

**Verfahren zur Bestimmung  
von Tritium in Milch  
bei erhöhter Freisetzung von Radionukliden**

F-H-3-MILCH-01

Bearbeiter:

A. Wiechen  
D. Tait

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

# 5 Verfahren zur Bestimmung von Tritium in Milch bei erhöhter Freisetzung von Radionukliden

## 1 Anwendbarkeit

Erhöhte Freisetzungen von Tritium bei Störfällen in Kernkraftwerken können nicht völlig ausgeschlossen werden. Bei Kernkraftwerken mit Siedewasserreaktoren kann beispielsweise neben Radioiod insbesondere Tritium mit dem Primärdampf in die Umwelt gelangen. Dieses Tritium wird dann auf dem Weg Weidewuchs-Tier auch zu einer Tritiumkontamination der Milch führen, sofern eine Milchproduktion in der Nähe der Anlage stattfindet. In solchen Fällen kann es notwendig werden, Tritiumbestimmungen in Milch nach der nachfolgend beschriebenen Methode vorzunehmen. Bei bestimmungsgemäßem Betrieb kerntechnischer Anlagen sollte die Tritiumüberwachung dagegen auf Gewässer und eventuell das Grundwasser beschränkt bleiben.

## 2 Probeentnahme

Die Probeentnahme ist bei Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-MILCH-01 und F- $\gamma$ -SPEKT-MILCH-02 ausführlich beschrieben.

## 3 Analytik

### 3.1 Prinzip der Methode

Da das Tritium aus kerntechnischen Anlagen fast ausschließlich als tritiiertes Wasser abgegeben wird und Untersuchungen ergeben haben, daß auf dem Pfad Weidebewuchs-Tier-Milch keine Anreicherung des Tritiums in den ohnehin mengenmäßig kaum ins Gewicht fallenden organischen Bestandteilen der Milch erfolgt, ist es ausreichend, den Tritiumgehalt des Wassers der Milch zu messen.

Durch Ansäuern mit wenig konz.  $H_2SO_4$  wird der pH-Wert der Milch auf etwa 4,5 gesenkt und so das Casein der Milch geflockt. Die Molke wird destilliert, um den größten Anteil an gelösten Molkebestandteilen abzutrennen. Das so enthaltene Wasser muß weiteren Destillationen unterworfen werden, bei denen ein Überschuß an festem  $KMnO_4$  zugesetzt wird, um organisches Material abzubauen. Um eventuell vorhandenes Radioiod abzutrennen, ist eine vierte Destillation unter Zusatz von wasserfreiem  $Na_2SO_3$  und  $Na_2CO_3$  erforderlich. Das so gereinigte Wasser kann gemischt mit handelsüblichen Flüssigszintillatoren (mit ausreichender Empfindlichkeit) im Flüssigszintillationspektrometer gemessen werden.

### 3.2 Probenvorbereitung

Eine besondere Probenvorbereitung ist nicht erforderlich.

### 3.3 Radiochemische Trennung

**3.3.1** 500 ml Milch werden unter starkem Rühren mit wenigen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einen pH-Wert von etwa 4,5 gebracht. Man läßt das geflockte Casein sedimentieren und dekantiert die Molke auf ein Faltenfilter.

**3.3.2** Die filtrierte Molke wird einer ersten Destillation ohne jeden Zusatz unterworfen.

**3.3.3** Das erhaltene Wasser wird zweimal unter Zusatz eines Überschusses an festem  $\text{KMnO}_4$  destilliert. Um zu vermeiden, daß Tröpfchen mitgerissen werden, ist es zu empfehlen, eine kleine Einstich- oder Füllkörperkolonne zu benutzen.

**3.3.4** 100 ml des Destillats werden unter Zusatz von 100 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und 100 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  einer vierten Destillation unterzogen.

**3.3.5** 10 ml des so gewonnenen Wassers werden in einem Niederdruckpolyethylenzählfläschchen mit 10 ml eines Szintillatorcocktails gut durchmischt. Es sollten nur Cocktails auf der Basis von 1,2,4-Trimethylbenzol oder ähnlicher, schwerflüchtiger Lösungsmittel benutzt werden. Szintillatoren auf der Basis herkömmlicher Lösungsmittel diffundieren bei längeren Meßzeiten zu stark in die Wandung von Polyethylenmeßfläschchen und führen zu Meßfehlern. Steht ein Low-level-Flüssigszintillationsspektrometer mit einer Elektronik zur Pulsdiskriminierung zur Verfügung, so können vorteilhaft auch Glaszählfläschchen benutzt werden.

## 4 Messung der Aktivität

Die Messung der Probe erfolgt mit einem handelsüblichen Flüssigszintillationsspektrometer (wenn vorhanden mit einem Low-level-Gerät mit einer Einrichtung zur Pulsdiskriminierung und Antikoinzidenzabschirmung), dessen Energiefenster auf den Quench der Proben optimiert werden muß, um bei möglichst niedrigen Nulleffektzählraten eine möglichst hohe Nachweisempfindlichkeit zu erhalten (Optimierung des Verhältnisses  $E^2/\text{BG}$ ). Herkömmliche handelsübliche Flüssigszintillationsspektrometer besitzen oberhalb des Fahrstuhls meist keine Bleiabschirmung. Zur Senkung der Nulleffektzählrate ist es daher sinnvoll, über dem Fahrstuhlschacht einen Bleistein von 5 cm Dicke anzubringen. Diese Maßnahme senkt die Nulleffektzählrate um 0,017 bis  $0,025 \text{ s}^{-1}$ , so daß letztlich Werte von 0,12 bis  $0,13 \text{ s}^{-1}$  zu erreichen sind.

Die Meßzeit sollte je nach Aktivität der Probe bis zu  $2,4 \cdot 10^4 \text{ s}$  (400 Minuten) betragen. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt mit Wasser bekannten H-3-Gehaltes unter den Bedingungen der Probenmessungen. Für die Nulleffektmessung eignet sich tritiumfreies Tiefenwasser.

## 5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung

$$c_{\text{H-3}} = \frac{f(t_A) \cdot R_n \cdot \varphi_A}{V} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

berechnet. Darin bedeuten:

- $c_{\text{H-3}}$  = Tritiumaktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme  
 $R_n$  = Nettozählrate in  $\text{s}^{-1}$   
 $V$  = Probenvolumen in l  
 $f(t_A) = e^{+\lambda_{\text{H-3}} \cdot t_A}$   
 Abklingfaktor für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung  
 $\lambda_{\text{H-3}} = \ln 2/t_{\text{H-3}}$  Zerfallskonstante des H-3 in  $\text{s}^{-1}$   
 $t_{\text{H-3}}$  = Halbwertszeit des H-3 in s  
 $t_A$  = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung in s  
 $\varphi_A$  = Aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor in  $\text{Bq} \cdot \text{s}$

Für die Standardabweichung der Brutto- ( $s_b$ ) bzw. Nulleffektzählrate ( $s_0$ ) gilt:

$$s_b = \sqrt{R_b/t_m} \text{ s}^{-1}$$

$$s_0 = \sqrt{R_0/t_0} \text{ s}^{-1}$$

Der statistische Zählfehler  $s_n$  der Nettozählrate  $R_n$  beträgt:

$$s_n = \sqrt{s_b^2 + s_0^2} \text{ s}^{-1}$$

Die Standardabweichung  $s_c$  der Probenaktivität  $C_{\text{H-3}}$  ist für den Zeitpunkt der Probeentnahme gegeben durch:

$$s_c = \frac{f(t_A) \cdot s_n \cdot \varphi_A}{V} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Als Ergebnis werden stets die Aktivitätskonzentration  $C_{\text{H-3}}$  der Probe und die Standardabweichung  $s_c$ , beide berechnet auf den Zeitpunkt der Probeentnahme, angegeben ( $C_{\text{H-3}} \pm s_c$ ).

## 5.1 Rechenbeispiel

$$\begin{array}{ll}
 R_b = 0,47 \text{ s}^{-1} & \varphi_A = 6,429 \text{ Bq} \cdot \text{s} \\
 R_0 = 0,13 \text{ s}^{-1} & V = 0,01 \text{ l} \\
 R_n = 0,34 \text{ s}^{-1} & \lambda_{\text{H-3}} = 1,777 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \\
 t_m = 2,4 \cdot 10^4 \text{ s} & t_{\text{H-3}} = 3,9 \cdot 10^8 \text{ s (12,35 a)} \\
 t_0 = 2,4 \cdot 10^4 \text{ s} & f(t_A) = 1,002 \\
 t_A = 1,21 \cdot 10^6 \text{ s} &
 \end{array}$$

$$c_{\text{H-3}} = \frac{1,002 \cdot 0,34 \cdot 6,429}{0,01} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{H-3}} = 219 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$s_b = \sqrt{0,47/2,4 \cdot 10^4} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$s_0 = \sqrt{0,13/2,4 \cdot 10^4} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$s_n = \sqrt{(4,4 \cdot 10^{-3})^2 + (2,3 \cdot 10^{-3})^2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$s_c = \frac{1,002 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 6,429}{0,01} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$s_c = 3,2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Der Tritiumgehalt der Milchprobe zum Zeitpunkt der Probeentnahme beträgt für dieses Beispiel:

$$c_{\text{H-3}} \pm s_c = 219 \pm 3 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 5.2 Fehlerbetrachtung

In dem vorstehenden Beispiel wurden nur die Zählfehler betrachtet, nicht aber beispielsweise die Fehler der chemischen Aufbereitung der Probe. Die Erfahrung zeigt, daß Tritiumkonzentrationen von 20 bis 100  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  mit einem maximalen Fehler von 10%, oberhalb dieser Konzentration mit weniger als 5% Fehler bestimmt werden können.

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die für den vorliegenden Fall anwendbare Formel für die Nachweisgrenze  $G$  ist im Kapitel IV.5, Unterkapitel 2.1.2, Gleichung 2.4 dieser Meßanleitungen angegeben. Wegen der relativ langen Halbwertszeit des H-3 ist eine Meßzeitkorrektur nicht erforderlich. Soll die Nachweisgrenze auf den Zeitpunkt der Probeentnahme bezogen werden, so ist eine Korrektur durch den Abklingfaktor  $f(t_A)$  erforderlich. Zur Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration muß  $G$  durch das eingesetzte Probenvolumen  $V$  dividiert werden:

$$g_a(t_A) = \frac{G \cdot f(t_A)}{V} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

In der Gleichung bedeuten:

$G$  = Nachweisgrenze der Aktivität  $A$  in Bq

$g_a(t_A)$  = Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$

### 6.1 Rechenbeispiel

$$R_o = 0,125 \text{ s}^{-1}$$

$$t_o = 2,4 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$t_m = 2,4 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$t_A = 1,21 \cdot 10^6 \text{ s}$$

$$\varphi_A = 6,429 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$k_{1-\alpha} = 3$$

$$k_{1-\beta} = 1,645$$

$$V = 0,01 \text{ l}$$

$$\lambda_{\text{H-3}} = 1,777 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{\text{H3}} = 3,9 \cdot 10^8 \text{ s (12,35 a)}$$

$$f(t_A) = 1,002$$

$$G = 6,429 \cdot [4,645 \cdot \sqrt{(0,125 \cdot (1/2,4 \cdot 10^4 + 1/2,4 \cdot 10^4))} + 0,25 \cdot 4,645^2 \cdot (1/2,4 \cdot 10^4 + 1/2,4 \cdot 10^4)] \text{ Bq}$$

$$G = 0,09926 \text{ Bq}$$

$$g(t_A) = \frac{0,09926 \cdot 1,002}{0,01} = 9,9 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Nachweisgrenze der Methode beträgt in diesem Beispiel etwa 10 Bq pro Liter Milch bei Verwendung von 10 ml aus einer Milchprobe gewonnenen Wassers und einer Meßzeit von  $2,4 \cdot 10^4$  s (400 Minuten).

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , konz., p. a.
- $\text{KMnO}_4$ , p. a.
- $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , wasserfrei, p. a.
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , wasserfrei, p. a.
- Flüssigszintillationscocktail

### 7.2 Geräte

- Destillationsgerät mit Einstichkolonne für Mengen bis 500 ml
- Zählflaschen aus Niederdruckpolyethylen oder kaliumarmen Glas
- Flüssigszintillationsspektrometer