

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

F-Sr-90-MILCH-04

Bearbeiter:

D. Tait

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

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

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren ist für die routinemäßige Bestimmung der Aktivitätskonzentration des Strontium-90 (Sr-90) in den im Rahmen des IMIS geforderten Rohmilchproben geeignet. Ebenfalls können nach der Rekonstituierung Milchpulverproben oder nach Homogenisierung stark geronnene Rohmilchproben mit diesem Verfahren analysiert werden.

Das Trocknen und Veraschen der Probe ist nicht erforderlich. Diese radiochemische Abtrennung des Sr-90 ist bedeutend schneller als bei herkömmlichen Verfahren. Eine Arbeitskraft kann mindestens sechs Proben gleichzeitig innerhalb von sechs Stunden bearbeiten. Die Werte der chemischen Ausbeute liegen reproduzierbar im Bereich von 75 % bis 85 %; eine Ausbeutebestimmung ist nicht bei jeder Probe zwingend erforderlich.

2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Rohmilch wird auf das Verfahren F- γ -SPEKT-MILCH-01 verwiesen. Zur Durchführung einer Doppelanalyse ist ein Probenvolumen von mindestens 2 Litern erforderlich.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Erdalkalielemente einschließlich des Strontiums werden in einem Batch-Verfahren direkt aus der flüssigen Milch an ein chelatbildendes Harz sorbiert. Calcium wird mit wässriger Pentanatriumtripolyphosphatlösung vom Harz entfernt. Nach Überführung des Harzes in eine Säule wird das Strontium mit wässrigem Natriumchlorid in verdünnter Salzsäure eluiert. Anschließend wird das Strontium im Eluat als Carbonat gefällt.

Bei Routineproben wird normalerweise zwei bis drei Wochen für die Nachbildung des Y-90-Tochternuklids im abgetrennten Sr-90-Messpräparat gewartet.

Die Messung der Zählrate erfolgt mit einem Proportionalzählrohr (PZR) in Low-level-Ausführung.

3.2 Probenvorbereitung

Eine besondere Probenvorbereitung der frischen, flüssigen Milch ist nicht erforderlich. Stark geronnene Proben werden durch kurzes Rühren mit einem Laborschnellrührer wieder homogenisiert.

Bei Milchpulverproben werden 100 g des Pulvers portionsweise in 900 ml Wasser, das zuvor auf 50 °C bis 55 °C erwärmt worden ist, zusammen mit ca. 5 Tropfen Silikonentschäumer unter Rühren mit dem Laborschnellrührer bei ca. 8000 Umdrehungen pro Minute gelöst und homogenisiert. Anschließend wird die Probe mit einer Geschwindigkeit von ca. 13500 Umdrehungen pro Minute 10 Minuten gerührt. Danach wird mit Wasser auf ein Volumen von 1 Liter aufgefüllt.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Vorbereitung des chelatbildenden Harzes

In einem Erlenmeyerkolben wird 1,0 g Kryptand 2.2.2 in 25 ml Aceton bei Raumtemperatur vollständig gelöst. Anschließend werden 20 ml (Nassvolumen) Dowex Marathon C (Na⁺-Form, 15 mesh bis 50 mesh) und 65 ml bis 70 ml entionisiertes Wasser zugegeben. Diese Mischung wird 16 Stunden bis 24 Stunden mit Hilfe einer Schüttelmaschine geschüttelt. Falls keine Schüttelmaschine zur Verfügung steht, kann die Lösung auch gerührt werden, wobei die Harzkörner nicht zerstört werden dürfen. Anschließend wird die Flüssigkeit dekantiert und verworfen. Das Harz wird mit etwas entionisiertem Wasser gewaschen. Der Kryptand 2.2.2 ist nahezu vollständig auf dem Marathon C sorbiert. Das Harz darf danach nicht mehr austrocknen.

Für die Herstellung größerer Marathon/Kryptand-2.2.2 Mengen werden die oben genannten Mengen entsprechend erhöht. Die Kontaktzeit wird nicht geändert. Die Herstellung von Chargen bis 240 ml Nassvolumen des Harzes verläuft problemlos.

Anmerkung

Es wird empfohlen, vorbereitetes Harz auf Vorrat zu halten. Dazu wird es im feuchten Zustand, mit etwas Aceton zur Konservierung, bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt. In diesem Zustand ist das Harz mindestens zwölf Monate lang verwendbar.

3.3.2 Abtrennung des Strontiums

3.3.2.1 Eine Milchprobe mit einem Volumen von 1,0 Liter und einer Temperatur von ca. 22 °C wird in einen Erlenmeyerkolben überführt. Der pH-Wert wird durch Zugabe von verdünnter Salzsäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bis $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) unter Rühren auf $(5,2 \pm 0,2)$ eingestellt.

Anmerkung

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

Zur Überprüfung der chemischen Ausbeute wird bei Kontrollproben, die nicht zur Bestimmung der Aktivität von Sr-90 herangezogen werden müssen, als Ausbeutetracer Sr-85 mit einer Aktivität von max. 15 Bq zugesetzt.

3.3.2.2 Zur Milchprobe werden 10 ml des vorbereiteten Harzes (siehe Abschnitt 3.3.1) unter starkem Rühren gegeben. Es wird empfohlen, Teflon beschichtete und mit Rädern ausgestattete Magnetkerne zu benutzen, um ein Zermahlen des Harzes zu vermeiden.

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

3.3.2.4 Nach mindestens 240 Minuten wird die Milch dekantiert und verworfen. Das Harz wird durch wiederholtes Waschen mit warmem entionisiertem Wasser von Milchresten befreit. Anschließend wird mit $80 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $90 \text{ }^\circ\text{C}$ heißem entionisiertem Wasser gewaschen.

3.3.2.5 Das Harz wird durch Zugabe von etwas kaltem entionisiertem Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen sauberen Erlenmeyerkolben überführt. Überschüssiges Wasser wird verworfen.

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

Anmerkung

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

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

3.3.2.7 Die überstehende Lösung wird dekantiert und verworfen. Das Harz wird durch fünfmaliges Waschen mit entionisiertem Wasser vom Pentanatriumtripolyphosphat vollständig befreit.

3.3.2.8 Das Harz wird mit etwas entionisiertem Wasser in eine Säule (15 mm Innendurchmesser, 200 mm Höhe, ausgestattet mit einem Reservoir, Hahn und Fritten) überführt. Auftretende Hohlräume oder Luftbläschen werden aus der Säule durch Klopfen oder durch leichtes Rühren mit einem dünnen Glasstab entfernt. Das Wasserniveau wird auf die Oberkante der Harzsäule eingestellt.

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

3.3.2.10 Das Eluat wird durch Zugabe von Natronlauge ($10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf einem pH-Wert von 12 bis 12,5 eingestellt. Es werden dafür etwa 20 ml Natronlauge benötigt. 20 mg Sr-Träger und etwa 1,7 g festes Ammoniumcarbammat werden zur Lösung hinzugegeben.

Anmerkung

Die Menge des Ammoniumcarbammats ist auf das Volumen der Lösung bezogen; die angegebene Menge bezieht sich auf ein Gesamtvolumen der Lösung von 130 ml.

3.3.2.11 Die Zugabe von Ammoniumcarbamat kann zu einer Abnahme des pH-Wertes führen. Nachdem sich das Ammoniumcarbamat vollständig gelöst hat (nach ca. 10 Minuten), wird der pH-Wert erneut überprüft. Falls der pH-Wert weniger als 11 beträgt, soll der Wert auf ca. 11,5 eingestellt werden.

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

3.3.2.13 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 abzuschneiden.

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

3.3.2.14 Der Niederschlag auf dem Filter wird mit wenigen Millilitern einer Mischung aus 3 Teilen Methanol und 2 Teilen entionisiertem Wasser gewaschen.

3.3.2.15 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

4.1 Allgemeines

Für die Messung mit einem Proportionalzählrohr ist der auf einem Filter gesammelte Niederschlag des Strontiumcarbonats als Messpräparat ausreichend.

Plättchen aus Edelstahl oder Kunststoff werden mit Folie überklebt. Der Filter mit dem Strontiumcarbonatniederschlag wird zentriert auf das überklebte Plättchen gelegt. Die Handhabung des Filters wird durch leichtes Anfeuchten mit entionisiertem Wasser erleichtert. Der Filter samt Niederschlag wird mit einer weiteren Folie so überklebt, dass eine ebene Oberfläche des Messpräparates entsteht.

Die Bestimmung der Aktivität von Sr-90 erfolgt vorzugsweise über den Nachweis der höherenergetischen Betastrahlung des Tochternuklids Y-90. Optimal dafür ist die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen Sr-90 und Y-90. Nach der Herstellung des reinen Sr-90-Präparates beträgt die Y-90-Aktivität nach 14 Tagen 97 % der Sr-90-Aktivität, und nach 19 Tagen (entsprechend 7 Halbwertszeiten) erhöht sich dieser Wert auf mehr als 99 %.

4.2 Kalibrierung

Für die Messung der Aktivität des Radionuklids Sr-90 wird der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktor durch die Messung einer bekannten Aktivität von Sr-90 im Gleichgewicht mit Y-90 bestimmt. Zur Herstellung eines Kalibrierpräparates bekannter Aktivität werden ca. 100 µl einer wässrigen Aktivitätsnormallösung beider Radionuklide tropfenweise auf ein geeignetes Papierfilter gleichmäßig verteilt, dessen Durchmesser dem des Strontiumcarbonatniederschlags auf dem Messpräparat entspricht. Das befeuchtete Filterpapier wird an der Luft getrocknet und, wie im Abschnitt 4.1 beschrieben, weiter verarbeitet. Dieses Kalibrierpräparat wird direkt unterhalb des Detektorzählfensters platziert. Die Messdauer bei der Kalibrierung richtet sich nach der gewünschten Standardunsicherheit. Der Kalibrierfaktor φ_A wird nach Gleichung (1) berechnet.

$$\varphi_A = \frac{A_{\text{Sr-90}}}{R_n} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

φ_A aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor in Bq·s;

$A_{\text{Sr-90}}$ Aktivität des Radionuklids Sr-90 in Bq;

R_n Nettozählrate infolge der Betastrahlung von Sr-90 und Y-90 in s⁻¹.

4.3 Messung

Die Zählrate infolge der Betastrahlung von Sr-90 und Y-90 wird mit einem Low-level-Beta-Proportionalzählrohr mit Antikoinzidenzeinheit gemessen. Die Messdauer ist von der Aktivität der Probe abhängig. Die Nulleffektzählrate muss regelmäßig gemessen und der Kalibrierfaktor regelmäßig überprüft werden. Zum letzteren eignet sich ein (Sr-90 + Y-90)-Prüfpräparat im radioaktiven Gleichgewicht.

4.4 Gammaskopmetrische Bestimmung der chemischen Ausbeute mit Sr-85

Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wird zu jedem Probensatz ein Kontrollpräparat hergestellt, das Sr-85 als Ausbeutetracer enthält, und zu dessen Herstellung nahezu dasselbe Trennverfahren wie für die Analysenproben verwendet wird. Im Unterschied zu den Messpräparaten der Analysenproben wird dieses Präparat, bestehend aus dem Niederschlag auf dem Filter, nicht auf einem Plättchen fixiert. Der Strontiumcarbonatniederschlag des Kontrollpräparats wird mit dem Filter in ein Szintillationsfläschchen oder ein ähnliches Gefäß überführt. Danach wird der Niederschlag in etwa 4 ml verdünnter Salpetersäure (2 mol·l⁻¹) aufgelöst und die entstandene Lösung soweit verdünnt, bis die Kontrollpräparatlösung und eine Vergleichsstandardlösung gleiche Füllhöhe aufweisen.

Zur Herstellung der Vergleichsstandardlösung werden eine wässrige Lösung gleicher Aktivität von Sr-85, wie sie ursprünglich zum Kontrollpräparat gegeben wurde, sowie 20 mg Sr-Träger in ein gleichartiges Gefäß gegeben. Diese Lösung wird mit wenigen Millilitern einer verdünnten Salpetersäure (2 mol·l⁻¹) auf ein vorgegebenes Volumen aufgefüllt. Vergleichsstandardlösung und Kontrollpräparatlösung werden in derselben Messgeometrie gammaskopmetrisch analysiert.

Die chemische Ausbeute η wird nach Gleichung (2) berechnet:

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

Dabei bedeuten:

- $R_{n,KL}$ Nettozählrate der Kontrollpräparatlösung in s^{-1} ;
- $R_{n,VL}$ Nettozählrate der Vergleichsstandardlösung in s^{-1} ;
- f_a Abklingkorrektionsfaktor;
- λ_{Sr-85} Zerfallskonstante von Sr-85 in s^{-1} ;
- t_D Zeitdifferenz zwischen den Startzeitpunkten der beiden Messungen in s.

Bei einer alternativen Vorgehensweise zur Bestimmung der chemischen Ausbeute werden 0,5 ml einer wässrigen Lösung mit der gleichen Sr-85-Aktivität, wie sie ursprünglich zum Kontrollpräparat gegeben wurde, auf ein Filterpapier homogen aufgetropft. Das beaufschlagte Filter wird an der Luft getrocknet. Dieses Vergleichspräparat und das Kontrollpräparat werden in derselben Messgeometrie gammaspektrometrisch analysiert. Die chemische Ausbeute wird in Anlehnung an Gleichung (2) berechnet.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

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

$$c = f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot V} \cdot R_n = e^{\lambda_{Sr-90} \cdot t_A} \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{Sr} \cdot V} \cdot (R_b - R_0) \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

- c Aktivitätskonzentration von Sr-90 in $Bq \cdot l^{-1}$;
- φ_A aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor in $Bq \cdot s$;
- 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 relativ groß ist (t_A größer 0,5 Jahre);
- λ_{Sr-90} Zerfallskonstante des Sr-90 in s^{-1} ;

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

- t_{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} ;
- V Volumen der eingesetzten Milchprobe in l.

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

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\frac{1}{(R_b - R_0)^2} \cdot \left(\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right) + \left(u_{\text{rel}}^2(f_2) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_A) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(V) \right)} \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

t_m Messdauer in s;

t_0 Messdauer des Nulleffektes in s;

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

$u_{\text{rel}}(f_2)$ 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;

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

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

Bei der Berechnung der kombinierten relativen Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration kann im Allgemeinen der Beitrag der relativen Standardunsicherheit des Korrektionsfaktors $u_{\text{rel}}(f_2)$ vernachlässigt werden.

5.2 Rechenbeispiel

$R_b = 0,01750 \text{ s}^{-1}$;

$\varphi_A = 1,615 \text{ Bq} \cdot \text{s}$;

$R_0 = 0,00583 \text{ s}^{-1}$;

$\eta_{\text{Sr}} = 0,750$;

$t_m = 1,7 \cdot 10^5 \text{ s}$;

$V = 1,00 \text{ l}$;

$t_0 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ s}$;

$f_2 = 1,000$;

$u_{\text{rel}}(\varphi_A) = 0,04$;

$u_{\text{rel}}(V) = 0,02$;

$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}}) = 0,05$.

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

$$c = \frac{1,00 \cdot 1,615 \cdot (0,01750 - 0,00583)}{0,750 \cdot 1,0} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 2,52 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den obigen Werten beträgt nach Gleichung (4) die relative Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Sr-90:

$$\begin{aligned} \frac{u(c)}{c} &= \sqrt{\frac{1}{(0,01750 - 0,00583)^2} \cdot \left(\frac{0,01750}{1,7 \cdot 10^5} + \frac{0,00583}{2,5 \cdot 10^5} \right) + 0,04^2 + 0,05^2 + 0,02^2} = \\ &= \sqrt{7342,7 \cdot (1,0294 \cdot 10^{-7} + 2,332 \cdot 10^{-8}) + 0,0045} = \sqrt{9,27 \cdot 10^{-4} + 0,0045} = \\ &= \sqrt{5,427 \cdot 10^{-3}} = 0,074 \end{aligned}$$

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

$$c = (2,52 \pm 0,19) \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Auswertung kann mit einem Excel-Programm durchgeführt werden, dessen Ansicht in Abschnitt 7.3.1 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 der Messgeräte.

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 c^* nach Gleichung (5) ermittelt.

$$c^* = k_{1-\alpha} \cdot f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot V} \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (5)$$

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

Damit lässt sich die Nachweisgrenze $c^\#$ nach der impliziten Gleichung (6) berechnen:

$$c^\# = c^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{c^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{c^\#}{t_m \cdot w} + \frac{R_0}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (6)$$

mit

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

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

Nach Auflösung von Gleichung (6) wird die Nachweisgrenze nach Gleichung (7) berechnet.

$$c^{\#} = \frac{c^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right\} \quad (7)$$

mit den Hilfsgrößen

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

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

berechnen.

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

6.2 Rechenbeispiel

R_b	$= 0,01750 \text{ s}^{-1};$	φ_A	$= 1,615 \text{ Bq} \cdot \text{s};$
R_0	$= 0,00583 \text{ s}^{-1};$	η_{Sr}	$= 0,750;$
t_m	$= 1,7 \cdot 10^5 \text{ s};$	V	$= 1,00 \text{ l};$
t_0	$= 2,5 \cdot 10^5 \text{ s};$	f_2	$= 1,000;$
$u_{\text{rel}}(\varphi_A)$	$= 0,04;$	$u_{\text{rel}}(V)$	$= 0,02;$
$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$	$= 0,05;$	$k_{1-\alpha}$	$= 3;$
$k_{1-\beta}$	$= 1,645.$		

Mit diesen Werten beträgt die Erkennungsgrenze c^* :

$$\begin{aligned} c^* &= 3 \cdot 1,000 \cdot \frac{1,615}{0,750 \cdot 1,00} \cdot \sqrt{0,00583 \cdot \left(\frac{1}{1,7 \cdot 10^5} + \frac{1}{2,5 \cdot 10^5} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = \\ &= 6,46 \cdot \sqrt{5,761 \cdot 10^{-8}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 6,46 \cdot 0,00024 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,00155 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Nach Gleichung (6) beträgt die Nachweisgrenze $c^{\#}$:

$$\begin{aligned} c^{\#} &= \frac{0,00155 \cdot 1,0111}{0,9878} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9878}{1,0222} \left(1 - \frac{2,7060}{9} \right)} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = \\ &= 0,001587 \cdot \left\{ 1 + \sqrt{0,3242} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,001587 \cdot 1,5694 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,00249 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

mit:

$$\theta = 1 - 2,706 \cdot (0 + 0,0016 + 0,0025 + 0,0004) = 1 - 2,706 \cdot 0,0045 = 0,9878$$

$$\psi = 1 + \frac{2,706}{2 \cdot 0,00155} \cdot \left(1,000 \cdot \frac{1,615}{0,750 \cdot 1,00} \cdot \frac{1}{1,7 \cdot 10^5} \right) =$$

$$= 1 + 872,9 \cdot 2,153 \cdot 5,882 \cdot 10^{-6} = 1,0111$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Aceton;
- Ammoniumcarbamat;
- Dowex Marathon C: Na⁺-Form, 15 – 50 Mesh;
- Kryptofix 2.2.2: zur Synthese;
- Methanol-Wasser-Gemisch: 1 : 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;
- Salzsäure, HCl: 1 mol·l⁻¹ bis 3 mol·l⁻¹;
- Silikonentschäumer: z. B. Rhodorsil Antifoam Silicone 426 R;
- 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.

7.2 Geräte

- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Laboratoriums;
- Laborschnellrührer, z. B. Ultraturrax;
- 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;
- Plättchen aus Edelstahl oder Kunststoff passend zum Proportionalzählrohr;
- Handelsübliche Klarsichtklebefolie in passender Breite (z. B. Tesafilm);
- Low-level-Beta-Proportionalzählrohr mit Antikoinzidenzeinheit (Nulleffektzählrate kleiner als 0,008 s⁻¹).

7.3 Programmgestützte Auswertung

7.3.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 in Milch mit Proportionalzählrohr (Marathon C / Kryptand 2.2.2-Methode)							
F-Sr-90-MILCH-04				Version 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		partielle	Unsicherh.-	Budget	
			StdAbw:	Ableitungen	Budget:	in %	
p1 #Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb	2975,0	54,543561	1,26667E-05	0,00069089	13,928	
p2 NE-Zählrate	1/s _R0	5,83000E-03	1,52709E-04	-2,15333333	0,00032883	3,155	
p3 Messdauer	s tm	1,70000E+05		-2,2167E-07	0	0,000	
p4 NE-Messdauer	s _t0	2,50000E+05		0			
p5 Volumen	L V	1,00000000	2,00000E-02	-0,02512937	0,00050259	7,370	
p6 Kalibrierfaktor	Bq*s phia	1,61500000	6,46000E-02	0,01556	0,00100518	29,482	
p7 Chemische Ausbeute	eta	0,75000000	3,75000E-02	-0,03350583	0,00125647	46,065	
p8 Abklingfaktor	_f2	1,00000000	0,00000E+00	0,0251294	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/L Faktor	2,15333333					
#Ergebniswert	Bq/L Erg	2,51294E-02	0,002490709	← von VBA modifizierb. Ergebniswert			
#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/L uErg	1,85125E-03					
#Erkennungsgrenze	Bq/L	0,00155059					
#Nachweisgrenze	Bq/L	0,002490709					
weitere abgeleitete Werte:							
Hilfsgröße Omega	Omega	1,00000000					
Bester Schätzwert	Bq/L BestWert	2,51294E-02					
Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/L	1,85125E-03					
u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/L	2,15010E-02					
o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/L	2,87578E-02					

Die Excel-Datei 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-MILCH-04_V2013-04_R2018-03.TXP

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

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

Gesamtes Messergebnis für cSr90 :

Erweiterungsfaktor k: 1,0

Wert der Ergebnisgröße: 2,512940E-02 Bq/l

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,8512547E-03 Bq/l

relative erw. (Std.-)Unsicherheit: 7,366888 %

Beste Schätzwerte nach Bayes:

Wert der Ergebnisgröße: 2,512940E-02 Bq/l

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,8512547E-03 Bq/l

untere Vertrauensgrenze: 2,1501008E-02 Bq/l

obere Vertrauensgrenze: 2,8757792E-02 Bq/l

Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für cSr90 :

Erkennungsgrenze (EKG): 1,550590E-03 Bq/l Iterationen: 1

Nachweisgrenze (NWG): 2,4906207E-03 Bq/l 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

rSD%:

Wert der Ergebnisgröße: 2,5197493E-02 Bq/l 0,023

erweiterte Unsicherheit: 1,8599365E-03 Bq/l 0,224

relative erw. Unsicherheit: 7,381435 %

untere Vertrauensgrenze: 2,1769476E-02 Bq/l 0,072

obere Vertrauensgrenze: 2,9031016E-02 Bq/l 0,054

Erkennungsgrenze (EKG): 1,5916832E-03 Bq/l 0,873

Nachweisgrenze (NWG): 2,5163709E-03 Bq/l 0,573

aktiver Run: 1 IT: 7 Start MC

Projekt: Ich\F-Sr-90-MILCH-04\F-Sr-90-MILCH-04_V2013-04_R2018-03.TXP Fertigt!

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

Literatur

- (1) Tait, D., Haase, G., Wiechen, A.: Use of a single Strontium binding Resin in a Batch Process for the Efficient Analysis of Sr-89 and Sr-90 in Liquid Milk. Cambridge: Newton, G. A. (Ed.), Environmental Radiochemical Analysis – Royal Society of Chemistry Special Publication 234, 1998, 192-200. ISBN 0-85404-734-4.
- (2) Hartmann, R., Tait, D., Haase, G.: Ringversuch Rohmilch 2008. Bonn: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.), 14. Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, Freiburg 24. bis 26.03.2009, 2010, 295–303. ISSN 1869-585X