

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Käseproben (Importe)

F- γ -SPEKT-MIPRO-01

Bearbeiter:

A. Wiechen
D. Tait

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“

3 Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Käseproben (Importe)

1 Anwendbarkeit

Die nachstehend beschriebenen Verfahren sind bei der Untersuchung von Käseproben anzuwenden, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz im Routinefall zu überwachen sind (Importe).

2 Probeentnahme

Da sich Käsesorten in Konsistenz, Form, Größe und Verpackung außerordentlich unterscheiden können, stellt die Entnahme von repräsentativen Proben kein einfaches Unterfangen dar.

Für die Radioaktivitätsüberwachung muß die Probenmenge ausreichend sein, um ein 1 l-Meßgefäß füllen zu können. Dementsprechend muß sie mindestens 1,5 kg betragen, da bei der Probenvorbereitung Verluste nicht zu vermeiden sind. Die Probe muß repräsentativ für eine importierte Charge sein. Das bedeutet, daß bei kleineren Gebinden eine ausreichende Anzahl nach dem Zufallsprinzip entnommen werden muß. Auch bei größeren Käsen muß eine ausreichende Anzahl von Teilproben gezogen werden. Die Technik der Entnahme dieser Teilproben mit Bohrern und das zu verwendende Gerät sind in der DIN-Norm 10 327 «Milch und Milchprodukte; Probenahmetechnik» beschrieben (1). Alle Käseproben müssen so verpackt werden, daß beim Transport keine Wasserverluste auftreten können. Bei der Aufbewahrung der Proben ist erforderlichenfalls für eine sachgerechte Kühlung zu sorgen.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Probenmaterial wird zerkleinert, dann homogenisiert und sofort in ein geeignetes wasserdichtes, verschließbares Meßgefäß eingebracht und darin mit einem Ge-Gamma-Spektrometer gemessen.

3.2 Probenvorbereitung

Ziel der Probenvorbereitung ist es, eine homogene Käsemasse zu erhalten, die ausreicht, um eine 1 l-Ringschale oder ein anderes Meßgefäß mit etwa demselben Volumen möglichst gleichmäßig zu füllen. Das Füllen von Ringschalen mit hochviskosen oder zähviskosen Massen kann schwierig sein, so daß in diesen Fällen zylindrisch geformte Schraubdosen vorzuziehen sind, in die man diese Käsemassen gleichmäßiger hineindrücken kann.

Zur Vorbereitung der Proben werden zunächst Verpackungen und Rinden abgenommen bzw. abgeschnitten. Bei Käsespezialitäten müssen unter Umständen Salzlaken oder Öle mit Hilfe eines groben Siebes abgetrennt und Reste dieser Flüssigkeiten mit Fließpapier abgetupft werden.

Je nach Konsistenz des Produktes wird man sich beim Zerkleinern und Homogenisieren der Proben unterschiedlicher Techniken bedienen müssen. Am einfachsten sind ausgesprochene Hartkäse aufzubereiten, die mit entsprechenden Küchengeräten geraspelt oder zerschlagen und homogenisiert werden können. Pastöse nicht zu viskose Käse sind in der Regel von Hand oder mit Knetwerken zu homogenisieren. Der erforderliche Zeitaufwand ist dabei beträchtlich. Hoch- bis zähviskose Käsesorten müssen mit Extrudern (Fleischwolf) homogenisiert werden. Die Gesamtprobe ist mehrfach durch das Gerät zu schicken, um eine gute Durchmischung zu erreichen.

Die so vorbereiteten Proben werden gleichmäßig in das vorgesehene Meßgefäß hineingedrückt. Die Meßgefäße sind so zu verschließen, daß Wasserverluste während der Messung vermieden werden.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist für die gammaspektrometrische 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 $3'' \times 3''$ NaI(Tl)-Detektor für die 1,33 MeV Linie des Co-60) in 1 l-Ringschalen oder in zylindrischen Schraubdosen mit vergleichbarem Inhalt.

Zu den Fragen der Kalibrierung der Gamma-Spektrometer, dem Problem der Summationsverluste, die insbesondere bei großvolumigen Detektoren beträchtliche Werte annehmen können, sowie der Selbstabsorption in den Proben finden sich ausführliche Hinweise im Abschnitt 4 der Methode F- γ -SPEKT-MILCH-01. In aller Regel sind Selbstabsorptionsverluste im Fall der Messung von Käseproben zu vernachlässigen, da man beim Einfüllen der Käsemassen in die Meßgefäße durch Hineinpressen Dichten nahe 1 erreichen kann.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Für Personal-Computer stehen zur Auswertung von Gamma-Spektren leistungsfähige Programme verschiedener Software-Anbieter zur Verfügung, die die Aktivitätskonzentration der Radionuklide berechnen. Es sollten solche Programme bevorzugt werden, die für alle wichtigen Radionuklide 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.

Ergebnisse der spezifischen Aktivität oder deren Nachweisgrenzen sind stets in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM (Feuchtmasse) anzugeben.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Nachweisgrenzen der Gamma-Spektrometrie von Käseproben liegen in der Regel im Vergleich zu anderen biologischen Materialien relativ niedrig, da Käse aufgrund des Herstellungsprozesses mit 10 bis $60 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ einen relativ niedrigen K-40-Gehalt aufweisen. Die höheren Kaliumgehalte haben solche Käsesorten, denen nachträglich wieder Kaliumsalze (Kaliumnitrat oder kaliumhaltige Schmelzsalze) zugesetzt wurden. Die Nachweisgrenzen sind von der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors und den kernphysikalischen Daten der zu messenden Radionuklide, im Fall der kaliumarmen Käse auch vom Untergrundspektrum der Meßanordnung abhängig. Bei höheren Kaliumgehalten hat das Untergrundspektrum der Meßanordnung eine geringere Bedeutung.

Die Nachweisgrenzen werden nach Kapitel IV.5, Unterkapitel 4.5, Gleichung 4.32a 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 Anhaltspunkte für die erreichbaren Nachweisgrenzen mögen Werte für das Referenznuclid Co-60 von 1,2 (Abschirmung aus normalen Bleibausteinen) und $0,13 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM (Low-Level-Meßanordnung) bzw. für Cs-137 von 0,8 (Abschirmung aus normalen Bleibausteinen) und $0,09 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Low-Level-Meßanordnung) gelten, die für eine mit einem Küchengerät mit Schlagmesser zerkleinerte und homogenisierte Probe eines Tilsiter Käses (jeweils 1007 g Käse in einer 1 l-Ringschale, Detektor: 25 % relative Ansprechwahrscheinlichkeit, Meßzeit: 12 Stunden) erhalten wurden. Dieser Tilsiter Käse wies einen K-40-Gehalt von $18,5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ auf.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

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

7.2 Geräte

Die erforderlichen Geräte sind bei Verfahren F- γ -SPEKT-MILCH-01 aufgelistet. Bei der Probenvorbereitung werden zum Zerkleinern und Homogenisieren der Proben zusätzlich Küchengeräte mit Aufsätzen zum Raspeln, Zerschlagen, Kneten und Extrudieren benötigt.

Literatur

- (1) DIN-Norm 10 327 «Milch und Milchprodukte; Probenahmetechnik»