

Verfahren zur Bestimmung von Tritium in Lebensmitteln

E-H-3-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“

4 Verfahren zur Bestimmung von Tritium in Lebensmitteln

1 Anwendbarkeit

Die Methode dient zur Umgebungsüberwachung von kerntechnischen Anlagen und für die Überwachung der allgemeinen Umweltradioaktivität. Sie ist anwendbar für alle Arten biologischen Materials, wie Gesamtnahrung, Lebensmittel, pflanzliche und tierische Produkte.

2 Probeentnahme

Bei pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln sind nur die verzehrsfähigen Teile zu verwenden. Die Proben von etwa 500 g sollen möglichst noch am Probeentnahmeort in geschlossenen Gefäßen untergebracht werden, um einen weiteren Austausch des Tritiums mit dem Tritiumgehalt der Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Soweit die Proben nicht im Frischezustand der Analyse sofort zugeführt werden, sind sie als Einzelproben in verschlossenen Gefäßen in der Tiefkühltruhe aufzubewahren. Im übrigen wird auf die Anleitung E- γ -SPEKT-LEBM-01 verwiesen.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die Methode beruht auf der quantitativen Verbrennung des biologischen Materials. Der Tritiumgehalt des sorgfältig gereinigten bei der Verbrennung entstandenen Wassers wird im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemessen (1–4).

Alternativ angewandte Methoden zur Gewinnung des freien Gewebewassers (5–9), wie azeotrope Destillation, Vakuumdestillation oder Gefriertrocknung berücksichtigen nicht den organisch gebundenen Tritiumanteil, was besonders bei Proben mit mehr als 10% Trockenmasse zu falschen Tritiumwerten führen kann. Bei Proben, die stark wechselnden Tritiumgehalten der Luftfeuchtigkeit vor allem in der Umgebung kerntechnischer Anlagen ausgesetzt sind, sollten die Methoden der Tritiumbestimmung im freien Gewebewasser nicht angewendet werden. Als Ursache für die Fehler sind die unterschiedlichen biologischen Halbwertszeiten des Tritiums im Gewebewasser und in der organischen Substanz anzusehen.

3.2 Probenvorbereitung

Bei der Probenvorbereitung von Lebensmitteln ist nach der Anleitung E- γ -SPEKT-LEBM-01 vorzugehen. Die Proben sind so zu zerkleinern, daß eine maximale Masse (etwa 70 bis 80 g) in den Quarz-Verbrennungsschiffchen (Abbildung 2, IV) untergebracht werden kann. Bei voluminösen Proben, wie z. B. Gras und großblättrigem Gemüse, sind

anstelle der Verbrennungsschiffchen auch Quarzrohre (Länge ca. 450 mm, Außendurchmesser max. 40 mm bei etwa 2 mm Wandstärke) verwendbar, in die das Material hineingestopft wird. Die Einwaage ist sorgfältig zu ermitteln.

3.2.1 Verbrennungsanlage

Die Verbrennungsanlage ist in Abbildung 1 mit den Einzelheiten dargestellt. Abmessungen und Füllungen des Verbrennungssystems sind in Abbildung 2, eine Gesamtansicht in Abbildung 4 enthalten. Die Verbrennung wird mit der Einstellung der Gasgeschwindigkeiten (600 bis 650 ml pro Minute für Luft über die Luftpumpe 1 oder Druckluft, 200 bis 250 ml pro Minute für Sauerstoff) begonnen und der Gasdurchfluß mit den Strömungsmessern 2 und 18 kontrolliert. Dann werden die Öfen 5 auf 700 °C und 13 auf 900 °C aufgeheizt. Für etwa 15 min wird dann durch Umleiten des Luftstroms über die Gefäße 7 und 8 die Verbrennungsanlage mit «Nullwasser» konditioniert. Anschließend werden nach dem Erreichen der Arbeitstemperaturen die drei Kühlfallen an das Verbrennungsrohr angeschlossen und im Gasdurchfluß mit einer Gasflamme ausgeheizt. Durch Erwärmen muß auch die adsorbierte Luftfeuchtigkeit aus den leeren Rohrstrecken im Vorraum des Pyrolyseofens entfernt werden. Mit einer Heizwicklung, die diese Rohrstrecken auf max. 100 °C aufheizt, läßt sich auch während eines Verbrennungsvorganges gebildetes Kondenswasser wieder beseitigen. Die Kühlfalle 14, die ein Volumen von etwa 60 ml Wasser aufnehmen soll, wird nunmehr mit klein gestoßenem Eis, die Kühlfallen 15 und 16 werden mit einem Aceton-Trockeneis-Gemisch gekühlt.

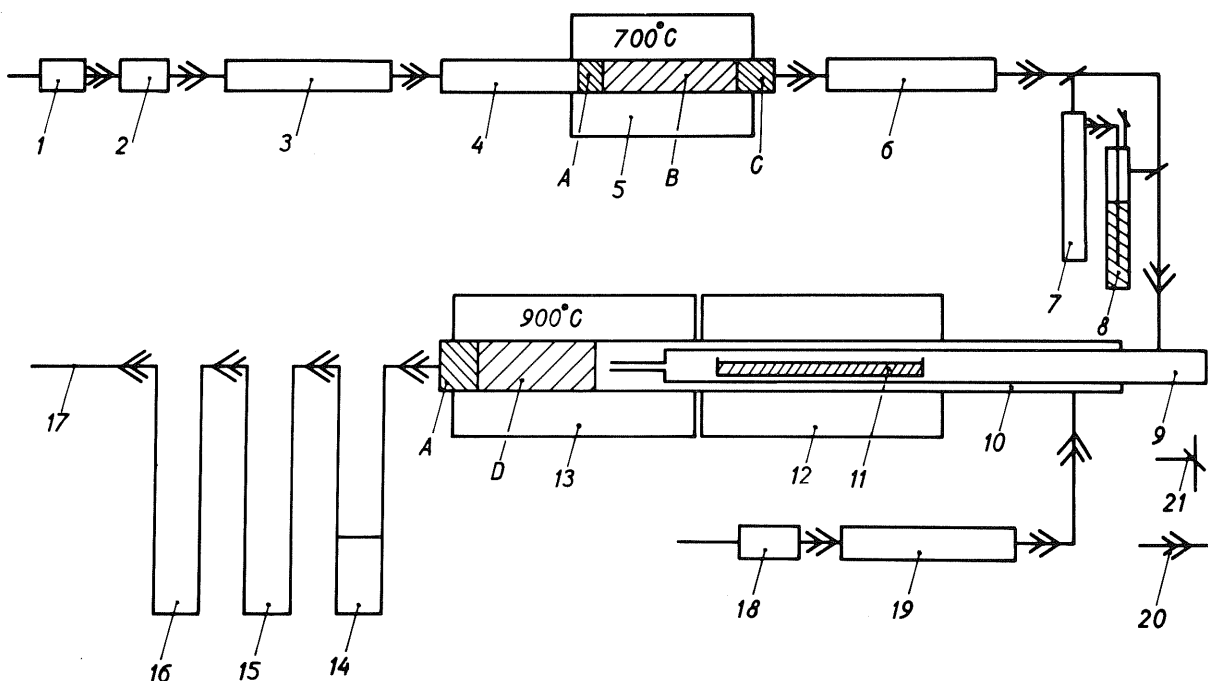


Abb. 1: Verbrennungssystem. 1 Luftpumpe oder Druckluft; 2 Strömungsmesser für Luft; 3 Absorptionsrohr mit Molekularsieb 5 Å (Korngröße etwa 2 mm); 4 Reinigungsrohr aus Quarz (A Quarzwolle, B Kupferoxiddraht, C Quarzstückchen); 5 Verbrennungsofen (W.C. Heraeus, Hanau); 6 Wasserabsorptionsrohr mit Magnesiumperchlorat; 7 Puffergefäß; 8 Sättigungsgefäß mit «Nullwasser»; 9 Pyrolyserohr aus Quarz; 10 Oxidationsrohr aus Quarz (A Quarzwolle, D Keramik-Kugeln mit Pt-Katalysator); 11 Schiffchen aus Quarz; 12 Pyrolyseofen (W.C. Heraeus, Hanau); 13 Oxidationsofen (wie 12); 14–15–16 Fallensystem aus Quarz; 17 Retrodiffusionsrohr aus Quarz; 18 Strömungsmesser für Sauerstoff; 19 Wasserabsorptionsrohr mit Magnesiumperchlorat; 20 Verbindungsschliffe; 21 Dreiwegehähne

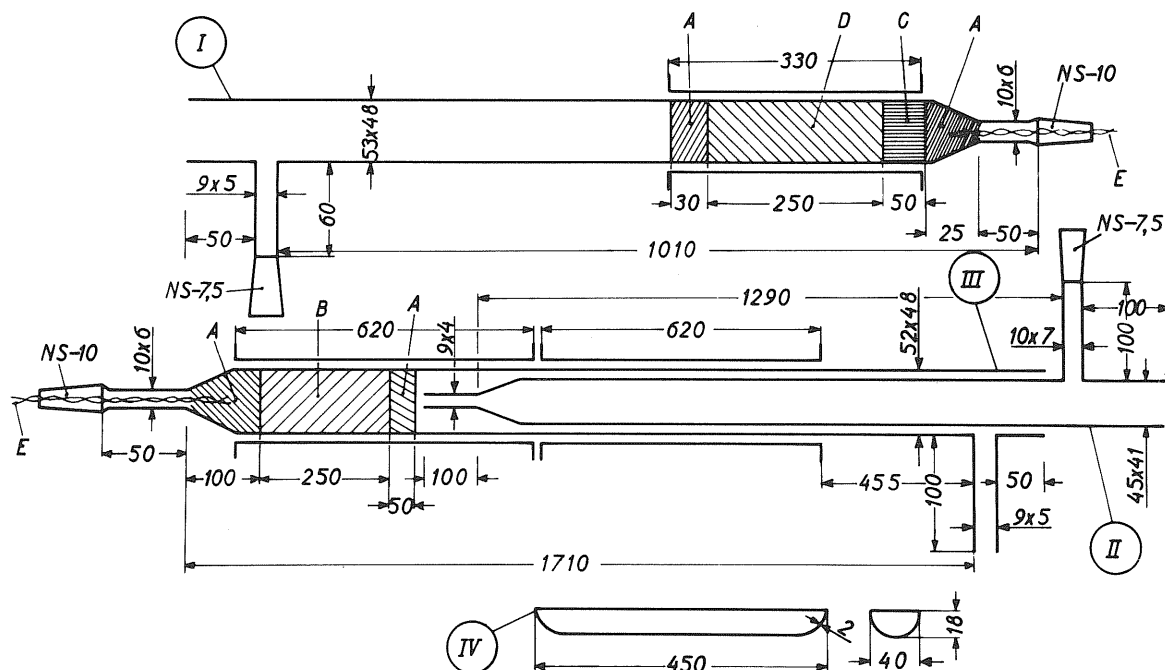


Abb. 2: Abmessungen und Füllungen des Verbrennungssystems. I Reinigungsrohr; II Pyrolyserohr; III Oxidationsrohr; IV Verbrennungsschiffchen; A Quarzwolle; B Pt-Katalysator auf Keramikkugeln; C Quarzstückchen; D Kupferoxiddraht; E Silberdraht

Im Bereich der Kühlfallen wird folgende Änderung empfohlen, wodurch man mit zwei Kühlfallen (siehe Abb. 6) auskommt. Die Kühlfalle 14 befindet sich in einem Dewargefäß, das mit einem Eis-Wasser-Gemisch gefüllt ist und dessen Temperatur mit einer ebenfalls im Dewargefäß befindlichen Kupferspirale, durch die ein Glysantin-Wasser-Gemisch (1:1) fließt, auf 0°C gehalten wird. Die Kupferspirale selbst ist mit einem Kryostaten mit Umwälzpumpe verbunden. Die Kühlfalle 15 befindet sich in einem Dewargefäß, in dem sich ebenfalls ein Eis-Wasser-Gemisch befindet, welches aber nicht zusätzlich gekühlt wird.

Das Verbrennungsschiffchen, das die Probe enthält, wird dann in die Mitte des Pyrolyseofens 9 eingeführt und die hintere Öffnung des Pyrolyserohres wieder sorgfältig verschlossen. Die Ofenöffnung ist gegen die Kühlfallen mit Keramik-Vlies oder einer Wärmedämmplatte abzuschirmen. Danach wird der Pyrolyseofen eingeschaltet.

3.2.2 Verbrennung der Probe

Für die Verbrennung von unterschiedlichem biologischem Material ist jeweils das geeignete Temperaturprogramm empirisch zu ermitteln. Die Aufheizgeschwindigkeiten des Pyrolyseofens sind so zu steuern, daß mit dem vorgewählten Temperaturprogramm die Hauptmenge der Wassermatrix (freies Gewebewasser) innerhalb von 2 Stunden abgegeben wird. Die Geschwindigkeit der Wasserabgabe soll etwa 30 ml Wasser pro Stunde betragen. Typische Temperaturprogramme sind anschließend zusammengestellt:

Produkte mit hohem Wassergehalt (über 90%)

Temperatur des Pyrolyseofens (°C)	130	200	250	300	350	400	500	600
Heizperiode	60–120	30–60	30	30	20–30	20	20	30
Zeitdauer (min)								

Tierische Produkte und pflanzliche Produkte mit geringerem Wassergehalt

Temperatur des Pyrolyseofens (°C)	100	150	200	250	300	350	400	500	600
Heizperiode Zeitdauer (min)	60	30	45	60	60	15	15	15	15

Getränke (z. B. Wein)

Temperatur des Pyrolyseofens (°C)	80	150	200	250	400	500	600
Heizperiode Zeitdauer (min)	60–120	20–30	20–30	15	15	20	20

Milch

Temperatur des Pyrolyseofens (°C)	110	200	250	300	350	400	450	500	600
Heizperiode Zeitdauer (min)	90	30–45	30–45	30	30	20	20	20	30

Beim Verbrennen von alkoholischen Getränken mit mehr als 20 % Alkoholgehalt wird das Schiffchen nur in den herausragenden Teil des Verbrennungsrohres unter das Heizband geschoben. Es wird weder der Verbrennungsofen noch das Heizband eingeschaltet. Man läßt ca. 2 Stunden die Flüssigkeit nur im Luft- und Sauerstoffstrom verdunsten. Dann wird das Heizband eingeschaltet, bis die restliche, zum Teil kondensierte Feuchtigkeit verschwunden ist.

Die Rohre der Kühlfallen 15 und 16 verstopfen während der Verbrennung gelegentlich durch Eisbildung. Die Kühlmischungen werden in diesem Fall kurzzeitig entfernt und das Eis mit Hilfe eines Heißluftgebläses (Fön) aufgetaut. Um solche Verstopfungen rechtzeitig zu erkennen, wird ein Gasdruckausgleichsgefäß mit Paraffinölsperflüssigkeit in den Sauerstoffstrom zwischengeschaltet. Durch die vorgeschlagene Änderung der Kühlfallenformen (siehe Abb. 6) wird eine turbulente Strömung erzeugt, die eine Verstopfungsgefahr ausschließt.

Nach Beendigung der Verbrennung werden die 2 bzw. 3 Kühlfallen abgenommen, sofort mit Kappen verschlossen, getrocknet (z. B. mit einem Fön) und nach Erreichen der Raumtemperatur zur Bestimmung der Wasserausbeute zurückgewogen.

Nach jeder Verbrennung wird die Rohrspitze und der Silberdraht mit der Flamme ausgeheizt. Man läßt die Apparatur möglichst lange im Luft- und Sauerstoffstrom auskühlen und verschließt nach Abschalten der Gasströme das Rohr mit einer Kappe.

3.2.3 Wasserreinigungsanlage

Das Verbrennungswasser wird einem Destillations- und Reinigungsprozeß unterworfen, da es Verunreinigungen aus der Verbrennung enthält, die die Tritiumbestimmung im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer stören. Die benötigte Anlage ist in Abbildung 3 beschrieben. Die Arbeitstemperatur des Elektroofens G liegt bei 600 °C. Die Kupferfüllung wird durch die Reduktion von Kupferoxid (Drahtform, z. B. Merck) im Wasserstoffstrom hergestellt und regeneriert. Um eine Kondensation des Wasserdampfes vor dem Eintritt in den Reduktionsofen zu vermeiden, werden der obere leere Teil des

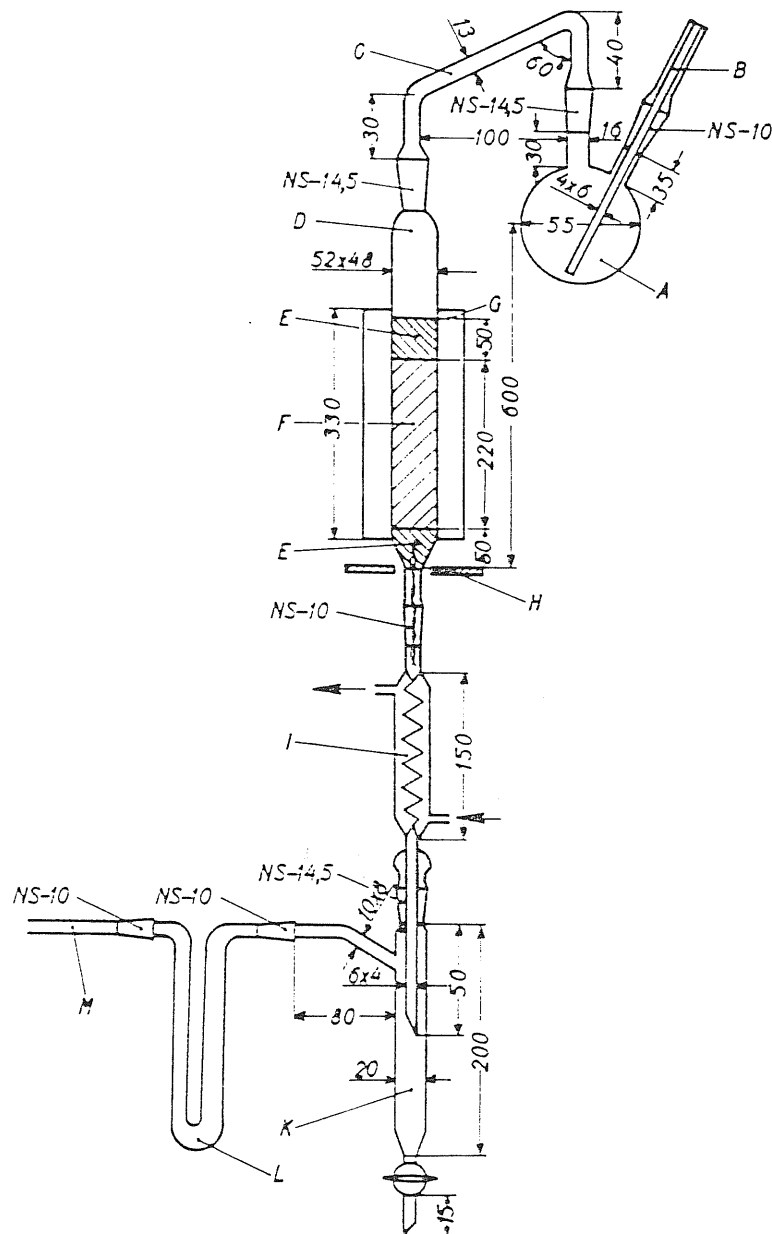


Abb. 3: Wasserdestillations- und Reinigungssystem. A Quarzkolben; B Kapillarrohr für Gaseinleitung; C Destillationsbrücke aus Quarz; D Reinigungsrohr aus Quarz (E Quarzwolle; F Kupferdrahtfüllung); G Reinigungs-ofen (W.C. Heraeus, Hanau); H Halteplatte; I Durchflußkühler; K Vorratsgefäß; L Kühlfalle; M Gasableitungsrohr

Reduktionsrohres und die Destillationsbrücke C mit einer Heizwicklung auf eine Temperatur von über 100°C aufgeheizt.

3.2.4 Durchführung der Wasserdestillation

In den Destillationskolben A (Abbildung 3) werden etwa 5 bis 10 ml «Nullwasser» (siehe Abschnitt 4.1) eingefüllt und die Anlage im Argonstrom (Argon reinst, 99,996 %) aufgeheizt. Wenn die Arbeitstemperatur des Reinigungs-ofens G von 600°C erreicht ist, wird das «Nullwasser» aus dem Kolben restlos abdestilliert und anschließend das Vorratsgefäß K entleert. Von dem Verbrennungswasser bringt man dann etwa 5 bis 10 ml in den Quarzkolben A und stellt durch Abdestillieren dieser Wassermenge das Tritium-Gleich-

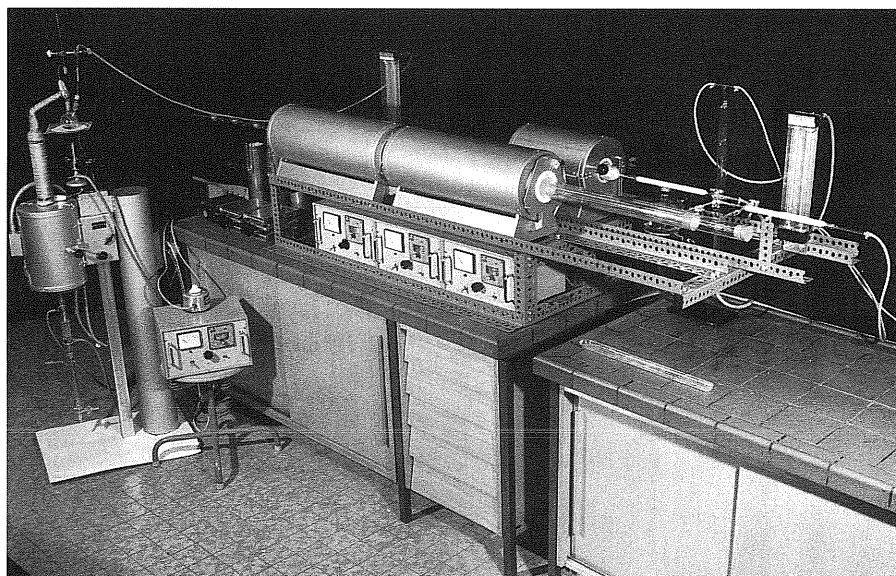


Abb. 4: Gesamtansicht der Verbrennungsanlage und der Wasserreinigungsanlage

gewicht im Destillationssystem her. Nach Entleeren des Vorratsgefäßes K wird die Kühlfalle L mit dem Vorratsgefäß verbunden und mit Aceton-Trockeneis gekühlt. Jetzt kann die Hauptmenge des Verbrennungswassers abdestilliert werden. Nur dieses Destillat wird für die Messung des Tritiumgehaltes verwendet.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist bei dem hier beschriebenen Verfahren nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

4.1 Herstellung von Vergleichswasser für die Tritiummessung

Zur Bestimmung der Tritiumaktivität im Verbrennungswasser wird ein tritiumarmes Vergleichswasser als «Nullwasser» benötigt. Als «Nullwasser» zur Ermittlung der Null-effektzählrate R_0 kann Grundwasser aus tiefen Bodenschichten z. B. von Thermalquellen verwendet werden, das in der Wasserreinigungsanlage destilliert und dessen Aktivität geprüft wurde.

Für einen Nullstandard mit konstanten Meßwerten eignet sich das durch Verbrennung von fossilem Propangas gewonnene Wasser, das in einer Wickbold-Apparatur (W.C. Heraeus, Hanau) jeweils frisch hergestellt wird. Zur Verbrennung dient ein Saugbrenner für hochviskose Substanzen. Die Reihenfolge der Gaszugabe am Brennerkopf und die Gasgeschwindigkeiten sind in Abbildung 5 enthalten. Die Zuleitung F wird mit einer Kappe verschlossen. Nach dem gründlichen Durchspülen der Apparatur mit Sauerstoff wird bei den vorgegebenen Sauerstoffdurchflußgeschwindigkeiten der Saugbrenner aus dem Brennraum B entnommen, das Propanventil gleichmäßig geöffnet und nach etwa 10 Sekunden die Flamme außerhalb des Brennraumes gezündet. Es ist darauf zu achten, daß kein Propangas in den Brennraum gelangt (Explosionsgefahr). Das Propan wird

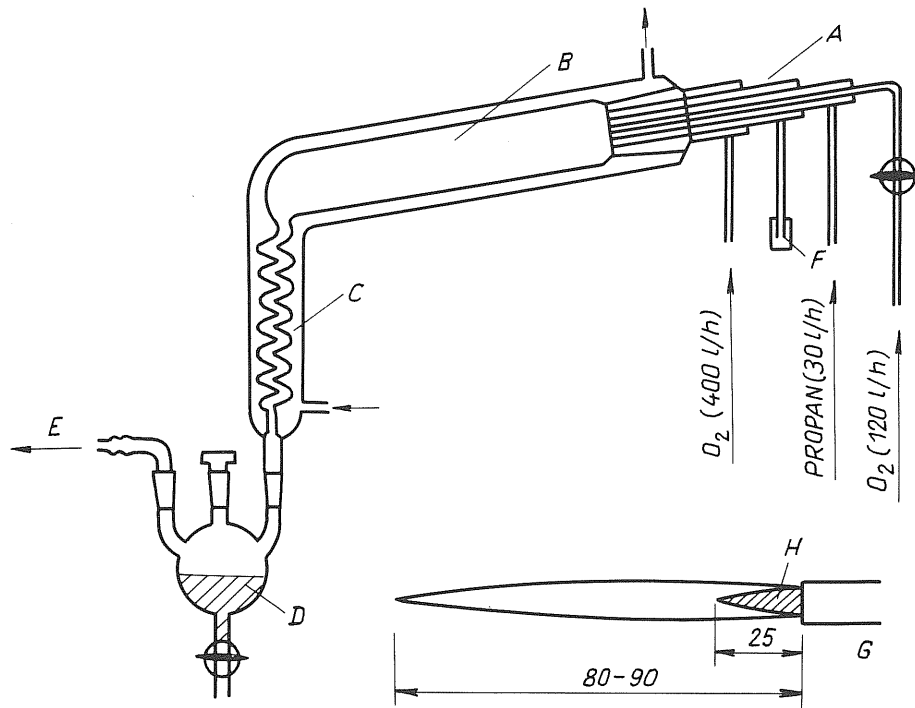


Abb. 5: Wickbold-Apparatur zur Herstellung des Vergleichswassers durch Verbrennung von Propan. A Brenner für hochviskose Substanzen; B Reaktionsraum; C Kühlsystem; D Vorratsgefäß für Propanwasser; E Ableitungsrohr; F Zuleitung; G Einstellung der Propanflamme (Flammengröße) nach Zündung; H Flammenkern

durch den Wasserstoffströmungsmesser des Gerätes mit einer solchen Geschwindigkeit in den Brenner geleitet, daß der Schwimmkörper des Strömungsmessers eben in Bewegung kommt (etwa 30 l pro Stunde). Die Flamme wird dann vorsichtig (ohne Aufglühen des Schliffes) in den Reaktionsraum B eingeführt und der Brenner fixiert. In dieser Position kann die Flammengröße, wie in Abbildung 5G angegeben, vergrößert werden.

Die ersten Wasseranteile werden für die Konditionierung der Anlage und zum Vorspülen des Vorratsgefäßes D benutzt. Hierzu werden etwa 2 mal 20 ml Wasser abgelassen. Das «Nullwasser» wird in Teflon-Vorratsflaschen aufbewahrt. Das Wasser in diesen Flaschen wird mit Argon gesättigt. Nach jeder Entnahme von «Nullwasser» muß wieder ca. 5 Minuten mit Argon gespült werden.

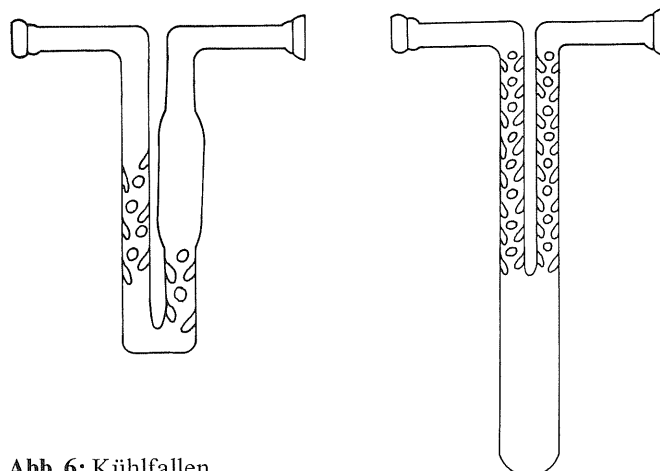


Abb. 6: Kühlfallen

4.2 Herstellung der Meßproben

Die für die Messung im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer benötigten Küvetten aus Polyethylen sollten für eine Meßserie etwa gleiche Masse aufweisen. Die Meßproben enthalten eine Wasserkonzentration von 40 Vol. %, also bei 20 ml-Küvetten 8 ml Wasser und 12 ml Szintillatorlösung und bei 25 ml-Küvetten 10 ml Wasser und 15 ml Szintillatorlösung. Die Szintillatorlösung wird wie folgt hergestellt:

Man löse 7 g PPO (2,5-Diphenyloxazol) und 1,5 g bis-MSB (p-bis-(o-Methylstyryl)-Benzol) in 1000 ml p-Xylol und füge 400 ml Triton N-101 (p-Nonylphenoxypolyethoxyethanol) hinzu. Die Mischung wird zur Homogenisierung geschüttelt und im Dunkeln aufbewahrt. Handelsübliche Szintillatorlösungen, die frei von Toluol bzw. p-Xylol sind, können ebenfalls verwendet werden.

Für die Messung werden 3 Meßproben aus dem Verbrennungswasser einer Untersuchungsprobe und 3 Meßproben aus «Nullwasser» (Propanwasser) hergestellt. Die Mischungen in den Küvetten werden in einer Schüttelmaschine etwa 15 Minuten homogenisiert und dann einige Stunden im Spektrometer temperiert. Optimale Messungen werden im Spektrometer bei etwa 21 °C erzielt.

Zur Bestimmung der Zählausbeute wird jeweils einer Meßprobe aus Verbrennungswasser und «Nullwasser» nach abgeschlossener Messung ein geeigneter Tritiumwasser-Standard in Mengen von 0,1 bis 0,3 ml zugefügt. Die Zählausbeuten beider Proben müssen übereinstimmen.

4.3 Optimierung des Flüssigkeitsszintillationsspektrometers

Als Maßstab für die optimale Einstellung des Spektrometers kann die Größe B benutzt werden:

$$B = \frac{\varepsilon_T^2 \cdot V_W'^2}{R_o} \quad (1)$$

R_o = Nulleffektzählrate in s^{-1}

V_W' = Wasservolumen in der Meßküvette in ml

ε_T = Zählausbeute in $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$

Die größten Werte für B werden erreicht, wenn das Szintillationssystem viel Wasser aufnimmt und das Meßsystem eine niedrige Nulleffektzählrate und eine hohe Zählausbeute aufweist.

Die mit einem handelsüblichen Spektrometer ermittelten Werte ergaben für B ein Maximum bei folgenden Meßdaten:

Nulleffektzählrate R_o	0,10 bis 0,13 s^{-1}
Kanalbereich	0 bis 70
Zählausbeute ε_T	0,19 bis 0,21 (19–21 %)
Wasservolumen V_W'	10 ml
Volumen der Szintillatorlösung	15 ml
log. Verstärkung	39 %
Meßzeit t_m	6000 s
Meßtemperatur	21 °C

Jedes Spektrometer sollte nach diesen Prinzipien für die Messung von Tritiumwasser optimiert werden. Jede Probe sollte mindestens 3 mal 6000 s gemessen werden, wobei die Einzelmeßzeit von 6000 s nicht überschritten werden darf (Probenwechsel nach $t_m = 6000$ s).

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die spezifische Aktivität der Probe wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$a_T = \frac{V_P \cdot (R_b - R_o)}{m_F \cdot V_W \cdot \varepsilon_T} \quad (2)$$

- a_T = Spezifische Aktivität der Probe in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
- V_P = Wasservolumen nach der Verbrennung von m_F in l
- m_F = Probeneinwaage zur Verbrennung in kg
- R_b = Bruttozählrate der Wasserprobe V_P in s^{-1}
- R_o = Nulleffektzählrate in s^{-1}
- V_W = Wasservolumen in der Meßküvette in l
- ε_T = Zählhausbeute in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Für die Berechnung des bei der Messung auftretenden statistisch bedingten Zählfehlers (Standardabweichung) gilt folgende Beziehung:

$$s_n = \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_o}{t_o}} \quad (3)$$

- s_n = Standardabweichung der Nettozählrate R_n in s^{-1}
- R_b = Bruttozählrate der Wasserprobe in s^{-1}
- R_o = Zählrate der Nulleffektprobe (Nullwasser) in s^{-1}
- t_m = Meßzeit der Wasserprobe in s
- t_o = Meßzeit der Nulleffektprobe (Nullwasser) in s

Der chemisch-analytische Fehler, der zum Meßfehler hinzukommt, kann vernachlässigt werden, da mit großen statistischen Schwankungen bei kleinen Tritiumgehalten zu rechnen ist.

Um die Standardabweichungen $s(a_T)$ der gemessenen Aktivität a_T zu ermitteln, wird der Wert für s_n anstelle von $(R_b - R_o)$ in Gleichung 2 eingesetzt.

5.1 Rechenbeispiel

Aus 100 g Roggen wurden durch Verbrennung 59 g Wasser gewonnen. Die mit diesem Wasser hergestellten Meßproben, die jeweils 10 ml Wasser enthielten, erbrachten folgende Meßwerte:

$$R_b = 0,143 \text{ s}^{-1}, \quad t_m = 30\,000 \text{ s}, \quad \varepsilon_T = 0,189 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Die zum gleichen Zeitpunkt gemessenen Nulleffektproben hatten folgende Werte:

$$R_o = 0,120 \text{ s}^{-1}, \quad t_o = 30\,000 \text{ s}$$

Mit $V_P = 0,0591$, $m_F = 0,1 \text{ kg}$ und $V_W = 0,011$ wird nach Gleichung (2) folgendes Analysenergebnis erhalten:

$$a_T = \frac{0,059 \cdot (0,143 - 0,120)}{0,1 \cdot 0,01 \cdot 0,189} = 7,18 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Die Standardabweichung ergibt sich nach Gleichung (3):

$$s_n = \sqrt{\frac{0,143}{30000} + \frac{0,120}{30000}} = 0,00296 \text{ s}^{-1}$$

und

$$s(a_T) = \frac{0,059 \cdot 0,00296}{0,1 \cdot 0,01 \cdot 0,189} = 0,92 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Das Endergebnis lautet:

$$a_T = (7,2 \pm 0,9) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Definition der Nachweisgrenze und die allgemeinen Berechnungsformeln sind im Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen nachzulesen. Die Tritium-Nachweisgrenze wird nach folgender Formel berechnet:

$$g_T = \varphi \cdot k \cdot \sqrt{\frac{R_o}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{t_m}{t_o}\right)} \quad (4)$$

g_T = Nachweisgrenze des Tritiums in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Verbrennungswasser

k = $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}$ (Quantile der Normalverteilung)

φ = Kalibrierfaktor = $\frac{1}{V_W \cdot \varepsilon_T}$ in $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$

Für die typischen Meßwerte $R_o = 0,117 \text{ s}^{-1}$, $t_m = t_o = 30000 \text{ s}$, $V_W = 0,011$, $\varepsilon_T = 0,2 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und für $k = 4,645$ gilt dann die Nachweisgrenze:

$$g_T = 6,49 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Verbrennungswasser}$$

Durch Verlängerung der Meßzeiten für die Wasser- und Nulleffektproben auf jeweils 60000 s kann die Nachweisgrenze auf $4,59 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ gesenkt werden.

Die produktbezogene Nachweisgrenze g_a erhält man nach:

$$g_a = \frac{g_T \cdot V_P}{m_F} \quad (5)$$

g_a = Nachweisgrenze des Tritiums in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Probenmasse

Für das in Abschnitt 5.1 genannte Rechenbeispiel läßt sich mit Hilfe der Gleichungen (4) und (5) eine Nachweisgrenze von $g_a = 4,10 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Roggen berechnen.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien und Geräte

- Flüssigkeitsszintillationspektrometer
- Anlage zur Verbrennung von biologischem Material
- Wasserreinigungs- und Destillationsanlage
- Wickbold-Apparatur
- Polyethylenküvetten zur Flüssigkeitsszintillationszählung, 20 ml oder 25 ml
- Sauerstoff, rein (99,9 %), Preßluft oder Minipumpe
- Argon, reinst
- Propan, reinst
- Teflon-Flaschen, 100 ml
- 2,5-Diphenyloxazol (PPO)
- p-bis-(o-Methylstyryl)-Benzol (bis-MSB)
- p-Xylol, rein
- Triton N-101 bzw. handelsübliche Szintillatorlösungen
- H-3-Wasserstandard (z. B. New England Nuclear, 6072 Dreieich, Best.Nr. NES-003 oder Amersham Buchler, 3300 Braunschweig, Code Nr. 3 HS 014)

7.2 Herstellung des Platin-Katalysators für die Verbrennungsanlage

Für 1 kg unglasierte Porzellankugeln mit einem Durchmesser von 6–8 mm werden 6,52 g Platinchlorwasserstoffsäure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) benötigt. Man löst zunächst die Hälfte dieser Menge in 50 ml dest. Wasser in einer größeren Porzellanschale auf. In diese Lösung schüttet man unter Umrühren die Porzellankugeln. Die Kugeln werden mit nichtleuchtender Flamme von oben erhitzt bis sie schwarz geworden sind. Dabei ist öfters umzurühren. Dann fügt man den zweiten Teil der wiederum in 50 ml dest. Wasser aufgelösten Platinchlorwasserstoffsäure hinzu. Das Erhitzen und Umrühren wird bis zur Trockne fortgesetzt.

Literatur

- (1) Moghissi, A. A., Lyon, R. J.: Tritium concentrations in food, 1967–1968. Radiol. Health Data Rep. 11 (1970) 233–236
- (2) EML Procedures Manual: Report HASL-300, 27th Edition 1990, Eds. P.W. Krey et al.: Organically labeled tritium – combustion procedure, 4.5 – 63 bis 69
- (3) Mlinko, S., Fischer, E., Diehl, J. F.: Tritium in Lebensmitteln. I. Verbrennungsanlage für Lebensmittel und Wasserreinigungsanlage zur Herstellung von Wasserproben für die Tritiumbestimmung durch Flüssigkeitsszintillationsspektrometrie. Z. Anal. Chem. 261 (1972) 203–208
- (4) Mlinko, S., Fischer, E., Diehl, J. F.: Tritium in Lebensmitteln. II. Szintillationssysteme für die Messung von Tritium in Wasserproben aus Lebensmitteln. Z. Anal. Chem. 268 (1974) 109–113
- (5) Moghissi, A. A., Bretthauer, E. W., Compton, E. H.: Separation of water from biological and environmental samples for tritium analysis. Anal. Chem. 45 (1973) 1565–1566
- (6) Bestimmung des Wassergehaltes durch Destillation (sogenannte Xylolmethode): DIN 51 582, Nov. 1958, 2 Seiten

- (7) Johns, F. B., Hahn, P. B., Thome, D. J., Bretthauer, E. W.: Radiochemical analytical procedures for analysis of environmental samples. Report EMSL-LV-0539-17, March 1979. Determination of tritium in water and biological tissue, pp. 87–91
- (8) Schreier, H. H., Diehl, R., Boschatzky, S.: Bestimmung geringer Tritiummengen in Wässern, Milch und Bewuchs. Bericht GKSS 80/E/4, 1980, 28 Seiten
- (9) Lee, B. K., Koenig, L. A., Schüler, H.: Tritiumkonzentration in Luftfeuchte, Niederschlag, Gewebewasser von Kiefernadeln und Bodenfeuchte in Abhängigkeit von den Ableitungen des Kernforschungszentrums Karlsruhe über die Abluft. Bericht KfK 2646, Juni 1978, 31 Seiten