enthält 10 mg je g Mischung und stellt die eigentliche Additions-substanz für die zu kalibrierenden Aschen dar.

Für die Kalibrierung der Asche selbst nimmt man eine zweite Pulverflasche mit 9,00 g Asche, schüttelt sie 10 bis 20 Minuten um die Asche zu zerkleinern und zu homogenisieren. Danach fügt man 1,00 g Ausgangsmischung aus der Flasche Fl. 1 (Tabelle 1) hinzu. Nach dem zweiten Schütteln ist die zweite Mischung (Fl. 2) fertig und kann zur Herstellung weiterer Verdünnungsstufen dienen. Erfahrungsgemäß sind insgesamt nur drei Asche-Uran-Mischungen herzustellen, um den Aktivitätsbereich von Lebensmittelaschen zu kalibrieren. Mit den 9 g der verbleibenden Ausgangsmischung ($CaCO_3 + 1\% U$) können weitere acht pulverförmige Proben kalibriert werden. Die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften von $CaCO_3$ und einer Asche können bei dieser Verdünnung vernachlässigt werden.

Wegen der sich sehr unterschiedlich auswirkenden Matrixeffekte (Absorption) auf die Zählrohrbeute sollte jede Ascheart durch die beschriebene Additions-methode kalibriert werden. Außerdem ist es erforderlich, die bereits kalibrierte Asche nach zweiwöchiger Lagerung bei einer erneuten Messung nochmals zu kalibrieren, da die Gesamt- α -Aktivität der Asche während dieser Zeit zunimmt. Daher ist auch die Gesamt- α -Aktivitätsbestimmung einer Asche innerhalb von zwei Wochen nach ihrer Gewinnung durchzuführen. Die Alphaaktivitäten des Natururans sollten aus der Aktivität des Mutternuklids U-238 und, falls ungestört, aus der gleichen Aktivität des Tochternuklids U-234 bestehen. Darüber hinaus ist noch die Aktivität von U-235 einzubeziehen, die 4,6% der Aktivität des U-238 beträgt. Generell gilt:

$$A_U = A_{U-238} + A_{U-234} + A_{U-235} \text{ Bq} \quad (2)$$

Da bei Natururan

$$A_{U-238} = A_{U-234} \quad \text{und} \quad A_{U-235} = 4,6\% A_{U-238} \quad \text{ist,}$$

wird die Gleichung 2 zu:

$$A_U = 2 A_{U-238} + 0,046 A_{U-238} = 2,046 A_{U-238} \text{ Bq} \quad (3)$$

Tabelle 1: Beispiel zur Kalibrierung einer Asche durch Uran-Addition

Flasche- Bez.	mg U Flasche	Einwaagen		Uran- Anteil	mg Uran g Misch.	Zugegebene U-Aktivität		Nettoaktiv.- Erhöhung in mBq g Misch. (3*)	Zähl- ausbeute in % (4*)
		mg U ₃ O ₈	g Matrix			ges. Gew. g	A _{U-238} in mBq g Misch. (1*)		
Fl.1 mit CaCO ₃	100	118	9,88 CaCO ₃	10,0 (-1,0 = 9,0)	10	124000	248000	5610 ± 10	2,26 ± 0,004
Fl.2	10	11,8 (bzw. 1,00 g von Fl.1)	9,00 Asche	10,0 (-1,0 = 9,0)	1	12400	24800	556 ± 3,1	2,24 ± 0,012
Fl.3	1	1,18 (bzw. 1,00 g von Fl.2)	9,00 Asche	10,0 (-1,0 = 9,0)	0,1	1240	2480	58,6 ± 0,94	2,36 ± 0,038
Fl.4	0,1	0,118 (bzw. 1,00 g von Fl.3)	9,00 Asche	10,0	0,01	124	248	6,08 ± 0,31	2,45 ± 0,13

Diese Meßwerte sind nur vollständigkeitshalber aufgeführt

$$(1*): A_{U-238} = \frac{m \cdot N_L \cdot \ln 2}{M \cdot t_{U-238}} = \frac{0,01 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \ln 2}{238 \cdot 4,47 \cdot 10^9 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600} = 124 \text{ Bq}$$

(m = 0,01 g U, M = Masse des Isotops in g, Loschmidt'sche Zahl N_L = 6,02 · 10²³, t_{U-238} = Halbwertszeit in s)

(2*) Im gegebenen Fall war A_{U-238} ≅ A_{U-234} + A_{U-235} daher A_U ≅ 2 A_{U-238}

(3*) siehe Tabelle 2, Zeile «Erhöhung in mBq»

$$(4*) \text{ Zählkreisbeute in \%} = \frac{A \text{ (gemessen)}}{A \text{ (zugegeben)}} \cdot 100; \text{ z. B. Fl. 4: } \frac{6,08 \pm 0,31}{248} \cdot 100 = 2,45 \pm 0,13 \%$$

Tabelle 2: Meßdaten einer Asche-Kalibrierung durch Uran-Addition

Nr. der Mischungen	Fl. 1 (CaCO ₃ m. 10 mg U/g)	Fl. 2 (Asche m. 1 mg U/g)	Fl. 3 (Asche m. 0,1 mg U/g)	Fl. 4 (Asche m. 0,01 mg U/g)	Original-Asche
Meßeinheiten	$\text{Imp} : h = \frac{\text{Imp}}{h} \pm 1 \sigma$	$\text{Imp} : h = \frac{\text{Imp}}{h} \pm 1 \sigma$	$\text{Imp} : h = \frac{\text{Imp}}{h} \pm 1 \sigma$	$\text{Imp} : h = \frac{\text{Imp}}{h} \pm 1 \sigma$	$\text{Imp} : h = \frac{\text{Imp}}{h} \pm 1 \sigma$
Bruttorate m. U	303060 : 15 = 20204 \pm 37	32111 : 16 = 2007 \pm 11	4083 : 19 = 214,9 \pm 3,4	569 : 22 = 25,9 \pm 1,1	355 : 89 = 3,99 \pm 0,21
Nullrate	-75 : 65 = $\frac{1 \pm 0,1}{20203 \pm 37}$	-75 : 65 = $\frac{1 \pm 0,1}{2006 \pm 11}$	-75 : 65 = $\frac{1,2 \pm 0,1}{213,7 \pm 3,4}$	-75 : 65 = $\frac{1,9 \pm 0,1}{24,7 \pm 1,1}$	-75 : 65 = $\frac{1,15 \pm 0,13}{2,84 \pm 0,25}$
Nettorate m. U	<i>Aktivitäts-Erhöhung:</i> 20203 \pm 37	<i>Aktivitäts-Erhöhung:</i> 2006 \pm 11	<i>Aktivitäts-Erhöhung:</i> 213,7 \pm 3,4	<i>Aktivitäts-Erhöhung:</i> 24,7 \pm 1,1	<i>Aktivitäts-Erhöhung:</i> 2,84 \pm 0,25
Nettorate m. U.	20203 \pm 37	2006 \pm 11	213,7 \pm 3,4	24,7 \pm 1,1	
Orig.-Asche, netto	-3 \pm 0,2	-3 \pm 0,2	-2,8 \pm 0,2	-2,8 \pm 0,2	
Netto-Akt.-Erhöh.	20200 \pm 37 Imp/h	2003 \pm 11 Imp/h	210,9 \pm 3,4 Imp/h	21,9 \pm 1,1 Imp/h	
Erhöhung in mBq*	5610 \pm 10 mBq*	556 \pm 3,1 mBq*	58,6 \pm 0,94 mBq*	6,08 \pm 0,31 mBq*	

Bem.: Alle Messungen wurden in einem fensterlosen Methandurchflußzähler mit Antikoinzidenz durchgeführt.
(FHT 650 D1 der Fa. Laboratorium Prof. Dr. Berthold, 7547 Wildbad, Meßschalen- \varnothing = 60 mm, Ascheeinwaage: 1,0 g)

* Aktivität in mBq = $\frac{1000}{3600} \cdot (\text{Netto-Akt.-Erhöhung in Imp/h})$

Leider gilt diese Gleichung nur in den seltensten Fällen für die heutzutage käuflichen Uran-Präparate, da sie an U-235 angereichert und die U-238/U-234-Verhältnisse gestört sind. Für die Kalibrierung ist es deshalb erforderlich, die wahren Isotopenverhältnisse im Uranoxid zu kennen. Dies kann durch ein Zertifikat der Beschaffungsstelle oder durch eigene α -spektrometrische Messung in Erfahrung gebracht werden [Elektrolytische Abscheidung von 0,1 mg Uran auf Edelstahlplättchen wie bei Plutonium, siehe Verfahren E- α -SPEKT-LEBM-01, Abschnitt 3.3.6 – 2) bis 12)].

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Nachdem die Bruttozählraten der Originalasche N_b/t_m und von der mit Uran dotierten Asche N_e/t_e vorliegen, wird die Nettozählrate der Asche durch den Nettozählraten-Zuwachs dividiert und mit der zugesetzten Uranaktivität a_U multipliziert. Die gesuchte Gesamt- α -Aktivität der Asche beträgt dann:

$$a_{G\alpha} = \frac{\frac{N_b}{t_m} - \frac{N_o}{t_o}}{\frac{N_e}{t_e} - \frac{N_b}{t_m}} \cdot a_U \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (4)$$

$a_{G\alpha}$ = Spezifische Gesamt- α -Aktivität der Asche in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

N_b = Bruttoimpulsanzahl der Originalasche-Messung

N_e = Bruttoimpulsanzahl der Asche mit zugemischtem Uran

N_o = Impulsanzahl des Nulleffektes

t_m = Meßzeit der Ascheprobe in s

t_e = Meßzeit der Ascheprobe mit Uran in s

t_o = Meßzeit der Nulleffektprobe in s

a_U = Die der Asche zugesetzte gesamte α -Aktivität des Urans in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

Da die Masse der Originalasche und die der mit Uran dotierten Asche gleich sein müssen (gleiches Flächengewicht), entfällt die rechnerische Berücksichtigung der Aschemassen. Üblicherweise wird die Aktivität eines Lebensmittels auf 1 kg Feuchtmasse m_F bezogen. Die oben erhaltene Ascheaktivität läßt sich durch Division durch das Verhältnis q_F (Feuchtmasse/Aschemasse) auf die Aktivität der unveraschten Probe umrechnen. Man würde jedoch hierdurch den Aktivitätsverlust durch die Veraschung unberücksichtigt lassen. Man sollte die Gesamt- α -Aktivitätsbestimmung daher lediglich zum Vergleich der Aktivitäten verschiedener Aschen heranziehen.

Die Berechnung des gesamten statistischen Zählfehlers ist möglich, jedoch nicht relevant, da dieser – selbst bei einer Messung von $5,4 \cdot 10^4$ s (15 Stunden) – im Bereich niedrigster Aktivitäten kaum die 10 %-Grenze übersteigt. Die Einflüsse von Matrix-Effekten der Aschen auf die Streuung der Meßwerte, sowie die biologische Verschiedenheit der Lebensmittel bringen viel größere Schwankungen mit sich, die durch die Additions-Kalibrierung ausgeglichen werden sollen.

5.1 Rechenbeispiel

Es liegen Meßwerte über die Gesamt- α -Aktivität einer veraschten Gesamtnahrungsprobe vor.

Es wurden folgende Werte ermittelt:

$N_b = 355$ Impulse, Bruttoimpulsanzahl der Originalasche

$N_e = 569$ Impulse, Bruttoimpulsanzahl der Asche mit 0,01 mg zugemischtem Uran, bezogen auf 1 g Asche

$N_o = 75$ Impulse, Impulsanzahl des Nulleffektes

$t_m = 89$ Stunden, Meßzeit der Originalasche

$t_e = 22$ Stunden, Meßzeit der Asche mit zugemischtem Uran

$t_o = 65$ Stunden, Meßzeit für den Nulleffekt

$a_U = 248 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, der Asche zugemischte gesamte Uran-Aktivität

Nach Gleichung 5 beträgt die Originalasche-Aktivität:

$$a_{G\alpha} = \frac{\frac{N_b}{t_m} - \frac{N_o}{t_o}}{\frac{N_e}{t_e} - \frac{N_b}{t_m}} \cdot a_U = \frac{\frac{355}{89} - \frac{75}{65}}{\frac{569}{22} - \frac{355}{89}} \cdot 248 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{G\alpha} = \frac{2,83}{21,88} \cdot 248 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{G\alpha} = 32,1 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Nachweisgrenze $G_{G\alpha}$ wird nach Gleichung 2.5 des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen, Abschnitt 2.1.2, berechnet.

6.1 Rechenbeispiel

Bei einem realistischen Kalibrierfaktor (Meßschälchen- $\varnothing = 60$ mm) von etwa $\varphi_{G\alpha} = 60 \text{ Bq} \cdot \text{s}$, $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 3 + 1,645 = 4,645$, einer Meßzeit $t_m = 8,64 \cdot 10^4 \text{ s}$ (24 Stunden) und $R_o = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (aus einer CaCO_3 -Messung mit 157 Impulsen in $2,34 \cdot 10^5 \text{ s}$, d. h. 65 Stunden) wird

$$G_{G\alpha} = 60 \cdot 4,645 \sqrt{6,7 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1}{2,34 \cdot 10^5} + \frac{1}{8,64 \cdot 10^4} \right)} = 0,0287 \text{ Bq}$$

$$G_{G\alpha} = 28,7 \text{ mBq}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

- Calciumcarbonat gefällt p. a. (z. B. Fa. Merck, Best.-Nr. 2066)
- Tri-Uranooctoxid (U_3O_8), nuklearrein (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, Postfach 3345, 3300 Braunschweig)

7.2 Geräte

- Analysenwaage mit 1 mg Genauigkeit
- Laborspatel aus Edelstahl
- Exsikkator
- 100 ml Weithals-Flaschen aus Polyethylen mit Schraubverschluß
- Schüttelmaschine geeignet für die Weithals-Flaschen
- Mahlkugeln aus Sinterkorund, $\varnothing = 20$ mm
- Methandurchfluß-(Proportional-)Zählrohr und Zählschälchen mit Mindestdurchmesser 60 mm, Bleiabschirmung von 50 mm und Antikoinzidenz-Meßplatz

Literatur

- (1) Haberer, K., Preka, N.: Über die α -Aktivitätsmessung an Proben niedriger spezifischer Aktivität. Kerntechnik 9 (1967) 65–68
- (2) Frindik, O.: Die Gesamt-Alpha-Aktivitätsbestimmung in Lebensmitteln. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 69 (1973) 364–368