

**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:

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 Anwendbarkeit

Das Verfahren ist für die Überwachung der spezifischen Aktivität von Strontium-90 (Sr-90) in Boden nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz und der Richtlinie zur Erfassung der Emissionen und Immissionen kerntechnischer Anlagen geeignet. Mit diesem Verfahren können die in der AVV-IMIS geforderten Nachweisgrenzen erreicht werden (1).

2 Probeentnahme

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

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Der Kronenether Dicyclohexyl-18-Krone-6 (DC18K6), gelöst in Chloroform, bindet Strontiumionen (Sr^{2+}) direkt aus verdünnter Salpetersäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Solche Lösungen werden daher benutzt, um Strontium aus Salpetersäureextrakten der Probe zu extrahieren. Dieses Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem erreicht das Gleichgewicht innerhalb weniger Minuten und ermöglicht eine sehr schnelle Strontiumabtrennung.

Die Asche einer Probe wird in verdünnter Salpetersäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) für wenige Minuten zum Sieden erhitzt. Strontium wird aus dem abgekühlten Säureauszug mit einer Lösung des DC18K6 in Chloroform extrahiert. Danach wird Strontium mit Hilfe einer wässrigen Acetatpufferlösung in die wässrige Phase 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 und ist empfehlenswert. Das Strontium wird anschließend aus alkalischer Lösung als Carbonat gefällt und auf einem Filter abgeschieden.

3.2 Probenvorbereitung

Zur Probenvorbereitung wird auf das Verfahren F- γ -SPEKT-BODEN-01 verwiesen. Da die Qualität der Asche für die Extraktion des Strontiums und die chemische Ausbeute entscheidend ist, werden im Folgenden die Vorbereitung und die Durchführung der Veraschung detailliert beschrieben.

Die gemäß dem Verfahren F- γ -SPEKT-BODEN-01 getrockneten und gemahlten Proben werden bis zu einer Füllhöhe von 10 mm in einer Schale aus Keramik oder Quarz verteilt und verascht. Eine vollständige Veraschung der Probe ist von verschiedenen Bedingungen abhängig, z. B. Bodentyp (Moor-, Wald-, Weide- oder Ackerboden), Ofentyp, Probenmasse im Ofen. Bei der Veraschung in einem Veraschungsofen mit einem Kammervolumen von 150 l, Luftzutrittsschlitzten und katalytischer Abgasreinigung hat sich folgendes Temperaturprogramm für Bodenmassen bis 2 kg Trockenmasse bewährt:

- innerhalb von 0,5 Stunden linear auf eine Temperatur von 150 °C bei geschlossenen Luftzutrittsschlitzten 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 Luftzutrittsschlitzte 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.

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 wieder vereinigt und homogenisiert.

3.3 Radiochemische Trennung

Die unter Abschnitt 3.3.3.1 beschriebene Extraktion des Strontiums aus der Asche erfolgt nicht quantitativ, d. h. je nach Boden und Extraktionsverfahren schwankt die Strontiumausbeute zwischen 70 % und 98 %.

In Tabelle 1 werden für die Extraktion eingesetzte Verfahren verglichen, während Tabelle 2 die Schwankungsbreite des nach der Extraktion in den Aschen von sechs verschiedenen Bodenarten verbliebenen Strontiums aufzeigt.

Tab. 1: Verfahren für die Extraktion des Strontiums aus 10 g Bodenasche¹

| Verfahren | 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 ² | 7,2 mol·l ⁻¹ | 30 ml | offen | 1 bar | Siede- temperatur | 60 min |
| Sandbad 2 | 6,0 mol·l ⁻¹ | 30 ml | offen | 1 bar | Siede- temperatur | 2 min |

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

² Die höhere Menge und Konzentration der Salpetersäure beim Mikrowellenverfahren sowie die höhere Konzentration der Salpetersäure beim Verfahren Sandbad 1 kompensieren die Verluste durch Verdampfung.

³ Mikrowellenofen ausgestattet mit 250 ml-Druckbehältern für Proben; Temperaturprogramm siehe Abschnitt 3.3.1.1.

Tab. 2: Verbliebenes Strontium in den Aschen von sechs Bodenarten, nach Anwendung unterschiedlicher Extraktionsverfahren, ermittelt durch Messung des Sr-85-Tracers

| Bodentyp/ -beschreibung | Ascheanteil in % | Sr-85-Tracer-Anteil im Rückstand der Asche nach Extraktion ¹ in % | | |
|----------------------------|---------------------|---|-----------|-----------|
| | | Mikrowelle | Sandbad 1 | Sandbad 2 |
| Ton | 94,5 | 2,7 | 7,8 | 13 |
| 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 |

¹ einschließlich des Waschschrtes

Die mikrowellenunterstützte Säureextraktion bei 10 bar und 110 °C ist für alle Bodenarten besonders gut geeignet, lediglich 1,7 % bis 8,3 % des Tracers bleiben im Ascherückstand zurück. Ist kein Mikrowellengerät vorhanden oder ist eine schnelle Extraktion erforderlich, wird das Strontium durch konventionelles Aufkochen der Asche mit Säure extrahiert, allerdings sind bei einigen Bodenarten höhere Verluste, insbesondere bei kurzer Kontaktdauer, hinzunehmen. Um die chemische Ausbeute bei der Analyse möglichst genau zu bestimmen, muss die Zugabe des Sr-85-Tracers zur Bodenprobe bereits vor der Durchführung der Probenveraschung (Abschnitt 3.2) erfolgen.

Je Probe werden 10 g bis 20 g der homogenisierten Asche eingesetzt.

3.3.1 Extraktion des Strontiums aus der Asche

3.3.1.1 Die aus Abschnitt 3.2 erhaltene Asche wird mit 40 ml verdünnter Salpetersäure ($7,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in einen 250 ml-Druckbehälter überführt und in das Mikrowellengerät gestellt. Danach wird die Probe schrittweise auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ auf folgende Weise erhitzt:

- in 3 Minuten auf $85 \text{ }^\circ\text{C}$ aufheizen;
- in 9 Minuten auf $145 \text{ }^\circ\text{C}$ aufheizen;
- in 4 Minuten auf $170 \text{ }^\circ\text{C}$ aufheizen;
- 20 Minuten bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ halten;
- in 15 Minuten auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ aufheizen.

3.3.1.2 Nach dem Abkühlen wird die Lösung in einen Zentrifugenbecher überführt und bei 3000 Umdrehungen pro Minute fünf Minuten lang zentrifugiert. Der Überstand wird in einen Erlenmeyerkolben dekantiert.

Anmerkung

Steht kein Mikrowellengerät zur Verfügung, wird die nach Abschnitt 3.2 erhaltene 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.

Zentrifugenbecher aus Kunststoff (z. B. Polypropylen oder PTFE) haben sich für diese Anwendung wegen der Bruchsicherheit bewährt. Zentrifugenbechern aus Glas jedoch zersplittern gelegentlich während des Zentrifugierens.

3.3.1.3 Zur im Zentrifugenbecher verbliebenen Asche werden $50 \mu\text{l}$ Strontiumträgerlösung (1 mg Sr^{2+}) zugegeben. Die Asche wird mit wenigen Millilitern Salpetersäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) vermischt und mit insgesamt 30 ml dieser Säure in einen 100 ml Erlenmeyerkolben überführt. Die Mischung wird umgerührt, zum Sieden erhitzt und 2 Minuten auf Siedetemperatur gehalten. Nach dem Zentrifugieren gemäß Abschnitt 3.3.1.1 wird der Überstand mit der Lösung aus Abschnitt 3.3.1.1 vereint.

3.3.1.4 Die vereinigte Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Ascherest wird verworfen.

Anmerkung

Bei manchen Probenarten bilden sich Kristalle im gekühlten Säureauszug. Diese Kristalle werden durch Filtrieren oder Zentrifugieren entfernt und enthalten erfahrungsgemäß kein Strontium.

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

3.3.2.1 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.

3.3.2.2 Der verdünnte Salpetersäureauszug aus Abschnitt 3.3.1.3 wird in den Scheidetrichter Nr. 1 überführt und zwei Minuten lang ausgeschüttelt. Bei der Nutzung einer Schüttelmaschine muss die Schütteldauer drei Minuten betragen.

3.3.2.3 Nach der Phasentrennung wird die DC18K6/Chloroformlösung in den Scheidetrichter Nr. 2 abgelassen und 10 Sekunden lang mit der vorgelegten Salpetersäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) geschüttelt.

3.3.2.4 Nach der Trennung dieser Phasen wird die DC18K6/Chloroformlösung in den Scheidetrichter Nr. 3 abgelassen und mit der Pufferlösung zwei Minuten (mit einer Schüttelmaschine drei Minuten) geschüttelt.

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

3.3.2.6 Die nach Abschnitt 3.3.2.4 im Scheidetrichter Nr. 3 verbliebene Sr^{2+} -haltige Pufferlösung wird in einen 300 ml-Erlenmeyerkolben überführt.

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

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

3.3.2.9 Die Extraktion wird gemäß der Abschnitte 3.3.2.2 bis 3.3.2.4 wiederholt.

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

3.3.2.11 Die Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung wird mit der Pufferlösung aus Abschnitt 3.3.2.6 im Erlenmeyerkolben vereint.

3.3.2.12 Die im Becherglas gesammelte DC18K6/Chloroformlösung aus Abschnitt 3.3.2.10 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 (mit einer Schüttelmaschine drei Minuten) geschüttelt.

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

3.3.2.14 Die Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung wird mit den Extrakten aus Abschnitt 3.3.2.11 vereint.

3.3.2.15 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 20 Minuten gerührt.

3.3.3 Herstellung des Messpräparates

3.3.3.1 Anschließend wird die Lösung durch einen Filter, z. B. aus Zellulosenitrat mit einem Porendurchmesser von $0,45 \mu\text{m}$, mit Hilfe einer Hahn'schen Nutsche filtriert. Der Filterkuchen wird verworfen und das Filtrat in ein Becherglas überführt.

3.3.3.2 Nach Zugabe von 25 μl Yttriumträgerlösung ($0,5 \text{ mg Y}^{3+}$) wird die Lösung mit einer Natriumhydroxidlösung ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und mindestens 10 Minuten gerührt. Anschließend wird Abschnitt 3.3.3.1 wiederholt.

3.3.3.3 Zum Filtrat werden 0,9 ml Strontiumträgerlösung (18 mg Sr^{2+}) gegeben und durch Zugabe einer Natriumhydroxidlösung ($10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ein pH-Wert von ca. 12 eingestellt. Danach wird die Lösung mit 2,0 g bis 2,5 g festem Ammoniumcarbamat versetzt und ca. 10 Minuten ohne Abdeckung in das siedende Wasserbad gestellt.

Anmerkung

Die Menge des Ammoniumcarbamat ist auf das Volumen der Lösung bezogen; 2,0 g sind für etwa 150 ml Lösung ausreichend.

3.3.3.4 Die Zugabe von Ammoniumcarbamat kann zu einer Abnahme des pH-Wertes führen. Nachdem sich das Ammoniumcarbamat vollständig gelöst hat, wird der pH-Wert erneut überprüft. Falls der pH-Wert weniger als 11 beträgt, soll der Wert auf ca. 11,5 eingestellt werden.

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

3.3.3.6 Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag des Strontiumcarbonats (SrCO_3) auf einem feinen Papier- oder Cellulosenitratfilter mit Hilfe einer Hahn'schen Nutsche abgeschieden.

Anmerkung

Papierfilter (z. B. Blaubandfilter) werden von der stark alkalischen Mutterlauge bei der Carbonatfällung angegriffen und allmählich für die Lösung undurchlässig. Dieser Effekt ist bereits beim Filtrieren von 100 ml Lösung zu bemerken. 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 soviel Überstand im Zentrifugenglas belassen, um den Strontiumcarbonatniederschlag auf dem Filter abzuscheiden.

Filter aus Kunststoff wie z. B. aus Cellulosenitrat erlauben es, den Niederschlag problemlos und ohne Zentrifugieren abzuscheiden. Jedoch ist der Cellulosenitratfilter nach dem Trocknen leicht brüchig und dadurch schwerer handhabbar.

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

3.3.3.8 Nach der Entnahme des Filters aus der Hahn'schen Nutsche wird das Filter mit dem Niederschlag noch einige Minuten an der Luft getrocknet.

4 Messung der Aktivität

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

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

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

$$a = f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{TM}}} \cdot R_n = e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_A} \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{TM}}} \cdot (R_b - R_0) \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

- a spezifische Aktivität von Sr-90 in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, bezogen auf Trockenmasse (TM);
- φ_A aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor in $\text{Bq} \cdot \text{s}$;
- f_2 Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität von Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung. Die Korrektion ist nur erforderlich, wenn die Zeitspanne relativ groß ist (t_A größer 0,5 Jahre);
- $\lambda_{\text{Sr-90}}$ Zerfallskonstante des Sr-90 in s^{-1} :

$$\lambda_{\text{Sr-90}} = \frac{\ln 2}{t_{\text{Sr-90}}}$$
- $t_{\text{Sr-90}}$ Halbwertszeit von Sr-90 in s;
- η_{Sr} chemische Ausbeute für Strontium;
- R_b Bruttozählrate in s^{-1} ;
- R_0 Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
- R_n Nettozählrate des (Sr-90 + Y-90)-Präparates in s^{-1} ;
- m_{TM} Masse der eingesetzten Bodenprobe in kg, bezogen auf Trockenmasse (TM).

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

$$\frac{u(a)}{a} = \sqrt{\frac{1}{(R_b - R_0)^2} \cdot \left(\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right) + \left(u_{\text{rel}}^2(f_2) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_A) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{TM}}) \right)} \quad (2)$$

Dabei bedeuten:

- t_m Messdauer in s;
- t_0 Messdauer des Nulleffektes in s;
- $u(a)$ Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität a zum Zeitpunkt der Probeentnahme in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- $u_{\text{rel}}(f_2)$ relative Standardunsicherheit des Korrektionsfaktors für das Abklingen der Aktivität von Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung;
- $u_{\text{rel}}(\varphi_A)$ relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors;
- $u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$ relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute für Strontium;
- $u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}})$ relative Standardunsicherheit der Masse der eingesetzten Bodenprobe.

Bei der Berechnung der kombinierten relativen Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität können im Allgemeinen die Beiträge der relativen Standardunsicherheit des Korrektionsfaktors $u_{\text{rel}}(f_2)$ und der Masse der eingesetzten Bodenprobe $u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}})$ vernachlässigt werden.

5.2 Rechenbeispiel

$$\begin{array}{ll}
 R_b & = 0,01750 \text{ s}^{-1}; & \varphi_A & = 1,615 \text{ Bq}\cdot\text{s}; \\
 R_0 & = 0,00583 \text{ s}^{-1}; & \eta_{\text{Sr}} & = 0,750; \\
 t_m & = 1,7 \cdot 10^5 \text{ s}; & m_{\text{TM}} & = 0,015 \text{ kg}; \\
 t_0 & = 2,5 \cdot 10^5 \text{ s}; & f_2 & = 1,000; \\
 u_{\text{rel}}(\varphi_A) & = 0,04; & u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}}) & = 0,05.
 \end{array}$$

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

$$a = \frac{1,00 \cdot 1,615 \cdot (0,01750 - 0,00583)}{0,750 \cdot 0,015} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 1,68 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

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

$$\begin{aligned}
 \frac{u(a)}{a} &= \sqrt{\frac{1}{(0,01750 - 0,00583)^2} \cdot \left(\frac{0,01750}{1,7 \cdot 10^5} + \frac{0,00583}{2,5 \cdot 10^5} \right) + 0,04^2 + 0,05^2} = \\
 &= \sqrt{7342,7 \cdot (1,0294 \cdot 10^{-7} + 2,332 \cdot 10^{-8}) + 0,0041} = \sqrt{9,27 \cdot 10^{-4} + 0,0041} = \\
 &= \sqrt{5,027 \cdot 10^{-3}} = 0,071
 \end{aligned}$$

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

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

Die Auswertung kann mit einem Excelprogramm durchgeführt werden, dessen Ansicht in Abschnitt 7.3.1 wiedergegeben ist.

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die kombinierte Standardunsicherheit beinhaltet neben der zählstatistischen auch die Standardunsicherheiten der chemischen Trennung, der Ausbeutebestimmung und der Kalibrierung der Messgeräte. Der Mittelwert der spezifischen Aktivität der Analysen von zwei Aliquoten einer Bodenprobe im Rahmen eines EU-Ringvergleichs betrug mit dieser Methode $56,5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$; dies liegt in guter Übereinstimmung mit dem vorläufigen Mittelwert des Ringvergleichs von $56,6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (2). Dabei wurde eine relative Standardunsicherheit der einzelnen Analyse von ca. 5,5 % erzielt.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Berechnungen der Erkennungsgrenze und der Nachweisgrenze erfolgen nach DIN ISO 11929. In einfachen Fällen können noch explizit Gleichungen für die Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze angegeben werden. Eine Excel-Datei (siehe Abschnitt 7.3.1) und eine Projektdatei zum Programm UncertRadio (siehe Abschnitt 7.3.2) sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

6.1 Gleichungen zur Berechnung

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen des Verfahrens wird zunächst die Erkennungsgrenze a^* nach Gleichung (3) ermittelt.

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot m_{TM}} \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (3)$$

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

Damit lässt sich die Nachweisgrenze $a^\#$ nach der impliziten Gleichung (4) berechnen:

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{a^{\#2} \cdot u_{rel}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{a^\#}{t_m \cdot w} + \frac{R_0}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (4)$$

mit

$$w = f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot m_{TM}}$$

$$u_{rel}(w) = \sqrt{u_{rel}^2(f_2) + u_{rel}^2(\varphi_A) + u_{rel}^2(\eta_{Sr}) + u_{rel}^2(m_{TM})}$$

Nach Auflösung von Gleichung (4) wird die Nachweisgrenze nach Gleichung (5) berechnet.

$$a^\# = \frac{a^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right\} \quad (5)$$

mit den Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot \left(u_{rel}^2(f_2) + u_{rel}^2(\varphi_A) + u_{rel}^2(\eta_{Sr}) + u_{rel}^2(m_{TM}) \right)$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot a^*} \cdot \left(f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot m_{TM}} \cdot \frac{1}{t_m} \right)$$

berechnen.

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

6.2 Rechenbeispiel

$$\begin{array}{ll}
 R_b & = 0,01750 \text{ s}^{-1}; & \varphi_A & = 1,615 \text{ Bq}\cdot\text{s}; \\
 R_0 & = 0,00583 \text{ s}^{-1}; & \eta_{\text{Sr}} & = 0,750; \\
 t_m & = 1,7 \cdot 10^5 \text{ s}; & m_{\text{TM}} & = 0,015 \text{ kg}; \\
 t_0 & = 2,5 \cdot 10^5 \text{ s}; & f_2 & = 1,000; \\
 u_{\text{rel}}(\varphi_A) & = 0,04; & u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}}) & = 0,05; \\
 k_{1-\alpha} & = 3; & k_{1-\beta} & = 1,645.
 \end{array}$$

Mit diesen Werten beträgt die Erkennungsgrenze a^* :

$$\begin{aligned}
 a^* &= 3 \cdot 1,000 \cdot \frac{1,615}{0,750 \cdot 0,015} \cdot \sqrt{0,00583 \cdot \left(\frac{1}{1,7 \cdot 10^5} + \frac{1}{2,5 \cdot 10^5} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = \\
 &= 430,7 \cdot \sqrt{5,761 \cdot 10^{-8}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 430,7 \cdot 0,00024 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,1034 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

Nach Gleichung (5) beträgt die Nachweisgrenze $a^\#$:

$$\begin{aligned}
 a^\# &= \frac{0,1034 \cdot 1,0111}{0,9889} \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9889}{1,0223} \cdot \left(1 - \frac{2,706}{9} \right)} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = \\
 &= 0,1057 \cdot \left\{ 1 + \sqrt{0,3235} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,1057 \cdot 1,5688 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,1659 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

mit

$$\theta = 1 - 2,706 \cdot (0,0016 + 0,0025) = 1 - 2,706 \cdot 0,0041 = 0,9889$$

$$\begin{aligned}
 \psi &= 1 + \frac{2,706}{2 \cdot 0,1034} \cdot \left(1,000 \cdot \frac{1,615}{0,750 \cdot 0,015} \cdot \frac{1}{1,7 \cdot 10^5} \right) = \\
 &= 1 + 13,085 \cdot 143,56 \cdot 5,882 \cdot 10^{-6} = 1,0111
 \end{aligned}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten 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;

7.1.1 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 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.

7.2 Geräte

- 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 Luftzutrittsschlitzen 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 µm, (z. B. Blaubandfilter, Sorte 589/3) oder Filter aus Zellulosenitrat mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm;
- Low-level-Beta-Proportionalzählrohr mit Antikoinzidenzeinheit (Nulleffektzählrate kleiner als 0,008 s⁻¹);
- Laborzentrifuge.

7.3 Programmgestützte Auswertung

7.3.1 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 April 2013/März 2018 | | | |
| Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN 1865-8725) | | | | | | | |
| Probenbezeichnung: | | | | | | | |
| #Anzahl der Parameter p: | 8 | Farben: | Werte aus VBA | | | | |
| k_alpha: | 3 | | Excel-Formeln (Benutzer) | | | | |
| k_beta: | 1,645 | | Manuelle Werteeingabe | | | | |
| gamma: | 0,05 | | Def. Excel-Variable (Benutzer) | | | | |
| | | | #Schlüsselwörter | | | | |
| Dateneingabe-Block: | | | | Unsicherheits-Budget: | | | |
| #Werte der Parameter p: | Einheit: | | Eingabewerte | StdAbw: | partielle Ableitungen | Unsicherh.-Budget: | Budget in % |
| p1 #Bruttoimpulsanzahl Nb | Nb | | 2975,0 | 54,543561 | 0,000844444 | 0,04605901 | 15,033 |
| p2 NE-Zählrate | 1/s | R0 | 5,83000E-03 | 1,52709E-04 | -143,555556 | 0,02192221 | 3,406 |
| p3 Messdauer | s | tm | 1,70000E+05 | | -1,4778E-05 | 0 | 0,000 |
| p4 NE-Messdauer | s | _t0 | 2,50000E+05 | | 0 | | |
| p5 Trockenmasse | kg | mTM | 0,01500000 | 1,50000E-05 | -111,686111 | 0,00167529 | 0,020 |
| p6 Kalibrierfaktor | Bq*s | phia | 1,61500000 | 6,46000E-02 | 1,037333333 | 0,06701173 | 31,821 |
| p7 Chemische Ausbeute | | eta | 0,75000000 | 3,75000E-02 | -2,23372221 | 0,08376458 | 49,720 |
| p8 Abklingfaktor | | _f2 | 1,00000000 | 0,00000E+00 | 1,675293333 | 0 | 0,000 |
| (Liste hier verlängerbar) | | | | | | | |
| Modell-Block: | | c = Faktor * Rn | | | | | |
| Hilfsgleichungen h: | | (Formeln) | | | | | |
| h1 #Bruttozählrate Rb | 1/s | Rb | 1,75000E-02 | | | | |
| (Liste hier verlängerbar) | | | | | | | |
| | | (Formeln) | | | | | |
| #Nettozählrate Rn : | 1/s | Rn | 1,16700E-02 | | | | |
| #Kalibrierfaktor, verf.-bezogen: | Bq*s/kg | Faktor | 143,55555556 | | | | |
| #Ergebniswert | Bq/kg | Erg | 1,67529E+00 | 0,165797395 | ← von VBA modifizierb. Ergebniswert | | |
| #kombin. Stdmessunsicherheit | Bq/kg | uErg | 1,18794E-01 | | | | |
| #Erkennungsgrenze | Bq/kg | | 0,103372665 | | | | |
| #Nachweisgrenze | Bq/kg | | 0,165797351 | | | | |
| weitere abgeleitete Werte: | | | | | | | |
| Hilfsgröße Omega | | Omega | 1,00000000 | | | | |
| Bester Schätzwert | Bq/kg | BestWert | 1,67529E+00 | | | | |
| Unsicherheit des b. Schätzwerts | Bq/kg | | 1,18794E-01 | | | | |
| u. Grenze d. Vertrauensbereichs | Bq/kg | | 1,44246E+00 | | | | |
| o. Grenze d. Vertrauensbereichs | Bq/kg | | 1,90812E+00 | | | | |

Die Exceldatei findet sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

7.3.2 Ansicht der Resultatseite von UncertRadio

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - F-Sr-90-BODEN-02_V2013-04_R2018-03.TXP

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget **Resultate** Text Editor

Gesamtes Messergebnis für aSr90 :

Erweiterungsfaktor k: 1,0

Wert der Ergebnisgröße: 1,675293 Bq/kg

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,1187936 Bq/kg

relative erw. (Std.-)Unsicherheit: 7,090912 %

Beste Schätzwerte nach Bayes:

Wert der Ergebnisgröße: 1,675293 Bq/kg

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,1187936 Bq/kg

untere Vertrauensgrenze: 1,442462 Bq/kg

obere Vertrauensgrenze: 1,908124 Bq/kg

Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für aSr90 :

Erkennungsgrenze (EKG): 0,1033727 Bq/kg Iterationen: 1

Nachweisgrenze (NWG): 0,1657915 Bq/kg Iterationen: 5

k_alpha=3.000, k_beta=1.645 Methode: ISO 11929:2010, iterativ

LinFit: Standardunsicherheit des Fitparameters ai:

aus LS-Analyse: []

aus Unsicherheitsfortpflanzung: []

reduziertes Chi-Quadrat: []

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen: 100000 Werte <0 einbezogen

Anzahl der Runs: 1 min. Coverage-Intervall

Wert der Ergebnisgröße: 1,679506 Bq/kg rSD%: 0,023

erweiterte Unsicherheit: 0,1196186 Bq/kg 0,224

relative erw. Unsicherheit: 7,122249 %

untere Vertrauensgrenze: 1,458628 Bq/kg 0,069

obere Vertrauensgrenze: 1,927992 Bq/kg 0,052

Erkennungsgrenze (EKG): 0,1050468 Bq/kg 0,873

Nachweisgrenze (NWG): 0,1665036 Bq/kg 0,572

aktiver Run: 1 IT: 6 Start MC

Projekt: den\F-Sr-90-BODEN-02\F-Sr-90-BODEN-02_V2013-04_R2018-03.TXP Fertig!

Die Projektdatei von UncertRadio findet sich auf der Internetseite dieser Messan-
leitung.

Literatur

- (1) Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS) vom 13. Dezember 2006, BAnz. 2006, Nr. 244a.
- (2) European Commission Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements: Preliminary results of the EC interlaboratory comparison on natural radioactivity, Cs-137 and Sr-90 in soil (Nr. 460, ILC Soil). Geel 2010.