

# Messung von Betastrahlern

$\beta$ -MESS/GRUNDL

Bearbeiter:

K. Vogl

## IV.3 Messung von Beta-Strahlern

Bearbeiter: K. Vogl

In diesem Kapitel werden die Meßmethoden sowie die erforderlichen Probenbehandlungen und die radiochemische Herstellung von Meßpräparaten zur Bestimmung der Aktivität von beta-strahlenden Radionukliden beschrieben. Einen Schwerpunkt bilden Verfahren zur Ermittlung niedriger Aktivitäten in Umweltproben.

### 1 Grundlagen der Messung von Beta-Strahlern

#### 1.1 Einleitung

Als wichtigste Methode zur Bestimmung der Aktivität von Radionukliden in Umweltproben ist die hochauflösende Gamma-Spektrometrie mittels Halbleiterdetektoren etabliert. Da jedoch einige der in der Umwelt vorliegenden Radionuklide nicht mit Hilfe der Gamma-Strahlung gemessen werden können, so z. B. die rein beta-strahlenden Radionuklide H-3, C-14, P-32, S-35, Sr-89, Sr-90 oder Tc-99, ist für die Ermittlung der Aktivität dieser Radionuklide die Messung der Beta-Strahlung erforderlich.

Beta-strahlende Radionuklide sind dadurch gekennzeichnet, daß das Energiespektrum der Beta-Strahlung kontinuierlich über einen weiten Energiebereich bis zu einer für den Beta-Strahler charakteristischen Maximalenergie verläuft. Die mittlere Energie liegt für viele Beta-Strahler bei etwa einem Drittel der Maximalenergie. In Abbildung 1 sind beispielhaft die Spektren einiger für die Überwachung der Umweltradioaktivität und die Emissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen relevanter Radionuklide wiedergegeben (1, 2, 3). Neben den beim Beta-Zerfall erzeugten Elektronen oder Positronen mit kontinuierlicher Energieverteilung entstehen auch Konversionselektronen mit diskreter Energie (4) (siehe Abbildung 2). Radionukliddaten können der Tabelle in Kapitel IV.6.2 dieser Meßanleitungen entnommen werden; weitere physikalische Eigenschaften einiger relevanter Radionuklide sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Energien der Konversionselektronen einiger Radionuklide sind in Tabelle 2 zusammengestellt (4, 5, 6).

Anders als bei alpha- oder gamma-strahlenden Radionukliden, deren Strahlung diskrete Energien aufweist und die in der Regel aufgrund ihrer charakteristischen Linien im Spektrum identifiziert und quantifiziert werden können, ist es schwierig, bei einem Gemisch von beta-strahlenden Radionukliden die Beiträge der Radionuklide zum Summenspektrum, das eine Überlagerung der einzelnen kontinuierlichen Spektren darstellt, zu ermitteln. Diese Situation wird auch durch den Einsatz von hochauflösenden Spektrometern nicht verbessert. Möglich ist eine Bestimmung beta-strahlender Radionuklide aus einem Summenspektrum nur dann, wenn wenige und bekannte Radionuklide im Meßpräparat vorliegen und die Maximalenergien der beta-strahlenden Radionuklide sehr unterschiedlich sind. Auch die Aktivitäten der einzelnen Radionuklide dürfen nicht sehr verschieden voneinander sein und müssen zumindest so hoch sein, daß eine ausreichende Anzahl von Impulsen pro Kanal vorhanden ist. Beispiele solcher Spektren von Radionuklidgemischen sind in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt. In diesen Fällen ist es möglich, durch Wahl geeigneter Energiebereiche (Fenster) im Spektrum sowie durch Abziehen oder Fitten von Spektren der Einzelradionuklide im Summen-

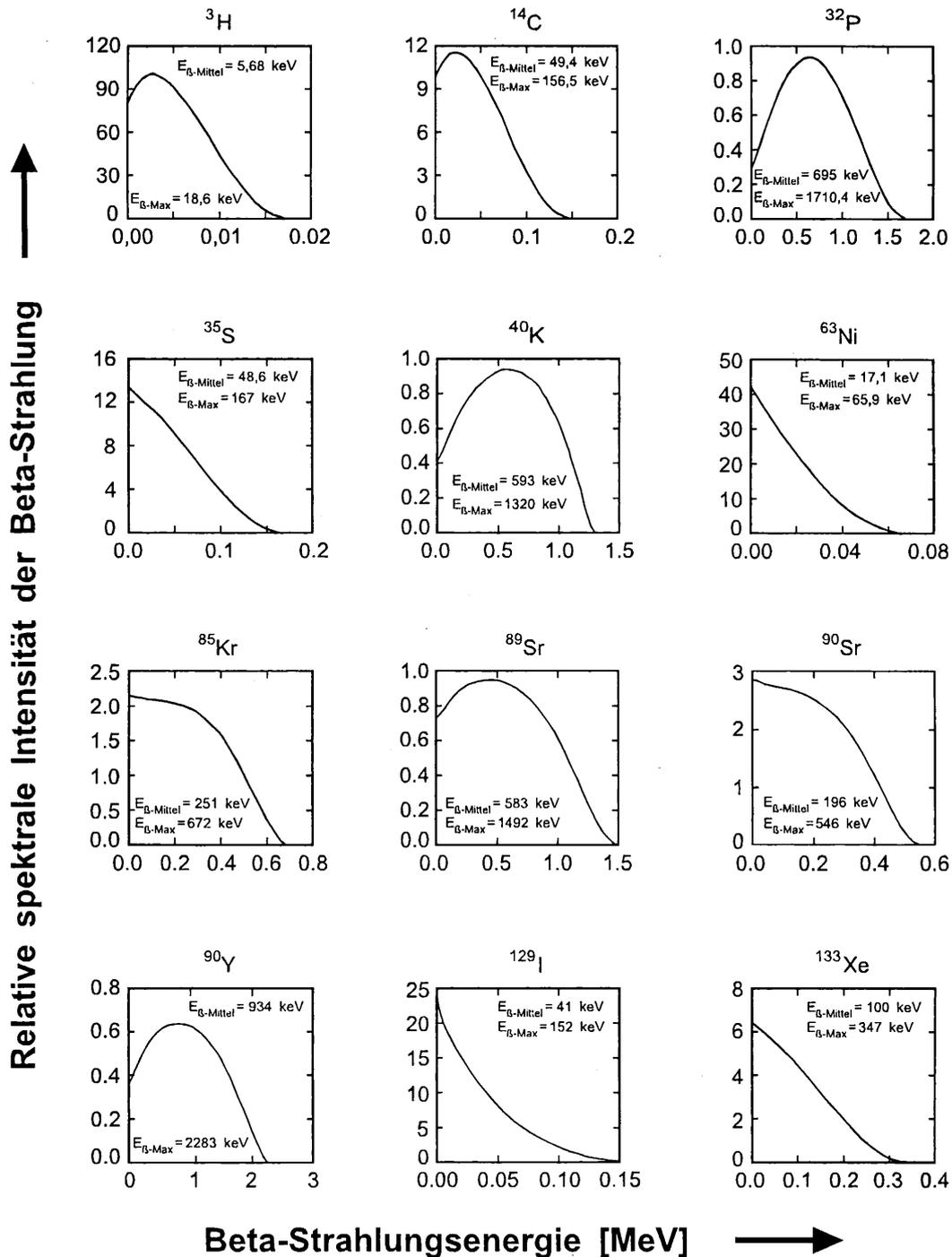


Abb.1: Theoretische Emissionsspektren einiger ausgewählter Radionuklide, nach (1, 2, 3)

spektrum mittels eines Rechners die Aktivitäten der einzelnen Radionuklide zu bestimmen.

Diese Methode versagt jedoch bei Radionukliden mit ähnlichen Spektren, wie z. B. C-14 und S-35, deren Spektren aus Abbildung 1 ersichtlich sind (siehe auch das Verfahren J-S-35-ALUFT-01). Zusätzliche Schwierigkeiten ergeben sich auch bei Umweltproben mit geringen Aktivitäten, bei denen nur geringe Impulsanzahlen in den einzelnen Energiebereichen auftreten. Darüber hinaus kann die Bestimmung von Beta-Strahlern durch alpha- und gamma-strahlende Radionuklide mit höherer Aktivität, die in der Probe als

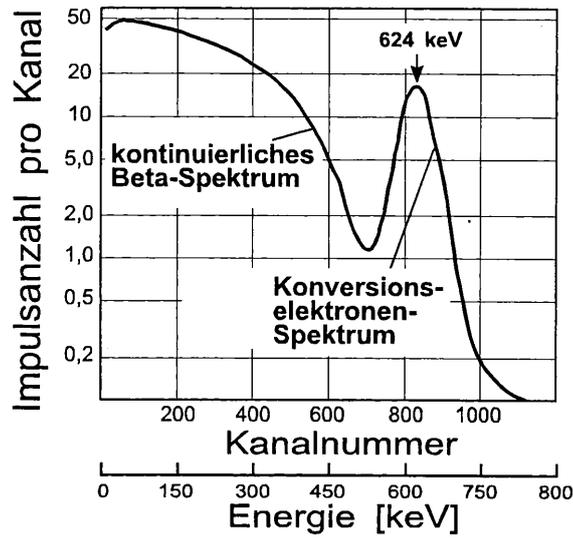


Abb. 2: Spektrum der Beta-Strahlung und der Konversionselektronen von Cs-137, gemessen mit einem Anthracen-Kristall, nach (43)

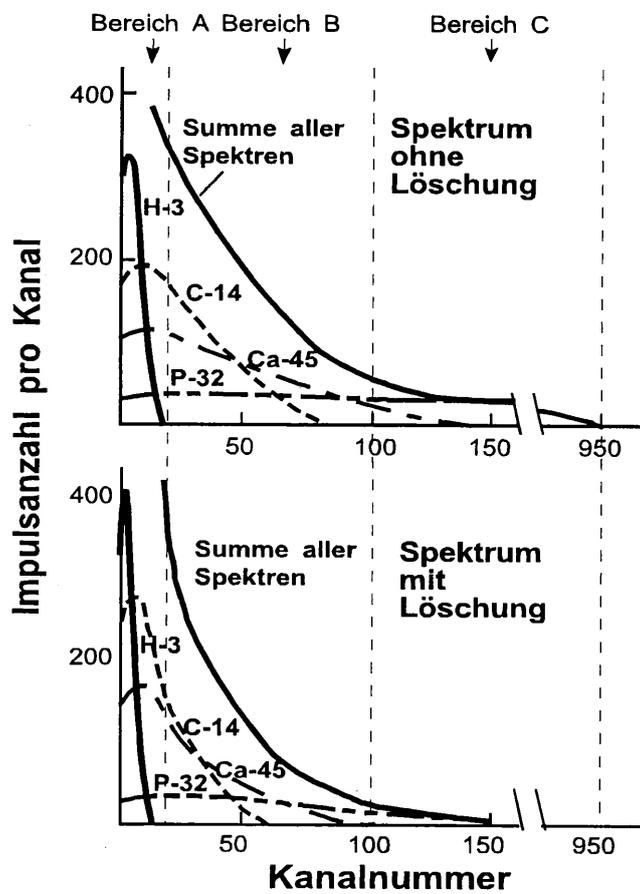
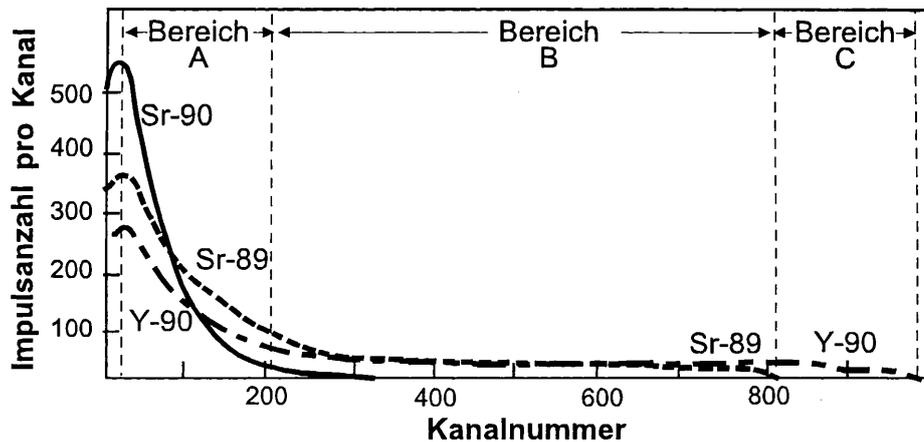


Abb. 3: Spektren von H-3, C-14, Ca-45 und P-32, gemessen mit einem Flüssigkeitsszintillationspektrometer, nach (29)



**Abb. 4:** Spektren von Sr-89, Sr-90 und Y-90, gemessen mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer, nach (40)

Begleitradionuklide enthalten sein können, gestört werden. Aus diesen Gründen ist es bei Proben aus der Umwelt in den meisten Fällen erforderlich, die einzelnen Elemente und damit Radionuklide radiochemisch aus der Probenmatrix und voneinander abzutrennen und die so erhaltenen Meßpräparate nach Radionukliden getrennt zu messen. Kann durch eine solche radiochemische Trennung ein einzelnes Radionuklid separiert werden, ist zur nuklidspezifischen Bestimmung der Aktivität keine spektrometrische, sondern nur eine zählende Messung erforderlich.

Wie aus Tabelle 1 und Abbildung 1 zu ersehen ist, überstreichen die Maximalenergien der beta-strahlenden Radionuklide einen weiten Bereich, beginnend bei einigen keV, wie z. B. bei H-3, bis zu einigen MeV, wie z. B. bei Y-90 oder Rh-106. Der optimale Nachweis von beta-strahlenden Radionukliden mit deutlich unterschiedlichen Strahlungsenergien kann daher den Einsatz verschiedener Detektoren erfordern.

Die Reichweiten und Sättigungsschichtdicken für verschiedene Radionuklide sind in den Abbildungen 5 und 6 sowie in Tabelle 1 dargestellt. Die Schwächung der Intensität der Beta-Strahlung mit einem kontinuierlichen Beta-Strahlungsspektrum kann in einem weiten Bereich mit einer Exponentialfunktion gemäß Gleichung (1) beschrieben werden, der Massenschwächungskoeffizient hängt von der Maximalenergie der Beta-Strahlung ab (siehe Abbildung 7).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot z} \quad (1)$$

$$\text{mit } \frac{\mu}{\rho} \approx 0,017 \cdot E_{\text{Max}}^{1,43}$$

In Gleichung (1) bedeuten:

- $I_0$  = Intensität der Beta-Strahlung vor dem Absorber
- $I$  = Intensität der Beta-Strahlung nach dem Absorber
- $\mu \cdot \rho^{-1}$  = Massenschwächungskoeffizient in  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
- $\rho$  = Dichte in  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- $z$  = Schichtdicke in cm
- $E_{\text{Max}}$  = Maximalenergie der Beta-Strahlung in MeV

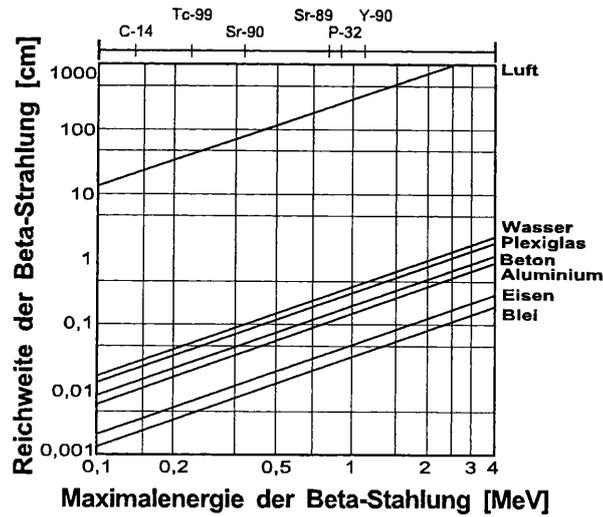


Abb. 5: Reichweite kontinuierlicher Beta-Strahlung in Abhängigkeit von der Maximalenergie, nach (3, 44)

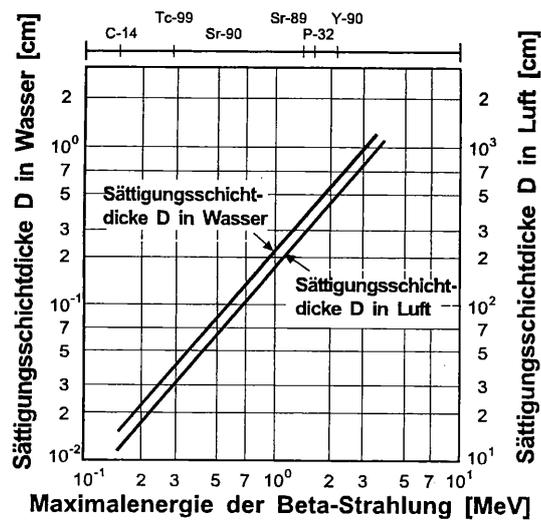


Abb. 6: Sättigungsschichtdicke für Beta-Strahlung in Abhängigkeit von der Maximalenergie, nach (3)

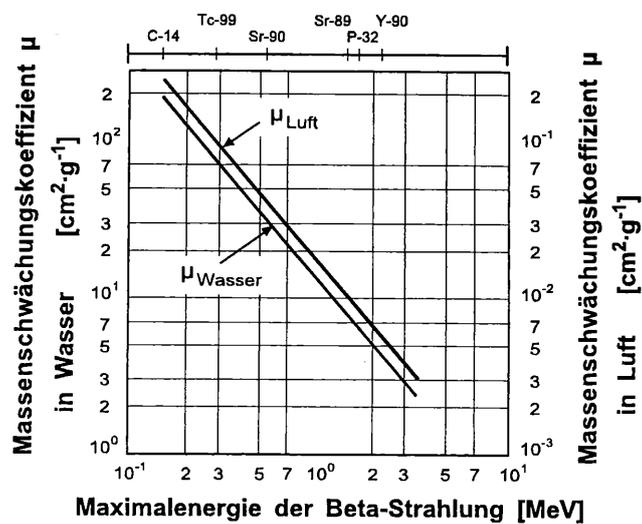


Abb. 7: Massenschwächungskoeffizienten für Beta-Strahlung in Wasser und Luft, nach (5, 44)

Da die Reichweite niederenergetischer Beta-Strahlung, wie z. B. diejenige von H-3, in Wasser oder Festkörpern nur Bruchteile von mm beträgt, ist es erforderlich, Meßpräparate möglichst dünn mit Massenflächenbelegungen im Bereich von einigen Zehntel  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  herzustellen. Auch bei Radionukliden mit Beta-Strahlung hoher Energie sollte die Massenbelegung derartiger Meßpräparate weniger als einige zehn  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  betragen, um die Selbstabsorption auf ein unbedeutendes Maß zu vermindern. Zusätzlich muß die Absorption in den Medien zwischen Meßpräparat und Detektor sowie im Detektorfenster gering gehalten werden. Von Vorteil ist ein enger Kontakt mit dem Detektionsmedium, wie z. B. mit dem Zählgas eines gasgefüllten Detektors oder der Szintillatorlösung beim Flüssigkeitsszintillationsmeßgerät.

Charakteristisch für die Beta-Strahlung ist auch, daß sie im Meßpräparat, in der Luft oder dem Zählgas, im umgebenden Material, im Detektorfenster und im Detektormaterial gestreut wird (siehe Abbildung 8). Der gestreute Anteil der Beta-Strahlung ist umso größer, je geringer die Energie der Beta-Strahlung und je höher die Ordnungszahl des streuenden Materials ist (Abbildungen 9 und 10) (3). Durch Streuung der Beta-Strahlung in der Luft zwischen Meßpräparat und Detektor, im Zählgas, im Detektorfenster oder im Detektormaterial oder aus diesem heraus wird das Beta-Strahlungsspektrum verändert. Diese Tatsache ist insbesondere bei spektrometrischen Messungen zu beachten.

Bei zählenden Messungen kann die Streuung in der Luft oder im Detektorfenster die Beta-Strahlung, die den Detektor erreicht, und damit die Zählrate vermindern. Andererseits kann die Beta-Strahlung auch im Meßpräparat, insbesondere im Meßpräparate-träger, rückgestreut oder im Kollimator in den Detektor hinein vorwärts gestreut werden, wodurch eine größere Anzahl an Beta-Strahlen in den Detektor gelangt, und so eine größere Aktivität vorgetäuscht wird (7).

Bei spektrometrischer Messung sollten deshalb die Meßpräparateträger möglichst aus dünnem Material mit geringer Ordnungszahl hergestellt werden. Bei zählender energieunabhängiger Messung ist es möglicherweise sinnvoll, die Meßpräparateträger aus stärker rückstreuendem Material zu fertigen, da durch die Rückstreuung die Zählrate erhöht wird. Allgemein ist es angebracht, sowohl Detektoren als auch umgebende Konstruktionselemente des Beta-Strahlungsmeßgerätes aus Materialien mit niedriger Ordnungszahl zu fertigen, um die mögliche Beeinflussung des Meßergebnisses infolge der starken Streuung von Beta-Strahlung insbesondere in Materialien mit hoher Ordnungszahl gering zu halten. Meß- und Kalibrierpräparate sollen in jedem Fall aus demselben Material und in derselben Weise hergestellt werden.

Anzumerken ist noch, daß beim Beta-Zerfall innere Bremsstrahlung und durch die vielfache Streuung der Beta-Strahlung in Materie äußere Bremsstrahlung erzeugt wird. Die Intensität der Bremsstrahlung ist dem Quadrat der Beta-Strahlungsenergie und der Ordnungszahl des streuenden Materials proportional. Sie beträgt etwa einige Promille der Beta-Strahlungsintensität. Bei Meßpräparaten mit geringer Massenbelegung und dünnem Träger kann der Einfluß der Bremsstrahlung auf die Messung vernachlässigt werden, bei hoher Massenbelegung oder dickem Meßpräparateträger kann jedoch die Bremsstrahlung einen deutlichen Beitrag zur Zählrate liefern. Bei höheren Aktivitätskonzentrationen ist es sogar möglich, die Bremsstrahlung zur Bestimmung der Aktivität zu nutzen (8, 9).

Die in Umweltproben meist geringe Aktivität im Bereich von wenigen mBq erfordert Detektorsysteme mit hoher Nachweiswahrscheinlichkeit, d. h. mit großen Detektorflächen bzw. -volumina. Zudem muß die Nulleffektzählrate, die insbesondere von der

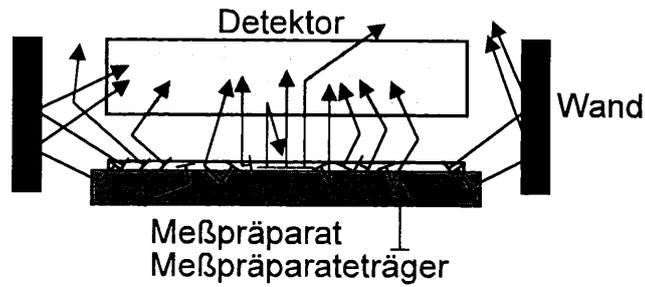


Abb. 8: Schematische Darstellung der Streuung von Beta-Teilchen

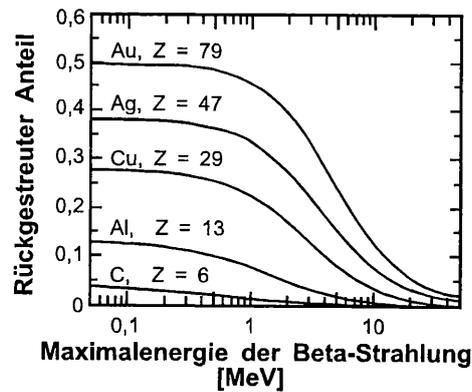


Abb. 9: Anteil der rückgestreuten Beta-Strahlung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Materials und der Maximalenergie, nach (3)

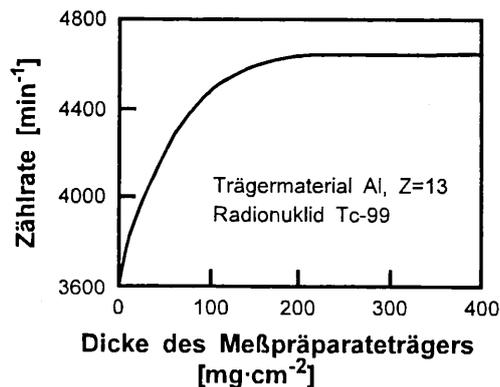


Abb. 10: Anteil der rückgestreuten Beta-Strahlung in Abhängigkeit von der Dicke des Meßpräparateträgers, nach (44)

Höhenstrahlung, aber auch von der Umgebungsstrahlung und Strahlung aus dem Konstruktionsmaterial herrührt, durch passive Abschirmung, wie z. B. durch Bleiziegel, oder durch aktive Abschirmung mit zusätzlichen Detektoren in Antikoinzidenzschaltung reduziert werden.

Obige Ausführungen gelten im wesentlichen auch für die Messung von Positronenstrahlern.

## 1.2 Meßsysteme

Zur Bestimmung der Aktivität von beta-strahlenden Radionukliden sind zählende und spektrometrische Meßmethoden gebräuchlich. Bei der zählenden Meßmethode wird die Anzahl der Beta-Teilchen, die in den Detektor gelangen, bzw. die Zählrate, mit relativ einfachen Detektoren und Meßanordnungen bestimmt. Dazu muß sichergestellt sein, daß nur das zu messende Radionuklid im Meßpräparat vorhanden ist, so daß gegebenenfalls zuvor eine radiochemische Separation mit hohem elementspezifischen Trenngrad erfolgt sein muß. Als Detektoren werden dabei hauptsächlich Zählrohre (Proportionalzählrohre oder Geiger-Müller-Zählrohre) oder Plastikszintillatoren verwendet. Beta-Strahlungsspektrometer, die es gestatten, die Zählrate als Funktion der Teilchenenergie zu registrieren, erlauben auch die Bestimmung der Aktivität eines speziellen Radionuklides bei Anwesenheit von störenden Radionukliden oder unter günstigen Umständen von wenigen beta-strahlenden Radionukliden. In diesem Fall werden als Detektoren hauptsächlich Proportionalzählrohre, Flüssigkeitsszintillatoren, Festkörperszintillatoren und Halbleiterdetektoren eingesetzt.

Im folgenden wird eine Übersicht über Meßsysteme, die zur Messung der Aktivität von beta-strahlenden Radionukliden in Umweltproben geeignet sind, wie Zählrohre, Szintillatoren und Halbleiterdetektoren, gegeben. Sowohl zählende Meßsysteme als auch Beta-Strahlungsspektrometer werden vorgestellt. Magnetische oder elektrische Beta-Strahlungsspektrometer (5), die Bestimmung der Maximalenergie mittels Reichweitmessung in Absorbermaterialien oder die Messung der Winkelverteilung der Cerenkov-Strahlung werden nicht beschrieben, da die dafür notwendigen Aktivitäten üblicherweise einige kBq betragen müssen.

### 1.2.1 Gasgefüllte Detektoren

Gasgefüllte Detektoren können je nach Aufbau, angelegter Spannung, Art und Druck des Zählgases und eventueller Zählgaszusätze als Ionisationskammer, Proportionalzählrohr oder Geiger-Müller-Zählrohr eingesetzt werden (siehe Abbildung 11). Aufbau und Meßprinzip können einschlägigen Lehrbüchern entnommen werden (3, 5, 7, 10, 11). Ionisationskammern im Strombetrieb eignen sich nur für die Messung von Beta-Strahlern mit Aktivitäten von einigen 100 Bq. Bei Impulsbetrieb und kleinen Aktivitäten betrieben ist die durch die Beta-Strahlung, insbesondere bei niederenergetischer Beta-Strahlung, erzeugte Ionenladung zu klein oder erfordert einen hohen elektronischen Aufwand. Für die Messung von beta-strahlenden Radionukliden in Umweltproben werden daher nur Geiger-Müller-Zählrohre oder Proportionalzählrohre eingesetzt. Die ersteren sind einfach aufgebaut und benötigen keine aufwendige Elektronik. Proportionalzählrohre werden trotz der aufwendigeren Verstärker zur Messung der Beta-Strahlung vorgezogen, nicht zuletzt deshalb, weil bei diesen Zählrohren die Möglichkeit besteht, Alpha- und Beta-Strahlung zu unterscheiden und eventuell ein Beta-Strahlungsspektrum aufzunehmen.

Die Auswahl des Zählrohrtyps und des Aufbaues richtet sich nach der Energie der Beta-Strahlung und der physikalischen und chemischen Form, in der das Radionuklid vorliegt. Gasförmige Radionuklide, wie z. B. H-3 als Methan, Wasserstoffgas oder Wasserdampf oder C-14 als Methan oder Kohlendioxid, können dem Zählgas, das das Zählrohr durchströmt oder mit dem das Zählrohr gefüllt wird, beigemischt werden. Diese Technik eignet sich besonders für die Messung von Radionukliden mit niederenergetischer Beta-Strahlung. So wird z. B. bei einem Tritium-Luftmonitor Luft, die H-3 als Wasserdampf, Wasserstoffgas oder Methan enthält, dem Zählgas beigemischt, das dann eine Kammer

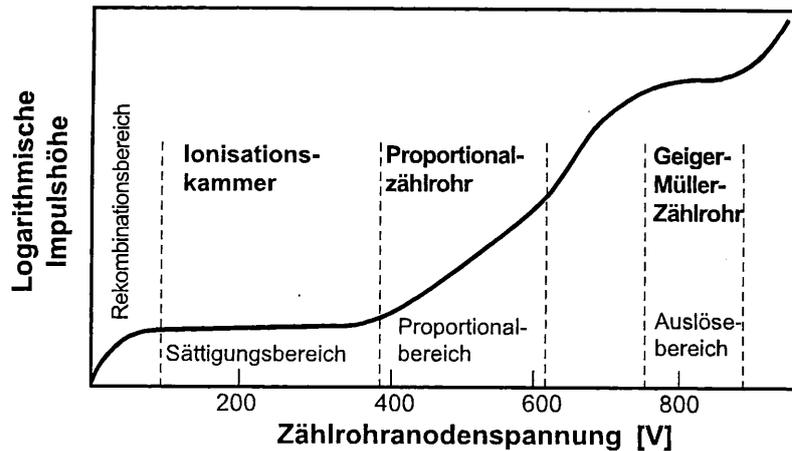


Abb. 11: Schematische Darstellung der charakteristischen Spannungsbereiche eines Zählrohres

mit drei Proportionalzählrohren durchströmt (siehe Abbildung 12). Durch eine Antiko-inzidenzschaltung der Impulse der drei Zählrohre werden nur die Ereignisse gezählt, die allein in dem mittleren Zählrohr auftreten, dessen Abmessungen der Reichweite der Beta-Strahlung von Tritium entsprechen. Auf diese Weise läßt sich H-3 von Radionukli- den mit höherer Beta-Strahlungsenergie diskriminieren. Da die durch die Beta-Strahlung von H-3 erzeugten Impulse schneller abfallen als die von der Beta-Strahlung der Edel- gasradionuklide herrührenden, kann auch die Impulsformanalyse zur Unterscheidung dieser Radionuklide herangezogen werden.

Oft liegen die beta-strahlenden Radionuklide jedoch als eine dünne ebene Schicht auf einem Metall- oder Kunststoffplättchen oder einem Filter vor. Auch in dieser Form kann es bei Radionukliden mit niederenergetischer Beta-Strahlung, die durch Fenster im Zähl- rohr großenteils absorbiert werden, wie im Fall von H-3, vorteilhaft sein, das Meßpräpa- rat in das Zählrohr einzubringen, wie es in Abbildung 13 dargestellt ist. Es ist auch mög- lich, wie z. B. bei Tritium-Kontaminationsmonitoren, in der Zählrohrwandung eine Öff- nung anzubringen, aus der das Zählgas strömt, und unmittelbar daran das Meßpräparat zu positionieren (Abbildung 14). Diese Verfahren sind jedoch für nichtleitende Meßprä- parate wenig geeignet.

Für die Messung von Radionukliden mit Beta-Strahlung mit einer Maximalenergie ober- halb von etwa 50 keV ist das Zählrohr mit einem Fenster versehen und das Meßpräparat wird außen möglichst nahe dem Zählrohrfenster positioniert (Abbildung 15). Derartige Fenster bestehen meist aus einer dünnen, auf der Innenseite mit Aluminium beschichte- ten Kunststoffolie mit einer Massenbelegung von etwa  $0,1$  bis  $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  (7). Da durch diese Folien auch das Zählgas diffundieren kann, müssen derart aufgebaute Zählrohre ständig von Zählgas durchströmt werden und der Druck im Inneren des Zählrohres annähernd mit dem Außendruck übereinstimmen. Sollen nur Radionuklide mit höher- energetischer Beta-Strahlung mit Maximalenergien oberhalb etwa 200 keV gemessen werden, können als Fenster auch mechanisch wesentlich stabilere und gasdichte Metall- folien, wie z. B. Titanfolien mit einer Dicke von  $10 \mu\text{m}$ , entsprechend einer Massenbele- gung von ca.  $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , verwendet werden. Als Zählgas kann in diesem Falle Xenon mit einem Druck von mehreren  $10^5 \text{ Pa}$  benutzt werden.

Hochenergetische Beta-Strahlung weist in Gasen bei Normaldruck eine beträchtliche Reichweite von einigen 10 cm auf. Um bei spektrometrischen Messungen diese Beta- Strahlung vollständig im Zählrohrvolumen zu absorbieren, müssen die Abmessungen des

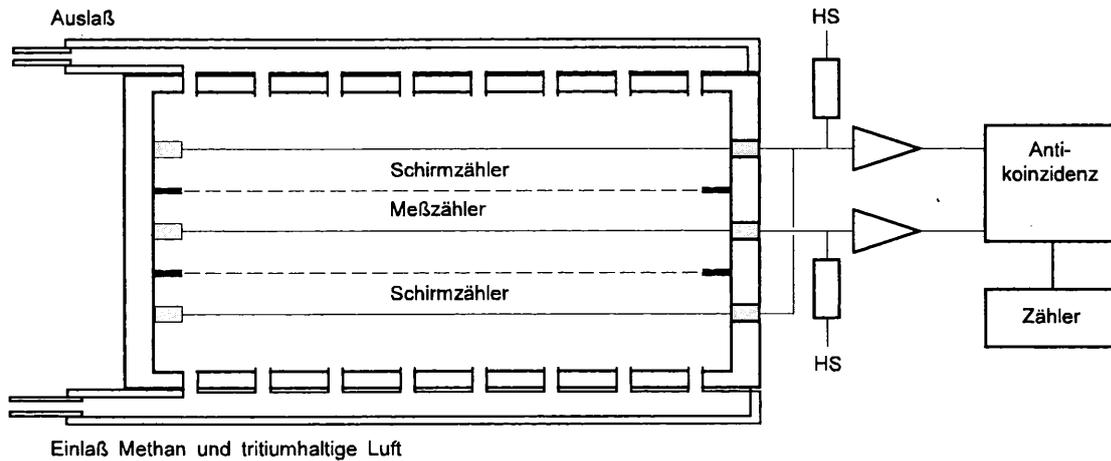


Abb. 12: Schematische Darstellung eines Tritium-Monitors

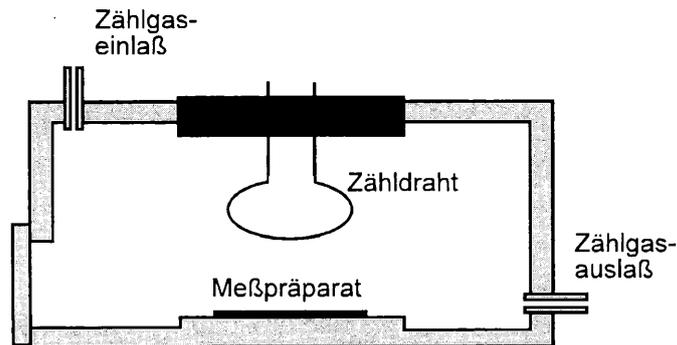


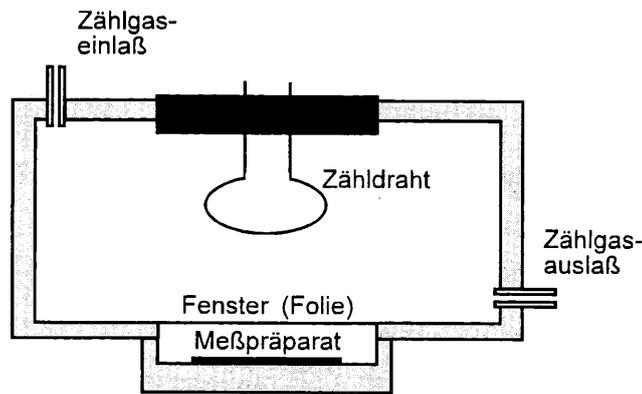
Abb. 13: Schematische Darstellung eines Zählrohres mit innen angeordnetem Meßpräparat, nach (10)



Abb. 14: Schematische Darstellung eines offenen Zählrohres (z. B. zur Messung von H-3-Kontaminationen)

Zählrohrs entsprechend groß oder aber der Gasdruck mit einigen  $10^5$  Pa entsprechend hoch gewählt werden. Bei Verwendung von starken Magnetfeldern, die die Beta-Teilchen zu schraubenförmigen Bahnen zwingen, können auch Zählrohre mit geringem Zählrohrvolumen und Zählgasdruck zur Spektrometrie von Radionukliden mit hochenergetischer Beta-Strahlung eingesetzt werden.

Als Zählgas werden für Proportionalzählrohre reines Methan (10), Edelgase, wie z. B. Argon oder Krypton oder eine Mischung von 90% Argon und 10% Methan (P10) bei einem Druck von einigen  $10^4$  bis  $10^5$  Pa verwendet. Für Geiger-Müller-Zählrohre werden Mischungen von etwa 99% Helium bzw. Argon oder Neon und ca. 1% Butan oder Iso-



**Abb. 15:** Schematische Darstellung eines Zählrohrs mit außerhalb angebrachtem Meßpräparat, nach (10)

butan als Löschzusatz benutzt. Der Zählgasdurchfluß liegt bei etwa  $0,1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . In Hochdruckzählrohren mit Metallfenstern wird meist Xenon unter einem Druck von einigen  $10^5 \text{ Pa}$  eingesetzt. Es ist darauf zu achten, daß das Zählgas vor allem keine elektronegativen Stoffe wie Halogenverbindungen, Sauerstoff, Wasserdampf, Ammoniak, und Siliziumfluoride, die Elektronen anlagern, über einem Volumenanteil von  $10^{-5}$  enthält (7). Zugabe von einigen Prozent Kohlendioxid reduziert die Anlagerung von Elektronen an elektronegative Substanzen. Bei Spannungen von ca. 500 bis 1400 V lassen sich mit Proportionalzählrohren Verstärkungsfaktoren von etwa  $10^5$  erzielen.

Die Zählrohre werden üblicherweise mit einer 5 bis 10 cm dicken Bleischicht zur passiven Abschirmung gegen Umgebungs- und Höhenstrahlung umgeben. Zur weiteren wesentlichen Reduzierung der Nulleffektzählrate wird das Zählrohr oder eine Anordnung von Zählrohren, wie Abbildung 16 zeigt, von einem Schirmdetektor (Szintillationsdetektor oder Großflächenzählrohr) umgeben. Durch eine Antikoinzidenzschaltung werden Impulse des Zählrohrs, die innerhalb eines Zeitintervalles von einigen  $\mu\text{s}$  zusammen mit Impulsen des Schirmdetektors auftreten, nicht registriert. Auf diese Weise lassen sich Nulleffektzählraten von etwa  $0,01 \text{ s}^{-1}$  erreichen. Bei einer Ansprechwahrscheinlichkeit von etwa 40% und üblichen Meßzeiten von einigen Stunden betragen die erzielbaren Nachweisgrenzen einige mBq (siehe z. B. die Verfahren E-Sr-89/90-LEBM-01 oder J-Sr-89/90-ALUFT-01 dieser Meßanleitungen).

Zählrohre in ihren verschiedenen Ausführungsformen finden Anwendung bei der Messung von gasförmigen beta-strahlenden Radionukliden wie H-3 als Wasserstoff, Wasserdampf oder Methan oder C-14 als Kohlendioxid oder Methan, radioaktiven Edelgasen, wie z. B. Kr-85, von Radionukliden, die niederenergetische Beta-Strahlung aussenden, wie z. B. Ni-63, und von Radionukliden, die in einer dünnen Schicht auf den Meßpräparateträgern, z. B. als Niederschlag oder Staubablagerung auf Filtern, vorliegen.

## 1.2.2 Szintillationsdetektoren

Als zweite Gruppe von Detektoren zur Messung von Beta-Strahlung dienen Szintillationsdetektoren sowohl in flüssiger als auch in fester Form. Deren Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten werden im folgenden beschrieben.

### 1.2.2.1 Flüssigkeitsszintillationsdetektor

Der Flüssigkeitsszintillationsdetektor ist ein für Beta-Messungen sehr häufig eingesetztes Gerät, da aufgrund des engen Kontaktes des zu messenden Radionuklides mit dem

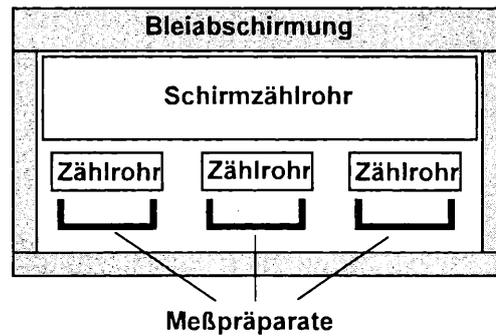


Abb. 16: Schematische Darstellung eines Meßplatzes mit passiv und aktiv abgeschirmten Zählrohren

Detektor auch bei Radionukliden mit niederenergetischer Beta-Strahlung hohe Nachweiswahrscheinlichkeiten erzielt werden, und da auch große Probenzahlen mit den Geräten nahezu automatisch gemessen werden können.

Die zu messenden Radionuklide sind in der Regel in der Szintillatorlösung gelöst oder suspendiert. Die Beta-Strahlung regt die Lösungsmittelmoleküle energetisch an, die wiederum einen Teil der Anregungsenergie auf andere Lösungsmittelmoleküle und schließlich auf ein Szintillationsmolekül übertragen. Dieses sendet Photonen aus, die mittels Reflektoren und über Lichtleiter zu einem oder mehreren Photoelektronenvervielfachern gelangen. Die Spannungsimpulse werden dann einem Schwellendiskriminator und Zähler oder einem Vielkanalanalysator zugeführt. Um den Untergrund durch thermische Emission von Elektronen im Photoelektronenvervielfacher weitgehend zu unterdrücken, werden meist zwei Photoelektronenvervielfacher in Koinzidenzschaltung verwendet. Es werden daher nur Ereignisse gezählt, die in beiden Photoelektronenvervielfachern innerhalb eines kurzen Zeitintervalles von einigen zehn ns einen Impuls erzeugen. Die Zählrate durch zufällige Koinzidenz läßt sich mit schwarz gefärbten Zählfläschchen ermitteln und sollte kleiner als  $0,01 \text{ s}^{-1}$  sein. Zur Spektrometrie sind moderne Flüssigkeitsszintillationsspektrometer mit einem oder mehreren Vielkanalanalysatoren ausgestattet, wobei 1024 oder 2048 Kanäle in der Regel zur Aufnahme der kontinuierlichen Spektren ausreichend sind.

Mit einer etwa 10 cm dicken Bleiabschirmung und mit Hilfe eines Schirmdetektors, z. B. eines Szintillationsdetektors oder eines Großflächenzählrohres, der in Antikoinzidenz mit den Photoelektronenvervielfachern geschaltet ist, läßt sich, wie bei den Zählrohren in Abschnitt 1.2.1 beschrieben, die Nulleffektzählrate noch weiter verringern (siehe auch Abbildung 11 in Kapitel IV.2,  $\alpha$ -SPEKT/GRUNDL, dieser Meßanleitungen).

Mittels Impulsformanalyse, d. h. Unterscheidung der Impulse nach ihrem zeitlichen Verlauf, können die von der Beta-Strahlung herrührenden Impulse von Impulsen infolge Alpha-, Protonen- oder Untergrund-Strahlung separiert und die Nulleffektzählrate reduziert werden. Durch die Messung von nachfolgenden Begleitimpulsen kann unterschieden werden, ob die Photonen aus dem Meßpräparat oder den umgebenden Materialien, wie z. B. den Zählfläschchen oder Glaswänden der Photoelektronenvervielfacher, stammen, und so die Nulleffektzählrate weiter herabgesetzt werden (12).

Das Detektionsmedium eines Flüssigkeitsszintillationsdetektors besteht prinzipiell aus einer Lösung des Szintillatormaterials in einem organischen Lösungsmittel. Als Szintillatormaterial werden organische Verbindungen mit Phenyl-(P), Naphthyl-(N), Biphenyl-(B)-Gruppen, Oxazol (O) und Oxadiazol (D) verwendet. Am häufigsten benutzte Szin-

tillatormaterialien sind Diphenyloxazol (PPO), Butylphenylbiphenyloxadiazol (Butyl-PBD) oder auch Terphenyl (TP) mit Anteilen von einigen Promille in der Lösung. Zur Anpassung der Wellenlänge des hauptsächlich im Ultravioletten ausgesandten Lichtes des primären Szintillators an die Emissionscharakteristik der Photokathode sowie zur Vermeidung von Absorption der emittierten Photonen in der Szintillatorlösung wird oft noch ein sekundäres Szintillatormaterial mit Anteilen von einigen Zehntel Promille eingesetzt, der blaues Licht emittiert. Solche sekundären Szintillatormaterialien sind z. B. Diphenyloxazolylbenzol (POPOP), Bimethylstyrolbenzol (bi-MSB), Naphthylphenyloxazol (NPO) (13) Dibiphenyloxazol (BBO), Diphenylhexatrien (DPH) Quaterphenyl oder Tetraphenylbutadien (TPB).

Gebräuchliche Lösungsmittel sind Alkylbenzole, wie z. B. Toluol, Xylol, Triethylbenzol oder Dodecylbenzol, Phenylcyclohexan und immer häufiger die weniger toxischen Lösungsmittel Pseudocumol, Diisopropyl-naphthalin (DIPN), Ethylnaphthalin, Isopropylphenyl und Phenylxylolethan (PXE). Zusätze von sekundären Lösungsmitteln, wie z. B. Naphthalin, können die Strahlungsausbeute erhöhen. Zugabe von einigen Prozent Naphthalin erhöht die Abfallzeit der Impulse und erlaubt eine bessere Unterscheidung der durch die Beta-Strahlung erzeugten Impulse von Impulsen anderen Ursprungs.

Da die Reichweite von Beta-Strahlung der üblichen Radionuklide in Lösungen nur etwa einen Zentimeter beträgt, reichen zur Spektrometrie auch höherenergetischer Beta-Strahlung bereits kleine Zählfläschchen mit Abmessungen von wenigen Zentimetern aus.

Die Nulleffektzählrate bei Zählfläschchen aus Glas ist infolge des Gehaltes an K-40, auch bei kaliumarmem Glas, höher als bei Zählfläschchen aus Nylon oder Polyethylen. Bei letzteren diffundiert jedoch mit der Zeit ein Teil der Szintillatorlösung in und durch die Wand der Zählfläschchen, weshalb nach einigen Tagen die Zählrate abnimmt. Zudem entsteht in der Wand des Zählfläschchens eine zweite Phase, die das Comptonelektronenspektrum des externen Gamma-Strahlungsstandards verändert (12). Aus diesem Grund sind für Langzeitmessungen oder bei Messungen, die nach geraumer Zeit wiederholt werden müssen, Zählfläschchen aus Glas vorzuziehen. Am besten geeignet, aber auch am aufwendigsten, sind Zählfläschchen aus Teflon, auch mit einer Teilabschirmung aus Kupfer, oder Quarzglas. Ähnlich gut geeignet sind mit Teflon ausgekleidete Zählfläschchen aus Polyethylen.

Infolge der komplizierten Prozesse der Energieübertragung im Flüssigkeitsszintillationsdetektor können diverse Störungen auftreten. Diese Mechanismen sind in der Literatur (12, 13, 14) näher beschrieben. Diese Mechanismen werden im deutschen Sprachgebrauch als Löschen und im englischen als Quenchen bezeichnet.

Die Hauptmechanismen des Löschens sind:

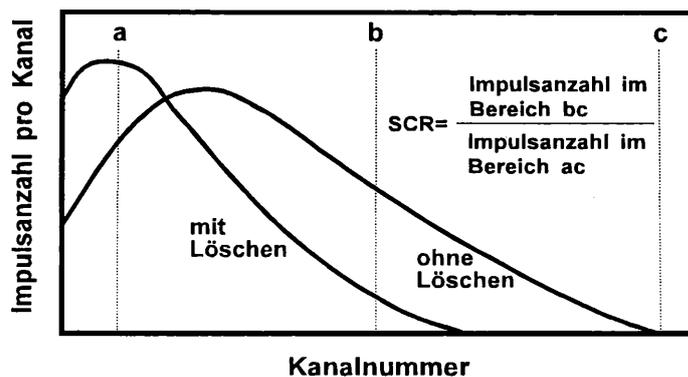
- Chemisches Löschen (Löschung durch Fremdstoffe):  
Durch Fremdstoffe wird die Energieübertragung zwischen den Lösungsmittelmolekülen gestört.  
Eine chemische Löschung durch gelöstes Sauerstoffgas wird durch Austreiben des Sauerstoffgases mit Stickstoffgas oder Argongas vermindert.  
Zugabe von Naphthalin oder Biphenyl verbessert die Energieübertragung zwischen Lösungsmittelmolekülen und Szintillatormolekülen.
- Farblöschen:  
Durch farbige Substanzen wird ein Teil der emittierten Photonen wieder in der Szintillatorlösung absorbiert.

- Konzentrationslöschen:  
Die Photonenausbeute nimmt anfangs mit der Konzentration des Szintillatormaterials zu; bei zu hoher Konzentration werden Photonen vom Szintillatormaterial absorbiert.
- Phasenlöschung:  
Entsteht durch Auftreten von mehreren Phasen in der Szintillatorlösung.

Diese Effekte führen zu einer Verschiebung des Spektrums zu niedrigerer Energie und zu einer Verminderung der Gesamtzählrate, wie es in den Abbildungen 3 und 17 dargestellt ist. In der Literatur (12, 14) werden Verfahren beschrieben, mit denen die durch das Löschen reduzierten Nachweiswahrscheinlichkeiten korrigiert werden können.

Bei der in der Praxis gebräuchlichen, aber aufwendigen Methode des inneren Standards wird zunächst die Zählrate des Meßpräparates bestimmt. Anschließend wird dem Meßpräparat eine geringe Menge eines Stoffes mit dem zu bestimmenden Radionuklid mit hinreichender Aktivität hinzugefügt und erneut die Zählrate ermittelt. Aus der Zählrattendifferenz wird die Nachweiswahrscheinlichkeit berechnet.

Die anderen Methoden beruhen darauf, die Nachweiswahrscheinlichkeit für das betreffende Radionuklid bei geeigneter Wahl des Meßbereiches in Abhängigkeit von einem Löschparameter, der ein Maß für das Löschen darstellt, zu bestimmen. Löschparameter, die allein vom Spektrum des Radionuklids abhängen, sind beispielsweise das Spektrumkanalverhältnis (SCR) (siehe Abbildung 17) oder der spektrale Index des Spektrums (SIS), d. h. der Schwerpunkt des Spektrums. Diese Löschparameter lassen sich bei Meßpräparaten mit geringer Aktivität nicht anwenden. In diesem Fall wird zur Korrektion des Löschens ein Gamma-Strahler, wie z. B. Ba-133, Cs-137 oder Ra-226, als externer Standard verwendet, welcher vor der Messung in die Nähe der Szintillationslösung gebracht wird und dort ein Comptonelektronenspektrum erzeugt (siehe Abbildung 18). Mittels des externen Gamma-Strahlungsstandards erhaltene Löschparameter sind das Kanalverhältnis des externen Standards (ESCR), der spektrale Index des externen Standards (SIE), d. h. der Schwerpunkt des Comptonelektronenspektrums, oder die Horrocks-Zahl (H#), d. h. die Verschiebung des Wendepunktes des Comptonelektronenspektrums von Cs-137 (siehe Abbildung 18). Mit Hilfe der Analyse des Spektrums oder des Verlaufes der Comptonkante im Spektrum ist es zudem möglich, zwischen chemischem Löschen und Farblöschen zu unterscheiden und Mehrphasensysteme zu entdecken (15) (siehe die Abbildungen 18 und 19). Ein weiterer vorgeschlagener Löschparameter ist auch die Verschiebung der Muonen-Linie im Untergrundspektrum (16).



**Abb. 17:** Veränderung eines Spektrums im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer durch Löschen und Darstellung der Methode des Kanalverhältnisses (SCR)

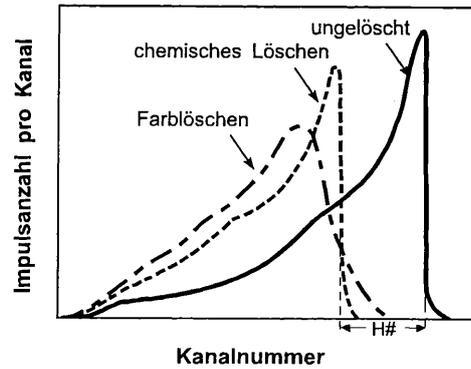


Abb. 18: Durch externen Cs-137-Gamma-Strahler erzeugtes Comptonelektronenspektrum

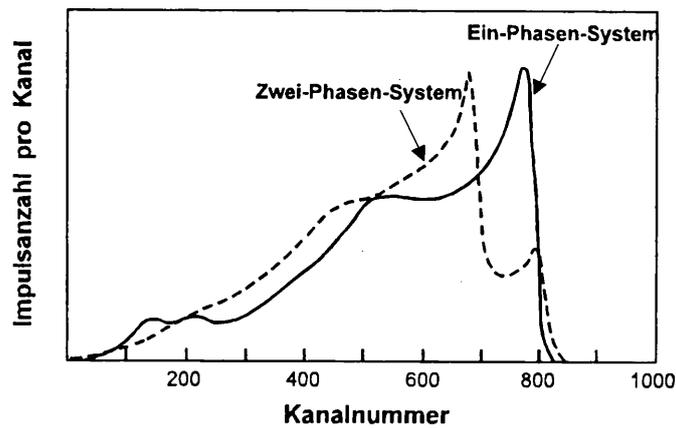


Abb. 19: Durch externen Cs-137-Gamma-Strahler erzeugtes Comptonelektronenspektrum eines Ein- und Zwei-Phasen-Systems

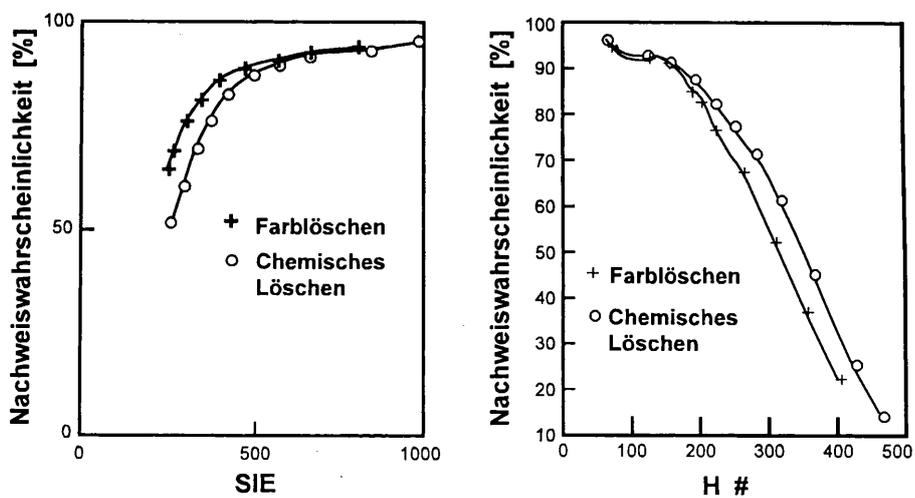


Abb. 20: Abhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit von den Löschparametern SIE und H# beim Chemischen Löschen und beim Farblöschen, nach (45)

Die Nachweiswahrscheinlichkeit ist in geringem Maß auch abhängig von der Art des Löschens, wie aus Abbildung 20 ersichtlich ist. Ein relativ neues Verfahren, den Einfluß des Löschens zu korrigieren und die Aktivität zu bestimmen, ist das «efficiency tracing» (12).

Aufgrund von chemischen Reaktionen in der Szintillatorlösung (Chemolumineszenz), insbesondere nach Zugabe von oxidierenden Stoffen oder bei hohem pH-Wert, oder vorhergehender Bestrahlung mit UV-Licht (Photolumineszenz) entstehen einzelne Photonen. Diese werden von den Photoelektronenvervielfachern erfaßt und können zu einer hohen Zählrate im niederenergetischen Teil des Beta-Spektrums bis zu einer Energie von etwa 6 keV führen (12). Der größte Teil dieser chemischen Reaktionen klingt innerhalb weniger Minuten ab, so daß meist ein einstündiges Aufbewahren des Zählfläschchens im Kühlen und Dunkeln, am besten im Flüssigkeitsszintillationsmeßgerät (LSC), vor der Messung ausreichend ist, die störende Zählrate für die Messung hinreichend zu reduzieren. Moderne Flüssigkeitsszintillationsmeßgeräte besitzen eine Einrichtung zur Anzeige und Korrektur von Lumineszenzen (12).

Da die chemischen Reaktionen hauptsächlich im basischen Milieu auftreten, kann die Chemolumineszenz auch häufig durch leichtes Ansäuern der Szintillatorlösung vermindert werden. Zu starkes Ansäuern kann jedoch zu höherem Löschen führen. Bei Meßpräparaten mit starker Chemolumineszenz kann diese auch dadurch verringert werden, daß das Meßpräparat vor der Messung im Flüssigkeitsszintillationsmeßgerät einige Zeit aufgeheizt und danach einige Stunden im Dunkeln und Kühlen gelagert wird.

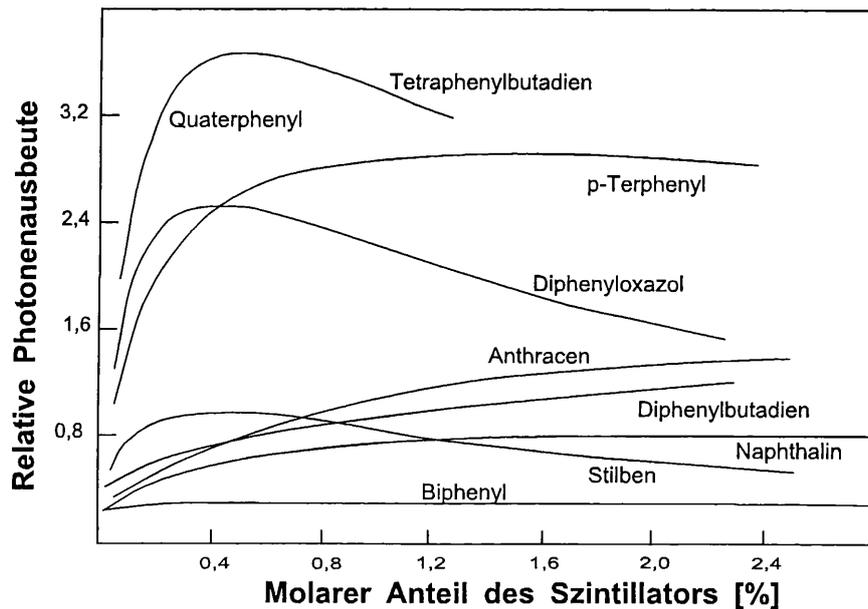
Zur Bestimmung der Aktivität ist es sinnvoll, mehrere Messungen mit einer Meßzeit von ca. 100 Minuten nacheinander durchzuführen. Dadurch lassen sich Einflüsse durch Lumineszenzen und Veränderungen der Umgebungsstrahlung erkennen. Bei jeder Gruppe von Meßpräparaten sollte zusätzlich ein Nulleffektmeßpräparat und ein Kalibrierpräparat mitgemessen werden, um so Schwankungen der Nulleffektzählrate und Veränderungen der Kalibrierfaktoren festzustellen.

Bei einer Nulleffektzählrate von  $0,03$  bis  $0,2\text{ s}^{-1}$ , einer Nachweiswahrscheinlichkeit zwischen 20% und 100% und Meßzeiten von einigen Stunden lassen sich mit dem Flüssigkeitsszintillationsmeßgerät Nachweisgrenzen von einigen mBq erreichen. Die Messung mit dem Flüssigkeitsszintillationsmeßgerät findet vor allem bei der Bestimmung der Aktivität von beta-strahlenden Radionukliden mit niederenergetischer Beta-Strahlung, wie z. B. H-3 oder C-14, Anwendung, kann aber auch zur Messung der Aktivität aller sonst in der kerntechnischen Industrie oder im Umweltbereich vorkommenden Beta-Strahler eingesetzt werden.

### 1.2.2.2 Festkörperszintillationsdetektoren

Die von der Beta-Strahlung im Szintillatormaterial erzeugten Lichtblitze werden mittels Reflektoren und über Lichtleiter einem oder mehreren Photoelektronenvervielfachern zugeführt. Die Zählung der Impulse oder die Spektrometrie erfolgt wie beim Flüssigkeitsszintillationsdetektor.

Da in den für die Gamma-Spektrometrie verwendeten NaI(Tl)-Detektoren bis zu 80% der Elektronen rückgestreut werden (3), kommen als Szintillationsdetektoren für Beta-Strahlung nur Materialien mit kleiner Ordnungszahl in Frage. Verwendet werden Anthracenkristalle, Stilben, Terphenyl (TP), Plastikszintillationsdetektoren, bei denen einige Prozent Szintillatormaterial in Polyvinyltoluol oder Polystyrol gelöst sind (z. B. NE102, NE113) (3, 7, 17, 18) (Abbildung 21), und verschiedene Gläser (wie z. B. Yttrium- oder Lithium-Glas). Die Detektoren können in verschiedenen Geometrien und in



**Abb. 21:** Relative Photonenausbeute verschiedener Plastiksintillationsdetektoren (Sintillationsmaterialien in Polystyrol), nach (7)

Schichtdicken von einigen Zentimetern hergestellt werden, so daß auch hochenergetische Elektronen vollständig absorbiert werden und Beta-Spektrometrie möglich ist. Obgleich die Energieauflösung aufgrund der großen Energie von 300 eV zur Erzeugung eines Ionenpaares nur als mäßig bezeichnet werden kann, ist sie für die Spektrometrie von Beta-Strahlung mit kontinuierlicher Energieverteilung meist ausreichend.

Mit Festkörpersintillationsdetektoren in Form von Platten oder Scheiben mit Dicken zwischen 0,5 mm und 10 mm können die Aktivitätskonzentrationen von beta-strahlenden Edelgasradionukliden wie Kr-85 und Xe-133 gemessen werden (siehe Verfahren J- $\beta$ -GESAMT-ALUFT-01 dieser Meßanleitungen). Auch die Aktivitätskonzentrationen von anderen gasförmigen oder luftgetragenen Radionukliden wie H-3 (3) oder C-14 können damit bestimmt werden. Um die Nulleffektzählrate möglichst gering zu halten, sollte die Dicke der Detektoren nicht wesentlich größer als die Reichweite der entsprechenden Beta-Strahlung sein. Festkörpersintillationsdetektoren in Form von kleinen Kugeln, beispielsweise aus Glas, finden Anwendung in Durchflußmeßzellen bei der Gaschromatographie (GC) oder der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC). Die Aktivitäten und die Spektren von beta-strahlenden Radionukliden in Lösungen mit kleinem Volumen bis zu 100  $\mu$ l können mit Festkörpersintillationsdetektoren in Form von Platten, kleinen Bechern mit Abmessungen von wenigen Millimetern oder kleinen Kugeln in Zählfläschchen bestimmt werden.

Während die Messung von Radionukliden mit höherenergetischer Beta-Strahlung dabei keine Schwierigkeiten bereitet, ist bei Beta-Strahlern mit niedriger Maximalenergie unterhalb von etwa 50 keV, wie z. B. H-3, darauf zu achten, daß das Radionuklid in engen Kontakt mit dem Szintillationsdetektor kommt (19). Einen besonders intensiven Kontakt zwischen Radionuklid und Detektormaterial gewährleisten Plastiksintillations-Detektoren mit niedrigem Schmelzpunkt, in die im flüssigen Zustand das Meßpräparat, z. B. als feines Pulver, eingerührt wird (20). Plattenförmige Festkörpersintillationsdetektoren eignen sich auch zur Messung und Spektrometrie von Radionukliden auf Filtern oder in Niederschlägen auf Meßpräparateträgern (18). Diese Art von Detektoren wird auch zur Spektrometrie von energiereichen Elektronen benutzt (17).

Vorteile der Festkörperszintillationsdetektoren, insbesondere gegenüber Flüssigkeitszintillationsdetektoren, sind die höhere Lichtausbeute und damit verbunden eine Verschiebung des Spektrums zu höheren Energien hin, Abwesenheit von chemischem Löschen und die einfache Möglichkeit zur Reduzierung des Farblöschens durch Zusatz von Bleichmitteln sowie die unproblematische Handhabung und Beseitigung der Präparate (19).

### 1.2.3 Cerenkov-Zähler

Cerenkov-Strahlung entsteht, wenn sich ein geladenes Teilchen durch ein lichtdurchlässiges Medium wie Wasser oder Kunststoff mit einer höheren Geschwindigkeit als der Phasengeschwindigkeit des Lichtes in dem betreffenden Medium (7, 21) bewegt. Bei Wasser beträgt die minimale Energie von Elektronen für diesen Effekt 263 keV. Der Winkel, unter dem die Strahlung relativ zum Bewegungsvektor des geladenen Teilchens austritt, hängt von der Energie des Teilchens ab. Die Wellenlänge der Cerenkov-Strahlung liegt abhängig von Teilchenenergie und Medium im Bereich zwischen 300 und 700 nm.

Die Cerenkov-Strahlung läßt sich zur Messung der Aktivität von beta-strahlenden Radionukliden verwenden, sofern die Maximalenergie der Beta-Strahlung über etwa 300 keV liegt, wie z. B. bei P-32, Sr-89 oder Y-90. Die Photonenausbeute hängt dabei von der Maximalenergie der Beta-Strahlung ab (siehe Abbildung 22) (21).

Zur Messung der Cerenkov-Strahlung kann ein normaler Flüssigkeitsszintillationsdetektor verwendet werden. Zählfläschchen aus Polyethylen anstelle von solchen aus Glas verbessern die Lichtausbeute und reduzieren die Nulleffektzählrate. Ein Vorteil der Messung mit dem Cerenkov-Zähler ist auch, daß kein chemisches Löschen auftritt, sondern nur Farblöschchen.

Da der Effekt vorzugsweise bei Beta-Strahlung mit hohen Energien auftritt, besteht die Möglichkeit, geringe Aktivitäten eines Radionuklides mit hochenergetischer Beta-Strahlung neben einem Radionuklid mit wesentlich höherer Aktivität, aber niederenergetischer Beta-Strahlung nachzuweisen. Mit Hilfe der Cerenkov-Strahlung läßt sich so Sr-89 neben Sr-90 in einer wäßrigen Probe in einem Zählfläschchen ohne weitere Probenvorbereitung nach Abtrennung des störenden Y-90 bestimmen, da die Emissionswahr-

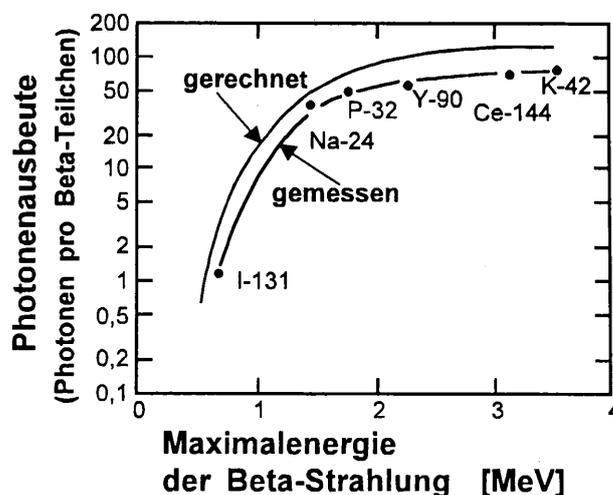


Abb. 22: Photonenausbeute beim Cerenkov-Effekt in Abhängigkeit von der Maximalenergie der Beta-Strahlung, nach (21)

scheinlichkeit von Sr-90 aufgrund der geringen Energie der Beta-Strahlung nur 0,5% beträgt, die Emissionswahrscheinlichkeit bei Sr-89 aber etwa 50% ausmacht (21, 22, 23, 24, 25). Die Aktivität von Sr-90 wird dann nach Zugabe von Szintillatorlösung ermittelt (22, 23).

#### 1.2.4 Halbleiterdetektoren

Wie Alpha-Strahlung läßt sich auch Beta-Strahlung mittels eines Halbleiterdetektors (Oberflächensperrschichtzähler) messen (siehe Kapitel IV.2 « $\alpha$ -SPEKT-GRUNDL» dieser Meßanleitungen und die Abbildungen 7 und 8 dort). Wegen der wesentlich größeren Reichweite von Beta-Strahlung in Materie muß die aktive Schicht jedoch je nach Energie der Beta-Strahlung einige Zehntel Millimeter bis etwa zwei Zentimeter betragen. Es ist auch möglich, mehrere Detektoren hintereinander anzuordnen (26), jedoch nimmt dann aufgrund der ungünstigen Meßgeometrie die Nachweiswahrscheinlichkeit ab.

Da zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares nur eine Energie von etwa 3 eV erforderlich sind, beträgt die erzielbare Energieauflösung einige zehn eV, so daß der Halbleiterdetektor nach den magnetischen und elektrischen Spektrometern das beste Energieauflösungsvermögen aufweist. Dies ist bei Beta-Strahlern mit kontinuierlichem Spektrum zwar nur von geringer Bedeutung, zur Messung von Konversionselektronen ist das Halbleiterspektrometer sehr geeignet (4). Bei der Messung niederenergetischer Beta-Strahlung ist die vom Eintrittswinkel abhängige Reduzierung der Energie der Beta-Teilchen im Kontaktmaterial auf der Eintrittsseite der Halbleiterdetektoren nicht zu vernachlässigen, so daß in diesem Fall ein gutes Energieauflösungsvermögen nur durch Kollimation der Beta-Strahlung erzielt werden kann (27). Nachteilig bei den Halbleiterdetektoren ist auch die relativ große, vom Einfallswinkel abhängige Rückstreuung der Beta-Teilchen im Detektormaterial (Silizium).

Wegen des geringen Volumens liegt die Nulleffektzählrate in der Größenordnung von  $0,01 \text{ s}^{-1}$ . In einem Beta-Spektrometer mit Halbleiterdetektor (6) wurde durch Antikoinzidenzschaltung mit einem Schirmzählrohr und Koinzidenzschaltung mit einem Proportionalzählrohr die Nulleffektzählrate auf  $0,0005 \text{ s}^{-1}$  reduziert. Bei einer üblichen Nachweiswahrscheinlichkeit von etwa 1% infolge der ungünstigen Meßgeometrie beträgt die Nachweisgrenze nur einige zehn mBq.

Für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt wurden Halbleiterdetektoren bei der Aktivitätsmessung von Ni-63 eingesetzt (6); dieses Verfahren hat aber gegenüber den anderen Meßverfahren bislang nur geringe Bedeutung erlangt.

#### 1.2.5 Optimierung der Meßanordnungen

Die Bestimmung geringer Aktivitäten in Umweltproben erfordert Meßanordnungen, die bezüglich der erreichbaren Nachweisgrenze optimiert sind. Ein Maß für die Brauchbarkeit einer Meßanordnung ist der Qualitätsfaktor  $QF_1$ , der gemäß Gleichung (2) als das Verhältnis des Quadrates der Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  zur Nulleffektzählrate  $R_0$  definiert ist.

$$QF_1 = \frac{\varepsilon^2}{R_0} \quad (2)$$

Hohe Nachweiswahrscheinlichkeiten erhält man z. B. durch Vergrößern der effektiven Detektorfläche, dünne Fenster und einen geringen Abstand des Detektors zum Meßpräparat, die Nulleffektzählrate läßt sich durch ein kleines Detektorvolumen, geeignete

Zählfläschchen beim Flüssigkeitsszintillationsdetektor und passive und aktive Abschirmung reduzieren. Wie aus Gleichung (2) hervorgeht, hat die Erhöhung der Nachweiswahrscheinlichkeit wesentlich mehr Einfluß auf die Güte des Meßsystems als eine Verminderung der Nulleffektzählrate, die auch meist sehr kostspielig ist.

Beim Flüssigkeitsszintillationsmeßgerät ist bei der Betrachtung der Nachweisgrenze auch von Interesse, welcher Anteil bzw. welche Masse  $q_m$  der Gesamtprobe gemessen werden kann. Hier ist für den Qualitätsfaktor  $QF_2$  eine Definition entsprechend Gleichung (3) angebracht (28)

$$QF_2 = \frac{(\varepsilon \cdot q_m)^2}{R_0} \quad (3)$$

Aus Gleichung (3) geht hervor, daß beispielsweise Szintillatorlösungen, die eine große Menge an Probenmaterial aufnehmen können, bei geringerer Nachweiswahrscheinlichkeit bessere Ergebnisse liefern können. Anzumerken ist noch, daß die Nachweiswahrscheinlichkeit mit dem gewählten Energiebereich (Fenster) zunimmt, bis dieser dem gesamten Energiebereich des Radionuklidpektrums entspricht. Dabei ist aber darauf zu achten, daß auch die Nulleffektzählrate zunimmt. Die untere Schwelle des Fensters insbesondere bei der Messung von Radionukliden mit niederenergetischer Beta-Strahlung, sollte stets so hoch sein, daß Impulse durch elektronisches Rauschen und durch Lumineszenz nicht erfaßt werden. Bei der gleichzeitigen Messung von mehreren Radionukliden ist es oft vorteilhafter, die Fenster kleiner als die Breite der Spektren der einzelnen Radionuklide zu wählen, da dann die gegenseitige Beeinflussung der Spektren der einzelnen Radionuklide, auch Übersprechen genannt, geringer ist.

### 1.3 Kalibrierung

Sowohl beim Beta-Strahlungszähler als auch beim Beta-Strahlungsspektrometer muß der Kalibrierfaktor bestimmt werden. Beim Beta-Strahlungsspektrometer ist meist zusätzlich noch eine Energiekalibrierung erforderlich, um die einzelnen Radionuklide im Spektrum eindeutig unterscheiden zu können.

#### 1.3.1 Energiekalibrierung

Beta-Strahlungsspektrometer können mit allen beta-strahlenden Radionukliden, bei denen die Maximalenergie der Beta-Strahlung bekannt ist, bezüglich der Energie kalibriert werden, indem man im Spektrum den höchsten Kanal  $K_i$  des Radionuklid-Spektrums dieser Maximalenergie  $E_i$  zuordnet. Einige für die Energiekalibrierung geeignete Beta-Strahler sind H-3, Ni-63, C-14, Tc-99, Bi-210, Sr-89, P-32, Pa-234m und Y-90. Sofern höhere Ansprüche an die Energiekalibrierung gestellt werden, ist es vorteilhafter, die Energiekalibrierung mit Konversionselektronen-Strahlern durchzuführen (3). Einige derartige Radionuklide sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Aktivität dieser Kalibrierpräparate sollte einige zehn bis einige hundert Bq betragen. Zur Vermeidung von Kontaminationen der Beta-Strahlungsmeßgeräte sollten gegebenenfalls die Kalibrierpräparate mit einer Folie mit einer Massenbelegung unter  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  umschlossen sein.

Der Zusammenhang zwischen der Energie  $E$  und der Kanalnummer  $K$  ist näherungsweise durch die Gleichung (4) gegeben:

$$E = E_1 + \frac{E_2 - E_1}{K_2 - K_1} \cdot (K - K_1) \quad (4)$$

### 1.3.2 Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit bzw. des Kalibrierfaktors

Zur Kalibrierung können kommerziell erhältliche oder aus Lösungen bekannter Aktivität des zu bestimmenden Radionuklides hergestellte Kalibrierpräparate verwendet werden. Die Kalibrierpräparate oder -lösungen müssen auf Aktivitätsnormale der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) rückführbar sein. Bedingung für selbstgefertigte Kalibrierpräparate ist, daß sie, ausgehend von Lösungen bekannter Aktivität, mit denselben radiochemischen und mechanischen Verfahren und Materialien wie die Meßpräparate hergestellt werden. Die verwendete Aktivität sollte dabei einige Bq bis zu 100 Bq betragen.

Bei Meßpräparaten in Form von Schichten auf Meßpräparateträgern, wie Filtern oder Metall- und Kunststoffplättchen, müssen die Meßpräparateträger gleich sein. Zur Vermeidung von Rückstreuung empfiehlt es sich, ein Material niedriger Ordnungszahl zu verwenden. Die Flächenbelegung der Kalibrier- sowie der Meßpräparate sollte weniger als  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  betragen. Sind die Kalibrier- und Meßpräparate dicker, aber noch dünner als die Sättigungsschichtdicke für die Beta-Strahlung des entsprechenden Radionuklides, empfiehlt es sich, mehrere Präparate unterschiedlicher Dicke bei gleicher Aktivität des Radionuklides herzustellen und den Kalibrierfaktor als Funktion der Schichtdicke oder der Masse zu ermitteln. Bei Schichten, die wesentlich dicker sind als die Sättigungsschichtdicke, wird nicht mehr die Aktivität, sondern die spezifische Aktivität gemessen und die Aktivität aus dem Produkt von spezifischer Aktivität und Masse des Präparates berechnet. Derartig dicke Schichten sind wesentlich einfacher herzustellen, jedoch ist die erreichbare Nachweisgrenze solcher Meßpräparate geringer. Die Kalibrierpräparate sollten mit einer dünnen Folie mit einer Massenbelegung unter  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  umgeben sein, um Kontaminationen der Meßgeräte auszuschließen.

Bei der Messung der Aktivität von beta-strahlenden Radionukliden im Flüssigkeitsszintillationsmeßgerät wird die Ansprechwahrscheinlichkeit als Funktion des entsprechenden Löschparameters (z. B. SCR, ESCR, SIS, SIE, H#) ermittelt. Dazu werden mit Lösungen bekannter Aktivität von einigen Bq hergestellte Meßpräparate mit einigen zehn bis hundert  $\mu\text{l}$  von Substanzen wie Tetrachlorkohlenstoff, Nitromethan, Methylsalicylat oder Chloroform zur chemischen Löschung oder mit Farbstoffen wie Methylrot, Bromkresolgrün oder Dimethylgelb oder mit Eisen-III zur Farblösung versetzt und die Zählrate in den ausgewählten Bereichen gemessen. Sind diese Methoden nicht anwendbar, kann das oben beschriebene Verfahren des inneren Standards eingesetzt werden.

Das Kalibrierpräparat wird in derselben Meßposition wie das Meßpräparat mit einer hinreichend langen Meßzeit von meist einer Stunde gemessen und die Nettoimpulsanzahl bzw. die Nettozählrate bestimmt. Die Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$ , die eine Funktion der Masse des Kalibrier- oder Meßpräparates oder des Löschparameters sein kann, wird nach Gleichung (5) aus der Nettoimpulsanzahl  $N_n$  oder der Nettozählrate  $R_n$ , der Emissionswahrscheinlichkeit  $p_r$ , der Meßzeit  $t_m$  und der bekannten Aktivität  $A$  im Kalibrierpräparat berechnet:

$$\varepsilon = \frac{N_n}{A \cdot p_r \cdot t_m} = \frac{R_n}{A \cdot p_r} \quad (5)$$

Da in der Regel mit den zu bestimmenden Radionukliden auch kalibriert wird, kann auch ein nuklidspezifischer aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor gemäß Gleichung (6) angegeben werden:

$$\varphi_A = \frac{A \cdot t_m}{N_n \cdot N} = \frac{A}{R_n} \quad (6)$$

### 1.3.3 Bestimmung der chemischen Ausbeute

Bei der Beta-Strahlungsmessung ist es, anders als bei der Alpha-Spektrometrie, nicht gebräuchlich, einen radioaktiven inneren Standard (Tracer) zu verwenden, da dieser die Messung stören könnte. Allenfalls wird ein, meist kurzlebiges, gamma-strahlendes Radionuklid zur Bestimmung der chemischen Ausbeute verwendet (siehe auch 6.3 im Kapitel IV.5 oder in den Verfahren H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01 oder J-Tc-99-ALUFT-01 dieser Meßanleitungen). Die chemische Ausbeute wird oft gravimetrisch oder über andere physikalische oder chemische Analysemethoden ermittelt.

## 1.4 Berechnung der Aktivität

### 1.4.1 Nulleffekt

Die Nulleffektzählrate bzw. das Nulleffektspektrum sollte nach Möglichkeit mit einer Blindprobe, die nach dem gleichen Verfahren wie die Meß- und Kalibrierpräparate hergestellt wurde, mit einer wesentlich längeren Meßzeit (möglichst 20 Stunden oder mehr) als für das Meßpräparat bei derselben Meßanordnung ermittelt werden.

### 1.4.2 Berechnung der Aktivität bei zählender Messung

Aus der gemessenen Bruttozählrate  $R_b$ , der Nulleffektzählrate  $R_0$ , der Meßzeit  $t_m$  und der mit Hilfe der Kalibrierpräparate experimentell ermittelten Nachweiswahrscheinlichkeit bzw. dem Kalibrierfaktor wird die Aktivität des Radionuklides im Meßpräparat gemäß den Gleichungen (7) und (8) berechnet:

$$A_r = \frac{(R_b - R_0) \cdot p_r}{\varepsilon} \cdot \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}} \quad (7)$$

$$A_r = \frac{(R_b - R_0) \cdot p_r}{\varepsilon} \quad \text{für } t_m \ll \frac{1}{\lambda_r}$$

$$A_r = \varphi_A \cdot (R_b - R_0) \cdot \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}} \quad (8)$$

$A_r$  = Aktivität des Radionuklides  $r$  in Bq

$R_b$  = Bruttozählrate in  $s^{-1}$

$R_0$  = Nulleffektzählrate in  $s^{-1}$

$t_m$  = Meßzeit in s

$\varepsilon$  = Nachweiswahrscheinlichkeit in  $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$

$\varphi_A$  = Kalibrierfaktor in  $Bq \cdot s$

$\lambda_r$  = Zerfallskonstante in  $s^{-1}$

Der dabei verwendete Wert für die Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  bzw. den Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  wird aus der Funktion dieser Größen von der Schichtdicke, Masse bzw. dem Löschparameter ermittelt.

Bei der Messung von Meßpräparaten in Form dünner Schichten, für die die Nachweiswahrscheinlichkeit als Funktion der Schichtdicke nicht bekannt ist, kann die Aktivität  $A_r$  nach Gleichung (9) näherungsweise berechnet werden, wenn der Massenschwächungskoeffizient  $\mu \cdot \rho^{-1}$  bekannt ist:

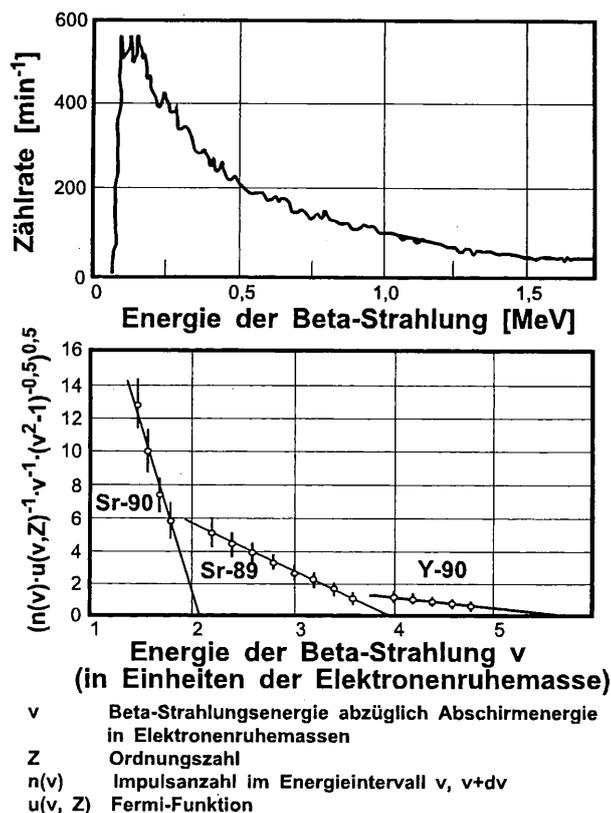
$$A_r = \varphi_A \cdot R_n \cdot \frac{1 - e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot z}}{\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot z} \quad (9)$$

- $A_r$  = Aktivität im Meßpräparat in Bq
- $R_n$  = Nettozählrate in s
- $\varphi_A$  = Kalibrierfaktor für dünnes Meßpräparat in Bq · s
- $\mu \cdot \rho^{-1}$  = Massenschwächungskoeffizient in  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
- $\rho$  = Dichte in  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- $z$  = Schichtdicke in cm

### 1.4.3 Berechnung der Aktivität bei spektrometrischer Messung

Ein Beta-Spektrum stellt im allgemeinen eine Überlagerung der Beta-Spektren und der Konversionselektronen-Spektren mehrerer Radionuklide im Meßpräparat dar. Ohne Kenntnis der Radionuklidzusammensetzung im Meßpräparat ist es schwierig, aus dem Spektrum einzelne Radionuklide zu identifizieren und deren Aktivität zu ermitteln.

Als eine Methode zur Identifizierung und Quantifizierung der Radionuklide kann man das Spektrum als eine Fermi-Curie-Funktion anstelle einer Funktion der Kanalhalte über der Kanalzahl bzw. Energie entsprechend Abbildung 23 darstellen. Aus den Schnittpunkten der Geraden dieser Darstellung mit der Grundlinie erhält man die Maximalenergien der Beta-Spektren und daraus die Art der Radionuklide, aus der Fläche zwischen der Geraden und der Grundlinie nach Umrechnung die Aktivität der Radionuk-



**Abb. 23:** Beta-Strahlungsspektrum und Fermi-Curie-Darstellung bei einer Mischung der Radionuklide Sr-89, Sr-90 und Y-90 im Meßpräparat

lide. Dieses Verfahren läßt sich aber nur dann anwenden, wenn die Zählraten ausreichend hoch für eine statistisch gesicherte Auswertung sind.

Sofern die Radionuklidzusammensetzung im Meßpräparat bekannt ist und sich die Maximalenergien bzw. die Beta-Spektren signifikant unterscheiden, wie z. B. bei Sr-89, Sr-90 und Y-90 nach Abbildung 4, ist es möglich, im gemessenen Spektrum Bereiche festzulegen, die für jedes Radionuklid spezifisch sind. Mit Hilfe von Kalibrierpräparaten für jedes einzelne Radionuklid wird die Nachweiswahrscheinlichkeit  $\epsilon_{r,i}$  für jeden Bereich  $i$  und jedes Radionuklid  $r$  experimentell ermittelt.

Gleichung (10) gibt dann die gemessene Nettozählrate  $R_{n,i}$  in jedem Bereich  $i$  an

$$R_{n,i} = \sum_r \hat{\epsilon}_{r,i} \cdot A_r \quad (10)$$

$$\hat{\epsilon}_{r,i} = \epsilon_{r,i} \cdot p_r$$

$R_{n,i}$  = Nettozählrate im Bereich  $i$  in  $s^{-1}$

$A_r$  = Aktivität des Nuklides  $r$  in Bq

$\hat{\epsilon}_{r,i}$  = Nachweiswahrscheinlichkeit in  $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$

$p_r$  = Emissionswahrscheinlichkeit

Da in die Meßergebnisse auch zählstatistische Schwankungen eingehen, wird zur Lösbarkeit des Gleichungssystems nach Gleichung (10) ein Unschärfeterm  $u_i$  gemäß Gleichung (11) hinzugefügt und diese «Fehlergleichung» mit der Methode der Ausgleichsrechnung gelöst (8).

$$R_{n,i} = \sum_r \hat{\epsilon}_{r,i} \cdot A_r + u_i \quad (11)$$

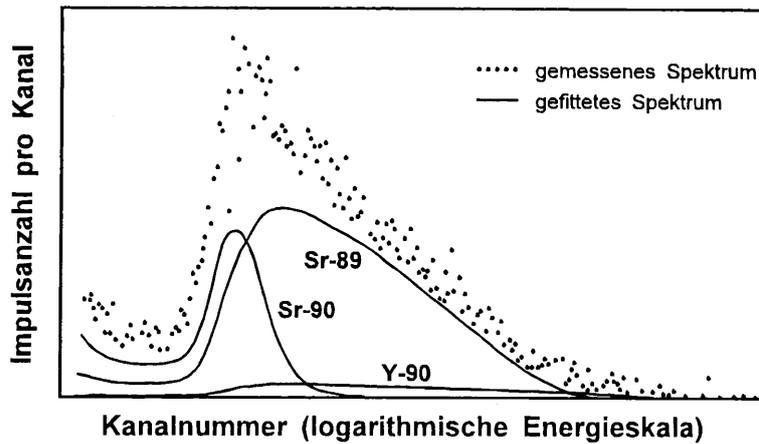
Gleichung (10) kann bisweilen auch in eine Form nach Gleichung (12) überführt werden und dann iterativ numerisch gelöst werden.

$$A_r = \sum_j b_{rj} \cdot A_j + c_r \quad (12)$$

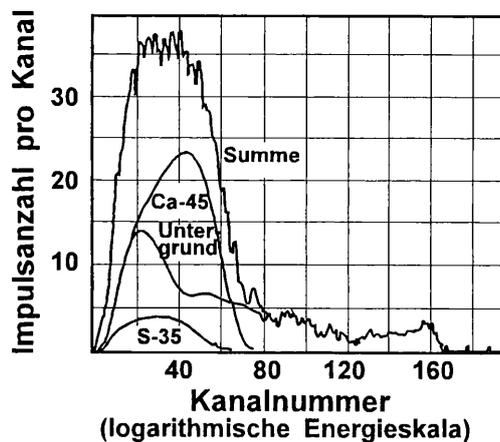
Die Aktivitäten  $A_r$  der einzelnen Radionuklide  $r$  werden durch Lösen dieses Gleichungssystems berechnet. Diese Methode läßt sich auch auf die Auswertung von Spektren von Radionukliden mit geringer Aktivität anwenden.

In der Literatur (29) wird ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Aktivitäten von mehreren Radionukliden mit unterschiedlichen Beta-Strahlungsspektren bei der Flüssigkeitsszintillationsspektrometrie angegeben. Anders als bei der oben angeführten Methode wird dabei ein Spektrum ohne und ein Spektrum nach Zusatz von Substanzen, die zu einer Löschung führen, verwendet (siehe Abbildung 3). Auch dabei werden geeignete Bereiche festgelegt und die Aktivitäten mittels eines Gleichungssystems berechnet. Sind die Zählraten hoch, lassen sich Spektren, die mit Kalibrierpräparaten der einzelnen Radionuklide aufgenommen wurden, mittels eines Rechenprogrammes in das Spektrum des Meßpräparates fitten und die Aktivitäten der einzelnen Radionuklide aus den Fit-Parametern ermitteln (30) (Abbildung 24).

Bei Spektren des Flüssigkeitsszintillationsspektrometers ist diese Entfaltung aufgrund der oft unterschiedlichen Löschung der Kalibrierspektren und des Spektrums des



**Abb. 24:** Darstellung des gemessenen Spektrums und der gefitteten Spektren von Sr-89, Sr-90 und Y-90, nach (30)



**Abb. 25:** Darstellung der Entfaltung des Summenspektrums der Radionuklide S-35 und Ca-45 in einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer, nach (32)

Meßpräparates schwierig. In der Literatur (31, 32, 33, 34) werden Verfahren angegeben, die die Entfaltung von Spektren des Flüssigkeitsszintillationsspektrometers für mehrere Radionuklide mit Aktivitäten im Becquerel-Bereich erlauben, sofern die Spektren der einzelnen Radionuklide deutlich voneinander verschieden sind (Abbildung 25). Ausgehend von unterschiedlich gelöschten, aus Kalibrierpräparaten experimentell bestimmten Spektren der einzelnen Radionuklide werden Spektren der einzelnen Radionuklide mit Hilfe von Fourier- oder Tschebyschew-Reihen generiert. Diese Funktionen verlaufen jeweils durch charakteristische Punkte wie Maximum, Wendepunkt oder Endpunkt des betreffenden Spektrums. Aus den Messungen bei unterschiedlicher Löschung kann die Lage dieser Punkte im Spektrum für jedes Radionuklid als Funktion des Löschparameters bestimmt werden. Daher ist es möglich, Spektren der einzelnen Radionuklide für den bei der Messung erhaltenen Löschparameter zu erzeugen. Diese Spektren der einzelnen Radionuklide werden dann mit bekannten numerischen Verfahren jeweils mit einem Faktor so multipliziert, daß das Summenspektrum möglichst gut mit dem gemessenen Spektrum des Meßpräparates übereinstimmt.

**Tabelle 1:** Daten einiger Beta-Strahler, die für die Emissions- und Immisionsüberwachung von Bedeutung sind

Radionuklid	Halbwertszeit	Maximalenergie der Beta-Strahlung [keV]	Reichweite		Sättigungsschichtdicke	
			Wasser [mm]	Luft [cm]	Wasser [mm]	Luft [cm]
H-3	12,35 a	18,6	0,02	1,3	0,01	0,7
C-14	5730 a	156,5	0,35	25	0,16	12
P-32	14,26 d	1710	8	600	4,5	350
S-35	87,51 d	167	0,4	30	0,17	13
Ni-63	100,1 a	65,9	0,09	8	0,05	3,6
Kr-85	10,73 a	670	2	150	1,2	90
Sr-89	50,53 d	1492	6,5	500	4	300
Sr-90	28,78 a	546	1,5	120	0,9	70
Y-90	2,67 d	2283	10	900	6	500
Tc-99	2,14 · 10 <sup>5</sup> a	293,6	0,6	50	0,4	30
I-129	1,57 · 10 <sup>7</sup> a	152	0,3	23	0,16	12
Xe-133	5,25 d	346	0,9	70	0,5	40

**Tabelle 2:** Zusammenstellung einiger Radionuklide, die Konversionselektronen emittieren nach (4, 5, 6)

Radionuklid	Energie der Konversionselektronen [keV]	Radionuklid	Energie der Konversionselektronen [keV]
Pu-240	24,37	Hg-203	193,59
Pu-240	28,2	Ir-192	217,3
Pu-239	30,9	Ir-192	230,02
Pu-239	34,6	I-131	249,72
Au-199	34,97	Ir-192	300,56
Pu-240	40,7	Cr-51	315
Pu-240	44,2	Au-198	328,67
I-131	45,58	I-131	329,88
Pu-239	47,0	Ir-192	389,62
Pu-239	50,6	Bi-207	481,64
Am-241	54,1	Ir-192	510,12
Ir-192	57,94	Cs-137	624,14
Am-241	57,9	Bi-207	975,81
Am-241	58,3	Bi-214	1027,28
Au-199	75,23	Co-60	1164,79
Tc-99	119	Co-60	1324,05
Au-199	125,05	Na-24	2638,03

## 2 Grundsätze der chemischen Probenaufbereitung

### 2.1 Vorbemerkung

Umweltproben werden der Luft, Gewässern, Böden und Sedimenten, Vegetation und Lebensmitteln entnommen. Die gesammelte Aktivität liegt in Schwebstofffiltern oder anderen Sammelmedien wie Aktivkohle oder Molekularsieb, in Wässern, Böden und Sedimenten und in organischen Stoffen vor. Die Radionuklide können als feste Stoffe (z. B. in Böden), an organische Materialien gebunden, als Flüssigkeiten (z. B. in Wässern) oder gasförmig (z. B. H-3 als Wasserdampf oder C-14 als Kohlendioxid) vorkommen. Da die beta-strahlenden Radionuklide wegen der geringen Reichweite der Beta-Strahlung in Umweltproben meist nicht direkt nachgewiesen werden können, ist eine Abtrennung von der Probenmatrix in der Regel erforderlich. Eine solche radiochemische Trennung ermöglicht es auch, die relevanten Radionuklide von den die Messung störenden Radionukliden oder Elementen zu separieren. Gegebenenfalls kann bei sehr geringen Aktivitätskonzentrationen auch die Anreicherung eines Radionuklides erforderlich sein.

Das radiochemische Trennverfahren dient dazu, ein für die Messung der Aktivität der Beta-Strahler geeignetes Meßpräparat herzustellen. Dieses kann als Festkörper vorliegen, wie z. B. für Messungen mit dem Proportionszählrohr oder dem Halbleiter-Detektor. Meßpräparate können aber auch pulverförmig oder flüssig sein, z. B. für die Messungen im Flüssigkeitsszintillationsmeßgerät. Insbesondere im Fall von H-3 oder C-14 kann das Radionuklid auch gasförmig vorliegen, z. B. in der chemischen Form von Wasserstoff, Methan oder Kohlendioxid für die Messung in Zählrohren.

Zur Bestimmung der Aktivität von Beta-Strahlern in Umweltmedien sind im allgemeinen folgende Schritte erforderlich:

- Probeentnahme
- Probenvorbehandlung
- Abtrennung der Beta-Strahler von inaktiven Elementen der Probenmatrix
- Darstellung und Reinigung der einzelnen Beta-Strahler
- Herstellung eines Meßpräparates
- Messung der Aktivität der einzelnen Beta-Strahler

Die Probeentnahmeverfahren werden im Detail in den einzelnen Verfahren dieser Meßanleitungen vorgestellt. In diesem Kapitel werden kurz die allgemeinen Grundlagen der Probeentnahme und die üblichen Verfahren zur Probenaufbereitung beschrieben. Dann werden einige Methoden zur Trennung der Beta-Strahler von störenden Elementen und Radionukliden dargestellt. Schließlich wird auf die Herstellung und Anwendung von Meßpräparaten eingegangen.

### 2.2 Grundsätzliches zur Probeentnahme

Bei der Probeentnahme ist darauf zu achten, daß sie repräsentativ ist. Dies bedeutet, daß die aus der Messung bestimmte Aktivitätskonzentration mit der wirklichen am Probeentnahmeort möglichst gut übereinstimmt. Eine repräsentative Probeentnahme ist im allgemeinen dann gegeben, wenn entweder eine hinreichend große Menge aus dem untersuchten Medium oder geringere Mengen von hinreichend vielen Probeentnahmestellen entnommen werden.

Nach der Probeentnahme ist darauf zu achten, daß die entnommene Probe nicht verändert wird. Bei der Probeentnahme von radioaktiven Stoffen aus der Luft, wie z. B. von gasförmigem H-3 als Wasserdampf, C-14 als Kohlendioxid, Radioiod oder Radon, bedeutet dies, daß das Sammelmedium, wie z. B. Aktivkohle oder Molekularsieb, gegen weitere Aufnahme von radioaktiven Stoffen geschützt aufzubewahren ist. Bei der Probeentnahme aus Wässern ist die Adsorption von Radionukliden an den Wänden der Aufbewahrungsbehälter zu beachten. Plastikgefäße sind Glasgefäßen vorzuziehen. Die Adsorption kann durch Zugabe von Träger oder durch Ansäuern, z. B. mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von eins, vermindert werden. Ein solches Ansäuern ist jedoch bei einigen flüchtigen Verbindungen, wie z. B. bei C-14, das in Form von Kohlendioxid entweichen kann, zu vermeiden.

### 2.3 Verfahren zur Aufbereitung der Proben

Bei der Überwachung der Umweltradioaktivität ist die Aktivität von Beta-Strahlern in einer Reihe von Medien wie Böden, Sedimenten, organischen Materialien wie Vegetationsproben, Fisch, Fleisch und Milch, Wässern, Luft und Schwebstofffiltern zu bestimmen. Wegen der großen Vielfalt dieser Proben können nicht alle Methoden beschrieben, sondern nur die wesentlichen erwähnt werden. Folgende Methoden werden beispielsweise bei der Aufbereitung der Proben eingesetzt.

- Trocknen oder Gefriertrocknen
- Aufkonzentrieren durch Fällung oder Eindampfen
- Verbrennen
- Veraschen (auch Naßveraschen) oder Pyrolyse
- Extraktion (wie z. B. Auslaugen oder Heißextraktion)
- Aufschließen oder Auflösen

Bei Schwebstofffiltern aus Zellulose kann der größte Teil mit einem organischen Lösungsmittel aufgelöst werden, der Rest wird im Muffelofen bei etwa 400°C oder im Sauerstoffplasma kalt verascht. Radionuklide auf Schwebstofffiltern aus Glasfaser werden mit Säuren unter Hitze ausgelaugt und wahlweise die Filtermatrix mit Flußsäure gelöst.

Aus Adsorbentmaterialien, wie z. B. Aktivkohle oder Molekularsieb, können adsorbierte Stoffe durch Heißextraktion bei ca. 350°C im Stickstoffstrom ausgetrieben werden (siehe das Verfahren J-C-14-ALUFT-01). Aktivkohle kann auch im Sauerstoffgasstrom verbrannt werden. Beim Eintauchen von Adsorptionsmitteln in Flüssigkeiten können adsorbierte Stoffe in die Flüssigkeiten übergehen (siehe das Verfahren J-H-3-ALUFT-01).

Wasserproben mit einem üblichen Volumen von etwa einem Liter werden meist nach dem Filtrieren, wobei Schwebstoffe entfernt werden, eingedampft, z. B. mit einem Rotationsverdampfer, und der Rückstand verascht oder mit Säure aufgenommen. Alternativ werden die Radionuklide mit anderen Niederschlägen, z. B. mit Eisenhydroxid oder Aluminiumhydroxid, mitgefällt oder, z. B. als Carbonate oder Sulfate, gefällt und mit Säuren gelöst.

Zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von H-3 im Zellwasser kann Fleisch- und Vegetationsproben das freie Wasser durch Gefriertrocknung entzogen werden.

Organische Proben wie Vegetationsproben, Fisch, Fleisch und Milch werden üblicherweise zuerst getrocknet und können dann, wie in den Verfahren E-H-3-LEBM-01 und E-C-14-LEBM-01 beschrieben, verbrannt oder verascht werden. Für die Bestimmung der Aktivität von H-3, C-14 und S-35 ist das Verbrennen der organischen Proben die übliche

Methode. Die entstehenden Oxide, tritierter Wasserdampf, Kohlendioxid und Schwefeldioxid werden in Behältern gesammelt, kondensiert oder in Absorptionsmitteln, z. B. Kohlendioxid in Natronlauge oder flüssigem Lithiummetall (35), aufgenommen. Organische Proben werden auch bei 400 bis 500 °C, eventuell unter Zusatz von Salpetersäure, im Muffelofen oder in einer Plasmaveraschungsanlage verascht. Mit konzentrierter Salpeter- oder Schwefelsäure oder mit Königswasser können organische Proben naßverascht werden. Der Rückstand wird mit Salpetersäure oder Salzsäure ausgelaugt bzw. gelöst.

Böden und Sedimente werden zuerst bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, homogenisiert, von groben Bestandteilen, wie z. B. Steinen, befreit und möglicherweise gemahlen. Danach werden sie bei 400 bis 500 °C verascht. Der Rückstand kann anschließend mit Säuren, wie z. B. Salpeter- oder Salzsäure, mit einer Konzentration höher als  $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ausgelaugt und die Matrix mit Flußsäure gelöst werden. Bisweilen ist es auch erforderlich, diese Probenrückstände mit Salzsäuremelzen von Kaliumfluorid, Natriumcarbonat, Natrium-Kalium-Carbonat, Natrium- und Kalium-Pyrosulfat oder Natriumperoxid aufzuschließen.

Sowohl beim Eindampfen als auch beim Verbrennen ist darauf zu achten, daß flüchtige Verbindungen nicht ungewollt entweichen. Dies kann verhindert werden, indem die Temperaturen hinreichend niedrig gehalten werden. Eine weitere Möglichkeit ist es, die flüchtigen Verbindungen in schwerflüchtige zu überführen, wie z. B. flüchtige Technetiumverbindungen durch Zugabe von Ammoniaklösung in Ammoniumpertechnetat.

## **2.4 Abtrennung der Beta-Strahler von der Probenmatrix und Abtrennen der einzelnen Radionuklide**

Zur Separation von anderen Elementen und Radionukliden und zur Reinigung werden üblicherweise folgende Verfahren angewandt:

- Fällung oder Mitfällung
- Ionenaustausch
- Flüssig-Flüssig-Extraktion
- Destillation

### **2.4.1 Fällung**

Beta-Strahler werden nach Zugabe von isotopem Träger oder als Mischkristalle ausgefällt. Beta-Strahler oder Elemente mit geringen Konzentrationen lassen sich auch durch adsorptive Mitfällung abtrennen. Beispiele für radiochemische Fällungen finden sich bei den Verfahren zur Messung der Aktivität von Strontiumisotopen, wie z. B. in den Verfahren E-Sr-89/90-LEBM-01, H-Sr-89/90-AWASS-01 und J-Sr-89/90-ALUFT-01 dieser Meßanleitungen.

### **2.4.2 Ionenaustausch**

Ionenaustausch ist eine einfache Methode zur Separation einer Reihe von Elementen. Insbesondere mittels der Säulenchromatographie lassen sich auf einfache Weise Trennungen durchführen. Die adsorbierten Stoffe können separat durch unterschiedliche Elutionsmittel oder durch Änderung der Konzentration oder des pH-Wertes der Elutionsmittel von der Säule entfernt werden (36). Diese Methode kann auch gut bei automatisierten Verfahren eingesetzt werden (36). Beispiele für Ionenaustausch findet man z. B. in den Verfahren J-α-SPEKT-ALUFT-02 und J-I-129-ALUFT-01 dieser Meßanleitungen.

### 2.4.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Methode der Flüssig-Flüssig-Extraktion ist meist schnell und häufig hochselektiv. Ein Beispiel dafür ist die Extraktion von elementarem Iod aus wäßriger Phase mit Tetrachlorkohlenstoff, wie sie in den Verfahren H-I-131-AWASS-01 und J-I-129-ALUFT-01 dieser Meßanleitungen dargestellt ist.

### 2.4.4 Destillation

Die Destillation dient zur Abtrennung bzw. Reinigung von flüchtigen Elementen und Verbindungen wie Wasser, Radioiod,  $Tc^{7+}$  als  $Tc_2O_7$ ,  $RuO_4$ ,  $SeBr_4$  und  $SnBr_4$ . Beispielsweise kann man tritiiertes Wasser von störenden Beimengungen durch Destillation abtrennen, wie es in den Verfahren H-H-3-AWASS-01 und J-H-3-ALUFT-01 dieser Meßanleitungen beschrieben ist.

## 2.5 Anreicherung

Aufgrund der geringen Aktivitätskonzentration von Beta-Strahlern in der Umwelt ist eine Anreicherung der radioaktiven Isotope gegenüber den nichtradioaktiven für die Messung bisweilen erforderlich. Verfahren zur Isotopenanreicherung nutzen von den Isotopen abhängige chemische Gleichgewichte oder Reaktionsgeschwindigkeiten aus (37). Die Unterschiede dieser Größen sind jedoch nur bei Wasserstoffisotopen so bedeutend, daß eine Anreicherung ohne beträchtlichen Aufwand möglich ist.

H-3 wird gegenüber H-1 bei Messungen der Aktivität im Niederschlag und in Oberflächengewässern, bei denen die Aktivitätskonzentrationen von H-3 bei direkter Messung unter der Nachweisgrenze der Meßverfahren liegen, hauptsächlich durch Elektrolyse, bei der das Ausgangsvolumen der Wasserprobe bis auf 5% eingeengt wird, um bis zu einem Faktor 100 angereichert. Diese Methode wird in dem Verfahren C-H-3-OWASS-01 dieser Meßanleitungen ausführlich dargestellt. Auch die Anreicherung aus tritiumhaltigen Säuren mittels Zinkpulver oder mit Hilfe von pulverförmigen Aluminiumlegierungen (Raney Alloys) aus tritiiertes Natronlauge (38) wird verwendet.

## 2.6 Herstellung von Meßpräparaten

Meßpräparate können je nach dem verwendeten Meßgerät und -verfahren als Festkörper in Form von dünnen Schichten auf einem Meßpräparateträger, wie z. B. einem Filter oder einem Metall- oder Kunststoffplättchen, als feines Pulver, als wäßrige oder organische Lösung oder als gasförmige Verbindung vorliegen. Anhand der oben beschriebenen Meßgeräte wird im folgenden ein kurzer Überblick über die Herstellung einiger Meßpräparate gegeben.

### 2.6.1 Meßpräparate für die Messung mit Zählrohren

Für Proportionalzählrohre oder Geiger-Müller-Zählrohre mit Fenster eignen sich feste Meßpräparate in Form von dünnen Schichten, sofern die Energie der Beta-Strahlung mehr als 50 keV beträgt. Zur Messung von H-3-haltigen Meßpräparaten müssen fensterlose Durchflußzählrohre eingesetzt werden. Die Meßpräparate werden in der Regel durch Fällern und anschließendes Abscheiden auf Filtern, die auf Träger aufgebracht oder in Schälchen gegeben werden, hergestellt.

Für empfindliche und genaue Aktivitätsmessungen werden die radioaktiven Stoffe als gasförmige Substanzen in die Zählrohre eingebracht. Bei C-14-haltigen Verbindungen kann durch Naßveraschung unter Zugabe von Säure, z. B. Schwefelsäure, zu Lösungen, durch Trockenveraschung mit Katalysatoren wie Kupferoxid oder durch Verbrennung Kohlendioxid erzeugt und mit Zählgas vermischt in das Zählrohr eingefüllt werden. Ebenfalls durch Verbrennen von meist organischen Verbindungen kann H-3 in Form von Methan oder Wasserdampf hergestellt werden. H-3 läßt sich mittels Katalysatoren wie Nickeloxid, Cobaltoxid oder Zinkstaub als Methan oder Wasserstoffgas darstellen.

### 2.6.2 Meßpräparate für die Messung mit dem Flüssigkeitsszintillationsmeßgerät

Beta-Strahler in organischen Lösungsmitteln werden im allgemeinen ohne Schwierigkeiten von der Szintillatorlösung aufgenommen und können so gemessen werden. C-14-haltiges Kohlendioxid kann in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. 1-Aminopropanol oder 2-Aminoethanol, gelöst werden.

Zur Messung von niedrigen Aktivitäten von H-3 und C-14 werden diese Radionuklide in die chemische Form Benzol überführt, und die Messung nach geringen Zusätzen von Szintillatormaterial durchgeführt. Dazu wird aus Wasser, dem zur Verbesserung der Ausbeute eine ausreichende Menge Essigsäureanhydrid zugesetzt werden kann, mittels Calciumcarbid H-3-haltiges Acetylen oder aus Lithiumcarbid mittels Wasser C-14-haltiges Acetylen hergestellt. Aus diesem wird mit Vanadium- oder Cadmium-Katalysatoren Benzol erzeugt.

Probleme bereitet die Messung von Beta-Strahlern in wäßriger Lösung, die nicht oder im Fall von Pseudocumol nur in geringen Mengen aufgenommen wird. Diese Schwierigkeit läßt sich beheben, indem die Beta-Strahler in eine chemische Form (z. B. Salze von Metallen mit organischen Säuren oder Komplexe) überführt werden, die sich im Lösungsmittel löst. Die Wasseraufnahme der Szintillatorlösung kann durch Zugabe von Lösungsvermittlern, wie z. B. Alkohol (Ethanol), erhöht werden. Die Wasseraufnahmefähigkeit kann erhöht werden, wenn das Probenwasser entionisiert bzw. destilliert wird. Wäßrige Lösungen können auch als kolloide Lösung (Emulsion) gemessen werden. Als Emulgator wird dabei häufig Isooctylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-100) oder p-Nonylphenoxypolyethoxyethanol (Triton-N-101) verwendet.

Unlösliche, aber feinverteilte Stoffe wie Bariumcarbonat oder Bleichlorid lassen sich nach Zugabe von Siliziumoxid mit einer Korngröße unter 1  $\mu\text{m}$  (Cab-O-Sil), das ein thixotropes Gel bildet, in Szintillatorlösungen suspendieren und ohne wesentlichen Verlust an Nachweiswahrscheinlichkeit messen (13). Diese Methode ist für die Messung von Radionukliden mit niederenergetischer Beta-Strahlung, wie z. B. H-3, aufgrund von Selbstabsorption nicht geeignet, läßt sich aber gut zur Bestimmung von C-14 verwenden. Die Gelbildung mit Cab-O-Sil ist auch von Vorteil, wenn Wandadsorption der Radionuklide die Messung stört. Sofern die zu messenden Stoffe feindispers sind, ist es auch möglich, unlösliche Materialien einfach in das Zählfläschchen bei Überschuß an Szintillatorlösung zu geben. Dabei muß gut gerührt oder geschüttelt werden, um reproduzierbare Meßpräparate zu erhalten. Bei diesem Vorgehen wird die Nachweiswahrscheinlichkeit nur unwesentlich schlechter, Löscheffekte hingegen werden verringert (39, 40). Filter mit beta-strahlenden Radionukliden können zur Messung in ein Zählfläschchen gegeben und mit Szintillatorlösung bedeckt werden. Die Eigenschaften von einigen Szintillatorlösungen sind von (41) untersucht worden. In (13) werden einige kommerziell erhältliche Szintillatorlösungen mit ihren Anwendungen aufgeführt.

## 2.7 Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Chemikalien und Materialien

Es ist darauf zu achten, daß die verwendeten Chemikalien und Materialien keine die Messung störenden Elemente und Radionuklide enthalten. Besonderes Augenmerk ist dabei auf K-40 zu richten, das in nahezu allen Chemikalien und Materialien vorkommt, z. B. auch im Glas von Zählfläschchen oder Photoelektronenvervielfältigern. In Bariumchlorid, das zur Fällung von C-14-haltigem Bariumcarbonat verwendet wird, ist oft störend viel Radium enthalten. Vor der Verwendung von Chemikalien oder Materialien sollten diese auf ihren Gehalt an störenden Stoffen untersucht werden. Die Messung von Blindproben gibt gute Auskunft über die Verwendbarkeit des benutzten Stoffes. Bei Vorliegen von störenden Stoffen sollten reinere Chemikalien oder Materialien verwendet werden oder das Verfahren geändert werden, z. B. Verwenden von Calciumchlorid anstelle von Bariumchlorid zur Fällung von C-14.

## 2.8 Herstellen von Nulleffektmeßpräparaten

Für die Messung von Proben mit geringen Aktivitäten sind Nulleffektmeßpräparate erforderlich, die nur eine verschwindend geringe Aktivität des zu messenden Radionuklides aufweisen dürfen. Die Herstellung eines solchen Nulleffektmeßpräparates aus herkömmlichen Chemikalien ist nicht immer möglich, da einige Beta-Strahler in vielen Verbindungen, z. B. H-3 im Wasser, C-14 in organischen Verbindungen, vorkommen. In solchen Fällen muß man auf Verbindungen zurückgreifen, die eine so lange Zeitspanne abgeschlossen waren, daß die Aktivität des betreffenden Radionuklides abgeklungen ist. Tritiumarmes Wasser erhält man aus alten Grundwässern oder durch Verbrennen von fossilem Erdgas oder Propan mit reinem Sauerstoff (42). Aus bei 110°C getrocknetem Gips oder Zeolithen kann tritiumarmes Wasser bei mehr als 130°C heißextrahiert werden. C-14-armes Calciumcarbonat erhält man aus Marmor. C-14-arme Natronlauge wird durch Zugabe von Natriumhydroxid-Plättchen in bidestilliertes Wasser und nachfolgendes stundenlanges Durchleiten von Stickstoffgas bei Siedetemperatur erzeugt.

Bei allen diesen Verfahren muß darauf geachtet werden, daß Herstellung und Lagerung der Materialien für Nulleffektmeßpräparate abgeschlossen von der Umgebung gehandhabt werden.

### Literatur

- (1) Mantel, J.: The Beta Ray Spectrum and the Average Beta Energy of several Isotopes of Interest in Medicine and Biology. Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, Bd. 23, S. 407, 1972
- (2) Cross, W. G., Ing, H., Freedman, N.: A short Atlas of Beta-Ray Spectra. Pys. Med. Biol., Vol. 28, Nr. 11, S. 1251, 1983
- (3) Budnitz, R. J. et alii: Instrumentation for Environmental Monitoring. New York: Wiley and Sons, 1980
- (4) Curda, J., Fleck, C. M.: Measurement of Isotopic Ratios of Pu Samples in the Nanogram Region by Alpha- and Beta-Spectrometry using a Surface Barrier Detector. Atomkernenergie, Bd. 27, Lfg. 4, S. 267, 1976
- (5) Siegbahn, K.: Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy. Amsterdam: North-Holland Pub., 1965
- (6) Olson, O., Holm, E., Bötter-Jensen, L.: Development of a Low Level Low Background Beta-Particle Spectrometer. Appl. Radiat. Isot., Vol. 43, Nr. 1/2, S. 77, 1992
- (7) Snell, A. H.: Nuclear Instruments and their Uses. New York: Wiley a. S., 1962
- (8) Thieme, M.: Direkte Messung inkorporierter «reiner» Beta-Strahler unter besonderer Berücksichtigung von <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y. Dissertation, Universität des Saarlandes, 1990
- (9) Wahl, W., Maushart, R., Kreiner, H. J., Oehling, O.: Ein mobiler Inkorporationsmonitor zur in-vivo Bestimmung von <sup>90</sup>Sr. in Umweltradioaktivität, Radioökologie, Strahlenwirkungen. 25. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz, Binz auf Rügen, 28.-30. September 1993

- (10) Bächman, K.: Messung radioaktiver Nuklide. Verlag Chemie GmbH, 1970
- (11) Herforth, L., Koch, H.: Praktikum der Radioaktivität und Radiochemie. Barth-Verlag, 1992
- (12) Kessler, M.J.: Liquid Scintillation Analysis: Science and Technology. Packard Instruments Comp., Meriden, USA, 1989
- (13) Dyer, A.: Liquid Scintillation Counting Practice. London: Heyden, 1980
- (14) Gibson, J. A. B.: Modern Techniques for Measuring the Quenching Correction in a Liquid Scintillation Counter: A Critical Review. In (46)
- (15) Horrocks, D.L., Kolb, A.J.: Instrumental Methods for Detecting Some Common Problems in LSC. Laboratory Practice, Vol. 30, Nr. 5, 1981
- (16) Kaihola, L.: Cosmic Particle Spectrum as a Quench Monitor in Low Level Liquid Scintillation Counting. Nucl. Instr. Meth., Phys. Res. A 339, S. 295–296, 1994
- (17) Beck, E.: A Plastic Scintillation Spectrometer for High-energy Beta Particles. Nuclear Instr. Meth. Vol. 76, S. 77, 1969
- (18) Palazzolo, M., Prati, P., Ricco, G., Taiuti, M.: A Beta Spectrometer for Monitoring Environmental Matrices. Health Physics, Vol. 62, Nr. 2, S. 155, 1992
- (19) Beckman Instruments: Kleine Einführung in die Szintillatormessung mit dem Feststoffszintillator Xtalscint. Beckman Instruments, NUC-30, 1992
- (20) Suontausta, J., Oikari, T., Webb, S.: A Meltable Thermoplastic Scintillator. In (47)
- (21) Stöpler, M.: Routine-Bestimmung von  $^{89}\text{Sr}$  und  $^{90}\text{Sr}$  mit Hilfe des Cerenkov-Effektes bei der Untersuchung von Kernbrennstoffen. ICN Tracerlab, 1985
- (22) Randolph, R.B.: Determination of Sr-90 and Sr-89 by Cerenkov and LSC. Int. J. Appl. Rad. Isotop., Vol. 26, S. 9–16, 1975
- (23) Tait, D., Wiechen, A.: Use of Liquid Scintillation Counting for Fast Determination of  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in Milk. Low Level TR LSC Line, Vol. 1, Nr. 2, 1990
- (24) Baumgärtner, F., Kim, M. A., Probst, T.: Comparative Study of Radioactive and Mass Spectrometric Determination Limits of Rapid Sr-89/90 Determination. Radiochemica Acta, Vol. 61, S. 235–240, 1993
- (25) Wilken, R.-D.: Methoden zur Schnellbestimmung von Strontium-89, Strontium-90 und Yttrium-90 in Umweltproben: Eine Literaturübersicht. Forschungszentrum Geestacht GmbH, Institut für Chemie, 1988
- (26) Allkofer, O. C.: Beta-Spektroskopie im radioaktiven Fallout. Kerntechnik, 10. Jahrgang, Nr. 7, 1968
- (27) Holm, E.: Alpha and beta Spectrometry with Surface Barrier and Ion Implanted Detectors. In (46), S. 418, 1988
- (28) Mestres, J. S., Rajadel, P., Rauret, G.: A Study of Several Commercial LSC Cocktails for Measurement of Low Levels of Tritium in Water. In (48)
- (29) Matsui, Y., Takiue, M.: Liquid Scintillation Radioassay of Multi-labeled Beta-Emitters. Appl. Radiat. Isot., Vol. 42, Nr. 9, S. 841, 1991
- (30) Piltingsrud, H. V., Stencil, J. R.: Determination of  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{89}\text{Sr}$  in Samples by Use of Liquid Scintillation Beta Spectrometry. Health Physics, Vol. 23, S. 121, 1972
- (31) Grau, A. C., Martin-Casallo, M. T., Grau, A. M.: Spectrum Unfolding and Double Window Methods Applied to Standardization of  $^{14}\text{C}$  and  $^3\text{H}$  mixtures. Nucl. Instr. Meth., Phys. Res. A307, S. 484–490, 1991
- (32) Grau, A. C., Rodrigues, L. B., Grau, A. M.: Double-Label Counting of Heterogeneous Samples. In (48), S. 239–248, 1992
- (33) Grau, A. C.: A New Linear Spectrum Unfolding Method Applied to Radionuclide Mixtures in Liquid Scintillation Spectrometry. Appl. Radiat. Isot., Vol. 45, Nr. 1, S. 83–90, 1994
- (34) Grau, A. M., Rodriguez, L. B., Grau, A. C.: Radioactive Determination of  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{89}\text{Sr}$  Mixtures by Spectral deconvolution. Nucl. Instr. Meth., Phys. Res. A339, S. 31–37, 1994
- (35) Sakanoue, M.: C-14 Dating and H-3 Measurements with Low Background Liquid Scintillation Counter. In (47), S. 359, 1988
- (36) Apfel, T., Diercks, H., Gaul, G., Knöchel, A., Sen Gupta, R., Ernst, W., Finckh, E., Gumbmann, F., Haller, M., Karschnik, R., Kretschmer, W., Schleicher, M.: Bestimmung von radioaktiven Strontiumisotopen in Aerosolen mit Hilfe der Beschleunigermassenspektrometrie. Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Schriftenreihe Reaktorsicherheit und Strahlenschutz BMU-1996–474, 1996
- (37) Sicking, G.: Equilibrium and Kinetic Isotope Effects. Berichte der Bundesgesellschaft, Bd. 76, Nr. 8, S. 790–797, 1972
- (38) Takeuchi, T., Matsuyama, M., Takayasu, O.: Separation of Tritium by Decomposition Reaction of Tritiated Water with Raney Alloys. Appl. Radiat. Isot., Vol. 45, Nr. 3, S. 301–307, 1994
- (39) Simonet, F., Bocquet, C.: Radiotoxicological Detection of S-35. Health Physics, Vol. 50, Nr. 1, S. 140–143, 1986

- (40) Vogl, K., Gesewsky, P.: A Rapid Method for Determining  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Sr}$  from Nuclear Accidents. In (48), S. 435–438, 1992
- (41) Niberck, J. I., Bares, S. L., Williams, E. S.: New Scintillation Cocktails in Response to Present and Future Trends in Liquid Scintillation Counting. In (46)
- (42) Sutherland, J. K.: Preparation of H-3 free Water. Health Physics, Vol. 93, S. 325–326, 1989
- (43) O'Kelly, G. D.: Detection and Measurement of Nuclear Radiation. Oak Ridge: ORNL NAS NS 3105, 1962
- (44) Sauter, E.: Grundlagen des Strahlenschutzes. München: Karl Thiemig AG, 1983
- (45) Ring, J. G., Nguyen, D. C., Everett, L. J.: Liquid Scintillation Counting from Gross Counts to Spectral Analysis. In (46)
- (46) Peng, C., Horrocks, D. L., Alpen, E. L.: Liquid Scintillation Counting – Recent Applications and Developments. New York: Academic Press, 1980
- (47) Garcia-Leon, M., Madurga, G.: Low-level Measurements and their Applications to Environmental Radioactivity. Singapore: World Scientific Publishing Co., 1988
- (48) Noakes, J. E., Schönhofer, F., Polach, H. A.: International Conference on Advances in LSC. Wien, 14.–18. September 1992