

**Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Aktivität
von Strontium-90 in Boden mit dem
Proportionalzählrohr
(Dicyclohexyl-18-Krone-6 – Methode)**

F-Sr-90-BODEN-02

Bearbeiter:

F. Ober

D. Tait

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

Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Strontium-90 in Boden mit dem Proportionalzählrohr (Dicyclohexyl-18-Krone-6 – Methode)

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist für die Überwachung der spezifischen Aktivität von Strontium-90 (Sr-90) in Boden entsprechend der Messprogramme der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum „Integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Umwelt-radioaktivität (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz“ (AVV-IMIS) [1] und der „Richtlinie zur Erfassung der Emissionen und Immissionen kerntechnischer Anlagen“ (REI) [2] geeignet.

2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Boden wird auf das Verfahren F- γ -SPEKT-BODEN-01 verwiesen.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Die entsprechend des Verfahrens F- γ -SPEKT-BODEN-01 vorbereiteten Proben werden bei bis zu 700 °C verascht. Die Asche einer Probe wird in verdünnter Salpetersäure für wenige Minuten zum Sieden erhitzt. Strontium wird aus dem abgekühlten Säureauszug mit einer Lösung des Kronenether Dicyclohexyl-18-Krone-6 (DC18K6), gelöst in Chloroform, extrahiert. Dieses Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem erreicht das Gleichgewicht innerhalb weniger Minuten und ermöglicht eine sehr schnelle Strontiumabtrennung.

Nach der Flüssig-Flüssig-Extraktion wird Strontium mit einer wässrigen Acetatpufferlösung zurückextrahiert. Störende Radioisotope des Bariums, Bleis oder Radiums werden durch Chromatfällung bei einem pH-Wert von 6,5 entfernt. Eine zusätzliche Hydroxidfällung bei einem pH-Wert von 10 hat sich für die Entfernung verbleibender Spuren natürlicher Radionuklide bewährt. Das Strontium wird anschließend aus alkalischer Lösung als Carbonat gefällt und auf einem Filter abgeschieden. Das Messpräparat wird nach einer Wartezeit von mindestens zwei Wochen, in der sich das Gleichgewicht zwischen Sr-90 und Y-90 eingestellt hat, mit einem Proportionalzählrohr (PZR) in Low-level-Ausführung gemessen.

Die chemische Ausbeute wird pro Analysencharge über ein Kontrollmesspräparat, das Strontium-85 enthält, bestimmt und liegt in der Regel zwischen 75 % und 85 %.

3.2 Probenvorbereitung

Die Proben werden nach dem Verfahren F- γ -SPEKT-BODEN-01 getrocknet, gemahlen und homogenisiert. Im Folgenden wird die Veraschung detailliert beschrieben.

3.2.1 Die getrocknete und gemahlene Probe wird bis zu einer Füllhöhe von 10 mm in einer Schale aus Keramik oder Quarz verteilt. Üblicherweise werden 50 g bis 100 g Trockenmasse eingesetzt.

Anmerkung:

Die Veraschungsmethode ist für Bodenmassen bis 2 kg Trockenmasse geeignet.

3.2.2 Bei der Veraschung in einem Veraschungsofen mit einem Kammervolumen von 150 l, Luftzutrittsschlitz und katalytischer Abgasreinigung hat sich folgendes Temperaturprogramm bewährt:

- innerhalb von 0,5 Stunden linear auf eine Temperatur von 150 °C bei geschlossenen Luftzutrittsschlitz des Ofens aufheizen;
- die Temperatur von 150 °C 3 Stunden halten;
- innerhalb von 0,5 Stunden linear auf eine Temperatur von 200 °C erhöhen;
- die Temperatur von 200 °C 1 Stunde halten (der Hauptanteil des organischen Materials ist dann entfernt und die Luftzutrittsschlitz können geöffnet werden);
- innerhalb von 3 Stunden linear auf eine Temperatur von 600 °C aufheizen;
- die Temperatur von 600 °C 18 Stunden halten;
- innerhalb von 0,5 Stunden linear auf eine Temperatur von 700 °C erhöhen;
- die Temperatur von 700 °C 10 Stunden halten.

3.2.3 Die erhaltene Asche muss frei von organischen Anteilen sein. Sind in der Asche kleine braune oder schwarze Teilchen zu erkennen, ist die Veraschung zu wiederholen, um Probleme bei der radiochemischen Trennung zu umgehen. Proben, die auf mehrere Schalen verteilt wurden, werden nach der Veraschung wiedervereinigt und homogenisiert.

Anmerkung:

Eine vollständige Veraschung ist von verschiedenen Faktoren abhängig, z. B. Nutzungsformen (Moor-, Wald-, Weide- oder Ackerboden), Ofentyp, Probenmasse im Ofen.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Allgemeines zur Extraktion

Für die Strontiumextraktion eignen sich verschiedene Methoden, deren Parameter in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Tabelle 2 gibt einen Überblick über mögliche Schwankungsbreiten des im Extraktionsrückstand verbliebenen Sr-85-Tracers von Aschen aus verschiedenen Bodenarten bzw. Nutzungsformen.

Tab. 1: Extraktionsparameter verschiedener Methoden bei Einsatz von 10 g Bodenasche¹

Methode	Salpetersäure		Probenbehälter		Extraktion	
	Molarität	Menge	System	Druck	Temperatur	Zeitdauer
Mikrowelle ²	7,2 mol·l ⁻¹	40 ml	geschlossen	10 bar	max. 180 °C	60 min
Sandbad 1 ³	7,2 mol·l ⁻¹	30 ml	offen	–	Siedetemp.	60 min
Sandbad 2	6,0 mol·l ⁻¹	30 ml	offen	–	Siedetemp.	2 min

¹ Die Bodenproben werden vor dem Veraschen mit einer bekannten Aktivität des Tracers Sr-85 versetzt.

² Mikrowellenofen ausgestattet mit 250 ml-Druckbehältern für Proben (Temperaturprogramm siehe Schritt 3.3.2.3).

³ Die höhere Menge und Konzentration der Salpetersäure beim Mikrowellenverfahren sowie die höhere Konzentration der Salpetersäure beim Verfahren Sandbad 1 kompensieren die Verluste durch Verdampfung.

Tab. 2: Zusammenstellung des in der Asche verbliebenen Sr-85-Tracers für verschiedene Bodenarten bzw. Nutzungsformen bei verschiedenen Extraktionsmethoden

Bodenart bzw. Nutzungsform	Ascheanteil nach Veraschung in %	Sr-85-Traceranteil im Rückstand der Asche nach Veraschung und Extraktion in %		
		Mikrowelle	Sandbad 1	Sandbad 2
		Ton	94,5	2,7
sandig	83,0	1,7	6,4	12
Grünland	90,6	8,3	24	29
lehmiger Sand	95,0	5,2	19	30
lehmig/schluffig	78,4	6,6	17	20
sandig	93,1	1,8	3,4	6,0

Die Extraktion des Strontiums aus der Asche erfolgt nicht quantitativ. Je nach Boden und Extraktionsmethode verbleiben bis zur 30 % des Sr-85-Tracers im Extraktionsrückstand. Wie Tabelle 2 zeigt, ist die mikrowellenunterstützte Säureextraktion bei 10 bar und 110 °C für alle Bodenarten besonders gut geeignet; lediglich 1,7 % bis 8,3 % des Tracers verbleiben im Ascherückstand. Ist kein Mikrowellengerät vorhanden oder ist eine schnelle Extraktion erforderlich, wird das Strontium durch Aufkochen der Asche mit Säure extrahiert; allerdings sind bei einigen Bodenarten höhere Strontiumverluste, insbesondere bei kurzer Kontaktdauer, hinzunehmen.

3.3.2 Extraktion des Strontiums aus der Asche

Für die Extraktion werden 10 g bis 20 g der homogenisierten Asche aus Abschnitt 3.2.3 eingesetzt.

3.3.2.1 Die Asche wird in einen 250-ml-Druckbehälter überführt.

Anmerkung:

Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wird pro Analysencharge desselben Bodens der Asche in einem der Druckbehälter 5 Bq Sr-85-Tracer, der auf ein Aktivitätsnormal rückführbar ist, zugegeben.

3.3.2.2 Anschließend werden 40 ml verdünnter Salpetersäure ($7,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in den Druckbehälter gegeben und dieser in das Mikrowellengerät gestellt.

3.3.2.3 Der Mikrowellenaufschluss wird nach folgendem Temperaturprogramm durchgeführt:

- in 3 Minuten auf 85 °C aufheizen;
- in 9 Minuten auf 145 °C aufheizen;
- in 4 Minuten auf 170 °C aufheizen;
- 20 Minuten bei 170 °C halten;
- in 15 Minuten auf 180 °C aufheizen.

Anmerkung:

Steht kein Mikrowellengerät zur Verfügung, wird die Asche mit 30 ml verdünnter Salpetersäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in einem 100-ml-Erlenmeyerkolben zum Sieden erhitzt und zwei Minuten lang auf Siedetemperatur gehalten.

3.3.2.4 Nach dem Abkühlen wird die Lösung in einen Zentrifugenbecher überführt und bei etwa dem 1940fachen der Erdbeschleunigung ($1940 g$) fünf Minuten lang zentrifugiert.

Anmerkung:

Zentrifugenbecher aus Kunststoff, z. B. Polypropylen (PP) oder Polytetrafluorethylen (PTFE), haben sich für diese Anwendung wegen der Bruchsicherheit bewährt. Zentrifugenbecher aus Glas zersplittern gelegentlich während des Zentrifugierens. Falls an der Zentrifuge nur Umdrehungen pro Minute eingestellt werden können, muss für eine korrekte Umrechnung in der Bedienungsanleitung für die Zentrifuge beziehungsweise für den Rotor nachgesehen werden.

3.3.2.5 Der Überstand wird in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben dekantiert.

3.3.2.6 Zum im Zentrifugenbecher verbliebenen Rückstand werden 50 μl Strontium-trägerlösung (1 mg Sr^{2+}) zugegeben.

3.3.2.7 Mit wenigen Millilitern von insgesamt 30 ml Salpetersäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wird der Rückstand aufgeschlämmt und mit der restlichen Salpetersäure in einen weiteren 100-ml-Erlenmeyerkolben überführt.

3.3.2.8 Die Mischung wird umgerührt, zum Sieden erhitzt und zwei Minuten auf Siedetemperatur gehalten. Anschließend wird Schritt 3.3.2.4 wiederholt.

3.3.2.9 Nach dem Zentrifugieren wird der Überstand aus dem Zentrifugenbecher mit der Lösung aus Schritt 3.3.2.5 vereint. Der Rückstand im Zentrifugenbecher wird verworfen.

Anmerkung:

Im abgekühlten Säureauszug können sich Kristalle bilden, die durch Filtrieren oder Zentrifugieren entfernt werden und erfahrungsgemäß kein Strontium enthalten.

3.3.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Dicyclohexyl-18-Krone-6

3.3.3.1 Zur Vorbereitung der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit DC18K6 in Chloroform werden drei 250-ml-Scheidetrichter übereinander angeordnet (Nr. 1 oben, Nr. 2 mittig, Nr. 3 unten). Diese Scheidetrichter enthalten folgende Lösungen:

- Nr. 1: 50 ml DC18K6-Lösung in Chloroform ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Diese Lösung wurde vor dem Analysengang kurz (10 s) mit 30 ml verdünnter Salpetersäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ausgeschüttelt.
- Nr. 2: 30 ml verdünnte Salpetersäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$); dabei handelt es sich um die Lösung, die unter Nr. 1 für das Ausschütteln benutzt wurde.
- Nr. 3: 50 ml wässrige Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung (je $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zur Rückextraktion des Sr^{2+} in die wässrige Phase.

Anmerkung:

Bei allen nachfolgend beschriebenen Flüssig-Flüssig-Extraktionen bildet bei der Phasentrennung die DC18K6/Chloroformlösung die untere Phase.

3.3.3.2 Der vereinigte Salpetersäureauszug aus Schritt 3.3.2.9 wird in den Scheidetrichter Nr. 1 überführt.

3.3.3.3 Die Lösung wird zwei Minuten lang von Hand ausgeschüttelt, bis eine homogene Mischung erkennbar ist.

Anmerkung:

Bei Nutzung einer Schüttelmaschine sollte die Schütteldauer mindestens drei Minuten betragen.

3.3.3.4 Nach der Phasentrennung wird die DC18K6/Chloroformlösung in den Scheidetrichter Nr. 2 abgelassen und zehn Sekunden lang von Hand mit der vorgelegten Salpetersäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) geschüttelt.

3.3.3.5 Nach der Trennung dieser Phasen wird die DC18K6/Chloroformlösung in den Scheidetrichter Nr. 3 abgelassen und mit der Pufferlösung entsprechend Schritt 3.3.3.3 geschüttelt.

3.3.3.6 Nach der Phasentrennung wird die DC18K6/Chloroformlösung abgelassen und erneut in den Scheidetrichter Nr. 1 überführt.

3.3.3.7 Die nach Schritt 3.3.3.5 im Scheidetrichter Nr. 3 verbliebene Sr^{2+} -haltige Pufferlösung wird in einen 300 ml-Erlenmeyerkolben überführt.

3.3.3.8 In den Scheidetrichter Nr. 3 werden 50 ml Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung (je $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben.

3.3.3.9 Zur salpetersauren Lösung im Scheidetrichter Nr. 1 werden 50 μl Strontiumträgerlösung (1 mg Sr^{2+}) gegeben.

3.3.3.10 Die Schritte 3.3.3.3 bis 3.3.3.5 werden wiederholt.

3.3.3.11 Nach der Phasentrennung wird die DC18K6/Chloroformlösung in ein Becherglas abgelassen.

3.3.3.12 Die Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung wird mit der Pufferlösung aus Schritt 3.3.3.7 im Erlenmeyerkolben vereint.

3.3.3.13 Die aus Schritt 3.3.3.11 im Becherglas gesammelte DC18K6/Chloroformlösung wird erneut in den Scheidetrichter Nr. 3 überführt und weitere 50 ml Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung (je $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben. Danach wird die Mischung zwei Minuten von Hand oder mit einer Schüttelmaschine drei Minuten geschüttelt.

3.3.3.14 Nach der Phasentrennung wird die DC18K6/Chloroformlösung abgelassen und verworfen.

3.3.3.15 Die Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung wird mit den Extrakten aus Schritt 3.3.3.12 vereint.

3.3.4 Herstellung des Strontiumcarbonatniederschlags

3.3.4.1 Zur vereinten Pufferlösung wird 1 ml Bariumträgerlösung (2 mg Ba^{2+}) zugegeben. Die Lösung wird mit einer Natriumhydroxidlösung ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt. Danach wird 1,0 ml einer wässrigen Natriumdichromatlösung ($1,31 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben, der pH-Wert von 6,5 erneut eingestellt und die Lösung für 20 Minuten gerührt.

3.3.4.2 Anschließend wird die Lösung durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von $0,45 \mu\text{m}$, z. B. aus Cellulosenitrat, mit Hilfe einer Hahnschen Nutsche filtriert. Das Filtrat wird in ein Becherglas überführt und der Filterkuchen verworfen.

3.3.4.3 Nach Zugabe von $25 \mu\text{l}$ Yttriumträgerlösung (entsprechend $0,5 \text{ mg Y}^{3+}$) zum Filtrat wird die Lösung mit einer Natriumhydroxidlösung ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und für mindestens zehn Minuten gerührt. Anschließend wird Schritt 3.3.4.2 wiederholt.

3.3.4.4 Zum Filtrat werden $0,9 \text{ ml}$ Strontiumträgerlösung (entsprechend 18 mg Sr^{2+}) gegeben und durch Zugabe einer Natriumhydroxidlösung ($10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ein pH-Wert von ca. 12 eingestellt.

3.3.4.5 Danach wird die Lösung mit $2,0 \text{ g}$ festem Ammoniumcarbamat versetzt und für ca. zehn Minuten ohne Abdeckung in das siedende Wasserbad gestellt.

Anmerkung:

Die Menge des Ammoniumcarbamat ist auf das Volumen der Lösung bezogen: $2,0 \text{ g}$ Ammoniumcarbamat sind für Volumina von 150 ml Lösung ausgelegt, bei deutlich höheren Volumina können bis zu $2,5 \text{ g}$ verwendet werden.

3.3.4.6 Nachdem sich das Ammoniumcarbamat vollständig gelöst hat, wird der pH-Wert erneut überprüft. Falls er weniger als 11 beträgt, wird der pH-Wert mit einer Natriumhydroxidlösung ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf ca. 11,5 eingestellt.

3.3.4.7 Der Erlenmeyerkolben mit der Lösung wird ohne Abdeckung im siedenden Wasserbad für weitere 60 Minuten erhitzt, um überschüssiges Ammoniak auszutreiben.

3.3.4.8 Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag des Strontiumcarbonats (SrCO_3) auf einem Cellulosenitratfilter mit Hilfe einer Hahnschen Nutsche abfiltriert.

Anmerkung:

Filter aus Cellulosenitrat erlauben es, den Niederschlag problemlos und ohne Zentrifugieren abzuscheiden. Jedoch kann der Cellulosenitratfilter nach dem Trocknen leichter brechen und sind daher schwerer handhabbar. Papierfilter, z. B. Blaubandfilter, haben den Nachteil, dass sie von der stark alkalischen Mutterlauge bei der Carbonatfällung angegriffen und allmählich für die Lösung undurchlässig werden. Dieser Effekt tritt bereits beim Filtrieren von 100 ml Lösung auf. Daher ist es wichtig, den größten Teil des Überstandes durch Dekantieren zu verwerfen. Vorheriges Zentrifugieren der Lösung verhindert den Verlust von noch nicht sedimentiertem Strontiumcarbonat. Beim anschließenden Dekantieren wird noch so viel Überstand im Zentrifugenglas belassen, um den SrCO_3 -Niederschlag auf dem Filter abzuscheiden.

3.3.4.9 Der Niederschlag auf dem Filter wird mit wenigen Millilitern einer Mischung aus drei Teilen Methanol und zwei Teilen entionisiertem Wasser gewaschen.

3.3.4.10 Nach der Entnahme des Filters aus der Hahnschen Nutsche wird das Filter mit dem Niederschlag an der Luft getrocknet.

Anmerkung:

Der SrCO_3 -Niederschlag zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wird nach Abschnitt 4.4 des Verfahrens F-Sr-90-MILCH-04 weiterverarbeitet.

3.4 Herstellung des Sr-90-Messpräparates

3.4.1 Zur Herstellung des Sr-90-Messpräparats werden Plättchen aus Edelstahl oder Kunststoff mit Klarsichtklebefolie überklebt.

3.4.2 Der Filter mit dem SrCO_3 -Niederschlag wird zentriert auf das überklebte Plättchen gelegt und mit Klarsichtklebefolie so überklebt, dass eine ebene Oberfläche des Messpräparates entsteht.

Anmerkung:

Die Handhabung des Filters wird durch leichtes Anfeuchten mit entionisiertem Wasser erleichtert.

4 Messung der Aktivität

Zur Durchführung der Kalibrierung, der Ausbeutebestimmung und zur Messung wird auf das Verfahren F-Sr-90-MILCH-04 verwiesen.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnungen erfolgen analog des Verfahrens F-Sr-90-MILCH-04.

5.1 Ergebnisgröße

Die Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-90 erfolgt nach Gleichung (1).

$$a = f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{TM}}} \cdot (R_{\text{b}} - R_0) = \varphi \cdot R_{\text{n}} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

a spezifische Aktivität von Sr-90, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, bezogen auf Trockenmasse (TM);

A_{Std} Aktivität im Sr-90-Kalibrierpräparat, in Bq;

f_2 Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität von Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn:

$$f_2 = e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_A}$$

m_{TM} Masse der eingesetzten Bodenprobe, in kg, bezogen auf Trockenmasse (TM);

R_{b} Bruttozählrate, in s^{-1} ;

R_{n} Nettozählrate, in s^{-1} ;

$R_{\text{n,Std}}$ Nettozählrate Sr-90-Kalibrierpräparats, in s^{-1} ;

R_0 Nulleffektzählrate, in s^{-1} ;

t_A Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn, in s;

$t_{\text{Sr-90}}$ Halbwertszeit von Sr-90, in s;

$\lambda_{\text{Sr-90}}$ Zerfallskonstante von Sr-90, in s^{-1} :

$$\lambda_{\text{Sr-90}} = \frac{\ln 2}{t_{\text{Sr-90}}}$$

η_{Sr} chemische Ausbeute für Strontium;

φ verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$;

φ_A aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor, in $\text{Bq} \cdot \text{s}$;

$$\varphi_A = \frac{A_{\text{Std}}}{R_{\text{n,Std}}}$$

5.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

Unsicherheitsbeiträge aus der Probeentnahme werden im Rahmen dieser Messanleitungen nicht berücksichtigt, da diese von vielen, oft nicht quantifizierbaren Faktoren abhängen können.

Die Standardunsicherheit beinhaltet neben der zählstatistischen auch die Standardunsicherheiten der Masse, des Abklingkorrektionsfaktors, der Ausbeutebestimmung und der Kalibrierung.

Die relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(a) \cdot a^{-1}$ beträgt nach Gleichung (2):

$$\frac{u(a)}{a} = \sqrt{\frac{1}{(R_b - R_0)^2} \cdot \left(\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right) + u_{\text{rel}}^2(\varphi)} \quad (2)$$

mit

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = u_{\text{rel}}^2(f_2) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_A) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{TM}}) \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

t_m Messdauer, in s;

t_0 Messdauer des Nulleffekts, in s;

$u(a)$ Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität von Sr-90 zum Zeitpunkt der Probeentnahme, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;

$u_{\text{rel}}(f_2)$ relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors für Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn;

$u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}})$ relative Standardunsicherheit der Masse der eingesetzten Bodenprobe;

$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$ relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute für Strontium;

$u_{\text{rel}}(\varphi)$ relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors;

$u_{\text{rel}}(\varphi_A)$ relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors.

Üblicherweise können die Beiträge der relativen Standardunsicherheit des Korrektionsfaktors $u_{\text{rel}}(f_2)$ und der Masse $u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}})$ vernachlässigt werden. Dabei werden relative Standardunsicherheiten der spezifischen Aktivität von ca. 5 % bis 7 % erzielt.

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [3]. Für weiterführende Betrachtungen wird auf das Allgemeine Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen verwiesen [4].

6.1 Erkennungsgrenze

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen des Verfahrens wird zunächst die Erkennungsgrenze a^* nach Gleichung (4) ermittelt:

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

a^* Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität von Sr-90, in Bq·kg⁻¹;

$k_{1-\alpha}$ Quantil der Standardnormalverteilung zum Fehler 1. Art α .

6.2 Nachweisgrenze

Mit Hilfe der Erkennungsgrenze wird die Nachweisgrenze $a^\#$ nach der impliziten Gleichung (5) berechnet:

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{a^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left(\frac{a^\#}{t_m \cdot \varphi} + \frac{R_0}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (5)$$

Nach Auflösung von Gleichung (5) wird die Nachweisgrenze nach Gleichung (6)

$$a^\# = \frac{a^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (6)$$

mit den Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi)$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot a^*} \cdot \frac{\varphi}{t_m}$$

berechnet.

Dabei bedeuten:

$a^\#$ Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität von Sr-90, in Bq·kg⁻¹;

$k_{1-\beta}$ Quantil der Standardnormalverteilung zum Fehler 2. Art β .

6.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Eine Betrachtung der Grenzen des Überdeckungsintervalls ist nicht erforderlich.

7 Rechenbeispiel

Die Auswertung kann manuell (siehe Abschnitt 7.1) oder softwaregestützt mit Excel[®] oder UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2) erfolgen. Ein Excel[®]-Tabellenblatt sowie eine Projektdatei zum Programm UncertRadio sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Für die Bestimmung der spezifischen Sr-90-Aktivität in einer Bodenprobe werden nachstehende Messwerte verwendet:

$$\begin{array}{ll}
 R_b & = 17,50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; & t_m & = 0,17 \cdot 10^6 \text{ s}; \\
 R_0 & = 5,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; & t_0 & = 0,25 \cdot 10^6 \text{ s}; \\
 f_2 & = 1,0; & u_{\text{rel}}(f_2) & = 0,0; \\
 m_{\text{TM}} & = 0,015 \text{ kg}; & u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}}) & = 0,001; \\
 \eta_{\text{Sr}} & = 0,750; & u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}}) & = 0,05; \\
 \varphi_A & = 1,615 \text{ Bq} \cdot \text{s}; & u_{\text{rel}}(\varphi_A) & = 0,04.
 \end{array}$$

7.1 Manuelle Auswertung

Bei der manuellen Auswertung werden die Zwischenergebnisse und das Endergebnis mit vier signifikanten Stellen gerundet angegeben.

Nach Gleichung (1) beträgt die spezifische Aktivität von Sr-90:

$$a = \frac{1,000 \cdot 1,615 \text{ Bq} \cdot \text{s}}{0,750 \cdot 0,015 \text{ kg}} \cdot (17,50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} - 5,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}) \approx 1,68 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Mit den obigen Werten und dem nach Gleichung (3) berechneten Wert der relativen Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0^2 + 0,04^2 + 0,05^2 + 0,001^2 = 4,101 \cdot 10^{-3}$$

beträgt nach Gleichung (2) die relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität von Sr-90:

$$\begin{aligned}
 \frac{u(a)}{a} &= \sqrt{\frac{1}{(11,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1})^2} \cdot \left(\frac{17,50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{0,17 \cdot 10^6 \text{ s}} + \frac{5,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{0,25 \cdot 10^6 \text{ s}} \right) + 4,101 \cdot 10^{-3}} \approx \\
 &\approx 0,071
 \end{aligned}$$

Die spezifische Aktivität von Sr-90 in der Bodenprobe zum Zeitpunkt der Probeentnahme beträgt für dieses Beispiel:

$$a = (1,68 \pm 0,12) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Für die Berechnung der charakteristischen Grenzen werden für das die Werte der Quantil $k_{1-\alpha}$ von 3 und $k_{1-\beta}$ von 1,645 verwendet. Für die Erkennungsgrenze a^* wird nach Gleichung (4) folgender Wert erhalten:

$$a^* = 3 \cdot 1,000 \cdot \frac{1,615}{0,750 \cdot 0,015} \cdot \sqrt{5,83 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{1}{1,7 \cdot 10^5} + \frac{1}{2,5 \cdot 10^5} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \approx$$

$$\approx 0,103 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Nach Gleichung (6) beträgt die Nachweisgrenze $a^\#$:

$$a^\# \approx \frac{0,103 \cdot 1,011}{0,9889} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{0,9889}{1,011^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right] \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 0,166 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

mit

$$\theta \approx 1 - 1,645^2 \cdot [0,04^2 + 0,05^2] \approx 0,9889$$

$$\psi \approx 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 0,103 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot \frac{1,000 \cdot 1,615 \text{ Bq} \cdot \text{s}}{0,750 \cdot 0,015 \text{ kg}} \cdot \frac{1}{0,17 \cdot 10^6 \text{ s}} \approx 1,011$$

7.2 Softwaregestützte Auswertung

7.2.1 Ansicht des Excel®-Tabellenblatts

Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Strontium-90 in Boden mit dem Proportionalzählrohr
(Dicyclohexyl-18-Krone-6-Methode)

F-Sr-90-BODEN-02

Version Juli 2023

Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG:

Boden

ANALYT: Sr-90

#Anzahl der Eingangsgrößen	8
k_alpha	3
k_beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von
Excel-Variablen

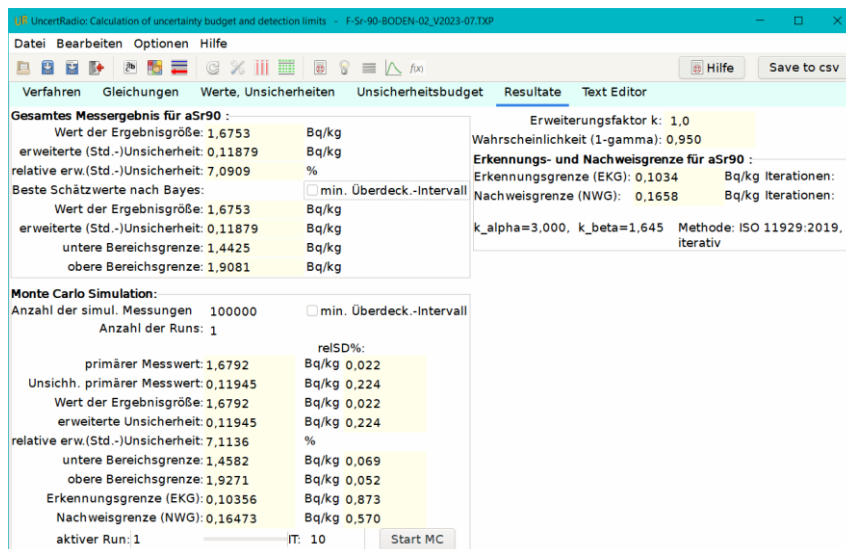
Anwender:	Definition Größen / Excel-Variablen
	Erstelle Excel-Formeln
	Eingabe Werte Eingangsgrößen
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

DATENEINGABE				UNSIKERHEITSBUDGET			
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variablen	Eingabewerte	abs. StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget	Budget in %
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb		Nb	2975	5,4544E+01	0,000844444	0,046059007	15,03293078
p 2 NE-Zählrate	1/s	R0	5,8300E-03	1,5271E-04	-143,555556	0,021922207	3,405517038
p 3 Messdauer	s	tm	1,7000E+05	0	-1,4778E-05	0	0
p 4 NE-Messdauer	s	t0	2,5000E+05	0	0	0	0
p 5 Trockenmasse	kg	mTM	0,0150	1,5000E-05	-111,686111	0,001675292	0,019888195
p 6 Kalibrierfaktor	Bq*s	phia	1,6150	6,4600E-02	1,037333333	0,067011733	31,82117597
p 7 Chemische Ausbeute		eta	0,7500	3,7500E-02	-2,23372221	0,083764583	49,72048802
p 8 Abklingfaktor		f2	1,0000	0	1,675293333	0	0
(Liste hier verlängern)							
MODELL				Erg = phi * Rn			
Abgeleitete Größen					(Formeln)		
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	1,7500E-02				
(Liste hier verlängern)							
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	1,1670E-02				
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/kg	phi	1,4356E+02				
#Ergebniswert	Bq/kg	Erg	1,6753E+00	0,1657974			<-- von VBA modifizier. Ergebniswert
#kombin. Stdsicherheit	Bq/kg	uErg	1,1879E-01				
#Erkennungsgrenze	Bq/kg		1,0337E-01				
#Nachweisgrenze	Bq/kg		1,6580E-01				
WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN							
Hilfsgröße Omega		Omega	1				
Bester Schätzwert	Bq/kg	BestWert	1,675293333				
Stdsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/kg		0,118793517				
u. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/kg		1,442462319				
o. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/kg		1,908124348				

Rechnen!

Das zugehörige Excel®-Tabellenblatt ist auf der Internetseite dieser Messanleitung verfügbar.

7.2.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite



Die zugehörige UncertRadio-Projektdatei ist auf der Internetseite dieser Messanleitung verfügbar.

8 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollen analysenrein sein.

- Ammoniumcarbamat;
- Dicyclohexyl-18-Krone-6 in Chloroform: 0,05 mol·l⁻¹;
- Natriumacetat-Essigsäure-Lösung: 0,05 mol·l⁻¹ Natriumacetat in 0,05 mol·l⁻¹ Essigsäure;
- Natriumdichromatlösung, Na₂Cr₂O₇: 1,31 mol·l⁻¹;
- Natriumhydroxidlösung, NaOH: 3 mol·l⁻¹, 10 mol·l⁻¹ ;
- Salpetersäure, HNO₃: 6 mol·l⁻¹.

Trägerlösungen

- Bariumträgerlösung: 2 mg Ba²⁺ pro ml Lösung:
0,356 g Bariumchloriddihydrat (BaCl₂ · 2 H₂O) in entionisiertem Wasser lösen, 1 ml Salzsäure (3 mol·l⁻¹) zugeben, dann auf 100 ml mit entionisiertem Wasser auffüllen;
- Strontiumträgerlösung: 20 mg Sr²⁺ pro ml Lösung:
6,086 g Strontiumchloridhexahydrat (SrCl₂ · 6 H₂O) in entionisiertem Wasser lösen, 1 ml Salzsäure (3 mol·l⁻¹) zugeben, dann auf 100 ml mit entionisiertem Wasser auffüllen;

- Yttriumträgerlösung: 20 mg Y^{3+} pro ml Lösung:
6,83 g Yttriumchloridhexahydrat ($YCl_3 \cdot 6 H_2O$) in entionisiertem Wasser lösen, 1 ml Salzsäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugeben, dann auf 100 ml mit entionisiertem Wasser auffüllen.

8.2 Geräte

Für das Verfahren wird folgende Ausstattung benötigt:

- Sieb für Teilchengröße kleiner 1 mm;
- Veraschungsschalen, z. B. aus Keramik (Alsint) 55 mm hoch, 145 mm breit, 205 mm lang und einer Wandstärke von 4 mm bis 5 mm (z. B. Fa. Haldenwanger);
- Veraschungsofen mit Luftzutrittschlitzen und katalytischer Abgasreinigung, z. B. Kammerofen Typ N150 der Fa. Nabertherm;
- Mikrowellengerät mit 250-ml-Druckbehältern, z. B. Fa. MLS;
- Feine quantitative Papierfilter mit einem Porendurchmesser kleiner als $2 \mu\text{m}$, (z. B. Blaubandfilter, Sorte 589/3) oder Filter aus Cellulosenitrat mit einem Porendurchmesser von $0,45 \mu\text{m}$ (Filterdurchmesser ca. 37 mm);
- Low-level-Beta-Proportionalzählrohr mit Antikoinzidenzeinheit (Nulleffektzählrate kleiner als $0,008 \text{ s}^{-1}$);
- Laborzentrifuge.

Literatur

- [1] *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS)*. Bundesanzeiger, 2006, Nr. 244a vom 13.12.2006, S. 4-80.
- [2] *Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI)*. Gemeinsames Ministerialblatt, 2024, Nr. 6-9, S. 102.
- [3] Normenreihe DIN EN ISO 11929:2021-11, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (Teile 1 bis 3)*.
- [4] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., Dalheimer, A., Heckel, A., Hofmann, S., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 1: Grundlagen*. Version Mai 2022. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bmu.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 27.10.2023].