

Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Blei-210 in Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft

K-Pb-210-LEBM-01

Bearbeiter:

M. Hartmann
U.-K. Schkade

Leitstelle für Fragen der Radioaktivitätsüberwachung
bei erhöhter natürlicher Radioaktivität (ENORM)

Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Blei-210 in Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft

1 Anwendbarkeit

Das beschriebene Verfahren dient der Bestimmung von Pb-210 in Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft. Mit diesem Verfahren können spezifische Aktivitäten für Pb-210 von mehr als $0,05 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ Feuchtmasse (FM) erfasst werden. Damit erfüllt das Verfahren die Anforderungen der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung bei bergbaulichen Tätigkeiten (REI Bergbau).

2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme wird auf das Verfahren E- γ -SPEKT-LEBM-01, insbesondere auf den Abschnitt 2.2.1, verwiesen.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Die Bestimmung der spezifischen Aktivität von Pb-210 erfolgt über die Bestimmung der Aktivität des kurzlebigen Tochternuklids Bi-210. Das Prinzip des Verfahrens ist in Abbildung 1 dargestellt. Es beinhaltet den Aufschluss der Probe durch Behandlung mit Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), Fluorwasserstoffsäure ($22,6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und Perchlorsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), die elektrochemische Abscheidung des Tochternuklids Bi-210 aus salzsaurer Lösung an einer Nickelscheibe und die Messung der beim Bi-210-Zerfall emittierten energiereichen Betastrahlung ($E_{\beta\text{max}} = 1161 \text{ keV}$).

3.2 Probenvorbereitung

Die je nach Erfordernis gewaschenen und grob zerkleinerten Proben werden gewogen (FM), auf Blechen ausgebreitet und im Umlufttrockenschrank bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Trockenmasse (TM) wird bestimmt. Das Probenmaterial wird bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ etwa 24 Stunden trocken verascht. Anschließend wird der Rückstand zerkleinert und nochmals ca. 24 Stunden verascht. Die Aschemasse (AM) wird bestimmt.

Wird neben der Bestimmung der spezifischen Aktivität von Pb-210 auch Po-210 gefordert, so darf das Probenmaterial wegen der Flüchtigkeit von Polonium oberhalb einer Temperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht verascht werden. In diesem Fall wird das Probenmaterial in einer Scheibenschwingmühle auf eine Korngröße kleiner $200 \text{ }\mu\text{m}$ gemahlen und feucht aufgeschlossen.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Radiochemische Trennung von Pb-210 aus trocken veraschtem Probenmaterial

3.3.1.1 Vom veraschten Probenmaterial werden 0,5 g AM bis 1,0 g AM in einen Becher aus Polytetrafluorethylen (PTFE) gegeben.

3.3.1.2 Bei einer Einwaage von 1 g AM werden 20 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 10 ml Fluorwasserstoffsäure ($22,6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben, der PTFE-Becher verschlossen und in das Druckaufschlussgerät eingesetzt. Die Probe wird unter Druck bei $190 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 8 Stunden aufgeschlossen. Bei vollständig aufgeschlossener Probe wird eine klare Lösung erhalten. Ist dies nicht der Fall, muss der Aufschluss wiederholt werden.

3.3.1.3 Die aufgeschlossene Probe wird in einen anderen PTFE-Becher überführt, wobei sorgfältig Deckel und PTFE-Becher mit etwa 2 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) nachgespült werden. Die Lösung wird auf dem Sandbad bis zur Trockne eingengt.

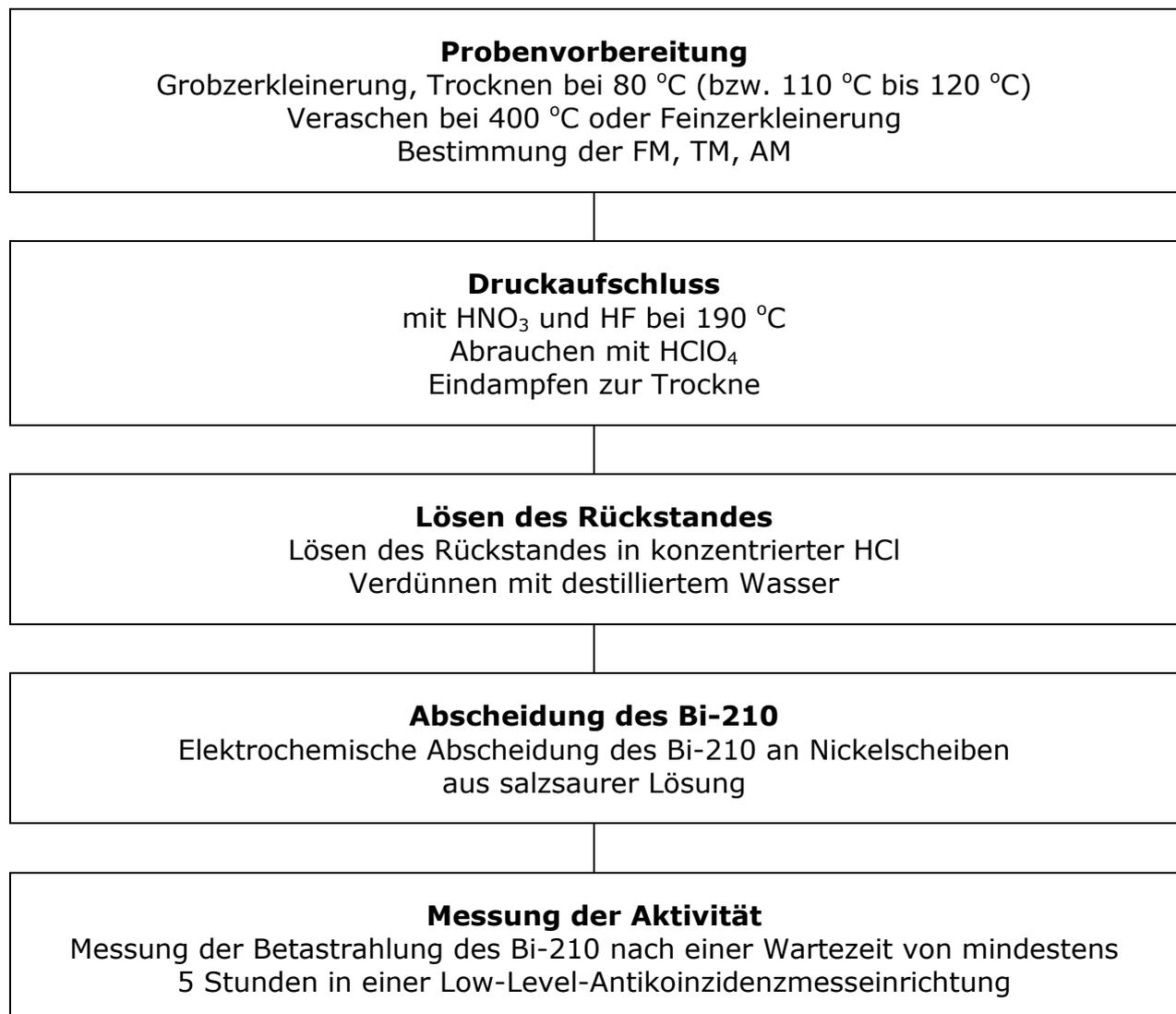


Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Pb-210 in Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft

3.3.1.4 Der Eindampfrückstand wird mit ca. 2 ml Perchlorsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt und vorsichtig auf dem Sandbad abgeraucht, um Nitrat zu entfernen.

3.3.1.5 Durch Zugabe von 8 ml Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wird der Eindampfrückstand gelöst und anschließend in ein 400 ml Becherglas mit destilliertem Wasser überführt. Danach wird die Probenlösung mit destilliertem Wasser auf 200 ml aufgefüllt, um eine salzsaure Lösung (ca. $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zu erhalten.

3.3.1.6 Der Lösung werden etwa 100 mg Ascorbinsäure hinzugefügt, um störende Fe^{3+} -Ionen zu maskieren.

3.3.1.7 Zur elektrochemischen Abscheidung des Pb-210-Tochternuklids Bi-210 wird eine Nickelscheibe in eine Vorrichtung aus PTFE so eingelegt, dass nur eine Seite der Nickelscheibe beaufschlagt werden kann. Die Vorrichtung wird in die Lösung gegeben.

3.3.1.8 Unter ständigem Rühren wird Bi-210 18 Stunden bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Nickelscheibe abgeschieden. Durch Aufsetzen eines mit kaltem Wasser gefüllten Rundkolbens auf das Becherglas wird erreicht, dass nur geringe Mengen an Wasser aus der Probenlösung verdampfen.

3.3.1.9 Nach Beendigung des Abscheidens wird die Vorrichtung mit der Nickelscheibe aus der Lösung genommen (Zeitpunkt t_1 notieren). Die Nickelscheibe wird der Vorrichtung entnommen, mit destilliertem Wasser gespült und an der Luft getrocknet.

3.3.2 Radiochemische Trennung von Pb-210 aus getrocknetem Probenmaterial

Vom getrockneten und zerkleinerten Probenmaterial werden ca. 6 g TM auf dem Sandbad nass aufgeschlossen.

3.3.2.1 Zunächst werden 3 g des getrockneten Probenmaterials eingewogen und vorsichtig mit ca. 20 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Da bei der ersten Zugabe von Salpetersäure oft eine starke Entwicklung von nitrosen Gasen auftritt, sollte die Probe etwas stehen gelassen werden. Anschliessend wird die Probe auf dem Sandbad erwärmt, bis die organische Matrix zerstört ist. Nach nochmaliger Zugabe von ca. 20 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wird die Probe bis fast zur Trockne abgeraucht.

3.3.2.2 Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur werden zu dem Rückstand noch einmal 3 g TM gegeben. Die Probe wird wie unter Punkt 3.3.2.1 beschrieben behandelt.

3.3.2.3 Der Rückstand wird mit ca. 10 ml Fluorwasserstoffsäure ($22,6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt und erneut auf dem Sandbad bei mäßiger Wärme bis fast zur Trockne abgeraucht.

3.3.2.4 Anschließend werden ca. 5 ml Perchlorsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) hinzugefügt und vorsichtig auf dem Sandbad abgeraucht.

3.3.2.5 Die weitere Bearbeitung der Probe ist in den Punkten 3.3.1.5 bis 3.3.1.9 beschrieben.

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Der Nachweis von Pb-210 beruht auf der elektrochemischen Abscheidung seines kurzlebigen Tochternuklids Bi-210 auf Nickel und anschließender Messung seiner Betastrahlung mit einer Maximalenergie von 1161 keV.

Grundsätzlich werden neben Bismut auch alle diejenigen Elemente bzw. deren Isotope abgeschieden, die edler als Bismut sind. Da einige der abgeschiedenen Radionuklide sowie deren Tochternuklide die Messung stören können, wird das Messpräparat zur Unterdrückung der störenden Radionuklide mit Aluminiumfolie abgedeckt. Dabei wird die flächenbezogene Masse der Aluminiumfolie so gewählt, dass die niederenergetische Betastrahlung und die Alphastrahlung bis etwa 5,5 MeV durch diese Folie absorbiert wird, die Schwächung der Betastrahlung des Bi-210 hingegen nur gering ist.

Als störende Radionuklide treten Bi-214, Bi-212 und deren Tochternuklide Po-212, Po-214 und Tl-208 sowie das vergleichsweise langlebige Po-210 auf.

Erstere sind kurzlebig, so dass sie nach einer Abklingzeit von einigen Stunden bis zur Messung soweit zerfallen sind, dass sie die Messung nicht mehr stören. Letzteres wird durch die oben genannte Aluminiumfolie unterdrückt, deren flächenbezogene Masse $7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.

Nach einer Wartezeit von mindestens 5 Stunden wird die Betaaktivität der mit einer Aluminium-Folie abgedeckten Nickelscheibe in einer Low-Level-Antikoinzidenzmess-einrichtung gemessen (Zeitpunkt t_2 wird nach der halben Messzeit ermittelt!).

Größere Mengen von Bismut (einige zehn Milligramm) und der Elemente, die neben Bismut ebenfalls abgeschieden werden, stören bei der elektrochemischen Abscheidung und führen zu niedrigen Ausbeuten. Dies ist insbesondere zu beachten, wenn Ausbeuten mit Hilfe von Pb-210/Bi-210-Tracer-Lösungen bestimmt werden sollen (siehe Punkt 5), da die kommerziell angebotenen Aktivitätsnormale zum Teil erhebliche Mengen der entsprechenden Elemente als Träger enthalten.

4.2 Kalibrierung

Zur Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit werden aus zertifizierten Aktivitätsnormalen hergestellte Kalibrierpräparate verwendet. Die Geometrie der Kalibrierpräparate muss mit derjenigen der zu messenden Probe übereinstimmen. Die Nachweiswahrscheinlichkeit wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$\varepsilon = \frac{R_{\text{bK}} - R_0}{A_{\text{K}}} \quad (1)$$

Nach Gleichung (2) wird die relative Standardmessunsicherheit der Nachweiswahrscheinlichkeit berechnet:

$$\frac{s(\varepsilon)}{\varepsilon} = \sqrt{\frac{\frac{R_{\text{bK}}}{t_{\text{mK}}} + \frac{R_0}{t_0}}{(R_{\text{bK}} - R_0)^2} + \left(\frac{s(A_{\text{K}})}{A_{\text{K}}}\right)^2} \quad (2)$$

In den Gleichungen (1) und (2) bedeuten:

- ε Nachweiswahrscheinlichkeit in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- R_{bk} Bruttozählrate des Kalibrierpräparates in s^{-1} ;
- R_0 Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
- A_{K} Aktivität des Kalibrierpräparates in Bq;
- t_{mK} Messdauer des Kalibrierpräparates in s;
- t_0 Messdauer der Nulleffektmessung in s;
- $s(A_{\text{K}})$ Standardmessunsicherheit der Aktivität des Kalibrierpräparates in Bq.

Die Messdauer zur Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit sollte gleich der Nulleffektmessdauer sein und der Probenmessdauer entsprechen. Sie sollte mindestens 60000 Sekunden betragen. Die Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit ist in Abständen von vier Wochen zu wiederholen.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die spezifische Aktivität a des Pb-210 bezogen auf die Feuchtmasse der Probe wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$a = \frac{(R_{\text{b}} - R_0)}{m_{\text{A}} \cdot \varepsilon \cdot \eta \cdot q_1 \cdot q_2} \cdot f_3 \quad (3)$$

Die Berechnung des Korrektionsfaktors für den Zerfall des Bi-210 erfolgt nach Gleichung (4):

$$f_3 = e^{-\frac{\ln 2 \cdot t_{\text{A}}}{t_{\text{r}}}} \quad (4)$$

In den Gleichungen (3) und (4) bedeuten:

- a spezifische Aktivität von Pb-210 in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM;
- R_{b} Bruttozählrate der Probe in s^{-1} ;
- R_0 Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
- m_{A} eingesetzte Aschemasse der Probe in kg AM;
- q_1 Verhältnis TM/AM;
- q_2 Verhältnis FM/TM;
- ε Nachweiswahrscheinlichkeit in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- η chemische Ausbeute;
- f_3 Korrektionsfaktor;
- t_{r} Halbwertszeit von Bi-210 in s;
- t_{A} Zeitspanne zwischen Ende der Abscheidung (t_1) des Bi-210 und Mitte der Messung (t_2) in s, $t_{\text{A}} = t_2 - t_1$.

Da die Ausbeutebestimmung des Verfahrens durch Tracerzusatz nicht möglich ist, muss die chemische Ausbeute durch wiederholte Pb-210-Bestimmungen in Proben ähnlicher Matrixstruktur ermittelt werden. Eigene Untersuchungen zur Ausbeutebestimmung ergaben für dieses Verfahren unter den beschriebenen Abscheidebedingungen eine mittlere chemische Ausbeute von 92 % bei einer Probeneinwaage von 0,5 g AM bzw. 74 % bei 1 g AM. Bei einer Einwaage von 6 g TM wurde eine mittlere chemische Ausbeute von ca. 74 % erhalten. Die Ursache für die geringere Ausbeute bei größeren Einwaagen ist der stärkere Matrixeinfluss auf die elektrochemische Abscheidung.

Die Absorption der zu messenden Betastrahlung durch die Aluminiumfolie mit einer flächenbezogenen Masse von $7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt 9 %. Diese Absorption braucht bei der Berechnung der spezifischen Aktivität des Pb-210 nicht berücksichtigt werden, wenn bei der Messung von Messpräparat und Kalibrierpräparat die gleiche Aluminiumfolie eingesetzt wird.

Die relative Standardmessunsicherheit der spezifischen Aktivität des Pb-210 wird, gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen, nach Gleichung (5) berechnet:

$$\frac{s(a)}{a} = \sqrt{\frac{\frac{R_0}{t_0} + \frac{R_b}{t_m}}{(R_b - R_0)^2} + \left(\frac{s(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (5)$$

Die relative Standardmessunsicherheit der chemischen Ausbeute $s(\eta) \cdot \eta^{-1}$ wurde einmal durch wiederholte Bestimmung der chemischen Ausbeute experimentell ermittelt. Sie beträgt erfahrungsgemäß etwa 5 % bis 10 %.

5.2 Rechenbeispiel

Nachfolgend wird je ein Rechenbeispiel für die Kalibrierung, die Bestimmung der spezifischen Pb-210-Aktivität und für die Berechnung der relativen Standardmessunsicherheiten aufgeführt.

5.2.1 Kalibrierung

Nach einer gemäß Abschnitt 4.2 erfolgten Kalibrierung liegen folgende Daten vor:

$$R_{\text{bk}} = 1,600 \text{ s}^{-1};$$

$$R_0 = 0,004 \text{ s}^{-1};$$

$$A_{\text{K}} = 5,285 \text{ Bq};$$

$$t_{\text{mk}} = 60\,000 \text{ s}.$$

Für die Nachweiswahrscheinlichkeit ergibt sich nach Gleichung (1):

$$\varepsilon = \frac{1,600 - 0,004}{5,285} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,302 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Die relative Standardabweichung $s(A_k) \cdot A_k^{-1}$ des aus zertifizierten Aktivitätsnormalen hergestellten Kalibrierpräparates wurde zu 0,05 abgeschätzt. Für die relative Standardmessunsicherheit der Nachweiswahrscheinlichkeit ergibt sich damit nach Gleichung (2):

$$\frac{s(\varepsilon)}{\varepsilon} = \sqrt{\frac{\frac{1,600}{60000} + \frac{0,004}{60000}}{(1,600 - 0,004)^2} + (0,05)^2} = 0,05$$

5.2.2 Ermittlung der spezifischen Pb-210-Aktivität

Für das hier vorliegende Rechenbeispiel wurden folgende Zahlenwerte zu Grunde gelegt:

$$\begin{aligned} t_A &= 5,26 \cdot 10^4 \text{ s (14,7 h);} \\ t_r &= 4,33 \cdot 10^5 \text{ s (5,01 d);} \\ f_3 &= 1,088; \\ R_b &= 0,215 \text{ s}^{-1}; \\ R_0 &= 0,004 \text{ s}^{-1}; \\ m_A &= 0,001 \text{ kg AM;} \\ q_1 &= 30; \\ q_2 &= 6,0; \\ \eta &= 0,74; \\ \varepsilon &= 0,302 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \\ t_m &= 60000 \text{ s;} \\ t_0 &= 60000 \text{ s.} \end{aligned}$$

Aus Gleichung (3) wird folgende spezifische Pb-210-Aktivität erhalten:

$$a = \frac{(0,215 - 0,004) \cdot 1,088}{0,001 \cdot 0,302 \cdot 0,74 \cdot 30 \cdot 6,0} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 5,71 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

Mit den obigen Werten beträgt nach Gleichung (5) die relative Standardabweichung der spezifischen Pb-210-Aktivität:

$$\frac{s(a)}{a} = \sqrt{\frac{\frac{0,004}{60000} + \frac{0,215}{60000}}{(0,215 - 0,004)^2} + (0,05)^2 + (0,07)^2} = 8,60 \cdot 10^{-2}$$

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung der spezifischen Pb-210-Aktivität wird weniger von der Unsicherheit, die durch die Zählstatistik bedingt ist, als vielmehr von der Unsicherheit bei der Kalibrierung und bei der Abschätzung der Ausbeute bestimmt. Sie liegt bei etwa 7 % bis 14 %.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Gleichungen zur Berechnung

Für die Berechnung der Nachweisgrenze wird gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen verfahren. Hierbei wird die Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität g bei gleicher Messdauer der Probe (t_m) und des Nulleffektes (t_0) nach Gleichung (6) berechnet:

$$g = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{m_A \cdot \varepsilon \cdot \eta \cdot q_1 \cdot q_2} \cdot f_3 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot R_0}{t_0}} \quad (6)$$

Neben den bereits definierten Symbolen sind:

- g Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM;
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ Quantile der Standardnormalverteilung zur Berücksichtigung der Fehler 1. und 2. Art.

6.2 Rechenbeispiel

Für eine Messdauer der Probe von 60000 Sekunden, $k_{1-\alpha} = 3,0$, $k_{1-\beta} = 1,645$ und den unter Abschnitt 5.1 aufgeführten Werten für die Nachweiswahrscheinlichkeit, der Nulleffektzählrate, der Masse der Probe, der chemischen Ausbeute und den Korrektionsfaktor für den Zerfall des Bi-210 ergibt sich nach Gleichung (6) nachstehende Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität von Pb-210:

$$g = \frac{3,0 + 1,645}{0,001 \cdot 0,302 \cdot 0,74 \cdot 30 \cdot 6,0} \cdot 1,088 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 0,004}{60000}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,046 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Ascorbinsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$: fest;
- Fluorwasserstoffsäure, HF: $22,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- Perchlorsäure, HClO_4 : $12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- Salpetersäure, HNO_3 : $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- Salzsäure, HCl: $12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

7.2 Geräte

- Druckaufschlussgerät;
- Low-Level-Antikoinzidenzmesseinrichtung;
- Nickelscheiben zur Abscheidung;
- Haltevorrichtung für Nickelscheiben aus PTFE (z. B. Teflon®);
- Thermostat;
- Trockenschrank;
- Veraschungsofen;
- Scheibenschwingmühle;
- Aluminium-Folie (etwa $7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$);
- Analysenwaage;
- Laborgrundausrüstung.