

**Verfahren zur Bestimmung  
von Strontium-90  
in Fisch**

G-Sr-90-FISCH-01

Bearbeiter:

G. Kanisch  
A. Krüger

Leitstelle für Fisch und Fischereierzeugnisse, Krustentiere,  
Schalentiere, Meereswasserpflanzen

ISSN 1865-8725

Version September 1992

Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“

# 5 Verfahren zur Bestimmung von Strontium-90 in Fisch

## 1 Anwendbarkeit

Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Sr-90-Aktivität von Fischproben (Fischfleisch und Gesamtfisch) ist geeignet für Proben, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (IMIS-Routineprogramm) zu untersuchen sind. Ebenso kann es zur Überwachung des Sr-90 im Fischfleisch nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen im bestimmungsgemäßen Betrieb verwendet werden.

Da es sich bei dem Verfahren um ein Y-90-Extraktionsverfahren handelt, ist Voraussetzung für die Anwendung, daß Sr-90 und Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht vorliegen.

## 2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Fisch wird auf die Meßanleitung G- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-01 verwiesen.

Die Probenmenge richtet sich danach, ob Fischfleisch oder Gesamtfisch zu untersuchen ist. Besteht die Probe nicht nur aus grätenfreiem Filet, sondern enthält auch Anteile von Haut oder Gräten, ist mit Sr-90-Gehalten zu rechnen, die mindestens um eine Größenordnung größer sind, da Strontium hauptsächlich in Gräten und Haut angereichert wird. Für eine Sr-90-Analyse von Fischfleisch sollte daher eine Probe mit einer Fleisch-Ausgangsmasse von 2 bis 5 kg Feuchtmasse zur Verfügung stehen. Bei der Untersuchung von Gesamtfisch kann eine Probe von 1 kg Feuchtmasse bereits ausreichend sein.

## 3 Analytik

### 3.1 Prinzip der Methode

Nach der Veraschung des Probenmaterials wird nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen Sr-90 und dessen Tochter Y-90 durch ein Extraktionsverfahren das Y-90 abgetrennt und in ein zur Betamessung geeignetes Yttriumoxalatpräparat überführt. Die Bestimmung der chemischen Ausbeute des Yttriums erfolgt durch komplexometrische Titration. Die Messung der Y-90-Aktivität, mit der die gesuchte Sr-90-Aktivität gleichgesetzt wird, erfolgt mit Hilfe eines Low-Level- $\beta$ -Antikoinzidenzmeßplatzes.

### 3.2 Probenvorbereitung

Zur Probenvorbereitung einschließlich der Veraschung wird auf die Meßanleitung G- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-01 verwiesen.

### 3.3 Radiochemische Trennung

Der nachfolgend beschriebene Trennungsgang ist für maximal 100 g Asche ausgelegt, er kann unverändert auch bei deutlich kleineren Ausgangsmengen angewendet werden.

**3.3.1** Die Fischasche wird eine Stunde bei 110 °C getrocknet und im Exsikkator bis zum Analysenbeginn aufbewahrt.

**3.3.2** Es werden 50 g Gesamtfischasche bzw. 100 g Fischfleischasche in ein 1000 ml-Becherglas (hohe Form) eingewogen und mit dest. Wasser angefeuchtet.

**3.3.3** Zur Probe werden folgende Trägerlösungen zugegeben (Ansatz siehe Abschnitt 7.1):

5,0 ml Yttrium-Trägerlösung (50 mg  $Y^{3+}$ )

1,5 ml Strontium-Trägerlösung (60 mg  $Sr^{2+}$ )

2,5 ml Barium-Trägerlösung (50 mg  $Ba^{2+}$ )

2,0 ml Cäsium-Trägerlösung (60 mg  $Cs^+$ )

Strontium, Cäsium und Barium dienen als Rückhalteträger.

**3.3.4** Die angefeuchtete Asche wird mit 1 ml Salzsäure ( $12,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) je g Asche versetzt, 30 Minuten zum Sieden erhitzt und abgekühlt.

**3.3.5** Das Reaktionsgemisch wird mit dest. Wasser (1 ml je g Asche) in ein ausreichend großes Zentrifugenglas überführt und zentrifugiert. Die klare Lösung wird in einem 1000 ml-Becherglas gesammelt.

**3.3.6** Der Rückstand wird mit 1 ml Salzsäure ( $6,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) je g Rückstand aufgeschlämmt und zentrifugiert. Der Schritt wird wiederholt. Die überstehende Lösung wird jeweils zur Lösung von Schritt 3.3.5 gegeben.

**3.3.7** Die vereinigten Lösungen werden mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 1 bis 1,5 eingestellt. Dabei sollte gewährleistet sein, daß keine Salze ausfallen. Eine leichte Trübung kann in Kauf genommen werden.

**3.3.8** Die abgekühlte Lösung (pH-Wert 1 bis 1,5) wird in einen ausreichend großen Scheidetrichter (normalerweise 1000 ml) überführt und mit 300 ml Bis-(2-ethylhexyl)-hydrogenphosphat (HDEHP,  $0,45 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in n-Heptan versetzt.

**3.3.9** Man notiert Datum und Zeitpunkt und schüttelt etwa 10 Minuten lang. (Bezugszeitpunkt für Y-90.)

**3.3.10** Die wäßrige Lösung (untere Phase) wird abgetrennt und verworfen. Die organische Phase wird 5-mal mit je 100 ml Salzsäure ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) je 1 Minute gewaschen. Die Waschlösung wird verworfen.

**3.3.11** Die Rückextraktion des Yttriums erfolgt durch 5-maliges Ausschütteln mit je 50 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Die fünf salzsauren Extrakte werden in einem 500 ml-Scheidetrichter gesammelt. Die yttriumfreie organische Phase wird mit je 50 ml dest. Wasser bzw. verdünnter Natronlauge (ca.  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in der Reihenfolge Wasser, Natronlauge, Wasser gewaschen und anschließend in Behältern für organische Abfallösungen gesammelt.

**3.3.12** Die salzsaure Lösung wird 10 Minuten lang mit 250 ml Trioctylmethylammoniumchlorid (ADOGEN 464) in Toluol gewaschen. Die wäßrige Phase soll danach farblos sein.

**3.3.13** Man läßt die wäßrige (untere) Phase in ein 1 l-Becherglas mit 200 ml vorgelegtem dest. Wasser ablaufen und erwärmt.

**3.3.14** Mit Ammoniaklösung ( $13,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wird neutralisiert und ein pH-Wert von etwa 9 eingestellt. Es bildet sich eine Trübung durch Yttriumhydroxid. Man erhitzt zum Sieden und kühlt im Eisbad.

**3.3.15** Nach dem Abkühlen dekantiert man den Großteil der Lösung und überführt die Restlösung mit dem Yttriumhydroxid-Niederschlag in ein Zentrifugenglas.

**3.3.16** Nach dem Zentrifugieren und Verwerfen der überstehenden Lösung wird der Niederschlag in wenigen Tropfen Salpetersäure ( $7,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst. Man gibt etwa 20 ml dest. Wasser zu und fällt mit 25 Tropfen (etwa 3 ml) gesättigter Oxalsäurelösung in der Hitze das Yttrium als Oxalat.

**3.3.17** Zur Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung werden wenige Tropfen Ammoniaklösung ( $13,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zugesetzt, bis ein pH-Wert von 1,5 erreicht ist.

**3.3.18** Man läßt abkühlen, den Niederschlag absitzen und filtriert mittels einer Hahn'schen Nutsche auf ein ausgewogenes Blaubandfilter. Man wäscht mit wenig dest. Wasser und Methanol nach.

**3.3.19** Das Präparat wird 30 Minuten lang bei  $110^\circ \text{C}$  getrocknet, ausgewogen und mit Mylarfolie abgedeckt auf dem Präparateträger zur Messung vorbereitet. Aus der Auswaage wird die Flächenbelegungsdichte in  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  bestimmt.

**3.3.20** Nach der Messung muß die chemische Ausbeute der Yttrium-Abtrennung bestimmt werden. Die gravimetrische Bestimmung des Yttriumoxalats ist zu ungenau, da meist Oxalsäure mit dem Niederschlag ausgefällt wird. Die Yttriumausbeute wird daher komplexometrisch bestimmt, dazu wird der Yttriumoxalatniederschlag mit Mylarfolie und Filterpapier in einem 300 ml-Erlenmeyerkolben mit 10 ml Titriplex-III-Lösung ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 20 ml Boratpuffer ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in der Wärme in Lösung gebracht.

**3.3.21** Man gibt eine Spatelspitze Eriochromschwarz-T-Indikator (Verreibung mit NaCl 1:99) zu und titriert mit Zinksulfatlösung ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bis zum Umschlagpunkt blau nach violett.

**3.3.22** Zum Vergleich werden 50 mg Yttrium aus der Trägerlösung vorgelegt, mit 10 ml Titriplex-III-Lösung ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 20 ml Boratpuffer ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) sowie einer Spatelspitze Indikator versetzt und mit Zinksulfatlösung ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) titriert.

**3.3.23** Die chemische Ausbeute des Yttriums berechnet sich durch einfachen Dreisatz aus dem Verbrauch an Titriplex-III-Lösung ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in der Probe mit bekanntem Yttriumgehalt (Schritt 3.3.22) und in der Probe mit unbekanntem Yttriumgehalt (Schritt 3.3.21); vgl. dazu Abschnitt 5.

## 4 Messung der Aktivität

Die hier in den Abschnitten 4 und 5 gegebenen Erläuterungen des Meßverfahrens sind umfangreicher als es allein für Fischfleisch erforderlich wäre, um auch in den Meßanleitungen G-Sr-90-SCHAL-01 und G-Sr-90-KRUST-01 angewendet werden zu können. Die Störungen durch mitgefällte Radionuklide sind vor allem bei der Analyse von Miesmuschelfleisch (G-Sr-90-SCHAL-01) zu beachten, spielen bei Fischfleisch im allgemeinen jedoch eine geringere Rolle.

Die Messung des Y-90-Oxalat-Präparates erfolgt mit einem Low-Level- $\beta$ -Antikoinzidenzzähler, dessen Zentraldetektor in Antikoinzidenz mit einem Schirmdetektor betrieben wird. Das Detektorsystem ist zur weiteren Herabsetzung des Nulleffektes allseitig mit 20 cm Stahl umgeben, so daß Nulleffektzählraten von weniger als  $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  erreicht werden.

Bei der Messung des Y-90-Präparates können Störungen durch mitextrahierte andere Radionuklide (z. B. Ac-228, Cer-Isotope, Radon-Produkte) auftreten. Insbesondere kann die nach der Fertigstellung des Präparates durchgeführte erste Messung beeinflusst sein von mitgefälltem Ac-228 (Halbwertszeit 6,13 Stunden), oder durch Radonprodukte aus der Umgebungsluft, die beim Abfiltrieren durch eine Hahn'sche Nutsche (vgl. Schritt 3.3.18 in Abschnitt 3.3) im Präparat akkumuliert werden können.

Werden dagegen Cer-Isotope mitgefällt, können diese zu einer Erhöhung der gemessenen Nettozählrate führen, die man nur dann als Fremdbeitrag sicher erkennen kann, wenn das Präparat nach einigen Tagen noch einmal gemessen wird.

Daher wird die im folgenden aufgeführte Vorgehensweise vorgeschlagen.

Das Y-90-Präparat wird drei- bis viermal in Zeitabständen von etwa 1 bis 3 Tagen bei Einzelmeßzeiten von 30 000 s oder 36 000 s gemessen. Die Aufnahme einer solchen Abklingkurve dient vornehmlich folgenden Zielen:

1. Bei unvollständiger Homogenität und Symmetrie des (ideal kreisrunden) Niederschlages wird durch mehrfach wiederholtes neues Einsetzen des Präparates in den Detektor eine Mittelung der in diesem Fall lageabhängigen Zählrate erreicht. Die so erzielte Zählrate kommt derjenigen eines idealen Präparates im Mittel näher als die einer einzigen Messung.
2. Ein nicht erwartungsgemäßes Abklingen der Zählrate kann, wie bereits oben erwähnt, auf das Vorhandensein störender Fremdaktivität deuten.

Die aufgenommene Abklingkurve (z. B. grafisch dargestellt) dient zur Beurteilung, ob Störungen vorliegen. Ergibt die Beurteilung durch grafische Darstellung oder durch Anwendung linearer Regression keinen Anhaltspunkt für eine Störung, kann die Nettozählrate der ersten Messung zur Berechnung der Sr-90-Aktivität verwendet werden. Ist eine Überhöhung der Nettozählrate allein der ersten Messung festzustellen, kann die Sr-90-Aktivität aus der Nettozählrate der zweiten Messung ermittelt werden (die 1. Messung wird dabei verworfen). Nimmt dagegen die gemessene Zählrate über alle 3 bis 4 Messungen deutlich langsamer ab, als die Halbwertszeit des Y-90 (64,10 Stunden) es erwarten läßt, liegt eine Störung durch längerlebige Radionuklide vor; der darin enthaltene Y-90-Beitrag läßt sich dann, wenn er im Verhältnis zur Störung nicht zu gering ist, nur durch Anwendung linearer Regression ermitteln, was die Anwendung eines entsprechenden Rechenprogrammes erfordert (1). Ist eine solche Möglichkeit nicht vorhanden, ist zu empfehlen, die radiochemische Analyse zu wiederholen.

Zur Kalibrierung des Meßgerätes für die Oxalat-Niederschläge stellt man ein Y-90-Präparat mit Hilfe einer im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Sr-90-Lösung her, deren Aktivität genau bekannt sein muß. Dazu trennt man das Y-90 durch eine Hydroxidfällung ab und fällt das Hydroxid zur Reinigung noch einmal um. Schließlich wird das Y-90 als Oxalat gefällt und gemessen.

Die Flächenbelegungsichte der Präparates soll derjenigen der Routineproben entsprechen. Zur Herabsetzung des Einflusses zufälliger Fehler (chemische Ausbeute, Präparation des Niederschlages, Zählrate schwankungen) sollen mehrere verschiedene Präparate zur Kalibrierung verwendet werden. Die chemische Ausbeute  $\eta_{Y-90}$  des Y-90 wird nach der Messung komplexometrisch bestimmt.

Zur Langzeitkontrolle der Zählausbeute des Detektors verwendet man ein Präparat, das Sr-90 und Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht enthält.

Die Nulleffektzählrate wird aus einer größeren Anzahl von Messungen verschiedener inaktiver Yttriumoxalat-Niederschläge ermittelt.

## 5 Berechnung des Analyseergebnisses

Es seien  $R_i(t_i) = R_i$  ( $i = 1, 2, 3$  oder  $4$ ) die *Nettozählraten* der insgesamt 3 oder 4 Einzelmessungen der Y-90-Abklingkurve. Damit lautet die Regressionsgleichung wie folgt:

$$R_i = \omega_1 + \omega_2 \cdot f(t_i) \quad (1)$$

Darin bedeuten:

$t_i$  = Zeitdifferenz zwischen Y-90-Fällung bis zum Beginn der i-ten Messung in s

$t_m$  = Meßzeit in s

$\lambda_{Y-90}$  = Zerfallkonstante für Y-90:  $3,00 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

$\omega_1$  = stellt den ermittelten konstanten Untergrundbeitrag ( $\text{s}^{-1}$ ) dar, der von langlebigen Isotopen (z. B. Cer-Isotopen) herrührt

$\omega_2$  = stellt die auf den Zeitpunkt der Y-90-Fällung bezogene Y-90-Nettozählrate ( $\text{s}^{-1}$ ) dar

Der für die i-te Messung gültige Abklingfaktor  $f(t_i)$  wird nach Gleichung 2 berechnet:

$$f(t_i) = f(t_i, t_m, \lambda_{Y-90}) = (e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_i}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_m}) / (\lambda_{Y-90} \cdot t_m) \quad (2)$$

Die Regressionsparameter  $\omega_1$  und  $\omega_2$  erhält man durch Anwendung der linearen Regression nach Gleichung 1, wobei die  $f(t_i)$ -Werte als unabhängige x-Werte und die  $R_i(t_i)$  als abhängige y-Werte aufzufassen sind. Dabei ist anzumerken, daß die Halbwertszeit für das Abklingen (von Y-90) hierbei fest vorgegeben wird. In einer grafischen Darstellung (y gegen x) sollen die 3 bis 4 Meßpunkte im nicht gestörten Fall in guter Näherung auf einer Geraden liegen, die für  $x = 0$  [d. h.  $f(t) = 0$ ] durch  $y = 0$  geht. Der Grafik kann entnommen werden, ob entweder der erste y-Wert  $R_1(t_1)$  zu hoch liegt (Störung durch Ac-228 oder Radon-Produkte), oder die nach  $f(t) = 0$  extrapolierte Gerade nicht durch den Ursprung geht, sondern einen Untergrundbeitrag (z. B. durch Cer-Isotope) anzeigt, der deutlich größer als Null ist.

Steht ein einfaches Programm für die lineare Regression nach Gleichung 1 zur Verfügung, z. B. auch in Form eines Taschenrechners mit einfachen Statistikfunktionen, kann der dabei ermittelte Parameter  $\omega_2$  als Y-90-Nettozählrate  $R_{Y-90}$  zum Zeitpunkt der Y-90-Fällung verwendet werden.

Ist aus der Abklingkurve kein Störungsbeitrag abzulesen, kann, wenn die Möglichkeit zur linearen Regression nicht zur Verfügung steht, der erste Meßwert  $R_1$  verwendet werden, um daraus die Y-90-Nettozählrate  $R_{Y-90}$  zum Zeitpunkt der Y-90-Fällung zu erhalten:

$$R_{Y-90} = R_1(t_1) / f(t_1) \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

Die Standardabweichung  $s(R_{Y-90})$  der Y-90-Nettozählrate  $R_{Y-90}$  zum Zeitpunkt der Y-90-Fällung ergibt sich nach:

$$s(R_{Y-90}) = s(R_1)/f(t_1) s^{-1} \quad (4a)$$

und

$$s(R_i) = \sqrt{\frac{R_i}{t_m} + R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right)} s^{-1} \quad (4b)$$

Hierin bedeuten:

$t_0$  = Meßzeit der Nulleffektmessung in s

$R_0$  = Nulleffektzählrate in  $s^{-1}$

Ist nur die erste Nettozählrate der Abklingkurve überhöht (Vorliegen von Ac-228 oder Radon-Produkten), sind in den Gleichungen 4a und b jeweils die Parameter der zweiten Messung (mit Index 2) zu verwenden.

Gleichung 4a, b gilt streng nur für den Fall, daß  $R_{Y-90}$  aus nur einer einzigen Messung ermittelt wird. Bestimmt man  $R_{Y-90}$  dagegen mit linearer Regression, ist die dafür geltende Standardabweichung (die hier wegen der aufwendigen Fehlerrechnung nicht ausgeführt werden kann) im allgemeinen kleiner als nach Gleichung 4a, b berechnet.

Die Berechnung der spezifischen Sr-90-Aktivität der Fischprobe  $a_{Sr-90}$ , bezogen auf die Feuchtmasse (FM) und das Datum der Probeentnahme, erfolgt nach der Gleichung 5:

$$a_{Sr-90} = \frac{R_{Y-90}}{\varepsilon_{Y-90} \cdot \eta_{Y-90} \cdot m_A \cdot q_F \cdot f_0} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (5)$$

wobei bedeuten:

$R_{Y-90}$  = Y-90-Nettozählrate  $R_{Y-90}$  zum Zeitpunkt der Y-90-Fällung, in  $s^{-1}$

$\varepsilon_{Y-90}$  = Y-90-Nachweiswahrscheinlichkeit des Oxalatpräparates, abhängig von der Beladungsdichte des Präparates

$\eta_{Y-90}$  = chemische Ausbeute des Yttriums, siehe Gleichung 6

$m_A$  = Masse der zur Analyse eingesetzten Asche in kg

$q_F$  = Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse

$t_A$  = Zeitdifferenz zwischen Probeentnahme und der Y-90-Fällung in s

$\lambda_{Sr-90}$  = Zerfallskonstante von Sr-90:  $7,65 \cdot 10^{-10} s^{-1}$

$f_0$  = Sr-90-Abklingfaktor =  $e^{(-\lambda_{Sr-90} \cdot t_A)}$

Für die durch komplexometrische Titration bestimmte chemische Yttrium-Ausbeute gilt (vgl. Schritt 3.3.23 in Abschnitt 3.3):

$$\eta_{Y-90} = \frac{10 \text{ ml} - V_{Pr}}{10 \text{ ml} - V_{Tr}} \quad (6)$$

mit:

$V_{Pr}$  = Verbrauch an Zinksulfatlösung ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) für die Probe mit unbekanntem Yttriumgehalt, in ml

$V_{Tr}$  = Verbrauch an Zinksulfatlösung ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) für die Probe mit bekanntem Yttriumgehalt, in ml

Die Standardabweichung  $s(a_{Sr-90})$  der spezifischen Aktivität  $a_{Sr-90}$  lautet:

$$s(a_{\text{Sr-90}}) = s(R_{\text{Y-90}}) \cdot a_{\text{Sr-90}}/R_{\text{Y-90}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (7)$$

mit  $s(R_{\text{Y-90}})$  nach Gleichung 4a, b.

## 5.1 Rechenbeispiel

Es sei gegeben:

Fällungsdatum: 30. 9. 1981, 8:50 Uhr

Nulleffektzählrate:  $R_0 = 0,0042 \text{ s}^{-1}$

Nulleffektmeßzeit:  $t_0 = 36000 \text{ s}$

Zerfallskonstante für Y-90:  $\lambda_{\text{Y-90}} = 3,00 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

In der nachfolgenden Tabelle 1 ist für jede Messung  $i$  angegeben: Datum und Uhrzeit des Meßbeginns; die Bruttoimpulsanzahl und die Meßzeit (s) der Messung  $i$ ; die Zeitdifferenz  $t_i$  (h) zwischen Fällung und Meßbeginn; die errechnete Nettozählrate  $R_i$  ( $\text{s}^{-1}$ ) und deren nach Gleichung 4b berechneter Standardabweichung  $s(R_i)$  ( $\text{s}^{-1}$ ).

Tabelle 1

i	Datum	Uhrzeit	Brutto- Impuls- anzahl	Meßzeit (s)	$t_i$ (h)	Nettozähl- rate $R_i$ ( $\text{s}^{-1}$ )	Stand.-Abw. $s(R_i)$ ( $\text{s}^{-1}$ )
1	30. 09. 81	16:45	553	36000	7,92	0,01120	0,000737
2	1. 10. 81	7:25	375	28500	22,58	0,00899	0,000760
3	5. 10. 81	8:10	170	24000	119,33	0,00292	0,000642
4	6. 10. 81	17:20	275	36000	152,50	0,00347	0,000573

In Tabelle 2 sind die für die Ausführung der linearen Regression erforderlichen Daten zusammengefaßt: für jede Messung  $i$  der aus Meßzeit, Zeitdifferenz  $t_i$  und Y-90-Zerfallskonstante errechnete Abklingfaktor  $f(t_i)$  (siehe Gleichung 2), und die Nettozählrate  $R_i$  ( $\text{s}^{-1}$ ).

Die Berechnung der linearen Regression nach Gleichung 1 mit Hilfe eines Taschenrechners mit Statistikfunktionen ergibt:

$$y = 5,79 \cdot 10^{-4} + 0,0117 \cdot x$$

Der erste Koeffizient  $\omega_1$ ,  $5,79 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , der den möglichen Beitrag eines störenden längerlebigen Radionuklids darstellt, beträgt nur etwa 13% des Wertes der Nulleffekt-

Tabelle 2

i	Abklingfaktor $f(t_i)$ x-Variable	Nettozählrate $R_i(t_i)$ $\text{s}^{-1}$ y-Variable
1	0,8702	0,01120
2	0,7510	0,00899
3	0,2659	0,00292
4	0,1826	0,00347

zählrate  $R_0$ , so daß nicht auf das Vorhandensein einer solchen Störung geschlossen werden kann. Der zweite Koeffizient  $\omega_2$ ,  $0,0117 \text{ s}^{-1}$ , stellt die Y-90-Netto-Zählrate zum Zeitpunkt der Y-90-Fällung dar:

$$R_{Y-90} = 0,0117 \text{ s}^{-1}$$

Für die Standardabweichung von  $R_{Y-90}$  ergibt sich nach den Gleichungen 3 und 4a + b, unter Verwendung der in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Daten:

$$s(R_{Y-90}) = 0,000737/0,8702 \text{ s}^{-1} = 0,000847 \text{ s}^{-1}$$

Mit den weiteren Daten:

$$\eta_{Y-90} = 0,911; \quad \varepsilon_{Y-90} = 0,306; \quad m_A = 0,0261 \text{ kg}; \quad q_F = 74,76; \quad f_0 = 0,996$$

erhält man damit als Ergebnis für die spezifische Sr-90-Aktivität:

$$a_{Sr-90} = \frac{0,0117}{0,306 \cdot 0,911 \cdot 0,0261 \cdot 74,76 \cdot 0,996} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

$$a_{Sr-90} = 0,0216 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

Nach Gleichung 7 erhält man für die Standardabweichung der spezifischen Sr-90-Aktivität:

$$s(a_{Sr-90}) = 0,000847 \cdot 0,0216/0,0117 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

$$s(a_{Sr-90}) = 0,0016 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

## 5.2 Fehlerbetrachtung

Die soeben errechnete Standardabweichung berücksichtigt nur den zählstatistischen Anteil. Hinzu kommen Unsicherheiten aus der Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit und der chemischen Ausbeute, die jeweils bis zu 5% betragen können. Wenige Prozent an Unsicherheiten bei der Bestimmung der Probenmassen und des Verhältnisses Feuchtmasse zu Aschemasse (andere Fehler sind vernachlässigbar) kommen weiterhin dazu und müssen nach den Regeln des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen, Abschnitt 4.9, zu den zählstatistischen Unsicherheiten addiert werden. Erfahrungsgemäß liegt die gesamte Unsicherheit im Bereich von etwa 10 bis 15%.

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wird vereinfachend nur von der ersten Messung der Abklingkurve ausgegangen. Analog zu Gleichung 5 ergibt sich die auf die Feuchtmasse (FM) und das Probenentnahmedatum bezogene Nachweisgrenze für die spezifische Sr-90-Aktivität nach folgender Gleichung 8:

$$g_{Sr-90} = \frac{G_{Y-90}}{\varepsilon_{Y-90} \cdot \eta_{Y-90} \cdot m_A \cdot q_F \cdot f_0 \cdot f(t_1)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (8)$$

worin neben den schon definierten Größen bedeuten:

$G_{Y-90}$  = Nachweisgrenze der Y-90-Nettozählrate  $R_{Y-90}$  zum Zeitpunkt der Messung, in  $s^{-1}$

$f(t_1)$  = Abklingfaktor für die 1. Messung des Y-90, vgl. Gl. 2

Für die Nachweisgrenze  $G_{Y-90}$ , deren Berechnung nach Abschnitt 2.1 des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen erfolgt, ergibt sich bei Verwendung einer Nulleffektzählrate  $R_0 = 0,005 s^{-1}$  und den Meßzeiten  $t_m = t_0 = 36000 s$  ein Wert von  $G_{Y-90} = 2,75 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ .

Für einen Y-90-Abklingfaktor  $f(t_1)$  von 0,74 für die erste Messung, eine Y-90-Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon_{Y-90} = 0,33$  sowie eine chemische Y-90-Ausbeute  $\eta_{Y-90} = 0,85$  ergeben sich für verschiedene Ausgangsmassen  $m_A \cdot q_F$  (in kg Feuchtmasse) die in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführten Nachweisgrenzen für die spezifische Sr-90-Aktivität, bezogen auf den Zeitpunkt der Messung.

**Tabelle 3**

Ausgangsmasse kg FM	$\varepsilon_{Sr-90}$ Bq · kg <sup>-1</sup> FM
1	0,0133
2	0,0066
3	0,0044
4	0,0033
5	0,0026

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Wenn verfügbar, sollen Chemikalien mit dem Reinheitsgrad p. a. eingesetzt werden.

- Yttrium-Trägerlösung: 10 mg  $Y^{3+}$  ml<sup>-1</sup>. Es werden 8,54 g  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  in dest. Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt (Gehaltsbestimmung erfolgt komplexometrisch); im Meßkolben ansetzen.
- Strontium-Trägerlösung: 40 mg  $Sr^{2+}$  ml<sup>-1</sup>. Es werden 24,154 g  $Sr(NO_3)_2$  in dest. Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt; im Meßkolben ansetzen.
- Cäsium-Trägerlösung: 30 mg  $Cs^+$  ml<sup>-1</sup>. Es werden 9,501 g  $CsCl$  in dest. Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt; im Meßkolben ansetzen.
- Barium-Trägerlösung: 20 mg  $Ba^{2+}$  ml<sup>-1</sup>. Es werden 9,514 g  $Ba(NO_3)_2$  in dest. Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt; im Meßkolben ansetzen.
- HDEHP in n-Heptan: 0,45 mol · l<sup>-1</sup>. Es werden 150 ml Bis-(2-ethylhexyl)-hydrogenphosphat mit n-Heptan auf 1000 ml aufgefüllt.
- Adogen in Toluol: Es werden 300 ml Adogen 464 (Trioctylmethylammoniumchlorid) mit Toluol auf 1000 ml aufgefüllt.
- Boratpuffer: 0,1 mol · l<sup>-1</sup>. Es werden 38,1 g  $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$  und 6,18 g  $H_3BO_3$  in dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.
- Zinksulfatlösung (0,1 mol · l<sup>-1</sup>)
- Titriplex-III-Lösung (0,1 mol · l<sup>-1</sup>)
- Eriochromschwarz T (Indikator für Metalltitrationen): Es werden 99 Teile NaCl und ein Teil Indikator in einem Mörser innig vermischt.

- Salpetersäure ( $14,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Salzsäure ( $12,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Ammoniaklösung ( $13,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Natronlauge (400 g NaOH je Liter)
- Salzsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ): 744 ml Salzsäure ( $12,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) werden mit dest. Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.
- Salzsäure ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ): 83 ml Salzsäure ( $12,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) werden mit dest. Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.
- gesättigte Oxalsäure-Lösung [Löslichkeit:  $102 \text{ g} (\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  je Liter  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ].

## 7.2 Geräte

Geräte zur Probeentnahme und Probenvorbereitung einschließlich Veraschung: siehe Meßanleitung G- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-01.

- Exsikkator
- Bechergläser (1000 ml; hohe bzw. breite Form)
- Zentrifuge/Zentrifugengläser (200 ml bzw. 400 ml)
- Scheidetrichter (1 l, 500 ml)
- Hahn'sche Nutsche, Durchmesser 20 mm
- Trockenschrank
- Mylarfolie
- Präparateträger, «ring + disc», Durchmesser 1 Zoll
- Analysenwaage
- Bürette
- Erlenmeyerkolben (300 ml)
- Antikoinzidenz-Betameßplatz
- Programmierbarer Rechner oder Taschenrechner mit Statistikfunktionen für die Auswertung

## Literatur

- (1) Bevington, P.R.: Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science. McGraw-Hill, New York, 1969. Daraus: Unterprogramm LINFIT in Fortran IV