

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

F-Sr-90-BODEN-03

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 Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (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 Nachweisweisgrenzen erreicht werden (1).

2 Probeentnahme

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

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Zum Prinzip des Verfahrens wird auf den entsprechenden Abschnitt des Verfahrens F-Sr-90-BODEN-02 verwiesen.

3.2 Probenvorbereitung

Zur Probenvorbereitung wird auf den entsprechenden Abschnitt des Verfahrens F-Sr-90-BODEN-02 verwiesen.

3.3 Radiochemische Trennung

Zur radiochemischen Trennung wird auf den entsprechenden Abschnitt des Verfahrens F-Sr-90-BODEN-02 verwiesen.

4 Messung der Aktivität

Zur Durchführung der Kalibrierung und zur Messung mit dem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer wird auf das entsprechende Verfahren F-Sr-90-MILCH-05 verwiesen.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Berechnung der Analyseergebnisse erfolgt in Anlehnung an das Verfahren F-Sr-90-Milch-04 dieser Messanleitungen. Jedoch müssen die Zählraten und der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktor φ_A

- im gleichen Energiebereich 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 Probe 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. Daher werden Rechenbeispiele für beide Methoden der Bestimmung der chemischen Ausbeute angegeben.

5.1 Gleichungen zur Berechnung

5.1.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

Bei der Zugabe von Sr-85 zur Probe wird 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 (1) ermittelt:

$$R_{Sr-85} = \frac{A_{Sr-85}}{\varphi_{A, Sr-85}} \cdot \eta_{Sr} \cdot f_b = \frac{A_{Sr-85}}{\varphi_{A, Sr-85}} \cdot \eta_{Sr} \cdot e^{-\lambda_{Sr-85} \cdot t_b} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

R_{Sr-85} Zählrate des Sr-85 in s^{-1} ;

A_{Sr-85} zur Probe zugegebene Aktivität von Sr-85 in Bq;

$\varphi_{A, Sr-85}$ aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor von Sr-85 in Bq·s;

f_b Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität von Sr-85 für die Zeitspanne zwischen Zugabe des Tracers zur Probe und Beginn der Messung;

λ_{Sr-85} Zerfallskonstante des Sr-85 in s^{-1} ;

t_b Zeitspanne zwischen Zugabe des Tracers zur Probe und Beginn der Messung in s;

η_{Sr} chemische Ausbeute für Strontium.

Die Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-90 erfolgt nach Gleichung (2):

$$a = f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot m_{TM}} \cdot R_n = e^{\lambda_{Sr-90} \cdot t_A} \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot m_{TM}} \cdot [R_b - (R_0 + R_{Sr-85})] \quad (2)$$

Dabei bedeuten:

a spezifische Aktivität von Sr-90 in $Bq \cdot l^{-1}$;

φ_A aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor in Bq·s;

t_A Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung in 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 t_A größer als 0,5 Jahre ist;
- $\lambda_{\text{Sr-90}}$ Zerfallskonstante des Sr-90 in s^{-1} ;
- R_b Bruttozählrate in s^{-1} ;
- R_0 Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
- R_n Nettozählrate in s^{-1} ;
- m_{TM} Masse der eingesetzten Bodenprobe in kg, bezogen auf Trockenmasse (TM).

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.

Die kombinierte relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(a) \cdot a^{-1}$ beträgt nach Gleichung (3):

$$\frac{u(a)}{a} = \sqrt{\frac{1}{(R_b - R_0 - R_{\text{Sr-85}})^2} \cdot \left(\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + u^2(R_{\text{Sr-85}}) \right) + \left(u_{\text{rel}}^2(f_2) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_A) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{TM}}) \right)} \quad (3)$$

$$u^2(R_{\text{Sr-85}}) = R_{\text{Sr-85}}^2 \cdot \left(u_{\text{rel}}^2(A_{\text{Sr-85}}) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_{A, \text{Sr-85}}) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(f_b) \right) \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

- t_m Messdauer in s;
- t_0 Messdauer des Nulleffektes in s;
- $u(a)$ kombinierte 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 für Sr-90;
- $u_{\text{rel}}(\varphi_{A, \text{Sr-85}})$ relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors für Sr-85;
- $u_{\text{rel}}(A_{\text{Sr-85}})$ relative Standardunsicherheit der zugesetzten Aktivität von Sr-85;
- $u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$ relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute für Strontium;
- $u_{\text{rel}}(V)$ relative Standardunsicherheit der Masse der eingesetzten Bodenprobe.

Anmerkung

Im vorliegenden Fall kann die relative Standardunsicherheit des Korrektionsfaktors $u_{\text{rel}}(f_2)$ vernachlässigt werden. Bei einem für die Messung der spezifischen Aktivität von (Sr-90 + Y-90) verwendeten Energiebereich von 350 keV bis 1000 keV und einer Aktivität von Sr-85 von nur wenigen Bq ist die Standardunsicherheit $u(R_{\text{Sr-85}})$ gegenüber der Standardunsicherheit des Nulleffektes $u(R_0)$ vernachlässigbar (siehe Abschnitt 5.2.1).

5.1.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

Wird bei der Herstellung des Messpräparates kein Sr-85 zugesetzt, sondern ein Kontrollpräparat zur Bestimmung der chemischen Ausbeute verwendet, erfolgt die Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-90 nach Gleichung (5):

$$a = f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{TM}}} \cdot R_n = e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_A} \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{TM}}} \cdot (R_b - R_0) \quad (5)$$

Die kombinierte relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(a) \cdot a^{-1}$ beträgt nach Gleichung (6):

$$\frac{u(a)}{a} = \sqrt{\frac{1}{(R_b - R_0)^2} \cdot \left(\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right) + \left(u_{\text{rel}}^2(f_2) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_A) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{TM}}) \right)} \quad (6)$$

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

5.2 Rechenbeispiel

5.2.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

In diesem Rechenbeispiel wurden 20 Tage vor Beginn der Messung der Probe 5,0 Bq Sr-85 zugegeben. Für die Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-90 wurde der Energiebereich zwischen 350 keV und 1000 keV im Impulshöhenspektrum verwendet.

$A_{\text{Sr-85}} = 5,0 \text{ Bq}$	$\varphi_{A,\text{Sr-85}} = 4167 \text{ Bq} \cdot \text{s};$
$R_b = 0,02813 \text{ s}^{-1};$	$\varphi_A = 2,632 \text{ Bq} \cdot \text{s};$
$R_0 = 0,0160 \text{ s}^{-1};$	$\eta_{\text{Sr}} = 0,750;$
$t_m = 6,0 \cdot 10^4 \text{ s};$	$m_{\text{TM}} = 0,015 \text{ kg};$
$t_0 = 6,0 \cdot 10^4 \text{ s};$	$f_2 = 1,000;$
$f_b = 0,808;$	$u(R_{\text{Sr-85}}) = 0;$
$u_{\text{rel}}(f_2) = 0;$	$u_{\text{rel}}(\varphi_A) = 0,04;$
$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}}) = 0,05;$	$u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}}) = 0.$

Nach Gleichung (1) beträgt die Zählrate des Sr-85:

$$R_{\text{Sr-85}} = \frac{5}{4167} \cdot 0,750 \cdot 0,808 \text{ s}^{-1} = 0,000727 \text{ s}^{-1}$$

Nach Gleichung (2) beträgt die spezifische Aktivität von Sr-90:

$$a = \frac{1,00 \cdot 2,632 \cdot (0,02813 - [0,0160 + 0,000727])}{0,750 \cdot 0,015} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 2,67 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Mit den obigen Werten und mit den entsprechenden Ergänzungen zur Gleichung (3) um die Beiträge des Sr-85 zu berücksichtigen beträgt die relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität von Sr-90:

$$\begin{aligned} \frac{u(a)}{a} &= \sqrt{\frac{1}{(0,02813 - [0,0160 + 0,000727])^2} \cdot \left(\frac{0,02813}{6,0 \cdot 10^4} + \frac{0,0160}{6,0 \cdot 10^4} + 0 \right) + 0 + 0,04^2 + 0,05^2 + 0} = \\ &= \sqrt{7691 \cdot (4,69 \cdot 10^{-7} + 2,67 \cdot 10^{-7}) + 0,0041} = \sqrt{5,656 \cdot 10^{-3} + 0,0041} = \\ &= \sqrt{0,009756} = 0,0988 \end{aligned}$$

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

$$a = (2,67 \pm 0,26) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Die Auswertung kann mit einem Excel-Programm durchgeführt werden, dessen Ansicht in Abschnitt 7.3.1.1 wiedergegeben ist.

5.2.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

In diesem Rechenbeispiel wurde für die Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-90 der Energiebereich zwischen 20 keV und 1000 keV im Impulshöhenspektrum verwendet.

R_b	$= 0,1175 \text{ s}^{-1};$	φ_A	$= 0,585 \text{ Bq} \cdot \text{s};$
R_0	$= 0,0790 \text{ s}^{-1};$	η_{Sr}	$= 0,750;$
t_m	$= 6,0 \cdot 10^4 \text{ s};$	m_{TM}	$= 0,015 \text{ kg};$
t_0	$= 6,0 \cdot 10^4 \text{ s};$	f_2	$= 1,000;$
$u_{\text{rel}}(\varphi_A)$	$= 0,04;$	$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$	$= 0,05;$
$u_{\text{rel}}(f_2)$	$= 0;$	$u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}})$	$= 0.$

Nach Gleichung (2) beträgt die spezifische Aktivität von Sr-90:

$$a = \frac{1,00 \cdot 0,585 \cdot (0,1175 - 0,0790)}{0,750 \cdot 0,015} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 2,00 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Mit den obigen Werten beträgt nach Gleichung (3) die relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität von Sr-90:

$$\begin{aligned} \frac{u(a)}{a} &= \sqrt{\frac{1}{(0,1175 - 0,0790)^2} \cdot \left(\frac{0,1175}{6,0 \cdot 10^4} + \frac{0,0790}{6,0 \cdot 10^4} \right) + 0,04^2 + 0,05^2} = \\ &= \sqrt{674,7 \cdot (1,96 \cdot 10^{-6} + 1,32 \cdot 10^{-6}) + 0,0041} = \sqrt{2,21 \cdot 10^{-3} + 0,0041} = \\ &= \sqrt{6,31 \cdot 10^{-3}} = 0,0794 \end{aligned}$$

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

$$a = (2,00 \pm 0,16) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Die Auswertung kann mit einem Excel-Programm durchgeführt werden, dessen Ansicht in Abschnitt 7.3.1.2 wiedergegeben ist.

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die kombinierte Standardunsicherheit beinhaltet neben der zählstatistischen Standardunsicherheit auch die Standardunsicherheiten der chemischen Trennung, der Ausbeutebestimmung und der Kalibrierung.

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.

Im Rechenbeispiel wird der Fall betrachtet, dass kein nachweisbarer Beitrag von Sr-85 im Messpräparat zu erwarten ist, d. h. keine Zugabe von Sr-85 zur Probe, oder der zugegebene Tracer bereits ausreichend zerfallen ist.

6.1 Gleichungen zur Berechnung

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen des Verfahrens wird zunächst die Erkennungsgrenze a^* nach Gleichung (7) ermittelt.

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{TM}}} \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (7)$$

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

Damit lässt sich die Nachweisgrenze $a^\#$ nach der impliziten Gleichung (8) berechnen:

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{a^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{a^\#}{t_m \cdot w} + \frac{R_0}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (8)$$

mit

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

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

Nach Auflösung von Gleichung (8) wird die Nachweisgrenze nach Gleichung (9):

$$a^{\#} = \frac{a^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right\} \quad (9)$$

mit den Hilfsgrößen

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

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

berechnen.

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

6.2 Rechenbeispiel

R_b	$= 0,1175 \text{ s}^{-1};$	φ_A	$= 0,585 \text{ Bq} \cdot \text{s};$
R_0	$= 0,0790 \text{ s}^{-1};$	η_{Sr}	$= 0,750;$
t_m	$= 6,0 \cdot 10^4 \text{ s};$	m_{TM}	$= 0,015 \text{ kg};$
t_0	$= 6,0 \cdot 10^4 \text{ s};$	f_2	$= 1,000;$
$u_{\text{rel}}(\varphi_A)$	$= 0,04;$	$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$	$= 0,05;$
$u_{\text{rel}}(f_2)$	$= 0;$	$u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}})$	$= 0.$
$k_{1-\alpha}$	$= 3;$	$k_{1-\beta}$	$= 1,645.$

Mit diesen Werten beträgt die Erkennungsgrenze a^* nach Gleichung (7):

$$\begin{aligned} a^* &= 3 \cdot 1,000 \cdot \frac{0,585}{0,750 \cdot 0,015} \cdot \sqrt{0,0790 \cdot \left(\frac{1}{6,0 \cdot 10^4} + \frac{1}{6,0 \cdot 10^4} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = \\ &= 156,0 \cdot \sqrt{2,633 \cdot 10^{-6}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 156,0 \cdot 0,00162 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,253 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

Nach Gleichung (9) beträgt die Nachweisgrenze $a^{\#}$:

$$\begin{aligned} a^{\#} &= \frac{0,253 \cdot 1,0046}{0,9889} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9889}{1,0092} \left(1 - \frac{2,7060}{9} \right)} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = \\ &= 0,2570 \cdot \left\{ 1 + \sqrt{0,3148} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,2570 \cdot 1,5610 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,4012 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

mit den Hilfsgrößen:

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

$$\psi = 1 + \frac{2,706}{2 \cdot 0,253} \cdot \left(1,000 \cdot \frac{0,585}{0,750 \cdot 0,015} \cdot \frac{1}{6,0 \cdot 10^4} \right) =$$

$$= 1 + 5,348 \cdot 52,0 \cdot 1,666 \cdot 10^{-5} = 1,0046$$

Die im Routinemessprogramm nach AVV-IMIS geforderte Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von $0,5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ TM}$ wird im Fall, dass ein Sr-85-Kontrollpräparat verwendet wurde, bei einer Messdauer von etwas weniger als 16 Stunden erreicht.

Falls Sr-85 als Ausbeutetracer direkt zu den Messpräparaten gegeben wurde, erhöht dies die Zählrate. Um diesen Beitrag gering zu halten, muss darauf geachtet werden, den Energiebereich für die Messung der Aktivität von (Sr-90 + Y-90) im oberen Bereich des Impulshöhenspektrums kleiner zu wählen. Dadurch sinkt das Nachweisvermögen und die Nachweisgrenze nimmt bei gleicher Messdauer zu. Die im Routinemessprogramm nach AVV-IMIS geforderte Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration wird nach einer Messdauer von ca. 48 Stunden erreicht.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Ammoniumcarbamat;
- Dicyclohexyl-18-Krone-6 in Chloroform: $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Natriumacetat- Essigsäure-Lösung: $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Natriumacetat in $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Essigsäure;
- Natriumdichromatlösung, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: $1,31 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- Natriumhydroxidlösung, NaOH: $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Salpetersäure, HNO_3 : $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Szintillationscocktail: InstantScintGelPlus, alternativ UltimaGold LLT (Bezugsquelle: PerkinElmer Life and Analytical Services);
- Toluolsulfonsäure in wässriger Lösung: 25 g Toluolsulfonsäure in 75 ml entionisiertem Wasser (ergibt insgesamt 100 ml Lösung)

7.1.1 Trägerlösungen

- Barium-Trägerlösung 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.
- Strontium-Trägerlösung: 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.
- Yttrium-Trägerlösung: 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 (Fa. Haldenwanger);
- Veraschungsofen mit Luftzutrittsschlitz und katalytischer Abgasreinigung, z. B. Kammerofen Typ N150 der Fa. Nabertherm;
- Feine quantitative Papierfilter mit einem Porendurchmesser kleiner 2 µm, (z. B. Blaubandfilter, Sorte 589/3) oder Filter aus Zellulosenitrat mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm;
- Flüssigkeitsszintillationsmessfläschchen aus kaliumarmem Glas;
- Flüssigkeitsszintillationsspektrometer, nach Möglichkeit Low-level-Ausführung mit Vielkanalanalysator;
- Laborzentrifuge.

7.3 Programmgestützte Auswertung

7.3.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

Die Excel-Dateien finden sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

7.3.1.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Strontium-90 in Boden mit dem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (Dicyclohexyl-18-Krone-6-Methode)							
F-Sr-90-BODEN-03				Version April 2013/März 2018			
Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN 1865-8725)							
Probenbezeichnung:				Variante 1: mit Sr-85-Tracerzugabe			
#Anzahl der Parameter p:	11	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	1687,8	41,082843	0,003899259	0,160192656	35,757	
p2 NE-Zählrate	1/s _R0	1,60000E-02	0,000516	-233,955556	0,120814129	20,338	
p3 Messdauer	s tm	6,00000E+04		-0,00010969	0	0,000	
p4 NE-Messdauer	s _t0	6,00000E+04			0	0,000	
p5 Sr-85-Zugabe	Bq _ASr85	5,00000E+00	1,00000E-01	-0,03402377	0,003402377	0,016	
p6 Sr-85_Kalibrierfaktor	Bq*s _phiSr85	4,16700E+03	1,66700E+02	4,08252E-05	0,006805565	0,065	
p7 Trockenmasse	kg mTM	0,01500000	1,50000E-05	-177,850623	0,002667759	0,010	
p8 Kalibrierfaktor	Bq*s phia	2,63200000	1,04920E-01	1,013587393	0,106345589	15,759	
p9 Chemische Ausbeute	eta	0,75000000	3,75000E-02	-3,7838374	0,141893903	28,055	
p10 Abklingfaktor für Sr-85	fb	0,80800000	0,00000E+00	-0,21054316	0	0,000	
p11 Abklingfaktor für Sr-90	_f2	1,00000000	0,00000E+00	2,667762018	0	0,000	
(Liste hier verlängerbar)							
Modell-Block:		c = Faktor * Rn					
Hilfsgleichungen h:		(Formeln)					
h1 #Bruttozählrate Rb	1/s Rb	2,81300E-02					
Sr-85-Zählrate	1/s _RSr85	7,27142E-04					
(Liste hier verlängerbar)							
		(Formeln)					
#Nettozählrate Rn :	1/s Rn	1,14029E-02					
#Kalibrierfaktor, verf.-bezogen:	Bq*s/kg Faktor	233,95555556					
#Ergebniswert	Bq/kg Erg	2,66776E+00	0,835076111	-< von VBA modifizierb. Ergebniswert			
#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/kg uErg	2,67892E-01					
#Erkennungsgrenze	Bq/kg	0,519491283		Rechnen!			
#Nachweisgrenze	Bq/kg	0,835075844					
weitere abgeleitete Werte:							
Hilfsgröße Omega	Omega	1,00000000					
Bester Schätzwert	Bq/kg BestWert	2,66776E+00					
Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/kg	2,67892E-01					
u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg	2,14270E+00					
o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg	3,19282E+00					

7.3.1.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Strontium-90 in Boden mit dem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (Dicyclohexyl-18-Krone-6-Methode)							
F-Sr-90-BODEN-03				Version April 2013/März 2018			
Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN 1865-8725)							
Probenbezeichnung:				Variante 2: ohne Sr-85-Tracerzugabe			
#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		partielle	Unsicherh.-	Budget	
			StdAbw:	Ableitungen	Budget:	in %	
p1	#Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb	7050,0	83,964278	0,000866667	0,07276904	20,936
p2	NE-Zählrate	1/s	7,90000E-02	1,14746E-03	-52	0,05966797	14,076
p3	Messdauer	s	6,00000E+04		-0,00010183	0	0,000
p4	NE-Messdauer	s	6,00000E+04		0	0	0,000
p5	Trockenmasse	kg	0,01500000	1,50000E-05	-133,466533	0,002002	0,016
p6	Kalibrierfaktor	Bq*s	0,58500000	2,34000E-02	3,422222222	0,08008	25,355
p7	Chemische Ausbeute		0,75000000	3,75000E-02	-2,66933066	0,1000999	39,617
p8	Abklingfaktor für Sr-90		1,00000000		2,002	0	0,000
(Liste hier verlängerbar)							
Modell-Block:		c = Faktor * Rn					
Hilfsgleichungen h:		(Formeln)					
h1	#Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	1,17500E-01			
(Liste hier verlängerbar)							
			(Formeln)				
	#Nettozählrate Rn :	1/s	Rn	3,85000E-02			
	#Kalibrierfaktor, verf.-bezogen:	Bq*s/kg	Faktor	52,00000000			
	#Ergebniswert	Bq/kg	Erg	2,00200E+00	0,401468741	←- von VBA modifizierb. Ergebniswert	
	#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/kg	uErg	1,59036E-01			
	#Erkennungsgrenze	Bq/kg		0,253149758	Rechnen!		
	#Nachweisgrenze	Bq/kg		0,401468742			
weitere abgeleitete Werte:							
	Hilfsgröße Omega		Omega	1,00000000			
	Bester Schätzwert	Bq/kg	BestWert	2,00200E+00			
	Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/kg		1,59036E-01			
	u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg		1,69030E+00			
	o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg		2,31370E+00			

7.3.2 Ansicht der Resultatseite von UncertRadio

Die Projekt-Dateien von UncertRadio finden sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

7.3.2.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

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-BODEN-03_var1_V2013-04_R2018-03.TXP'. The interface includes a menu bar (Datei, Bearbeiten, Optionen, Hilfe) and a toolbar with various icons. The 'Resultate' tab is active, displaying the following data:

Gesamtes Messergebnis für aSr90 :

- Erweiterungsfaktor k: 1,0
- Wert der Ergebnisgröße: 2,667762 Bq/kg
- erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,2680237 Bq/kg
- relative erw. (Std.-)Unsicherheit: 10,04676 %
- Beste Schätzwerte nach Bayes:
 - Wert der Ergebnisgröße: 2,667762 Bq/kg
 - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,2680237 Bq/kg
 - untere Vertrauensgrenze: 2,142445 Bq/kg
 - obere Vertrauensgrenze: 3,193079 Bq/kg
 - Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für aSr90 :

- Erkennungsgrenze (EKG): 0,5194913 Bq/kg Iterationen: 1
- Nachweisgrenze (NWG): 0,8351071 Bq/kg Iterationen: 6
- 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: 2,675357 Bq/kg rSD%: 0,032
- erweiterte Unsicherheit: 0,2700863 Bq/kg 0,224
- relative erw. Unsicherheit: 10,09534 %
- untere Vertrauensgrenze: 2,173561 Bq/kg 0,105
- obere Vertrauensgrenze: 3,234806 Bq/kg 0,071
- Erkennungsgrenze (EKG): 0,5349238 Bq/kg 0,873
- Nachweisgrenze (NWG): 0,8463023 Bq/kg 0,573
- aktiver Run: 1 IT: 10 Start MC

Projekt: -Sr-90-BODEN-03\F-Sr-90-BODEN-03_var1_V2013-04_R2018-03.TXP unsaved Fertig!

7.3.2.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

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-BODEN-03_var2_V2013-04_R2018-03.TXP'. The interface includes a menu bar (Datei, Bearbeiten, Optionen, Hilfe) and a toolbar with various icons. The 'Resultate' tab is active, displaying the following data:

Gesamtes Messergebnis für aSr90 :

- Erweiterungsfaktor k: 1,0
- Wert der Ergebnisgröße: 2,0020 Bq/kg
- erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,1590233 Bq/kg
- relative erw. (Std.-)Unsicherheit: 7,943223 %
- Beste Schätzwerte nach Bayes:
 - Wert der Ergebnisgröße: 2,0020 Bq/kg
 - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,1590233 Bq/kg
 - untere Vertrauensgrenze: 1,690320 Bq/kg
 - obere Vertrauensgrenze: 2,313680 Bq/kg
 - Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für aSr90 :

- Erkennungsgrenze (EKG): 0,2531498 Bq/kg Iterationen: 1
- Nachweisgrenze (NWG): 0,4014672 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: 2,007138 Bq/kg rSD%: 0,025
- erweiterte Unsicherheit: 0,1601833 Bq/kg 0,224
- relative erw. Unsicherheit: 7,980682 %
- untere Vertrauensgrenze: 1,710062 Bq/kg 0,079
- obere Vertrauensgrenze: 2,337695 Bq/kg 0,058
- Erkennungsgrenze (EKG): 0,2582465 Bq/kg 0,873
- Nachweisgrenze (NWG): 0,4043079 Bq/kg 0,578
- aktiver Run: 1 IT: 6 Start MC

Projekt: -Sr-90-BODEN-03\F-Sr-90-BODEN-03_var2_V2013-04_R2018-03.TXP Fertig!

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.