

**Verfahren zur Schnellbestimmung
von Strontium-89 und Strontium-90 in Milch
bei erhöhter Freisetzung von Radionukliden
(Chelite P/Kronenether-Methode)**

F-Sr-89/Sr-90-MILCH-02

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“

7 Verfahren zur Schnellbestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 in Milch bei erhöhter Freisetzung von Radionukliden (Chelite P/Kronenether-Methode)

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren ist dann einzusetzen, wenn die Deposition höherer Aktivitäten nach Kernwaffendetonationen in der Atmosphäre oder nach Unfällen in kerntechnischen Anlagen eine hohe Kontamination der Milch zur Folge haben kann. Es soll dazu dienen, möglichst schnell einen Überblick über das Ausmaß einer eventuellen Kontamination der Milch mit Sr-89 und Sr-90 zu erhalten.

Das beschriebene Verfahren ist sowohl hinsichtlich der radiochemischen Aufarbeitung der Probe als auch der Messung bedeutend schneller als das Verfahren F-Sr-89/Sr-90-MILCH-01. Die Strontiumausbeuten sind mit etwa 98 % nahezu quantitativ, so daß keine Ausbeutebestimmungen durchgeführt werden müssen. Das Verfahren setzt jedoch voraus, daß mindestens ein Flüssigszintillationsspektrometer (nach Möglichkeit in einer Low-level-Ausführung) vorhanden ist.

2 Probeentnahme

Bei der Probeentnahme und weiteren Probenbehandlung sind im Fall erhöhter Aktivitätskonzentrationen besondere Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen, damit keine Aktivitäten verschlept und Laboratorien und Meßgeräte kontaminiert werden.

Es werden jeweils Milchproben von 2 l entnommen. Im übrigen gelten die Hinweise zur Probeentnahme bei den Verfahren F- γ -SPEKT-MILCH-01 und F- γ -SPEKT-MILCH-02 sinngemäß.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die Erdalkalien einschließlich des Strontiums werden direkt aus der flüssigen Milch an ein chelatbildendes Harz sorbiert. Das Harz wird mit Säure eluiert und das Sr durch sukzessive Extraktionen des Eluats mit Kronenetherlösungen (Dicyclohexyl-18-Krone-6 in Chloroform und 21-Krone-7 in Dichlormethan) isoliert. Anschließend wird Strontium als Carbonat gefällt, das in wenig Toluolsulphonsäure gelöst und in einen Flüssigszintillator-Cocktail überführt wird. Das Beta-Mischspektrum des Strontium-89 und Strontium-90 (evtl. mit einem Anteil nachgebildeten Y-90) wird mit einem Flüssigszintillationsspektrometer aufgenommen und mit einem von der Leitstelle entwickelten Rechenprogramm entfaltet und ausgewertet.

3.2 Probenvorbereitung

Eine besondere Probenvorbereitung ist nicht erforderlich.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 100 ml der Milchprobe werden in einen 200 ml-Erlenmeyerkolben pipettiert und dann in ein Wasserbad mit einer Temperatur von 65 bis 70 °C gestellt. Nach Zugabe von 15 g Chelite P in der Na⁺-Form (Naßvolumen in der gelieferten Form ca. 22 ml) wird die Mischung 30 bis 40 Minuten lang bei 65 bis 70 °C gerührt.

3.3.2 Nach dem Rühren wird die Milch dekantiert und verworfen. Das Harz wird kurz mit etwas heißem dest. Wasser gewaschen, dann in eine Glassäule (Innendurchmesser: ca. 2 cm, Länge: ca. 25 cm) überführt, die mit einer Glasfritte (Porositätsgrad 2) ausgestattet ist. Um letzte Spuren von Milchinhaltstoffen aus dem Harz zu entfernen, wird die Säule mit etwa 95 °C heißem dest. Wasser (ca. 1 Liter) gewaschen. Das ablaufende Wasser darf keine Trübung mehr aufweisen.

3.3.3 Durch Waschen mit kaltem dest. Wasser wird die Säule wieder abgekühlt. Zum Schluß soll das Wasserniveau gleich hoch wie das des Harzes sein.

3.3.4 Die Erdalkalien werden anschließend mit 60 ml Salpetersäure (5 mol · l⁻¹) eluiert, und das Eluat in einem 250 ml-Scheidetrichter (Scheidetrichter 1) gesammelt.

3.3.5 Zum Eluat im Scheidetrichter 1 werden 1 ml Strontiumnitraträgerlösung (entsprechend 20 mg Sr) und 50 ml einer Lösung von Dicyclohexyl-18-Krone-6 in Chloroform (0,01 mol · l⁻¹) zugegeben. Die Mischung wird 2 Minuten lang geschüttelt. Nach der Phasentrennung (etwa 5 Minuten) wird die Chloroformphase in einen zweiten Scheidetrichter (Scheidetrichter 2) abgelassen. Die wäßrige Salpetersäurephase in Scheidetrichter 1 wird mit einer frischen 50 ml-Portion Dicyclohexyl-18-Krone-6 in Chloroform (0,01 mol · l⁻¹) 2 Minuten lang geschüttelt und die Chloroformphase dieser Extraktion ebenfalls in Scheidetrichter 2 überführt. Die wäßrige Salpetersäurephase wird danach verworfen.

3.3.6 50 ml dest. Wasser werden zur Chloroformphase gegeben und die Mischung 2 Minuten lang geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird das Chloroform (die untere Phase) in einen dritten Scheidetrichter (Scheidetrichter 3) überführt. Die wäßrige Phase wird in Scheidetrichter 2 aufgehoben, während die Chloroformphase in Scheidetrichter 3 mit weiteren 50 ml dest. Wasser ausgeschüttelt wird (Schüttelzeit 2 Minuten). Die Chloroformphase wird jetzt verworfen und die beiden wäßrigen Phasen werden im Scheidetrichter 2 vereinigt.

3.3.7 5 ml einer wäßrigen Essigsäurelösung (2 mol · l⁻¹) werden zu den kombinierten Wasserphasen im Scheidetrichter 2 gegeben. Falls radioaktive Bariumisotope in der Probe vorhanden sein können, muß Barium, wie in Schritt 3.3.8 beschrieben, abgetrennt werden. Andernfalls kann dieser Schritt entfallen, und die Methode ab Schritt 3.3.9 fortgeführt werden.

3.3.8 Genau 1 ml einer Bariumnitraträgerlösung (entsprechend 0,1 mg Bariumträger), 5 ml einer Natriumacetatlösung (2 mol · l⁻¹), 0,36 g Pikrinsäure und 100 ml einer Lösung von 21-Krone-7 in Dichlormethan (1 · 10⁻⁴ mol · l⁻¹) werden zur wäßrigen Phase im Scheidetrichter gegeben. Es ist sehr wichtig, die angegebene Bariumträgermenge exakt einzuhalten! Die Mischung wird 2 Minuten lang geschüttelt. Nach der Phasentrennung

wird das Dichlormethan (die untere Phase) verworfen. 100 ml frische 21-Krone-7-Lösung werden zur wäßrigen Phase zugegeben und die Mischung nochmals 2 Minuten lang geschüttelt. Das Dichlormethan wird wiederum verworfen.

3.3.9 Die wäßrige Phase wird in ein 200-ml-Zentrifugenglas überführt, und durch tropfenweise Zugabe von Natronlauge ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von ca. 12 gebracht. Man fügt 1 bis 2 g festes Ammoniumcarbamat hinzu, dann wird 30 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Man läßt abkühlen, zentrifugiert und filtriert durch ein Blaubandfilter von 3 cm Durchmesser (Hahn'sche Nutsche). Der Niederschlag auf dem Filter wird zunächst mit etwas dest. Wasser, dann mit Methanol gewaschen. Anschließend wird das Filter im Trockenschrank bei ca. 80°C 2 bis 3 Minuten lang getrocknet.

3.3.10 Das Strontiumcarbonat auf dem Filterpapier wird weitestgehend in ein 20-ml-Szintillationszählfläschchen aus kaliumarmem Glas überführt. Der Rand des Filterpapiers, der mit Spuren gelber Pikrinsäure kontaminiert sein kann, wird mit einer kleinen Schere abgeschnitten und verworfen. Das Mittelteil des Filters mit anhaftenden Resten von SrCO_3 gibt man zum Niederschlag in das Szintillationsmeßfläschchen und fügt 2,0 ml einer 25%igen Toluolsulphonsäurelösung hinzu. Sobald das Carbonat gelöst ist, werden 19,0 ml Insta-Gel zugegeben und das Zählfläschchen stark geschüttelt. Nach etwa 10 Minuten bildet sich eine klare, homogene Szintillatorlösung.

4 Messung der Aktivität

Das Spektrum der Szintillatorlösung wird mit einem Low-Level-Flüssigkeitsszintillationsspektrometer mit Vielkanalanalysator aufgenommen.

Da die Kalibrierung des Verfahrens relativ aufwendig ist und im Ernstfall keine ausreichende Zeit dafür zur Verfügung stehen dürfte, muß die Kalibrierung rechtzeitig vor den Messungen erfolgen. Zur Kalibrierung des Gerätes und für die Auswertung des Probenpektrums müssen Spektren des Untergrundes und von Meßpräparaten gemessen werden, die jeweils nur eines der Radionuklide Sr-89, Sr-90 bzw. Y-90 enthalten. Dabei muß die Sr-89- bzw. Sr-90-Aktivität exakt bekannt sein. Die Aktivität des Y-90-Präparates muß nicht genau bekannt sein; das Präparat darf jedoch keine Sr-90-Anteile enthalten. Die erforderlichen Präparate für die Messung dieser Spektren werden, wie nachfolgend beschrieben, hergestellt:

1. Untergrund: In ein 20-ml-Szintillationszählfläschchen aus kaliumarmem Glas werden 35 mg Strontiumcarbonat (entsprechend 20 mg Strontium) in 2,0 ml 25%iger Toluolsulphonsäure in Wasser gelöst, und die Lösung mit 19,0 ml Insta-Gel gemischt.
2. Sr-89-Standard: 1 ml einer wäßrigen Sr-89-Standardlösung (entsprechend einigen hundert Bq), 35 mg Strontiumcarbonat (entsprechend 20 mg Sr-Träger) und 1,0 ml einer 50%igen Toluolsulphonsäurelösung in Wasser werden in ein 20-ml-Szintillationszählfläschchen aus kaliumarmem Glas gegeben. Die so erhaltene Lösung wird mit 19,0 ml Insta-Gel vermischt.

Die Sr-89-Standardlösung muß frei sein von signifikanten Aktivitäten an Sr-90. Es wird daher empfohlen, nur relativ frische Standardlösungen zu benutzen. Zur Kontrolle der Sr-90-Aktivität in der Sr-89-Standardlösung sollte im Zweifelsfall der Sr-90-Anteil durch Abtrennen und Messen des Y-90 bestimmt werden.

3. Sr-90-Standard: Ein Sr-90-Standard, der auch das Y-90 enthalten kann, wird aus einer Sr-90-Standardlösung analog wie der Sr-89-Standard hergestellt.
4. Y-90-Standard: 1 ml einer wäßrigen Sr-90-Standardlösung (etwa 300 Bq), die Y-90 im

radiochemischen Gleichgewicht enthält, wird in einen Scheidetrichter pipettiert, der je 5 ml einer wäßrigen Natriumacetat- ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und Essigsäurelösungen ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), 0,5 ml einer Strontiumnitratlösung (entsprechend 10 mg Sr-Träger), 1 ml einer Yttrium-trägerlösung (entsprechend $6 \mu\text{g Y}$), 1 mmol Pikrinsäure und 90 ml dest. Wasser enthält. Diese Lösung wird mit zwei 100 ml-Portionen einer Dicyclohexyl-18-Krone-6-Lösung in Chloroform ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 2 Minuten lang extrahiert. Vor der zweiten Extraktion werden 0,5 ml der Strontiumträgerlösung (gleich 10 mg Strontiumträger) zur wäßrigen Phase gegeben. Die Chloroformphasen (die das Sr-90 enthalten) werden verworfen. Um das Y-90 aus der wäßrigen Phase mit inaktivem Strontiumcarbonat zu fällen, und dieses in eine Szintillatorlösung zu überführen, werden zuerst 1 ml der Strontiumträgerlösung (entsprechend 20 mg Strontiumträger) zugegeben. Anschließend wird wie unter 3.3 Radiochemische Trennung, Schritte 3.3.9 und 3.3.10 weiter verfahren.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Für die Kalibrierung des Gerätes und die Auswertung der Szintillationsspektren der Proben kann die Leitstelle ein Rechen- und Graphikprogramm zur Verfügung stellen, das im Prinzip nach einem Strippingverfahren arbeitet und annähernd gleiche Quencherhältnisse in allen Meß- und Kalibrierpräparaten voraussetzt. Dieses Programm ist in QuickBasic geschrieben, arbeitet mit einer Farbgraphikkarte (VGA) und ist geeignet zur Auswertung von Spektren, wie sie beispielsweise von einem im Handel erhältlichen Low-level-Szintillationsspektrometer ausgegeben werden (ASCII-Format). Für andere Bildschirmkarten bzw. Ausgabeformate bedarf das Programm einer Anpassung des Quellcodes und einer Neucompilierung.

Das Programm benötigt Spektren von Untergrund- und Standard-Präparaten, deren Herstellung in Abschnitt 4 beschrieben ist. Die Aktivitäten an Sr-89 und Sr-90, mit denen die entsprechenden Standardspektren aufgenommen wurden, müssen exakt bekannt sein. Zusätzlich müssen Energiegrenzen für die Unterteilung des gesamten Spektralbereiches in 3 verschiedene Regionen A, B, und C eingegeben werden. Die Energiefenster sind so zu setzen, daß in den Regionen die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Impulsanteile registriert werden (Energiebereiche beispielhaft für ein im Handel erhältliches Low-Level-Szintillationsspektrometer).

Region	Energiebereich (keV)	möglicher Ursprung der Impulse
A	10–155	Untergrund, Y-90, Sr-89, Sr-90
B	155–556	Untergrund, Y-90, Sr-89
C	556–978	Untergrund, Y-90

Zuerst werden alle Regionen der Proben- und Standardspektren von Untergrundbeiträgen bereinigt. Anschließend werden mit Hilfe der Spektren, die mit reinen Y-90- bzw. Sr-89-Präparaten erhalten wurden, die Y-90-Anteile aus den Regionen A und B und der Sr-89-Anteil aus Region A eliminiert, so daß nur die Impulsanteile von Sr-90 bzw. Sr-89 übrigbleiben. Die entsprechenden Standardspektren werden auch benutzt, um Nachweiswahrscheinlichkeiten für Sr-90 und Sr-89 in Regionen A bzw. B zu ermitteln. Sämtliche Parameter (Energiegrenzen, Kalibrierfaktoren und deren Zählfehler) werden nach der Kalibrierung in 2 Dateien gespeichert und für die Entfaltung und Auswertung

von Probenspektren bereitgehalten. Das Programm berechnet neben der Probenaktivitätskonzentration beider Radionuklide auch die entsprechenden zählstatistischen Fehler und die Erkennungs- und Nachweisgrenzen in Anlehnung an Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen. Eine ausführliche Darstellung des Entfaltungs- und Auswertungsverfahrens ist in (1) wiedergegeben.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Berechnung der Nachweisgrenzen wird mit Hilfe des unter Abschnitt 5 beschriebenen Programmes durchgeführt.

Als Anhaltspunkte für die erreichbaren Nachweisgrenzen können Werte für Sr-89 von etwa $18 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$ und für Sr-90 von etwa $14 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$ bei einer Meßzeit von 720 Minuten dienen. Diese Werte wurden aus dem Spektrum einer Blindprobe ermittelt, die weder Sr-89 noch Sr-90 und damit auch kein Y-90 enthält.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

- Chelite P p. A. in der Na^+ -Form (Bezugsquelle: Serva, Heidelberg)
- Salpetersäure ($5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Natronlauge ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Essigsäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Natriumacetatlösung ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Pikrinsäure, fest
- Ammoniumcarbammat, fest
- Strontiumträgerlösung 20 mg Sr^{2+} pro ml als $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
- Bariumträgerlösung $0,1 \text{ mg Ba}^{2+}$ pro ml als $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- Yttriumträgerlösung $6 \mu\text{g Y}^{3+}$ pro ml als $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$
- Dicyclohexyl-18-Krone-6 in Chloroform ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) (Bezugsquelle des Kronenethers: Merck, Darmstadt oder Serva, Heidelberg)
- 21-Krone-7 in Dichlormethan ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) (Bezugsquelle des Kronenethers: Parish Chemical Company, 145 North Geneva Road, Orem Utah 84057, USA oder Serva, Heidelberg)
- Toluolsulphonsäurelösungen 25 Gew. % und 50 Gew. %
- Flüssigszintillatorcocktail (InstaGel, Canberra-Packard)

7.2 Geräte

Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Laboratoriums mit Glasgeräten usw.

- Flüssigszintillationsmeßfläschchen aus kaliumarmem Glas
- Flüssigszintillationsspektrometer, nach Möglichkeit Low-level-Ausführung mit Vielkanalanalysator

Literatur

- (1) Tait, D. und Wiechen, A.: Schnelle simultane Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in Rohmilch durch Flüssigszintillationsspektrometrie. 8. Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, veranstaltet vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, 24.–26. Oktober 1990, Berlin