

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Proben von Düngemitteln

F- γ -SPEKT-DUEMI-01

Bearbeiter:
A. Wiechen

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“

1 Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Proben von Düngemitteln*

1 Anwendbarkeit

Die nachstehend beschriebenen Verfahren sind bei der Untersuchung der Düngemittel anzuwenden, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz im Routinefall zu überwachen sind.

2 Probeentnahme

Düngemittelproben sollten an denselben Probeentnahmestellen gezogen werden, an denen auch Futtermittel- und Bodenprobeentnahmen vorgesehen sind. Alle Proben sind nach Möglichkeit von Jahr zu Jahr wieder bei demselben landwirtschaftlichen Betrieb, zumindest aber in ein- und derselben Gemarkung zu entnehmen.

2.1 Gülle

Es werden Betriebe ausgewählt, die reine Rindergülle erzeugen. Die Probeentnahme soll während der Winterfütterungsperiode erfolgen. Vor der Probeentnahme muß die gesamte Gülle mindestens 15 Minuten lang gründlich durchmischt werden. Mit einem Schöpfer oder Eimer wird dann eine Probe von etwa 15 l entnommen und in einem Kunststoffeimer mit dicht schließendem Deckel (z. B. Farbeneimer) zum Labor gebracht.

2.2 Stallmist

Die Stallmistproben sollten ausschließlich von Rindvieh stammen und während der Winterfütterungsperiode von einem laufend mit Frischmist beschickten Stapel entnommen werden. An mindestens 15 über die Oberfläche des Miststapels verteilten Stellen wird eine Schicht von ca. 20 cm entfernt und aus der darunter liegenden Schicht jeweils eine Gabel voll Mist entnommen. Diese Einzelproben werden auf einer sauberen Unterlage (z. B. Plastikfolie) gründlich mit der Gabel gemischt. Von der Mischprobe wird ein 15 l-Kunststoffeimer (z. B. Farbeneimer mit Deckel) gefüllt und ins Labor gebracht.

* Diese Vorschrift wurde unter Mitwirkung von Herrn Dr. H. Weller, LUFA Speyer und des VDLUFA (Verband der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten), Fachgruppe XI, Arbeitsgruppe «Radioanalytik» erarbeitet.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Probenmaterial wird in der Regel bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gemahlen und in dieser Form gamma-spektrometrisch gemessen. Für den Fall, daß nur ein Gamma-Spektrometer mit geringer Ansprechwahrscheinlichkeit und/oder relativ hohem Untergrund zur Verfügung steht, kann es erforderlich sein, die Proben bei Temperaturen unterhalb von 400 °C zu veraschen und die Aschen zu messen, um die geforderten Nachweisgrenzen zu erreichen.

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 Gülle

Die gesamte Probenmenge wird in einer großen Schale bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend in einer Schlagkreuzmühle o. ä. mit 1 mm-Sieb gemahlen. Die gemahlene Probe wird nochmals gemischt. Alternativ zur Trocknung im Trockenschrank ist auch eine Gefriertrocknung zulässig.

3.2.2 Stallmist

Die Gesamtmenge der entnommenen Probe wird bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend in einer Schlagkreuzmühle o. ä. mit 1 mm-Sieb gemahlen und nochmals gründlich gemischt.

3.2.3 Veraschung

Für den Fall, daß im Laboratorium nur eine Meßanordnung mit geringer Ansprechwahrscheinlichkeit und/oder zu hohem Untergrund zur Verfügung steht, so daß die geforderten Nachweisgrenzen nicht oder nur mit einem unverhältnismäßigen Zeitaufwand bei der Messung erreicht werden können, kann eine Veraschung der nach 3.2.1 und 3.2.2 vorbereiteten Proben vorgenommen werden und dann eine Messung der Aschen erfolgen.

Dazu wird das getrocknete und zerkleinerte Probenmaterial in Quarzgutschalen oder ähnlichen Gefäßen bei Temperaturen unterhalb von 400 °C verascht. Die Quarzgutschalen mit dem Probengut werden in den noch kalten Ofen gestellt. Zunächst wird die Luftzufuhr zum Ofen so stark wie möglich gedrosselt, um eine Verschwelung der Proben zu erreichen und eine Entzündung zu vermeiden. Erst am Ende des Schwelprozesses werden die Luftschieber des Ofens geöffnet, um so eine möglichst helle Asche zu erhalten. Die Asche wird nach dem Abkühlen unter Zugabe von Porzellan- oder Achatkugeln in einem Taumel- oder 3D-Mischer zerkleinert und homogenisiert.

Um Ablagerungen von Schwelprodukten in Schornsteinen und dadurch mögliche Schornsteinbrände einerseits und Umweltbelastungen durch die Schwelprodukte andererseits zu vermeiden, ist es zu empfehlen, bei der Veraschung größerer Mengen biologischen Materials einen Veraschungsofen mit katalytischer Nachverbrennung einzusetzen. Besonders bewährt haben sich solche Ofenkonstruktionen, bei denen der Veraschungsraum direkt durch einen großen Durchgangsquerschnitt mit der katalytischen Nachverbrennungseinheit mit zusätzlicher Beheizung verbunden ist.

Die Ascheausbeute ist zu ermitteln, damit die Meßergebnisse auf die Trockenmasse (TM) umgerechnet werden können.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist für die gamma-spektrometrische Messung nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

Zur Gamma-Spektrometrie finden sich grundlegende Ausführungen und Hilfen in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.3 dieser Meßanleitungen.

Die Messung der Gamma-Spektren erfolgt mit einem Ge-Spektrometer ($> 15\%$ relative Ansprechwahrscheinlichkeit verglichen mit einem $3'' \times 3''$ Na(J)-Detektor für die 1,33 MeV-Linie des Co-60) in 1 l-Ringschalen oder im Fall der Aschemessungen in Schraubdosen mit einem Inhalt von 50 cm^3 .

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Für Personal-Computer stehen zur Auswertung von Gamma-Spektren leistungsfähige Programme verschiedener Software-Anbieter zur Verfügung. Es sollten solche Programme bevorzugt werden, die für alle wichtigen Radionuklide neben der Berechnung der spezifischen Aktivität auch die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen entsprechend Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen vorsehen (siehe auch Punkt 6) und die Erkennungsgrenze in den Suchalgorithmen als Kriterium für die Entscheidung benutzen, ob eine Linie vom Untergrund verschieden ist oder nicht.

Die Meßergebnisse sind stets, also auch im Fall von Aschemessungen, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ (Trockenmasse) anzugeben.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Nachweisgrenzen der Gamma-Spektrometrie von Düngemittelproben werden nicht nur von der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors und den kernphysikalischen Daten der zu messenden Radionuklide, sondern insbesondere vom Radionuklidspektrum der zu messenden Probe bestimmt. Das Untergrundspektrum der Meßanordnung hat in diesem Fall eine geringere Bedeutung, da Düngemittel insbesondere beträchtliche Mengen an Kalium (K-40) enthalten. In Abhängigkeit von der Art des Düngemittels unterliegt die K-40-Konzentration beträchtlichen Schwankungen. Dementsprechende Schwankungen sind auch bei der Nachweisgrenze von Co-60 zu erwarten.

Die Nachweisgrenzen werden nach Kapitel IV.5, Unterkapitel 4.5, Gleichung 4.32 a dieser Meßanleitungen berechnet. Für den Fall, daß die Algorithmen des benutzten Auswerteprogramms für die Berechnung der Nachweisgrenzen nicht der Gleichung in Kapitel IV.5 entsprechen, sind Korrekturen erforderlich, die evtl. nachträglich vorgenommen werden müssen. Beispiele für die Berechnung der Nachweisgrenzen bei der Gamma-Spektrometrie finden sich ebenfalls in Kapitel IV.5, Unterkapitel 6.4 und 6.5. Im vorliegenden Fall kann diesen Beispielen analog verfahren werden.

Als Anhaltspunkt für die erreichbaren Nachweisgrenzen, die ohne besonderen Aufwand zu realisieren sind, mag ein Wert für Co-60 von $0,5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ gelten, der für eine getrocknete und gemahlene Gülleprobe (400 g getrocknetes Material in einer 1 l-Ringschale, Detektor: 25% relativer Ansprechwahrscheinlichkeit, Meßzeit: 12 Stunden) erhalten wurde.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Chemikalien werden nicht benötigt, da keine radiochemischen Trennungen durchzuführen sind.

7.2 Geräte

Die erforderlichen Geräte sind bei Verfahren F- γ -SPEKT-MILCH-01 aufgelistet. Zur Probenvorbereitung werden zusätzlich ein Großtrockenschrank (Umlufttrockenschrank) und eine Schlagkreuzmühle benötigt.