

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

F-Sr-90-MILCH-05

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 Flüssigkeitsszintillationspektrometer (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 nach Homogenisierung stark geronnene Rohmilchproben analysiert werden.

2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Rohmilch wird auf das Verfahren F- γ -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 Yttrium-90 (Y-90) eingestellt hat, mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (en. *liquid scintillation counter*, LSC) in Low-level-Ausführung gemessen.

Die chemische Ausbeute wird entweder extern über ein Kontrollmesspräparat, das Strontium-85 (Sr-85) enthält und bei jeder Analysencharge mitläuft, bestimmt oder intern durch Zugabe von Sr-85 zu jeder Analysenprobe. In dieser Messanleitung werden beide Varianten vorgestellt. Die chemische Ausbeute liegt in der Regel zwischen 75 % und 85 %.

3.2 Probenvorbereitung

Zur Probenvorbereitung wird auf den entsprechenden Abschnitt des Verfahrens F-Sr-90-MILCH-04 verwiesen.

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. Je nach Variante bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute gilt:

- a) Bei externer Bestimmung wird pro Analysencharge einem zusätzlichen Liter Milch Sr-85 als Ausbeutetracer mit einer Aktivität von max. 15 Bq zugesetzt.
- b) Bei interner Bestimmung wird jeder Analysenprobe eine geringere Sr-85-Aktivität, üblicherweise 2 Bq bis 5 Bq, zugegeben.

Nach Zugabe des Tracers ist die Milch für etwa 30 Minuten zu rühren.

Für die weiteren Schritte der radiochemischen Trennung wird auf den entsprechenden Abschnitt des Verfahrens F-Sr-90-MILCH-04 verwiesen.

3.4 Herstellung des Sr-90-Messpräparats bzw. des Sr-85-Kontrollmesspräparats

Vor der Messung wird der Filter mit dem Strontiumcarbonatniederschlag (SrCO_3) mindestens zwei Wochen bis zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes mit dem Tochternuklid Y-90 aufbewahrt.

Anmerkung:

Da das Arbeiten, insbesondere mit dem Cellulosenitratfilter im getrockneten Zustand, unhandlich ist, wird empfohlen, mit einem leicht befeuchteten Filter zu arbeiten. Vor der Überführung des Filters in das Zählfläschchen wird der vom SrCO_3 -Niederschlag nicht bedeckte Rand des Filters weggeschnitten.

3.4.1 Der Filter wird in ein Zählfläschchen aus kaliumarmem Glas überführt.

3.4.2 Danach werden folgende Lösungen zugegeben:

- 0,5 ml Yttriumträgerlösung (entsprechend 10 mg Y^{3+});
- 0,5 ml entionisiertes Wasser;
- 1,0 ml Toluolsulfonsäurelösung (25 %);

3.4.3 Nun erfolgt die Bestimmung der chemischen Ausbeute nach Abschnitt 4.4.

3.4.4 Vor Beginn der LSC-Messung werden 19,0 ml Szintillationscocktail in das Zählfläschchen gegeben.

3.4.5 Nach der Zugabe des Szintillationscocktails wird die Mischung kräftig geschüttelt und stehen gelassen. Nach etwa 10 Minuten bildet sich eine klare, homogene und dauerhaft stabile Emulsion, die für die Messung der Aktivität des Sr-90 und Y-90 geeignet ist.

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Die Aktivitätsbestimmung des betastrahlenden Radionuklids Sr-90 erfolgt mit einem LSC in Low-level-Ausführung. Im Impulshöhenspektrum tritt Sr-90 mit einer maximalen Betaenergie $E_{\beta,\max}$ von etwa 546 keV in einem Energiebereich von 0 keV bis ca. 150 keV auf, das Tochternuklid Y-90 mit einer maximalen Betaenergie $E_{\beta,\max}$ von etwa 2,3 MeV in einem Energiebereich von 0 keV bis ca. 1 000 keV.

Das gammastrahlende Radionuklid Sr-85, das als Ausbeutetracer eingesetzt wird, emittiert Auger- und Konversionselektronen im LSC-Impulshöhenspektrum sowohl einen deutlichen Beitrag im Energiebereich von 0 keV bis ca. 25 keV als auch in geringerem Maß einen Beitrag im höherenergetischen Bereich bis ca. 350 keV. Da die für die Ausbeutebestimmungen eingesetzte Sr-85-Aktivität in der Regel zwei bis drei Größenordnungen größer als die im Messpräparat vorhandene (Sr-90 + Y-90)-Aktivität ist, ist entweder die Sr-85-Aktivität oder der Energiebereich für die Bestimmung der (Sr-90 + Y-90)-Aktivität so zu optimieren, dass die störenden Beiträge von Sr-85 möglichst gering gehalten werden. Diese Störung wird vermieden, wenn

- a) zur Bestimmung der chemischen Ausbeute ein Sr-85-Kontrollpräparat hergestellt wird, so dass im LSC-Impulshöhenspektrum der Sr-90-Messpräparate kein Beitrag von Sr-85 vorliegt oder
- b) zur Auswertung ein Energiefenster ab einem Energiebereich, in dem die Sr-85-Beiträge nicht mehr stören, verwendet wird.

Anmerkung:

Die Zählraten bei der Analyse der Kalibrier-, Nulleffekt- und Messpräparate werden unter gleichen Bedingungen bestimmt, so dass der Quench aller Präparate in guter Näherung gleich ist.

4.2 Nulleffekt

Zur Bestimmung der Nulleffektzählrate wird ein Nulleffektpräparat auf dieselbe Weise wie das Kalibrierpräparat hergestellt (siehe Abschnitt 4.3.1), jedoch ohne Zugabe eines Aktivitätsnormalis.

4.3 Kalibrierung

Zur Bestimmung des nuklidspezifischen Nachweisvermögens ε_r des verwendeten LSC bzw. der aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktoren $\varphi_{A,r}$ ist wie folgt vorzugehen.

4.3.1 Herstellung der Kalibrierpräparate

In ein Zählfläschchen aus kaliumarmem Glas werden 1 Bq bis 5 Bq Sr-90 im radioaktiven Gleichgewicht mit Y-90 pipettiert und im Trockenschrank zur Trockene eingedampft.

Anmerkung:

Üblicherweise werden zwischen 50 µl und 500 µl eines Strontiumaktivitätsnormals verwendet, um den Zeitbedarf für das Eindampfen klein zu halten. Der Yttriumträger vermindert Sorptionseffekte der Sr-90-Tochter Y-90 auf der Wandung des Zählfläschchens.

Anschließend wird ein unbeaufschlagter Filter in das Zählfläschchen gegeben. Danach werden folgende Lösungen zugegeben:

- 0,5 ml Strontiumträgerlösung (entsprechend 20 mg Sr²⁺);
- 0,5 ml Yttriumträgerlösung (entsprechend 10 mg Y³⁺);
- 1,0 ml Toluolsulfonsäurelösung (25 %);
- 19,0 ml Szintillationscocktail.

Die Mischung wird wie unter Abschnitt 3.4 beschrieben geschüttelt, um eine dauerhaft stabile Emulsion zu erhalten.

Wird Sr-85 als Ausbeutetracer direkt zur Analysenprobe gegeben, muss ein analoges Sr-85-Kalibrierpräparat hergestellt werden, um damit das Nachweisvermögen für Sr-85 zu bestimmen.

4.3.2 Bestimmung der aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktoren

Die aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktoren für Sr-85 bzw. (Sr-90 + Y-90) in den gewählten Energiebereichen werden nach Gleichung (1) berechnet.

$$\varphi_{A,r} = \frac{A_{\text{Std},r}}{R_{n,\text{Std},r}} = \frac{1}{\varepsilon_r} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$A_{\text{Std},r}$ Aktivität des Radionuklids r im Kalibrierpräparat, in Bq;

$R_{n,\text{Std},r}$ Nettozählrate des Radionuklids r im Kalibrierpräparat im gewählten Energiebereich, in s⁻¹;

$\varphi_{A,r}$ aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor des Radionuklids r im gewählten Energiebereich, in Bq·s;

ε_r Nachweisvermögen des Radionuklids r im gewählten Energiebereich, in Bq⁻¹·s⁻¹.

Das Nachweisvermögen liegt bei Messungen mit Szintillationscocktail bei beiden Radionukliden im Bereich von 0,9 Bq⁻¹·s⁻¹. Für beide Methoden sollten die Energiebereiche mit Hilfe des Gütefaktors *FoM* (en. *figure of merit*) optimiert werden.

Anmerkung:

Informationen zum Gütefaktor *FoM* finden sich z. B. im Verfahren H-Fe-55/Ni-63-AWASS-01.

4.4 Bestimmung der chemischen Ausbeute über Sr-85

4.4.1 Allgemeines

Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute mit Hilfe der gammaspektrometrischen Messung der Aktivität von Sr-85 stehen zwei Verfahren zur Verfügung:

- Zugabe einer bekannten Aktivität von Sr-85 zur Analysenprobe und Messung der Aktivität im Messpräparat;
- Herstellung eines Kontrollpräparates mit einer bekannten Aktivität von Sr-85, das genauso wie die Analysenprobe behandelt wird.

In beiden Fällen wird ein Vergleichspräparat zur Bestimmung der chemischen Ausbeute herangezogen.

4.4.2 Herstellung des Vergleichspräparats

Zur Herstellung eines Vergleichspräparats wird eine wässrige Lösung gleicher Aktivität von Sr-85, wie sie ursprünglich zum Sr-85-Kontrollmesspräparat bzw. zur Analysenprobe gegeben wurde, sowie 0,5 ml Strontiumträgerlösung (entspricht 20 mg Sr²⁺) in gleichartiges Zählfläschchen gegeben. Diese Lösungen werden mit etwa 2 ml Salpetersäure (2 mol·l⁻¹) auf die gleiche Füllhöhe, wie sie für die Messpräparate nach Schritt 3.4.2 vorliegen, aufgefüllt.

4.4.3 Bestimmung der chemischen Ausbeute

Die Sr-85-Aktivität wird vor der Zugabe des Szintillationscocktails gammaspektrometrisch bestimmt. Die chemische Ausbeute η_{Sr} wird nach Gleichung (2) unter Voraussetzung gleicher Volumina berechnet:

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

Dabei bedeuten:

f_a Abklingkorrektionsfaktor für Strontium-85;

$R_{\text{b,ML}}$ Bruttozählrate des Sr-85-Kontrollmesspräparats bzw. des Sr-90-Messpräparats mit internem Sr-85-Tracer, in s⁻¹;

$R_{\text{b,VL}}$ Bruttozählrate des Vergleichspräparats, in s⁻¹;

t_D Zeitdifferenz zwischen den Startzeitpunkten der beiden Messungen, in s;

$\lambda_{\text{Sr-85}}$ Zerfallskonstante von Strontium-85, in s⁻¹.

4.5 Messung

Nachdem die Messpräparate für die LSC-Messung nach Schritt 3.4.4 hergestellt wurden, wird ein Impulshöhenspektrum aufgenommen. Der optimale Energiebereich ist je nach Anwendungsfall zu wählen:

- a) Wird ein Sr-85-Kontrollmesspräparat für die Ausbeutebestimmung verwendet, kann der gesamte Energiebereich für die Auswertung verwendet werden.

Anmerkung:

Die im Routinemessprogramm nach AVV-IMIS geforderte Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von $20 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$ [1] wird im Fall, dass ein Sr-85-Kontrollpräparat verwendet wurde, bei einer Messdauer von etwas weniger als zwei Stunden erreicht.

- b) Wird Sr-85 zur Analysenprobe als interner Tracer zugegeben, ist der Energiebereich aufgrund des Sr-85-Beitrags im Impulshöhenspektrum (siehe Abschnitt 4.1) anzupassen. Üblicherweise liegt die untere Grenze des Energiebereichs bei 350 keV.

Anmerkung:

Aufgrund des angepassten (i.d.R. verkleinerten) Energiebereichs sinkt das Nachweisvermögen und die Nachweisgrenze nimmt bei gleicher Messdauer im Vergleich zur Methode a) zu. Die im Routinemessprogramm nach AVV-IMIS geforderte Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration [1] wird nach einer Messdauer von etwa sieben Stunden erreicht.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der Analysenergebnisse erfolgt in Anlehnung an das Verfahren F-Sr-90-MILCH-04 dieser Messanleitungen. Jedoch müssen die Zählraten und die aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktoren $\varphi_{A,r}$, wie im Abschnitt 4.3 beschrieben,

- im gleichen Energiefenster und
- unter den gleichen Quenchbedingungen, d. h. gleicher Quenchfaktor bei der Messung,

bestimmt werden.

Wenn zur Bestimmung der chemischen Ausbeute der Sr-85-Tracer zur Analysenprobe gegeben wurde, müssen mögliche Beiträge des Tracers zur Zählrate berücksichtigt werden. In diesem Fall muss der zu erwartende Sr-85-Beitrag im für die Bestimmung der Aktivität von (Sr-90 + Y-90) herangezogenen Energiebereich zum Zeitpunkt dieser Messung berechnet und von der Bruttozählrate R_b subtrahiert werden.

5.1 Ergebnisgröße

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

$$c = \varphi \cdot R_n \quad (3)$$

wobei der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor φ nach Gleichung (4)

$$\varphi = f_2 \cdot \frac{\varphi_{A,Sr-90}}{\eta_{Sr} \cdot V} \quad (4)$$

und die Nettozählrate R_n ohne Verwendung von Strontium-85 als internen Ausbeutetracer nach Gleichung (5) bzw. mit Strontium-85 als internem Tracer nach Gleichung (6) berechnet werden.

$$R_n = R_b - R_0 \quad (5)$$

$$R_n = R_b - (R_0 + R_{Sr-85}) \quad (6)$$

Bei der Verwendung des Ausbeutetracers Sr-85 wird zudem der zu erwartende Sr-85-Beitrag im für die Bestimmung der spezifischen Aktivität von (Sr-90 + Y-90) herangezogenen Energiebereich zum Zeitpunkt dieser Messung gemäß Gleichung (7) ermittelt:

$$R_{Sr-85} = \frac{A_{Sr-85}}{\varphi_{A,Sr-85}} \cdot \eta_{Sr} \cdot f_b \quad (7)$$

In den Gleichungen (3) bis (7) bedeuten:

A_{Sr-85} zur Analysenprobe zugegebene Aktivität des Sr-85-Ausbeutetracers, in Bq;

c Aktivitätskonzentration von Sr-90, in Bq·l⁻¹;

f_b Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität von Sr-85 für die Zeitspanne zwischen Zugabe des Ausbeutetracers und Messbeginn:

$$f_b = e^{\lambda_{Sr-85} \cdot t_b}$$

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-Messpräparats, in s⁻¹;

R_n Nettozählrate des Sr-90-Messpräparats, in s⁻¹;

R_{Sr-85} Zählrate des Strontium-85, in s⁻¹;

R_0 Nulleffektzählrate, in s⁻¹;

t_A Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn, in s;

t_b Zeitspanne zwischen Zugabe des Ausbeutetracers und Messbeginn, in s;

t_{Sr-85} Halbwertszeit von Sr-85, in s;

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

V Volumen der eingesetzten Milchprobe, in l;

$\lambda_{\text{Sr-85}}$ Zerfallskonstante von Sr-85, in s^{-1} :

$$\lambda_{\text{Sr-85}} = \frac{\ln 2}{t_{\text{Sr-85}}}$$

$\lambda_{\text{Sr-90}}$ 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 $\text{Bq}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$;

$\varphi_{A,\text{Sr-85}}$ aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor von Strontium-85 im betrachteten Energiebereich, in $\text{Bq}\cdot\text{s}$;

$\varphi_{A,\text{Sr-90}}$ aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor von Strontium-90 im betrachteten Energiebereich, in $\text{Bq}\cdot\text{s}$.

Anmerkung:

Neben der Berechnung kann die Summe der Beiträge des Nulleffektes sowie des Sr-85 ($R_0 + R_{\text{Sr-85}}$) empirisch festgestellt werden. Dazu wird die Aktivität von Sr-85 im Messpräparat gammaspektrometrisch bestimmt. Die gleiche Aktivität von Sr-85 wird dem für die Nulleffektbestimmung der Szintillationsmessungen genutzten Zählfläschchen zugesetzt. Dabei wird vorausgesetzt, dass die gleichen Messbedingungen eingehalten werden.

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 Standardunsicherheit auch die Standardunsicherheiten des Volumens, der Abklingkorrektionsfaktoren, der Ausbeutebestimmung und der Kalibrierung.

Die relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(c)\cdot c^{-1}$ wird **ohne Verwendung von Sr-85** als interner Ausbeutetracer nach Gleichung (8):

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\frac{1}{(R_b - R_0)^2} \cdot \left(\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}\right) + u_{\text{rel}}^2(\varphi)} \quad (8)$$

Bei Verwendung von Sr-85 als interner Ausbeutetracer erweitert sich Gleichung (8) um den Beitrag von Sr-85 zur Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration. Es wird somit Gleichung (9) erhalten:

$$\frac{u(c)}{c} = \left\{ \frac{1}{(R_b - R_0 - R_{Sr-85})^2} \cdot \left[\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + u^2(R_{Sr-85}) \right] + u_{rel}^2(\varphi) + 2 \cdot u_{rel}^2(\eta_{Sr}) \cdot \frac{R_{Sr-85}}{(R_b - R_0 - R_{Sr-85})} \right\}^{1/2} \quad (9)$$

In den Gleichungen (8) und (9) wird die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors φ nach Gleichung (10) ermittelt:

$$u_{rel}^2(\varphi) = u_{rel}^2(f_2) + u_{rel}^2(\varphi_{A,Sr-90}) + u_{rel}^2(\eta_{Sr}) + u_{rel}^2(V) \quad (10)$$

Die in Gleichung (9) zusätzlich benötigte Standardunsicherheit der Sr-85-Zählrate berechnet sich nach Gleichung (11):

$$u^2(R_{Sr-85}) = R_{Sr-85}^2 \cdot [u_{rel}^2(A_{Sr-85}) + u_{rel}^2(\varphi_{A,Sr-85}) + u_{rel}^2(\eta_{Sr}) + u_{rel}^2(f_b)] \quad (11)$$

In den Gleichungen (8) bis (11) 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 $Bq \cdot kg^{-1}$;
$u(R_{Sr-85})$	Standardunsicherheit der Zählrate von Sr-85, in s^{-1} ;
$u_{rel}(A_{Sr-85})$	relative Standardunsicherheit des zugegebenen Ausbeutetracers Sr-85;
$u_{rel}(f_b)$	relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors für Sr-85 für die Zeitspanne zwischen Zugabe des Ausbeutetracers und Messbeginn;
$u_{rel}(f_2)$	relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors für Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn;
$u_{rel}(V)$	relative Standardunsicherheit des Volumens der eingesetzten Milchprobe;
$u_{rel}(\eta_{Sr})$	relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute für Strontium;
$u_{rel}(\varphi_{A,Sr-85})$	relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors für Strontium-85.
$u_{rel}(\varphi_{A,Sr-90})$	relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors für Strontium-90.

Üblicherweise kann der Beitrag der relativen Standardunsicherheit des Korrektionsfaktors $u_{rel}(f_2)$ vernachlässigt werden. Dies gilt ebenso für die Standardunsicherheit der Sr-85-Zählrate $u(R_{Sr-85})$, da diese bei einer Aktivität von Sr-85 von nur wenigen Bq und bei einem für die Messung der (Sr-90 + Y-90)-Aktivitätskonzentration verwendeten Energiebereich von 350 keV bis 1 000 keV gegenüber der Standardunsicherheit des Nulleffektes $u(R_0)$ vernachlässigbar ist.

Anmerkung:

Die relative Standardunsicherheit bei Analysen von sechs Rohmilchproben mit einer bekannten Sr-90-Aktivitätskonzentration von etwa $18 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ betrug etwa 9 % [3]. Die Analysen von drei Aliquoten einer Rohmilchprobe beim Ringversuch des Jahres 2008 ergaben einen Mittelwert der Sr-90-Aktivitätskonzentration von $(5,16 \pm 0,07) \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ bei einem Referenzwert von $5,00 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ [4].

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [5]. Für weiterführende Betrachtungen wird auf das Allgemeine Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen verwiesen [6].

6.1 Erkennungsgrenze

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen des Verfahrens wird zunächst die Erkennungsgrenze c^* ermittelt. Wird Sr-85 nach Gleichung (12)

$$c^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (12)$$

Wird Sr-85 als interner Ausbeutetracer hinzugegeben, so erweitert sich Gleichung (12) zur folgenden Gleichung (13):

$$c^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{\frac{R_0 + R_{\text{Sr-85}}}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + u^2(R_{\text{Sr-85}})} \quad (13)$$

Dabei bedeuten:

c^* Erkennungsgrenze der Aktivitätskonzentration von Sr-90, in $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$;

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

6.2 Nachweisgrenze

Für den Fall, dass ein Kontrollpräparat für die Ausbeutebestimmung verwendet wird, berechnet sich die Nachweisgrenze $c^\#$ sich nach der impliziten Gleichung (14):

$$c^\# = c^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{c^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left(\frac{c^\#}{t_m \cdot \varphi} + \frac{R_0}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (14)$$

Wird Sr-85 direkt zur Probe gegeben, berechnet sich die Nachweisgrenze näherungsweise gemäß der folgenden impliziten Gleichung (15):

$$c^\# = c^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{c^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left(\frac{c^\#}{t_m \cdot \varphi} + \frac{R_0 + R_{\text{Sr-85}}}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + u^2(R_{\text{Sr-85}}) \right)} \quad (15)$$

Nach Auflösung und Vereinfachung der Gleichungen (14) und (15) berechnet sich die Nachweisgrenze für beide Verfahren nach Gleichung (16):

$$c^{\#} = \frac{c^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (16)$$

mit den Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) \quad (17)$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot c^*} \cdot \frac{\varphi}{t_m} \quad (18)$$

berechnet.

Dabei bedeuten:

$c^{\#}$ Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von Sr-90, in Bq·l⁻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.

7.1 Manuelle Auswertung

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

7.1.1 Ohne Verwendung von Sr-85 als Ausbeutetracer

Für die Bestimmung der Sr-90-Aktivitätskonzentration in einer Milchprobe werden nachstehende Zahlenwerte verwendet:

R_b	=	$117,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	t_m	=	$60 \cdot 10^3 \text{ s}$;
R_0	=	$79,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	t_0	=	$60 \cdot 10^3 \text{ s}$;
f_2	=	1,0;	$u_{\text{rel}}(f_2)$	=	0;
V	=	1,0 l;	$u_{\text{rel}}(V)$	=	0,02;

$$\begin{aligned}\eta_{\text{Sr}} &= 0,750; & u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}}) &= 0,05; \\ \varphi_{A,\text{Sr-90}} &= 0,585 \text{ Bq}\cdot\text{s}; & u_{\text{rel}}(\varphi_{A,\text{Sr-90}}) &= 0,04.\end{aligned}$$

Mit dem nach Gleichung (4) berechneten verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor

$$\varphi \approx 1,0 \cdot \frac{0,585 \text{ Bq} \cdot \text{s}}{0,750 \cdot 1,01} \approx 0,78 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$$

und der nach Gleichung (6) ermittelten Nettozählrate

$$R_n = 117,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} - 79,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 38,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

wird die Aktivitätskonzentration von Strontium-90 nach Gleichung (3) erhalten:

$$c \approx 0,78 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 38,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \approx 30,03 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die dazugehörige relative Standardunsicherheit der Sr-90-Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (8) berechnet,

$$\frac{u(c)}{c} \approx \sqrt{\frac{1}{(38,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1})^2} \cdot \left(\frac{117,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + \frac{79,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} \right) + 0,0045} \approx 0,0819$$

wobei die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors nach Gleichung (10) ermittelt wird:

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

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

$$c \approx (30,03 \pm 2,46) \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

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 [6]. Für die Erkennungsgrenze c^* wird nach Gleichung (12) der Wert erhalten:

$$\begin{aligned}c^* &\approx 3 \cdot 0,78 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \sqrt{79,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + \frac{1}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} \right)} \approx \\ &\approx 3,797 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}\end{aligned}$$

Mit den Hilfsgrößen nach den Gleichungen (17) und (18)

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

$$\psi \approx 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 3,79 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}} \cdot 0,78 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \frac{1}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} \approx 1,0046$$

beträgt die Nachweisgrenze $c^\#$ nach Gleichung (16):

$$c^\# \approx \frac{3,797 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1,0046}{0,9878} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{0,9878}{1,0046^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right] \approx$$

$$\approx 6,03 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7.1.2 Mit Verwendung des Ausbeutetracers Sr-85

In diesem Rechenbeispiel werden 20 Tage vor Beginn der LSC-Messung einer Analysenprobe 5 Bq Sr-85 als interner Ausbeutetracer zugegeben und die radiochemische Analyse durchgeführt. Für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 wird der Energiebereich zwischen 350 keV und 1 000 keV des gemessenen Impulshöhenspektrums ausgewertet.

R_b	=	$28,13 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	t_m	=	$60 \cdot 10^3 \text{ s}$;
R_0	=	$16,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	t_0	=	$60 \cdot 10^3 \text{ s}$;
$A_{\text{Sr-85}}$	=	5,0 Bq;	$u_{\text{rel}}(A_{\text{Sr-85}})$	=	0,02;
f_b	=	0,808;	$u_{\text{rel}}(f_b)$	=	0;
f_2	=	1,0;	$u_{\text{rel}}(f_2)$	=	0;
V	=	1,0 l;	$u_{\text{rel}}(V)$	=	0,02;
η_{Sr}	=	0,750;	$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$	=	0,05;
$\varphi_{A, \text{Sr-85}}$	=	$4,167 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s}$;	$u_{\text{rel}}(\varphi_{A, \text{Sr-85}})$	=	0,04;
$\varphi_{A, \text{Sr-90}}$	=	2,632 Bq·s;	$u_{\text{rel}}(\varphi_{A, \text{Sr-90}})$	=	0,04.

Die Zählrate des Sr-85-Ausbeutetracers beträgt nach Gleichung (7):

$$R_{\text{Sr-85}} = \frac{5,0 \text{ Bq}}{4,167 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s}} \cdot 0,750 \cdot 0,808 \approx 0,727 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Mit dem nach Gleichung (4) berechneten verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor

$$\varphi \approx 1,0 \cdot \frac{2,632 \text{ Bq} \cdot \text{s}}{0,750 \cdot 1,0 \text{ l}} \approx 3,509 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$$

und der nach Gleichung (6) ermittelten Nettozählrate

$$R_n = 28,13 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} - (16,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} + 0,727 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}) \approx 11,40 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

wird die Aktivitätskonzentration von Strontium-90 nach Gleichung (3) erhalten:

$$c \approx 3,509 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 11,40 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \approx 40,0 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die dazugehörige relative Standardunsicherheit der Sr-90-Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (9) berechnet, wobei die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors nach Gleichung (10) und die Standardunsicherheit der Sr-85-Zählrate nach Gleichung (11) ermittelt werden.

$$u^2(R_{\text{Sr-85}}) = 0,53 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot [0,02^2 + 0,04^2 + 0,05^2 + 0^2]^2 \approx 2,38 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-2}$$

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

$$\frac{u(c)}{c} \approx \left\{ \frac{1}{(11,40 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1})^2} \cdot \left[\frac{28,13 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + \frac{16,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + 2,38 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-2} \right] + 0,0045 + 2 \cdot 0,05^2 \cdot \frac{0,727 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{11,40 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \right\}^{\frac{1}{2}} \approx 0,1024$$

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

$$c \approx (40,0 \pm 4,1) \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Bei der 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 [6]. Für die Erkennungsgrenze c^* wird nach Gleichung (13) der Wert erhalten:

$$c^* \approx 3 \cdot 3,509 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1} \cdot$$

$$\cdot \sqrt{\left(\frac{16,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} + 0,727 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + \frac{16,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + 2,38 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-2} \right)} \approx$$

$$\approx 7,79 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den Hilfsgrößen nach den Gleichungen (17) und (18)

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

$$\psi \approx 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 7,79 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}} \cdot 3,509 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \frac{1}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} \approx 1,010$$

beträgt die Nachweisgrenze $c^\#$ nach Gleichung (16):

$$c^\# \approx \frac{7,79 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1,0103}{0,9878} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{0,9878}{1,0103^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right] \approx$$
$$\approx 12,50 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7.2 Softwaregestützte Auswertung

7.2.1 Ansicht des Excel®-Tabellenblatts

7.2.1.1 Ohne Verwendung von Sr-85 als Ausbeutetracer (Variante 1)

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

F-Sr-90-MILCH-05

Version November 2023

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

PROBENBEZEICHNUNG: Milch

ANALYT: Sr-90 (ohne Sr-85-Tracer)

#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					UNSIKERHEITSBUDGET		
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variablen	Eingabewerte	abs. StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget	Budget in %
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb		Nb	7050	83,9642781	1,3E-05	0,001091536	19,69140686
p 2 NE-Zählrate	1/s	_R0	7,9000E-02	1,1475E-03	-0,78	0,00089502	13,23932887
p 3 Messdauer	s	tm	6,0000E+04	0	-1,5275E-06	0	0
p 4 NE-Messdauer	s	_t0	6,0000E+04	0	0	0	0
p 5 Volumen	l	V	1,0000	2,0000E-02	-0,03002997	0,000600599	5,961708139
p 6 Aktivitätsbez. Kalibrierfaktor	Bq*s	phia	0,5850	2,3400E-02	0,051333333	0,0012012	23,84688026
p 7 Chemische Ausbeute		eta	0,7500	3,7500E-02	-0,04003996	0,001501498	37,26067588
p 8 Abklingfaktor für Sr-90		_f2	1,0000	0	0,03003	0	0
(Liste hier verlängerbar)							
MODELL					Erg = phi * Rn		
Abgeleitete Größen					(Formeln)		
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	1,1750E-01				
(Liste hier verlängerbar)							
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	3,8500E-02				
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/l	phi	7,8000E-01				
#Ergebniswert	Bq/l	Erg	3,0030E-02	0,00603119	<-- von VBA modifizierb. Ergebniswert		
#kombin. Stdunsicherheit	Bq/l	uErg	2,4598E-03				
#Erkennungsgrenze	Bq/l		3,7972E-03				
#Nachweisgrenze	Bq/l		6,0312E-03				
WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN							
Hilfsgröße Omega		Omega	1,0000E+00				
Bester Schätzwert	Bq/l	BestWert	3,0030E-02				
Stdunsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/l		2,4598E-03				
u. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/l		2,5209E-02				
o. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/l		3,4851E-02				

Rechnen!

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

7.2.1.2 Mit Verwendung von Sr-85 als Ausbeutetracer (Variante 2)

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

F-Sr-90-MILCH-05

Version November 2023

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

PROBENBEZEICHNUNG: Milch

ANALYT: Sr-90 (mit Sr-85-Tracer)

#Anzahl der Eingangsgrößen	11
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					UNSIKERHEITSBUDGET		
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variable	Eingabewerte	abs. StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget	Budget in %
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb		1687,8	41,08284	5,84889E-05	0,00240289	34,36062872
p 2 NE-Zählrate	1/s	_R0	1,6000E-02	5,1640E-04	-3,50933333	0,001812212	19,54390542
p 3 Messdauer	s	tm	6,0000E+04	0	-1,6453E-06	0	0
p 4 NE-Messdauer	s	_t0	6,0000E+04	0	0	0	0
p 5 Zugegebene Sr-85-Aktivität	Bq	_ASr85	5,0000	1,0000E-01	-0,00051036	5,10357E-05	0,015500327
p 6 Sr-85-Kalibrierfaktor	Bq*s	_phiSr85	4,1670E+03	1,6668E+02	6,12378E-07	0,000102071	0,062001185
p 7 Volumen	l	V	1,0000	2,0000E-02	-0,04001639	0,000800328	3,811791943
p 8 Aktivitätsbez. Sr-90-Kalibrierfaktor	Bq*s	phiSr90	2,6320E+00	1,0528E-01	0,015203811	0,001600657	15,24719828
p 9 Chemische Ausbeute		eta	7,5000E-01	3,7500E-02	-0,05675756	0,002128409	26,95897413
p 10 Abklingfaktor für Sr-85		fb	8,0800E-01	0	-0,00315815	0	0
p 11 Abklingfaktor für Sr-90		_f2	1,0000	0	0,04001643	0	0
(Liste hier verlängerbar)							
MODELL					Erg = phi * Rn		
Abgeleitete Größen			(Formeln)				
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	0,02813				
h 2 Sr-85-Zählrate	1/s	_RSr85	7,2714E-04				
(Liste hier verlängerbar)							
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	1,1403E-02				
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/l	phi	3,5093E+00				
#Ergebniswert	Bq/l	Erg	4,0016E-02		0,0125455	<-- von VBA modifizierb. Ergebniswert	
#kombin. Stdunsicherheit	Bq/l	uErg	4,0992E-03				
#Erkennungsgrenze	Bq/l		7,7924E-03				
#Nachweisgrenze	Bq/l		1,2545E-02				
WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN					Rechnen!		
Hilfsgröße Omega		Omega	1,0000E+00				
Bester Schätzwert	Bq/l	BestWert	4,0016E-02				
Stdunsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/l		4,0992E-03				
u. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/l		3,1982E-02				
o. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/l		4,8051E-02				

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

7.2.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

7.2.2.1 Ohne Verwendung von Sr-85 als Ausbeutetracer (Variante 1)

The screenshot shows the 'Resultate' tab of the UncertRadio software. The main window title is 'UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - F-Sr-90-MILCH-05_V2023-11_var1.TXP'. The interface includes a menu bar (Datei, Bearbeiten, Optionen, Hilfe) and a toolbar with icons for file operations and a 'Save to csv' button. The 'Resultate' tab is active, displaying the following data:

Gesamtes Messergebnis für cSr90 :

Wert der Ergebnisgröße:	3,0030E-02	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	2,45980E-03	Bq/l
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	8,1911	%
Beste Schätzwerte nach Bayes:		<input type="checkbox"/> min. Überdeck.-Intervall
Wert der Ergebnisgröße:	3,0030E-02	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	2,45980E-03	Bq/l
untere Bereichsgrenze:	2,52089E-02	Bq/l
obere Bereichsgrenze:	3,48511E-02	Bq/l

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen: 100000 min. Überdeck.-Intervall
Anzahl der Runs: 1

primärer Messwert:	3,01246E-02	Bq/l	relSD%:	0,026
Unsichh. primärer Messwert:	2,47277E-03	Bq/l		0,224
Wert der Ergebnisgröße:	3,01246E-02	Bq/l		0,026
erweiterte Unsicherheit:	2,47277E-03	Bq/l		0,224
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	8,2085	%		
untere Bereichsgrenze:	2,55683E-02	Bq/l		0,082
obere Bereichsgrenze:	3,52670E-02	Bq/l		0,059
Erkennungsgrenze (EKG):	3,83022E-03	Bq/l		0,873
Nachweisgrenze (NWG):	6,03235E-03	Bq/l		0,575

aktiver Run: 1 IT: 9 Start MC

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

Erkennungs- und Nachweisgrenze für cSr90 :

Erkennungsgrenze (EKG):	3,7972E-03	Bq/l	Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG):	6,0312E-03	Bq/l	Iterationen: 4

k_alpha=3,000, k_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

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

7.2.2.2 Mit Verwendung von Sr-85 als Ausbeutetracer (Variante 2)

The screenshot shows the 'Resultate' tab of the UncertRadio software. The main window title is 'UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - F-Sr-90-MILCH-05_V2023-11_var2.TXP'. The interface includes a menu bar (Datei, Bearbeiten, Optionen, Hilfe) and a toolbar with icons for file operations and a 'Save to csv' button. The 'Resultate' tab is active, displaying the following data:

Gesamtes Messergebnis für cSr90 :

Wert der Ergebnisgröße:	4,00164E-02	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	4,09924E-03	Bq/l
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	10,244	%
Beste Schätzwerte nach Bayes:		<input type="checkbox"/> min. Überdeck.-Intervall
Wert der Ergebnisgröße:	4,00164E-02	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	4,09924E-03	Bq/l
untere Bereichsgrenze:	3,19821E-02	Bq/l
obere Bereichsgrenze:	4,80508E-02	Bq/l

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen: 100000 min. Überdeck.-Intervall
Anzahl der Runs: 1

primärer Messwert:	4,01462E-02	Bq/l	relSD%:	0,032
Unsichh. primärer Messwert:	4,11697E-03	Bq/l		0,224
Wert der Ergebnisgröße:	4,01462E-02	Bq/l		0,032
erweiterte Unsicherheit:	4,11697E-03	Bq/l		0,224
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	10,255	%		
untere Bereichsgrenze:	3,24992E-02	Bq/l		0,107
obere Bereichsgrenze:	4,86425E-02	Bq/l		0,071
Erkennungsgrenze (EKG):	7,93219E-03	Bq/l		0,873
Nachweisgrenze (NWG):	1,25957E-02	Bq/l		0,571

aktiver Run: 1 IT: 10 Start MC

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

Erkennungs- und Nachweisgrenze für cSr90 :

Erkennungsgrenze (EKG):	7,7924E-03	Bq/l	Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG):	1,2545E-02	Bq/l	Iterationen: 4

k_alpha=3,000, k_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

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 ^{a)}: Na⁺-Form, 20 mesh bis 50 mesh;
- Kryptofix 2.2.2: zur Synthese;
- Methanol-Wasser-Gemisch: 3 : 2 Volumenanteile;
- Natriumchlorid enthaltende Salzsäure: 2 mol·l⁻¹ NaCl in 2 mol·l⁻¹ HCl;
- Natriumhydroxidlösung, NaOH: 3 mol·l⁻¹, 10 mol·l⁻¹;
- Pentanatriumtripolyphosphat-lösung, Na₅P₃O₁₀: 0,2 mol·l⁻¹
Die Lösung muss einen pH-Wert von 8,0 aufweisen und darf maximal 14 Tage verwendet werden;
- Salzsäure, HCl: 1 mol·l⁻¹ bis 3 mol·l⁻¹;
- Silikonentschäumer: z. B. Rhodorsil Antifoam Silicone 426 R;
- Szintillationscocktail: z. B. InstantScintGelPlus oder UltimaGold LLT;
- Toluolsulfonsäure in wässriger Lösung: 25 g Toluolsulfonsäure in 75 ml entionisiertem Wasser (ergibt insgesamt 100 ml Lösung).

^{a)} Das Produkt ist bei Redaktionsschluss unter der Bezeichnung Amberlite™ HPR1100 erhältlich.

Trägerlösungen

- Strontiumträgerlösung: 40 mg Sr²⁺ pro ml Lösung:
12,172 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 Y³⁺ pro ml Lösung:
6,83 g Yttriumchloridhexahydrat (YCl₃ · 6 H₂O) in entionisiertem Wasser lösen, 1 ml Salzsäure (3 mol·l⁻¹) zugeben, dann auf 100 ml mit entionisiertem Wasser auffüllen.

8.2 Geräte

Für das Verfahren wird neben der Ausrüstung eines radiochemischen Laboratoriums folgende Ausstattung benötigt:

- Laborschnellrührer, z. B. Ultraturrax;

- feine quantitative Papierfilter mit einem Porendurchmesser kleiner 2 μm , z. B. Blau-bandfilter Sorte 589/3, oder Filter aus Zellulosenitrat mit einem Porendurchmesser von 0,45 μm (Filterdurchmesser ca. 37 mm);
- Flüssigkeitsszintillationsmessfläschchen aus kaliumarmem Glas;
- Flüssigkeitsszintillationsspektrometer, nach Möglichkeit in Low-level-Ausführung mit Vielkanalanalysator.

8.3 Vorbereitung des chelatbildenden Harzes

Zur Vorbereitung des chelatbildenden Harzes wird auf den entsprechenden Abschnitt des Verfahrens F-Sr-90-MILCH-04 verwiesen.

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] Tait, D., Haase, G., Hartmann, R.: *Fast determination of strontium radionuclides in milk with the aid of the cryptand 2.2.2*. Kerntechnik, 2004, Vol. 69 (5-6), S. 233-238.
- [4] Hartmann, R., Tait, D., Haase, G.: *Ringversuch Rohmilch 2008*. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): 14. Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, Freiburg, 24. – 26. März 2009, S. 295-303.
- [5] 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)*.
- [6] 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].