

**Verfahren zur Bestimmung der  
Aktivitätskonzentration von Strontium-90 in Milch  
mit dem Proportionalzählrohr  
(Marathon C / Kryptand 2.2.2 – Methode)**

F-Sr-90-MILCH-04

Bearbeiter:

F. Ober

D. Tait

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

# **Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 in Milch mit dem Proportionalzählrohr (Marathon C / Kryptand 2.2.2 – Methode)**

## **1 Anwendungsbereich**

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

Ebenfalls können mit diesem Verfahren Milchpulverproben nach Rekonstituierung oder stark geronnene Rohmilchproben nach Homogenisierung analysiert werden.

## **2 Probeentnahme**

Zur Probeentnahme von Rohmilch wird auf das Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-MILCH-01 verwiesen.

## **3 Analyse**

### **3.1 Prinzip des Verfahrens**

Das hier beschriebene Verfahren hat den zeitlichen Vorteil, dass Trocknung und Veraschung der Probe entfallen. Stattdessen werden Erdalkalielemente einschließlich des Strontiums in einem Batch-Verfahren direkt aus der flüssigen Milch an das chelatbildende Harz Marathon C / Kryptand 2.2.2 sorbiert. Anschließend wird Calcium mit wässriger Pentanatriumtripolyphosphatlösung vom Harz entfernt. Strontium wird dann mit wässrigem Natriumchlorid in verdünnter Salzsäure eluiert und als Carbonat gefällt. 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**

Für jede Analyse ist ein Probenvolumen von mindestens einem Liter notwendig. Bei frischer Milch ist keine Probenvorbereitung erforderlich.

Soll geronnene Milch analysiert werden, wird diese durch kurzes Rühren mit einem Laborschnellrührer homogenisiert.

Zur Analyse von Milchpulver werden 900 ml Wasser auf 50 °C bis 55 °C erwärmt und mit ca. 5 Tropfen Silikonentschäumer versetzt. Anschließend werden 100 g des Pulvers portionsweise unter Rühren mit einem Laborschnellrührer bei ca. 8 000 Umdrehungen pro Minute in das Wasser gegeben. Die Lösung wird bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 13 500 Umdrehungen pro Minute für 10 Minuten homogenisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser auf ein Volumen von einem Liter aufgefüllt.

### 3.3 Radiochemische Trennung

**3.3.1** Ein Liter Milch mit einer Temperatur von ca. 22 °C wird in einen 1000-ml-Erlenmeyerkolben gegeben.

**Anmerkung:**

Üblicherweise besteht eine Analysencharge aus drei Doppelbestimmungen. Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wird pro Analysencharge einem zusätzlichen Liter Milch Sr-85 als Ausbeutetracer mit einer Aktivität von max. 15 Bq zugesetzt und etwa 30 Minuten gerührt.

**3.3.2** Der pH-Wert wird durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  bis  $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) unter Rühren auf  $(5,2 \pm 0,2)$  eingestellt.

**Anmerkung:**

Während der Zugabe der Salzsäure darf der pH-Wert nicht unter 4,6 sinken, um ein Gerinnen der Milch zu verhindern.

**3.3.3** Unter starkem Rühren bei ca. 300 Umdrehungen pro Minute werden zur angesäuerten Milch 10 ml des vorbereiteten Harzes (siehe Abschnitt 8.3) gegeben.

**Anmerkung:**

Es wird empfohlen, PTFE-beschichtete und mit Rädern ausgestattete Magnetkerne zu benutzen, um ein Zermahlen des Harzes zu vermeiden.

**3.3.4** Da der pH-Wert in der Anfangsphase relativ rasch ansteigen kann, ist dieser in den ersten 30 Minuten mehrmals zu messen und gegebenenfalls durch Zugabe von Salzsäure ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  bis  $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) wieder auf einen Wert von  $(5,2 \pm 0,2)$  einzustellen.

**3.3.5** Nach mindestens 240 Minuten wird die Milch dekantiert und verworfen.

**3.3.6** Das Harz wird durch solange mit warmem entionisiertem Wasser gewaschen und dekantiert, bis im Dekantat keine Milchreste mehr erkennbar sind. Abschließend wird mit 80 °C bis 90 °C heißem entionisiertem Wasser gewaschen und dekantiert. Die Dekantate werden verworfen.

**3.3.7** Durch Zugabe von etwas kaltem entionisiertem Wasser wird das Harz auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen sauberen 300-ml-Erlenmeyerkolben überführt. Überschüssiges Wasser wird verworfen.

**3.3.8** In den Erlenmeyerkolben werden unter starkem Rühren bei ca. 300 Umdrehungen pro Minute 150 ml wässrige Pentanatriumpolyphosphatlösung ( $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gegeben, um ein Verklumpen des Harzes zu minimieren. Danach wird bei geringerer Geschwindigkeit von ca. 100 Umdrehungen pro Minute für 40 min weitergerührt. Eventuell auftretende Harzklumpen werden durch leichtes Drücken mit einem Glasstab o. ä. dispergiert.

**Anmerkung:**

Die Pentanatriumtripolyphosphatlösung darf nicht älter als 2 Wochen sein und muss einen pH-Wert von 8,0 aufweisen.

Die optimale Verweildauer des Harzes in der Lösung beträgt 40 Minuten; längere Verweildauern verursachen Strontiumverluste.

**3.3.9** Die überstehende Lösung wird dekantiert und verworfen. Das Harz wird durch fünfmaliges Waschen und Dekantieren mit entionisiertem Wasser vollständig vom Pentanatriumtripolyphosphat befreit. Die Dekantate werden verworfen.

**3.3.10** Das Harz wird mit etwas entionisiertem Wasser in eine Säule überführt. Auftretende Hohlräume oder Luftbläschen im Harz werden durch Klopfen oder leichtes Rühren mit einem dünnen Glasstab entfernt. Das Wasserniveau wird auf die Oberkante des Harzes eingestellt.

**3.3.11** Das Strontium wird mit 100 ml Natriumchlorid enthaltender Salzsäure ( $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  NaCl,  $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  HCl) bei einer Durchflussrate von 3 ml pro Minute bis 4 ml pro Minute vom Harz eluiert. Die gesamte Elutionslösung muss vollständig durch die Säule hindurchlaufen und wird in einem 300-ml-Erlenmeyerkolben aufgefangen. Das Harz wird verworfen.

**3.3.12** Das Eluat wird durch Zugabe von ca. 20 ml Natronlauge ( $10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf einem pH-Wert von 12 bis 12,5 eingestellt.

**3.3.13** Zur Lösung werden 1 ml Strontiumträgerlösung (entsprechend  $20 \text{ mg Sr}^{2+}$ ) und etwa 1,7 g festes Ammoniumcarbammat hinzugegeben.

**Anmerkung:**

Die Menge des Ammoniumcarbammats ist auf das Volumen der Lösung bezogen. Die angegebene Menge bezieht sich auf ein Gesamtvolumen der Lösung von ca. 120 ml. Die Zugabe von Ammoniumcarbammat kann zu einer Abnahme des pH-Wertes führen.

**3.3.14** Nachdem sich das Ammoniumcarbammat nach etwa 10 Minuten vollständig gelöst hat, wird der pH-Wert erneut überprüft. Falls der pH-Wert weniger als 11 beträgt, wird der Wert mit einer Natriumhydroxidlösung ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf ca. 11,5 eingestellt.

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

**3.3.16** Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag des Strontiumcarbonats ( $\text{SrCO}_3$ ) 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 hand-

habbar. 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 Strontiumcarbonatniederschlag auf dem Filter abzuscheiden.

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

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

**Anmerkung:**

Der  $\text{SrCO}_3$ -Niederschlag zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wird nach Abschnitt 4.4 weiterverarbeitet.

### **3.4 Herstellung des Sr-90-Messpräparats**

**3.4.1** Zur Herstellung des Messpräparats werden Plättchen aus Edelstahl oder Kunststoff mit Klarsichtklebefolie überklebt.

**3.4.2** Der Filter mit dem  $\text{SrCO}_3$ -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**

### **4.1 Allgemeines**

Beim Proportionalzählrohr erfolgt die Bestimmung der Aktivität von Sr-90 über den Nachweis der höherenergetischen Betastrahlung des Tochternuklids Y-90 bei Vorliegen des radioaktiven Gleichgewichts zwischen Sr-90 und Y-90. Zwei Wochen nach Herstellung des Sr-90-Messpräparates beträgt die Y-90-Aktivität 97 % der Sr-90-Aktivität, und nach 19 Tagen (entsprechend 7 Halbwertszeiten) erhöht sich dieser Wert auf mehr als 99 %.

### **4.2 Nulleffekt**

Die Nulleffektzählrate des Low-level-Beta-Proportionalzählrohr muss regelmäßig überprüft werden. Dazu wird ein leerer Filter, der auch für die Strontiumcarbonatfällung eingesetzt wird, verwendet.

### 4.3 Kalibrierung

Für die Messung der Aktivität des Radionuklids Sr-90 wird der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktor durch die Messung einer bekannten Aktivität von Sr-90 bestimmt.

Dafür wird ein geeigneter Papierfilter, dessen Durchmesser dem des Sr-90-Messpräparats entspricht, verwendet. Dieser wird mit etwa 100 µl einer wässrigen Lösung eines Aktivitätsnormals, das etwa 1 Bq Sr-90 im Gleichgewicht mit Y-90 enthält, gleichmäßig beträufelt und an Luft getrocknet. Das Kalibrierpräparat wird analog nach Abschnitt 3.4 hergestellt.

Dieses Kalibrierpräparat wird mit den gleichen Messbedingungen wie das Sr-90-Messpräparat gemessen. Die Messdauer richtet sich dabei nach der gewünschten Standardunsicherheit. Der Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  wird nach Gleichung (1) berechnet.

$$\varphi_A = \frac{A_{\text{Std}}}{R_{n,\text{Std}}} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$A_{\text{Std}}$  Aktivität des Sr-90-Kalibrierpräparats, in Bq;

$R_{n,\text{Std}}$  Nettozählrate infolge der Betastrahlung von Sr-90 und Y-90, in  $s^{-1}$ ;

$\varphi_A$  aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor, in Bq·s.

### 4.4 Bestimmung der chemischen Ausbeute über Strontium-85

Die chemische Ausbeute wird durch Relativmessung eines Sr-85-Kontrollmesspräparats mit der bekannten Zählrate einer Vergleichspräparats in derselben Messgeometrie gammaspektrometrisch ermittelt. Dafür werden folgende Messpräparate hergestellt:

- Sr-85-Kontrollmesspräparat: Dazu wird der Filter mit dem SrCO<sub>3</sub>-Niederschlag, der den Ausbeutetracer Sr-85 enthält, in ein der Filtergröße entsprechendes Gefäß überführt. Danach wird der Niederschlag in etwa 4 ml Salpetersäure (2 mol·l<sup>-1</sup>) aufgelöst.
- Vergleichspräparat: Dazu wird eine wässrige Lösung gleicher Sr-85-Aktivität, wie sie ursprünglich zum Kontrollmesspräparat gegeben wurde, sowie 1 ml Strontiumträgerlösung (entsprechend 20 mg Sr<sup>2+</sup>) in Gefäß, das dem Kontrollmesspräparat entspricht, gegeben. Diese Lösung wird ebenfalls mit etwa 4 ml Salpetersäure (2 mol·l<sup>-1</sup>) aufgefüllt.

Falls die Füllhöhen nicht übereinstimmen, sind sie entsprechend anzugleichen. Die chemische Ausbeute  $\eta_{\text{Sr}}$  wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$\eta_{\text{Sr}} = f_a \cdot \frac{R_{b,\text{KL}}}{R_{b,\text{VL}}} = e^{\lambda_{\text{Sr-85}} \cdot t_D} \cdot \frac{R_{b,\text{KL}}}{R_{b,\text{VL}}} \quad (2)$$

Dabei bedeuten:

- $f_a$  Abklingkorrektionsfaktor für Sr-85;  
 $R_{b,KL}$  Bruttozählrate des Sr-85 im Kontrollmesspräparat, in  $s^{-1}$ ;  
 $R_{b,VL}$  Bruttozählrate des Sr85 im Vergleichspräparat, in  $s^{-1}$ ;  
 $t_D$  Zeitdifferenz zwischen den Startzeitpunkten der beiden Messungen, in s;  
 $\lambda_{Sr-85}$  Zerfallskonstante von Sr-85, in  $s^{-1}$ .

**Anmerkung:**

Alternativ werden für ein Vergleichspräparat 0,5 ml einer wässrigen Lösung mit der gleichen Sr-85-Aktivität, wie sie ursprünglich zum Kontrollmesspräparat gegeben wurde, homogen auf ein Filterpapier aufgetropft und das beaufschlagte Filter an Luft getrocknet. Dieses Vergleichspräparat und das Kontrollmesspräparat werden in derselben Messgeometrie gammaspektrometrisch gemessen.

## 4.5 Messung

Die Zählrate des Sr-90-Messpräparat wird mit einem Low-level-Beta-Proportionalzählrohr mit Antikoinzidenzeinheit gemessen. Die Messdauer ist anhand der zu erwartenden Aktivität im Messpräparat und der geforderten Nachweisgrenze zu wählen.

## 5 Berechnung der Analysenergebnisse

### 5.1 Ergebnisgröße

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 erfolgt nach Gleichung (3).

$$c = f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot V} \cdot (R_b - R_0) = \varphi \cdot R_n \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

- $c$  Aktivitätskonzentration von Sr-90, in  $Bq \cdot l^{-1}$ ;  
 $f_2$  Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität von Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn:

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

- $R_b$  Bruttozählrate des Sr-90 im Sr-90-Messpräparat, in  $s^{-1}$ ;  
 $R_n$  Nettozählrate des Sr-90 im Sr-90-Messpräparat, in  $s^{-1}$ ;  
 $R_0$  Nulleffektzählrate, in  $s^{-1}$ ;  
 $t_A$  Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn, in s;  
 $t_{Sr-90}$  Halbwertszeit von Sr-90, in s;  
 $V$  Volumen der eingesetzten Milchprobe, in l;  
 $\eta_{Sr}$  chemische Ausbeute für Strontium (siehe Abschnitt 4.4);

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

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

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

$\varphi_A$  aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor, in  $\text{Bq}\cdot\text{s}$  (siehe Abschnitt 4.2).

## 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 des Volumens, der chemischen Trennung, der Ausbeutebestimmung und der Kalibrierung.

Die relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität  $u(c)\cdot c^{-1}$  beträgt nach Gleichung (4):

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\frac{1}{(R_b - R_0)^2} \cdot \left( \frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right) + u_{\text{rel}}^2(\varphi)} \quad (4)$$

mit

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = u_{\text{rel}}^2(f_2) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_A) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(V) \quad (5)$$

Dabei bedeuten:

$t_m$  Messdauer, in s;

$t_0$  Messdauer des Nulleffekts, in s;

$u(c)$  Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Sr-90 zum Zeitpunkt der Probeentnahme, in  $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ ;

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

$u_{\text{rel}}(V)$  relative Standardunsicherheit des Volumens der eingesetzten Milchprobe;

$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$  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 kann der Beitrag der relativen Standardunsicherheit des Korrektionsfaktors  $u_{\text{rel}}(f_2)$  vernachlässigt werden.

## 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  $c^*$  nach Gleichung (6) ermittelt:

$$c^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left( \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (6)$$

Dabei bedeuten:

$c^*$  Erkennungsgrenze der Aktivitätskonzentration von Sr-90, in Bq·l<sup>-1</sup>;

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

### 6.2 Nachweisgrenze

Mit Hilfe der Erkennungsgrenze wird die Nachweisgrenze  $c^\#$  nach der impliziten Gleichung (7) berechnet:

$$c^\# = c^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{c^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left( \frac{c^\#}{t_m \cdot \varphi} + \frac{R_0}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (7)$$

Nach Auflösung von Gleichung (7) wird die Nachweisgrenze mit den Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) \quad (8)$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot c^*} \cdot \frac{\varphi}{t_m} \quad (9)$$

nach Gleichung (10) berechnet.

$$c^\# = \frac{c^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left( 1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (10)$$

Dabei bedeuten:

$c^\#$  Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von Sr-90, in Bq·l<sup>-1</sup>;

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

### 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 Sr-90-Aktivitätskonzentration in einer Milchprobe werden nachstehende Messwerte verwendet:

$$\begin{array}{ll}
 R_b & = 17,50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; & t_m & = 0,17 \cdot 10^6 \text{ s}; \\
 R_0 & = 5,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; & t_0 & = 0,25 \cdot 10^6 \text{ s}; \\
 f_2 & = 1,0; & u_{\text{rel}}(f_2) & = 0; \\
 V & = 1,0 \text{ l}; & u_{\text{rel}}(V) & = 0,02; \\
 \eta_{\text{Sr}} & = 0,750; & u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}}) & = 0,05; \\
 \varphi_A & = 1,615 \text{ Bq} \cdot \text{s}; & u_{\text{rel}}(\varphi_A) & = 0,04.
 \end{array}$$

### 7.1 Manuelle Auswertung

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

Nach Gleichung (3) beträgt die Aktivitätskonzentration von Sr-90:

$$c = \frac{1,000 \cdot 1,615 \text{ Bq} \cdot \text{s}}{0,750 \cdot 1,01} \cdot (17,50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} - 5,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}) \approx 25,2 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den obigen Werten und dem Wert der relativen Standardunsicherheit des verfahrensabhängigen Kalibrierfaktors nach Gleichung (5)

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0^2 + 0,04^2 + 0,05^2 + 0,02^2 = 0,0045$$

beträgt die relative Standardunsicherheit der Sr-90-Aktivitätskonzentration nach Gleichung (4):

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\frac{1}{(11,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1})^2} \cdot \left( \frac{17,50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{0,17 \cdot 10^6 \text{ s}} + \frac{5,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{0,25 \cdot 10^6 \text{ s}} \right)^2} + 0,0045 \approx 0,074$$

Die Sr-90-Aktivitätskonzentration in der Milchprobe zum Zeitpunkt der Probeentnahme beträgt für dieses Beispiel:

$$c = (25,2 \pm 1,85) \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für die Berechnung der charakteristischen Grenzen werden für das Quantil  $k_{1-\alpha}$  der Wert 3 und für das Quantil  $k_{1-\beta}$  der Wert 1,645 verwendet. Für die Erkennungsgrenze  $c^*$  wird nach Gleichung (6) folgender Wert erhalten:

$$\begin{aligned} c^* &= 3 \cdot 1,000 \cdot \frac{1,615}{0,750 \cdot 1,0} \cdot \sqrt{5,83 \cdot 10^{-3} \cdot \left( \frac{1}{0,17 \cdot 10^6} + \frac{1}{0,25 \cdot 10^6} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \approx \\ &\approx 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Nach Berechnung der Werte für die Hilfsgrößen nach den Gleichungen (8) und (9)

$$\theta \approx 1 - 1,645^2 \cdot 0,0045 \approx 0,9878$$

$$\psi \approx 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}} \cdot \frac{1,000 \cdot 1,615 \text{ Bq} \cdot \text{s}}{0,750 \cdot 1,0 \text{ l}} \cdot \frac{1}{0,17 \cdot 10^6 \text{ s}} \approx 1,011$$

beträgt die Nachweisgrenze  $c^\#$  nach Gleichung (10):

$$\begin{aligned} c^\# &\approx \frac{1,55 \cdot 10^{-3} \cdot 1,011}{0,9878} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9878}{1,011^2} \cdot \left( 1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right] \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \approx \\ &\approx 2,49 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

## 7.2 Softwaregestützte Auswertung

### 7.2.1 Ansicht des Excel®-Tabellenblatts

**Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 in Milch mit Proportionalzählrohr (Marathon C / Kryptand 2.2.2-Methode)**

F-Sr-90-MILCH-04

Version November 2023

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

PROBENBEZEICHNUNG:

Milch

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
	Eingabe Excel-Formeln
	Eingabe Werte Eingangsgrößen
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

DATENEINGABE					UNSICHERHEITSBUDGET		
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variablen	Eingabewerte	abs. StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget	Budget in %
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb		2975	54,54356	1,26667E-05	0,000690885	13,92771247
p 2 NE-Zählrate	1/s	_R0	5,8300E-03	1,5271E-04	-2,15333333	0,000328833	3,155144191
p 3 Messdauer	s	tm	1,7000E+05	0	-2,2167E-07	0	0
p 4 NE-Messdauer	s	_t0	2,5000E+05	0	0	0	0
p 5 Volumen	l	V	1,0000	2,0000E-02	-0,02512937	0,000502587	7,370407497
p 6 Aktivitätsbez. Kalibrierfaktor	Bq*s/l	phia	1,6150	6,4600E-02	0,01556	0,001005176	29,48168897
p 7 Chemische Ausbeute		eta	0,7500	3,7500E-02	-0,03350583	0,001256469	46,06504687
p 8 Abklingfaktor		_f2	1,0000	0	0,0251294	0	0
(Liste hier verlängerbar)							

MODELL				Erg = phi * Rn	
Abgeleitete Größen				(Formeln)	
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb		1,7500E-02	
(Liste hier verlängerbar)					
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn		1,1670E-02	
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/l	phi		2,1533E+00	
#Ergebniswert	Bq/l	Erg	2,5129E-02	0,00249071	<-- von VBA modifizierb. Ergebniswert
#kombin. Stdunsicherheit	Bq/l	uErg	1,8513E-03		
#Erkennungsgrenze	Bq/l		1,5506E-03		
#Nachweisgrenze	Bq/l		2,4907E-03		

WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN

Hilfsgröße Omega	Bq/l	Omega	1,0000E+00
Bester Schätzwert	Bq/l	BestWert	2,5129E-02
Stdunsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/l		1,8513E-03
u. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/l		2,1501E-02
o. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/l		2,8758E-02

Rechnen!

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

## 7.2.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

The screenshot shows the 'Resultate' tab of the UncertRadio software. It displays the following data:

**Gesamtes Messergebnis für cSr90 :**

- Wert der Ergebnisgröße: 2,51294E-02 Bq/l
- erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,85125E-03 Bq/l
- relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 7,3669 %
- Beste Schätzwerte nach Bayes:  min. Überdeck.-Intervall
- Wert der Ergebnisgröße: 2,51294E-02 Bq/l
- erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,85125E-03 Bq/l
- untere Bereichsgrenze: 2,15010E-02 Bq/l
- obere Bereichsgrenze: 2,87578E-02 Bq/l

**Erweiterungsfaktor k: 1,0**  
**Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950**

**Erkennungs- und Nachweisgrenze für cSr90 :**

- Erkennungsgrenze (EKG): 1,5506E-03 Bq/l Iterationen: 1
- Nachweisgrenze (NWG): 2,4906E-03 Bq/l Iterationen: 4

**Monte Carlo Simulation:**

- Anzahl der simul. Messungen: 100000  min. Überdeck.-Intervall
- Anzahl der Runs: 1
- primärer Messwert: 2,52005E-02 Bq/l relSD%: 0,023
- Unsichh. primärer Messwert: 1,86199E-03 Bq/l 0,224
- Wert der Ergebnisgröße: 2,52005E-02 Bq/l 0,023
- erweiterte Unsicherheit: 1,86199E-03 Bq/l 0,224
- relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 7,3887 %
- untere Bereichsgrenze: 2,17836E-02 Bq/l 0,072
- obere Bereichsgrenze: 2,90747E-02 Bq/l 0,054
- Erkennungsgrenze (EKG): 1,58545E-03 Bq/l 0,873
- Nachweisgrenze (NWG): 2,51697E-03 Bq/l 0,571

aktiver Run: 1 IT: 10 Start MC

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.

- Aceton;
- Ammoniumcarbamat;
- Dowex™ Marathon™ C <sup>a)</sup>: Na<sup>+</sup>-Form, 20 mesh bis 50 mesh;
- Kryptand 2.2.2: zur Synthese;
- Methanol-Wasser-Gemisch: 3 : 2 Volumenanteile;
- Natriumchlorid enthaltende Salzsäure: 2 mol·l<sup>-1</sup> NaCl in 2 mol·l<sup>-1</sup> HCl;
- Natriumhydroxidlösung, NaOH: 3 mol·l<sup>-1</sup>, 10 mol·l<sup>-1</sup>;
- Pentanatriumtripolyphosphat-lösung, Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>: 0,2 mol·l<sup>-1</sup>  
Die Lösung muss einen pH-Wert von 8,0 aufweisen und darf maximal 14 Tage verwendet werden;
- Salzsäure, HCl: 1 mol·l<sup>-1</sup> bis 3 mol·l<sup>-1</sup>;
- Silikonentschäumer: z. B. Rhodorsil Antifoam Silicone 426 R;

- Strontiumträgerlösung: 20 mg Sr<sup>2+</sup> pro ml Lösung  
6,086 g Strontiumchloridhexahydrat (SrCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O) in entionisiertem Wasser lösen, 1 ml Salzsäure (3 mol·l<sup>-1</sup>) zugeben, dann auf 100 ml mit entionisiertem Wasser auffüllen.

<sup>a)</sup> Das Produkt ist bei Redaktionsschluss unter der Bezeichnung Amberlite™ HPR1100 erhältlich.

## 8.2 Geräte

Für das Verfahren wird neben der üblichen Laborausrüstung folgende Ausstattung benötigt:

- Erlenmeyerkolben (300 ml, 1000 ml);
- Säule (15 mm Innendurchmesser, 200 mm Höhe, ausgestattet mit einem Reservoir, Hahn und Fritten);
- Laborschnellrührer, z. B. Ultraturrax;
- feine quantitative Papierfilter mit einem Porendurchmesser kleiner 2 µm, z. B. Blaubandfilter Sorte 589/3, oder Filter aus Cellulosenitrat mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm (Filterdurchmesser ca. 37 mm);
- Plättchen aus Edelstahl oder Kunststoff passend zum Proportionalzählrohr;
- handelsübliche Klarsichtklebefolie in passender Breite, z. B. Tesafilm;
- Gefäße entsprechend des Durchmessers der eingesetzten Filter;
- Low-level-beta-Proportionalzählrohr mit Antikoinzidenzeinheit (Nulleffektzählrate kleiner als 0,008 s<sup>-1</sup>).

## 8.3 Vorbereitung des chelatbildenden Harzes

In einem Erlenmeyerkolben wird 1,0 g Kryptand 2.2.2 in 25 ml Aceton bei Raumtemperatur vollständig gelöst. Anschließend werden 20 ml (Nassvolumen) Dowex™ Marathon™ C und 65 ml bis 70 ml entionisiertes Wasser zugegeben. Diese Mischung wird 16 Stunden bis 24 Stunden mit Hilfe einer Schüttelmaschine geschüttelt. Falls keine Schüttelmaschine zur Verfügung steht, kann die Lösung auch gerührt werden, wobei die Harzkörner nicht zerstört werden dürfen. Anschließend wird die Flüssigkeit dekantiert und verworfen. Das Harz wird mit etwas entionisiertem Wasser gewaschen. Der Kryptand 2.2.2 ist nahezu vollständig auf dem Dowex™ Marathon™ C sorbiert.

Es wird empfohlen, vorbereitetes chelatbildendes Harz auf Vorrat zu halten. Dazu werden die oben genannten Mengen entsprechend erhöht. Die Kontaktzeit wird nicht geändert. Die Herstellung von Chargen bis 240 ml Nassvolumen des chelatbildenden Harzes verläuft problemlos.

Das so vorbereitete chelatbildende Harz wird im feuchten Zustand unter Aceton zur Konservierung bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt. In diesem Zustand ist das Harz mindestens zwölf Monate lang verwendbar.

## 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].