

# **Verfahren zur Bestimmung von Strontium-90 in Milch (Tributylphosphatmethode)**

F-Sr-90-MILCH-02

Bearbeiter:

A. Wiechen  
D. Tait

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

ISSN 1865-8725

Version September 1992

Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“

# 9 Verfahren zur Bestimmung von Strontium-90 in Milch (Tributylphosphatmethode)

## 1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Analysenverfahren zur Bestimmung von Sr-90 in Milch ist ähnlich empfindlich, wie das Verfahren F-Sr-90-MILCH-01. Das Verfahren ist ebenfalls für die Untersuchung aller Milchproben geeignet, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz und der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen im Routinefall zu überwachen sind. Es hat, verglichen mit der unter F-Sr-90-MILCH-01 beschriebenen Methode, den Vorteil eines wesentlich geringeren Arbeits- und Zeitaufwandes. Eine Arbeitskraft kann in 1,5 Tagen parallel mindestens 6 Sr-90-Analysen durchführen. Voraussetzung für die Anwendung des Verfahrens ist es allerdings, daß sich das Sr-90 und dessen Tochter Y-90 in der zu analysierenden Asche im radiochemischen Gleichgewicht befinden. Dies ist jedoch in aller Regel durch die Zeit zwischen der Probeentnahme und der Probenvorbereitung bis zur Herstellung der Asche gewährleistet bzw. kann durch eine zusätzliche Wartezeit von wenigen Tagen gewährleistet werden.

## 2 Probeentnahme

Die Probeentnahme ist bei Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-MILCH-01 ausführlich beschrieben.

## 3 Analytik

### 3.1 Prinzip der Methode

Aus der Lösung der Asche in konz. Salpetersäure wird das Y-90 mit n-Tributylphosphat extrahiert, das mit HNO<sub>3</sub> gesättigt wurde. Das Y-90 mißt man, nach einer Zwischenfällung als Hydroxid und der Umwandlung in das Oxalat, mit einem Antikoinzidenzmeßplatz. Die Yttrium-Ausbeute wird komplexometrisch bestimmt.

### 3.2 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung bis hin zur Herstellung der Milchasche ist bei Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-MILCH-01 beschrieben.

### 3.3 Radiochemische Trennung

**3.3.1** 15 g Milchasche werden in ein 400 ml-Becherglas eingewogen und folgende Träger- bzw. Rückhalteträgerlösungen hinzupipettiert:

5 ml Yttrium-Lösung      (= 10 mg Y<sup>3+</sup>)  
1 ml Barium-Lösung      (= 1 mg Ba<sup>2+</sup>)

1 ml Strontium-Lösung (= 1 mg Sr<sup>2+</sup>)  
1 ml Cäsium-Lösung (= 1 mg Cs<sup>+</sup>)  
1 ml Lanthan-Lösung (= 1 mg La<sup>3+</sup>)

Es werden die jeweiligen Nitratlösungen in verd. Salpetersäure (1 mol · l<sup>-1</sup>) verwendet. Die Yttrium-Lösung muß genau pipettiert werden (Ausbeutebestimmung).

**3.3.2** Die Milchasche wird dann mit 300 ml konz. Salpetersäure (65%) (14 mol · l<sup>-1</sup>) zum Sieden erhitzt und gekocht, bis keine nitrosen Gase mehr entstehen (10 bis 15 Minuten). Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert durch ein Faltenfilter von 150 mm Durchmesser (z. B. SS Nr. 595<sup>1/2</sup>) in einen 500 ml-Scheidetrichter (schlanke Form). Das Filter wird mit wenig konz. Salpetersäure (14 mol · l<sup>-1</sup>) nachgewaschen.

**3.3.3** Die Salpetersäure-Lösung der Asche wird dreimal mit je 20 ml Tributylphosphat ausgeschüttelt, das vorher mit konz. Salpetersäure (14 mol · l<sup>-1</sup>) gesättigt worden ist (Schüttelzeit: 1 Minute). Der Zeitpunkt des Beginns der Extraktion wird notiert. Anschließend werden die im 1. Scheidetrichter gesammelten Tributylphosphatextrakte fünfmal mit je 20 ml konz. Salpetersäure (14 mol · l<sup>-1</sup>) gewaschen (Schüttelzeit: 0,5 Minuten).

**3.3.4** Den gewaschenen Tributylphosphatextrakt teilt man genau auf zwei 250 ml-Zentrifugengläser auf (graduierte Zentrifugengläser benutzen). Je Zentrifugenglas werden 60 ml Ethanol (vergällt) und *sofort* 40 ml konz. Ammoniaklösung (13 mol · l<sup>-1</sup>) unter starkem Rühren zugegeben. Es empfiehlt sich, die konz. Ammoniaklösung schnell in einem Guß hinzuzufügen. Anschließend wird *maximal* 10 Minuten im Wasserbad erwärmt, bis Yttriumhydroxid ausflockt. Der Niederschlag ist nur schwer auszumachen. Es ist daher anzuraten, die Lösung einige Minuten lang zu beobachten, bis eine einwandfreie Flockung erfolgt ist. Längere Zeiten der Erwärmung im Wasserbad als 10 Minuten sind zu vermeiden, da der Niederschlag leicht wieder kolloid dispergiert wird.

#### *Achtung!*

Nach dem Zusatz des Ethanols muß unbedingt sofort die konz. Ammoniaklösung zugegeben werden. Erfolgt kein Ammoniakzusatz, so kann das salpetersaure Gemisch, das Ethanol enthält, schon nach kürzerer Zeit, insbesondere beim Erwärmen im Wasserbad explodieren! Aus demselben Grund dürfen niemals salpetersäurehaltige Abfälle (z. B. nach Punkt 3.3.3) mit ethanolhaltigen Abfällen (z. B. nach Punkt 3.3.5) zusammen in einem Abfallbehälter gesammelt werden (Gefahr schwerer Unfälle durch Explosionen)! Wesentlich ungefährlicher ist die Analyse an dieser Stelle zu handhaben, wenn statt Ethanol die gleiche Menge Methanol eingesetzt wird. Die Flockung des Yttriumhydroxids ist allerdings unter diesen Bedingungen noch schwieriger auszumachen. Es bedarf einiger Erfahrung, die Ausflockung zu erkennen.

**3.3.5** Der Yttriumhydroxid-Niederschlag wird abzentrifugiert. Nach dem Dekantieren der überstehenden Lösung wird das Yttriumhydroxid mit je 25 Tropfen verd. Salpetersäure (6 mol · l<sup>-1</sup>) gelöst und durch Zusatz von je 10 ml 2%iger Oxalsäure (0,16 mol · l<sup>-1</sup>) als Yttriumoxalat gefällt. Durch kurzes Erwärmen im Wasserbad überführt man den Oxalat-Niederschlag in eine grobere, gut filtrierbare Form.

**3.3.6** Das Yttrium-Oxalat aus beiden Zentrifugengläsern wird über ein Blauband-Filter (Hahn'sche Nutsche) filtriert und mit Methanol gewaschen.

**3.3.7** Das Filter mit dem Niederschlag wird sofort zwischen zwei Klebefolien (z. B. Tesafilm) auf eine runde Metallscheibe aus V4A-Stahl zentrisch aufgeklebt. Dieses

Präparat wird mit einem  $\beta$ -Antikoinzidenzzähler mit sehr niedriger Nulleffektzählrate ( $< 0,008 \text{ s}^{-1}$ ) gemessen.

**3.3.8** Zur Yttrium-Ausbeutebestimmung wird nach der Messung das Filter mit dem Yttrium-Oxalatniederschlag aus der Klebefolie ausgeschnitten und in einen 250 ml Titrierkolben gegeben (mit dem oben anhaftenden Tesafilm). Dann werden 20 ml EDTA-Lösung ( $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zugegeben und der Kolben bis zur vollständigen Auflösung des Niederschlages in ein Wasserbad ( $90^\circ \text{C}$ ) gestellt. Anschließend gibt man 20 ml Boratpuffer (pH-Wert 8,4) und eine Spatelspitze der Indikatormischung (Eriochromschwarz T und NaCl (1 + 99)) hinzu. Die Lösung muß eine reinblaue Farbe haben. Der Überschuß an EDTA wird mit einer Zinksulfat-Lösung ( $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zurücktitriert (Farbumschlag von grün nach rot).

*Berechnung der Ausbeute:*

$$\frac{20 \text{ ml EDTA-Lösung } (0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}) - a \text{ ml Verbrauch an ZnSO}_4\text{-Lösung } (0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})}{x \text{ ml Verbrauch an EDTA-Lösung } (0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})}$$

Aus der Gehaltsbestimmung der Yttrium-Lösung mit demselben Titrationsverfahren ist der Verbrauch b an EDTA-Lösung, der 100% Ausbeute entspricht, bekannt.

$$n_Y = \frac{x \text{ ml Verbrauch EDTA} \times 100}{b \text{ ml Verbrauch für Yttrium-Standard}} \%$$

Die Yttrium-Ausbeute liegt bei guter Arbeitsweise zwischen 85 und 95%.

## 4 Messung der Aktivität

Die Y-90-Aktivität wird mit einem Low-Level- $\beta$ -Antikoinzidenzzähler mit einer Nulleffektzählrate  $< 0,008 \text{ s}^{-1}$  mindestens  $1,2 \cdot 10^4 \text{ s}$  (200 Minuten) gemessen. Die Zählzeit ist von der Aktivität der Probe abhängig. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt mit einem Y-90-Präparat bekannter Aktivität, das mit der gleichen Trägermenge gefällt wurde wie die zu messende Probe. Nulleffekt und Zählausbeute des Gerätes müssen ständig kontrolliert werden. Zur Kontrolle der Zählausbeute eignet sich ein Sr-90/Y-90-Präparat, das sich im Gleichgewicht befindet.

## 5 Berechnung der Analyseergebnisse

In den nachfolgenden Gleichungen der Abschnitte 5 und 6 werden folgende Symbole verwendet:

- c = Sr-90-Aktivitätskonzentration in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
- $R_b$  = Bruttozählrate in  $\text{s}^{-1}$
- $R_0$  = Nulleffektzählrate in  $\text{s}^{-1}$
- $R_n$  = Nettozählrate des Y-90-Präparates in  $\text{s}^{-1}$
- $t_0$  = Meßzeit der Nulleffektmessung in s
- $t_m$  = Meßzeit der Probe in s
- $t_A$  = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Analyse in s

- $t_Y$  = Zeitspanne zwischen Yttrium-Abtrennung und Meßbeginn in s  
 $\varphi_A$  = aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor in Bq · s  
 $k_{1-\alpha}$  = Quantil der Normalverteilung (Fehler 1. Art)  
 $k_{1-\beta}$  = Quantil der Normalverteilung (Fehler 2. Art)  
 $Q_M$  = Ascheanteil der Milch in g · l<sup>-1</sup>  
 $\eta_Y$  = Chemische Ausbeute für Yttrium  
 $m_A$  = Ascheeinwaage in g  
 $f(t_A) = e^{+\lambda_{Sr-90} \cdot t_A}$   
 Abklingfaktor für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Analyse  
 $f(t_Y) = e^{+\lambda_{Y-90} \cdot t_2}$   
 Abklingfaktor für die Zeitspanne zwischen Yttrium-Abtrennung und Meßbeginn  
 $f(t_m) = \frac{\lambda_{Y-90} \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_m}}$   
 Abklingfaktor für den Zerfall des Y-90 während der Meßzeit  
 $\lambda_{Sr-90}$  = Zerfallskonstante des Sr-90 in s<sup>-1</sup>  
 $\lambda_{Sr-90} = \ln 2 / t_{Sr-90}$   
 $t_{Sr-90}$  = Halbwertszeit von Sr-90 in s  
 $\lambda_{Y-90}$  = Zerfallskonstante des Y-90 in s<sup>-1</sup>  
 $\lambda_{Y-90} = \ln 2 / t_{Y-90}$   
 $t_{Y-90}$  = Halbwertszeit von Y-90 in s

Durch  $f(t_A)$  wird der Sr-90-Zerfall im Zeitintervall zwischen Probeentnahme und Analysenbeginn berücksichtigt. Durch  $f(t_Y)$  wird der Y-90-Zerfall zwischen der Yttrium-Abtrennung und dem Meßbeginn korrigiert. Die Korrektur kann unterbleiben, wenn die Zeit zwischen Yttrium-Abtrennung und Meßbeginn nicht zu lang ist ( $t_Y < 1$  Stunde). Mit  $f(t_m)$  wird der Y-90-Zerfall während der Meßzeit erfaßt.

- $s_n$  = Standardabweichung der Nettozählrate  $R_n$  in s<sup>-1</sup>  
 $s_b$  = Standardabweichung der Bruttozählrate  $R_b$  in s<sup>-1</sup>  
 $s_0$  = Standardabweichung der Nulleffektzählrate  $R_0$  in s<sup>-1</sup>  
 $s_c$  = Standardabweichung der Aktivitätskonzentration  $c$  zum Zeitpunkt der Probeentnahme in Bq · l<sup>-1</sup>  
 $G$  = Nachweisgrenze der Aktivität  $A$  in Bq  
 $G(t_A)$  = Nachweisgrenze der Aktivität  $A$  bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme in Bq  
 $g_c(t_A)$  = Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration  $c$  bezogen auf den Zeitpunkt der Probenahme in Bq · l<sup>-1</sup>

Zur Berechnung wird davon ausgegangen, daß Sr-90 und Y-90 in der Milch asche im radiochemischen Gleichgewicht sind. Die Berechnung der Sr-90-Aktivität in Bq pro Liter Milch erfolgt nach folgender Formel:

$$c = \frac{f(t_A) \cdot f(t_m) \cdot f(t_Y) \cdot \varphi_A \cdot Q_M \cdot R_n}{\eta_Y \cdot m_A} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Der statistische Zählfehler  $s_n$  der Nettozählrate  $R_n$  beträgt:

$$s_n = \sqrt{s_b^2 + s_o^2} \text{ s}^{-1}$$

Die Standardabweichung  $s_c$  der Probenaktivität  $c$  ist für den Zeitpunkt der Probeentnahme gegeben durch:

$$s_c = \frac{f(t_A) \cdot f(t_m) \cdot f(t_Y) \cdot \varphi_A \cdot Q_M \cdot s_n}{\eta_Y \cdot m_A} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Als Ergebnis werden stets die Aktivitätskonzentration  $c$  der Probe und deren Standardabweichung  $s_c$ , beide berechnet auf den Zeitpunkt der Probeentnahme, angegeben ( $c \pm s_c$ ).

## 5.1 Rechenbeispiel

$R_b = 7,69 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$Q_M = 8,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
$R_o = 0,68 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\eta_Y = 0,900$
$R_n = 7,01 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$m_A = 15,0 \text{ g}$
$t_m = 7,8 \cdot 10^4 \text{ s}$	$f(t_A) = 1,000$
$t_o = 5,76 \cdot 10^4 \text{ s}$	$f(t_m) = 1,122$
$t_A = 0$ (zu vernachlässigen)	$f(t_Y) = 1,033$
$t_Y = 1,08 \cdot 10^4 \text{ s}$	
$\varphi_A = 2,062 \text{ Bq} \cdot \text{s}$	

$$c = \frac{1,000 \cdot 1,122 \cdot 1,033 \cdot 2,062 \cdot 8,0 \cdot 7,01 \cdot 10^{-2}}{0,900 \cdot 15,0} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c = 99,0 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 99,0 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$s_b = \sqrt{R_b/t_m} = \sqrt{7,69 \cdot 10^{-2} / 7,8 \cdot 10^4} = 1,0 \cdot 10^{-3}$$

$$s_o = \sqrt{R_o/t_o} = \sqrt{0,68 \cdot 10^{-2} / 5,76 \cdot 10^4} = 3,4 \cdot 10^{-4}$$

$$s_n = \sqrt{(1,0 \cdot 10^{-3})^2 + (3,4 \cdot 10^{-4})^2} = 1,1 \cdot 10^{-3}$$

$$s_c = \frac{1,000 \cdot 1,122 \cdot 1,033 \cdot 2,062 \cdot 8,0 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3}}{0,900 \cdot 15,0} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$s_c = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 1,6 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Der Sr-90-Gehalt der Milchprobe zum Zeitpunkt der Probeentnahme beträgt für dieses Beispiel:

$$99,0 \pm 1,6 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 5.2 Fehlerbetrachtung

Im obigen Beispiel wurde nur der Zählfehler der Aktivitätsmessungen betrachtet, nicht aber die Fehler der chemischen Trennungen und Ausbeutebestimmungen. Wie Ringanalysen und Erfahrungen mit Vergleichsmessungen ergeben haben, liegt der Gesamt-

fehler der Methode im Bereich von 5 bis 10 % bei Aktivitäten zwischen 30 und 100 mBq pro Liter Milch und Meßzeiten von einigen hundert Minuten.

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die für den vorliegenden Fall anwendbare Formel für die Nachweisgrenze ist im Kapitel IV.5, Unterkapitel 2.1.2, Gleichung 2.4 dieser Meßanleitungen angegeben. Diese Formel muß jedoch durch 3 Korrekturfunktionen ergänzt werden, um die Nachweisgrenze  $G(t_A)$  zum Zeitpunkt der Probeentnahme zu erhalten:

$$G(t_A) = f(t_A) \cdot f(t_m) \cdot f(t_Y) \cdot G \text{ Bq}$$

Zur Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration muß  $G(t_A)$  durch die chemische Yttrium-Ausbeute  $\eta_Y$  und die Ascheeinwaage  $m_A$  dividiert und mit dem Ascheanteil der Milch  $Q_M$  multipliziert werden.

$$g(t_A) = \frac{f(t_A) \cdot f(t_m) \cdot f(t_Y) \cdot G \cdot Q_M}{\eta_Y \cdot m_A} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

### 6.1 Rechenbeispiel

$R_0 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$\eta_Y = 0,900$
$t_0 = 5,76 \cdot 10^4 \text{ s}$	$m_A = 15,0 \text{ g}$
$t_m = 2,16 \cdot 10^4 \text{ s}$	$f(t_A) = 1,000$
$t_A = 0$ (zu vernachlässigen)	$f(t_m) = 1,033$
$t_Y = 0$ (zu vernachlässigen)	$f(t_Y) = 1,000$
$\varphi_A = 2,109 \text{ Bq} \cdot \text{s}$	
$Q_M = 8,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$	

$$G = 2,109 \cdot [4,645 \cdot \sqrt{4,2 \cdot 10^{-3} \cdot (1/5,76 \cdot 10^4 + 1/2,16 \cdot 10^4)} + 0,25 \cdot 4,645^2 \cdot (1/5,76 \cdot 10^4 + 1/2,16 \cdot 10^4)] \text{ Bq}$$

$$G = 5,79 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$$

$$g(t_A) = \frac{1,000 \cdot 1,033 \cdot 1,000 \cdot 5,79 \cdot 10^{-3} \cdot 8,0}{0,90 \cdot 15,0} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g(t_A) = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Nachweisgrenze der Methode beträgt etwa 3,5 mBq pro Liter Milch bei Verwendung von 15 g Asche und einer Meßzeit von  $2,16 \cdot 10^4 \text{ s}$  (6 Stunden).

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

- konz. Salpetersäure 65 Gew. % ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- verd. Salpetersäure ( $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

- 2%ige Oxalsäure ( $0,16 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
  - konz. Ammoniaklösung 25 Gew. % ( $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
  - n-Tributylphosphat
  - Ethanol (vergällt)
  - Yttrium-Trägerlösung, 2 mg  $\text{Y}^{3+}$  pro ml
  - Barium-Trägerlösung, 1 mg  $\text{Ba}^{2+}$  pro ml
  - Strontium-Trägerlösung, 1 mg  $\text{Sr}^{2+}$  pro ml
  - Cäsium-Trägerlösung, 1 mg  $\text{Cs}^{+}$  pro ml
  - Lanthan-Trägerlösung, 1 mg  $\text{La}^{3+}$  pro ml
- (Alle Trägerlösungen: Nitrate in 1 molarer Salpetersäure)

## 7.2 Geräte

- Walzentrockner, Sprühtrockner oder andere Möglichkeiten zum Trocknen der Milch
- Veraschungsofen
- Quarzgutschalen
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Laboratoriums mit Glasgeräten, Zentrifugen usw.
- $\beta$ -Antikoinzidenzmeßplatz
- Rechner (evtl. programmierbar)