ISSN 1013-4506 FS-08-147-AKU

Fachverband für Strahlenschutz e.V.

Mitgliedsgesellschaft der International Radiation Protection Association (IRPA) für die Bundesrepublik Deutschland und die Schweiz

Publikationsreihe FORTSCHRITTE IM STRAHLENSCHUTZ

Publication Series PROGRESS IN RADIATION PROTECTION

MODERNE ROUTINE- UND SCHNELLMETHODEN ZUR BESTIMMUNG VON SR-89 UND SR-90 BEI DER UMWELTÜBERWACHUNG

Bericht einer Ad-hoc-Arbeitsgruppe des Arbeitskreises Umweltüberwachung (AKU)

Februar 2008

MODERNE ROUTINE- UND SCHNELLMETHODEN ZUR BESTIMMUNG VON SR-89 UND SR-90 BEI DER UMWELTÜBERWACHUNG

Bericht einer Ad-hoc-Arbeitsgruppe
des Arbeitskreises Umweltüberwachung
(AKU)

ISSN 1013-4506 FS-08-147-AKU

Fachverband für Strahlenschutz e.V.

Mitgliedsgesellschaft der International Radiation Protection Association (IRPA) für die Bundesrepublik Deutschland und die Schweiz

Publikationsreihe FORTSCHRITTE IM STRAHLENSCHUTZ

Publication Series PROGRESS IN RADIATION PROTECTION

MODERNE ROUTINE- UND SCHNELLMETHODEN ZUR BESTIMMUNG VON SR-89 UND SR-90 BEI DER UMWELTÜBERWACHUNG

Bericht einer Ad-hoc-Arbeitsgruppe des Arbeitskreises Umweltüberwachung (AKU)

Februar 2008

Bibliografische Informationen der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Die Inhalte dieses Werkes sind urheberrechtlich geschützt. Ohne schriftliche Genehmigung seitens des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V. darf der Inhalt dieses Werks in keiner Form reproduziert oder verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden, es sei denn, Gegenteiliges wäre ausdrücklich vermerkt.
Dieses Werk bildet den temporären Stand eines kontinuierlichen Arbeitsprozesses ab. Die Inhalte wurden von Herausgeber, Verlag und Autoren nach bestem Wissen und Gewissen erarbeitet und zusammengestellt. Eine rechtliche Gewähr für die Aktualität, Richtigkeit und Vollständigkeit der einzelnen Angaben kann jedoch nicht übernommen werden.
Gleiches gilt auch für Webseiten, auf die über Hyperlink verwiesen wird. Es wird betont, dass wir keinerlei Einfluss auf die Inhalte und Formulierungen dieser Seiten haben und auch keine Verantwortung für sie übernehmen.
Alle innerhalb dieses Werkes genannten Marken- und Warenzeichen unterliegen uneingeschränkt den Bestimmungen des jeweils gültigen Kennzeichnungsrechtes und gegebenenfalls den Besitzrechten der jeweiligen eingetragenen Eigentümer.
Grundsätzlich gelten die Wortlaute der Gesetzestexte und Richtlinien sowie die einschlägige Rechtsprechung.

Gedruckt auf chlorfrei gebleichtem Papier.

ISSN: 1013-4506
ISBN: 978-3-8249-1119-6

© by TÜV Media GmbH, TÜV Rheinland Group, Köln 2008
TÜV, TUEV und TUV sind eingetragene Marken der TÜV Rheinland Group. Eine Nutzung und Verwendung bedarf der vorherigen Zustimmung durch das Unternehmen.
Gesamtherstellung: TÜV Media GmbH, Köln 2008
Printed in Germany 2008

Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung

Diese Zusammenstellung wurde erarbeitet von einer Ad-hoc-Arbeitsgruppe
des „Arbeitskreises Umweltüberwachung“ (AKU) im Fachverband für Strahlenschutz
unter Leitung des Obmanns Dr. Walter J. Krause, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Mitglieder der Ad-hoc-Arbeitsgruppe:

Dr. Frank Bruchertseifer, ehemals Bundesamt für Strahlenschutz (BfS/ISH), Oberschleißheim
Dr. Jost Eikenberg, Paul Scherrer Institut, Villigen-PSI, Schweiz
Dr. Eberhard Frenzel, Fa. Frenzel Consulting Instruments (FCI), Straubenhardt
Dr.-Ing. Stefan Frenzel, Fa. Radiochem-Consult, Neu-Isenburg
Dipl.-Chem. Jean-Jacques Geering, ehemals Institut de Radiophysique Appliquée (IRA), Lausanne
Dr. Udo Gerstmann, GSF – Helmholtz-Zentrum München Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt (GmbH), Neuherberg
Dr. Steffen Happel, Fa. eichrom Environment, Bruz Frankreich
Dr. Walter J. Krause, ehemals Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Koblenz
Dr. Werner Speer, Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Koblenz
Dr.-Ing. Thomas Steinkopff, Deutscher Wetterdienst (DWD), Offenbach/Main
Dr. David Tait, Max Rubner-Institut, Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel (MRI), Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch, Kiel
Dipl.-Ing. Andreas Vetter, Landesanstalt für Arbeitsschutz NRW (LAfA), Düsseldorf
Dr. Herbert Wershofen, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig

Die Autoren danken für fachliche Zuarbeit von

Heike Diedrich-Roesch, DWD
Dr. Pascal Froidevaux, IRA
Katja Graf, BFEL
Nicole Hermann, DWD
Dr. Roland Otto, Agrolab, Landesmessstelle LUFA-ITL GmbH, Kiel
Max Rüthi, PSI
Wolfgang Schrader, PTB
Dr. Philipp Steinmann, IRA
Walter Tolksdorf, BfG
Helga Ulbricht, DWD
Dipl.-Ing. Thomas Vagt, BFEL
Irene Zumsteg, PSI

Die redaktionelle Enddurchsicht besorgten

Dipl.-Phys. Andreas Beutmann, Dipl.-Ing.(FH) Christoph Wilhelm und Dipl.-Phys. Manfred Winter vom Redaktionsausschuss des AKU

Der Beschluss zur Gründung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe „Radiostrontium-Alternativmethoden“ (ursprünglich als Ad-hoc-Arbeitsgruppe „Sr-90-Schnellmethoden“ bezeichnet) wurde vom AKU auf der 64. Sitzung in Graz am 12.-13.10.2000 gefasst.

Nachstehend sind die Termine und Sitzungsorte der Ad-hoc-Arbeitsgruppe aufgeführt.

Lfd. Nr.	Termin (Datum)	Sitzungsort	Einrichtung	Anzahl der Teilnehmer
1	2001-02-15	Offenbach	DWD	7
2	2001-08-28	Koblenz	BfG	9
3	2002-01-29	Karlsruhe	LfU-BW	8
4	2002-04-10	Lausanne	IRA-Univ. Lausanne	6
5	2002-09-25	Offenbach	DWD	8
6	2003-02-12	Düsseldorf	LAfA-NRW	9
7	2003-05-28	Oberschleißheim	BfS-FB	10
8	2003-11-04/05	Braunschweig	PTB	9
9	2004-03-02/03	Offenbach	DWD	7
10	2004-07-06	Oberschleißheim	BfS	10
11	2004-11-10	Düsseldorf	LAfA-NRW	9
12	2005-02-16	Offenbach	DWD	6
13	2005-07-06	Koblenz	BfG	10
14	2005-11-10	Koblenz	BfG	6
15	2006-03-09	Offenbach	DWD	9
16	2006-07-12/13	Koblenz	BfG	8
17	2006-10-11	Koblenz	BfG	8
18	2006-12-05/06	Offenbach	DWD	6
19	2007-02-27/28	Koblenz	BfG	6
19a	2007-03-27	Dresden	VKTA	4
20	2007-04-24/26	Koblenz	BfG	7
21	2007-07-03/05	Koblenz	BfG	7
22	2007-09-18/19	Koblenz	BfG	6

Vorwort

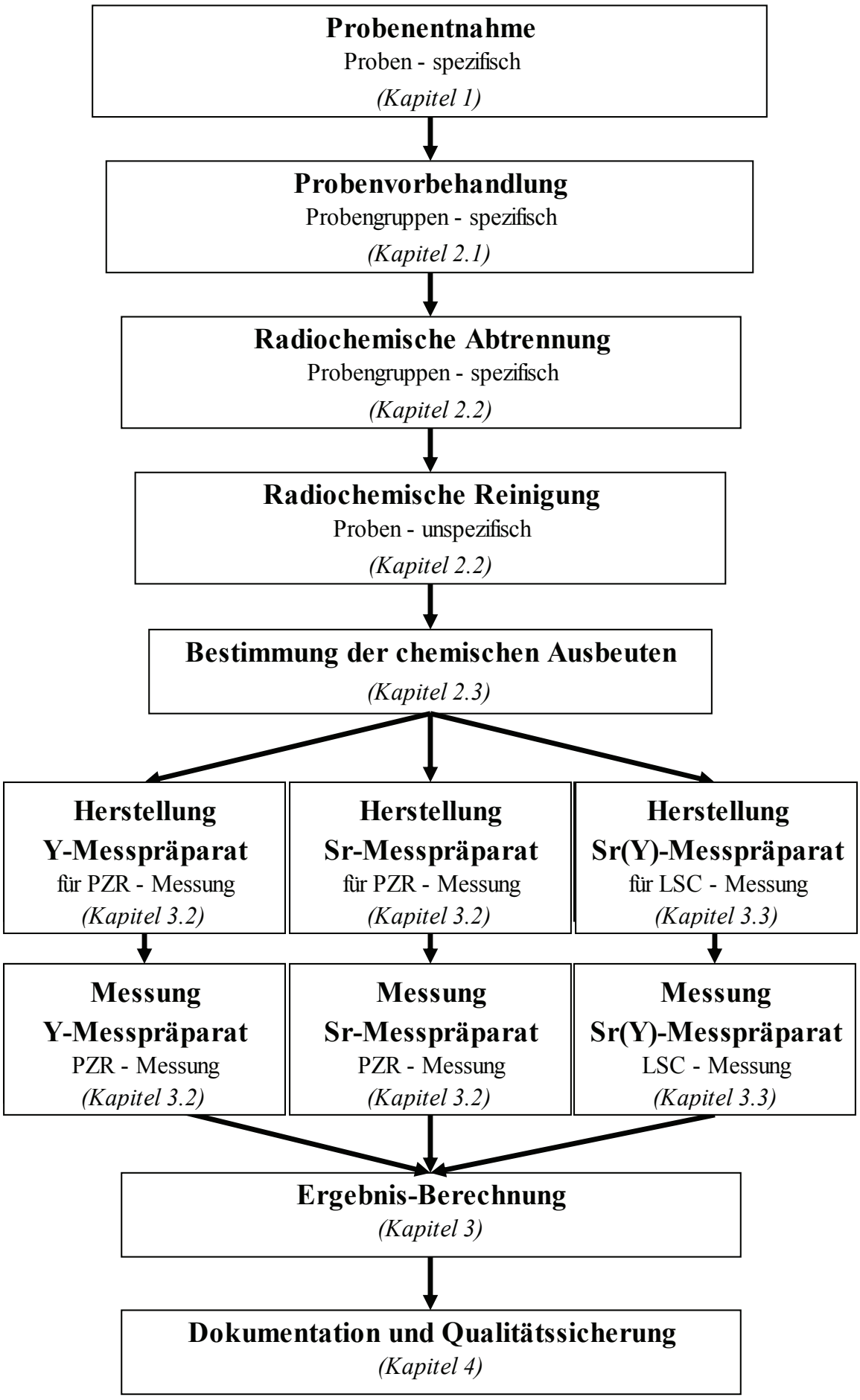
Die Radionuklide Sr-89 ($T_{½}$ = 50,5 d) und Sr-90 ($T_{½}$ = 28,4 a) werden bei der Kernspaltung mit relativ hoher Spaltausbeute erzeugt. Nach einer Freisetzung können diese in die Umwelt und auf Grund der chemischen Ähnlichkeit des Strontiums mit dem Calcium in die Nahrungskette gelangen. Daher ist Sr-90 mit seiner effektiven Halbwertszeit von 17,5 Jahren besonders für Kinder dosisrelevant. Da die Dosiskoeffizienten der Nuklide unterschiedlich sind, ist für Prognosen der Strahlenexposition der Menschen eine genaue Unterscheidung zwischen den Aktivitätskonzentrationen von Sr-89 und Sr-90 erforderlich.

Vom Arbeitskreis Umweltüberwachung (AKU) des Fachverbands für Strahlenschutz (FS) wurde im Oktober 2000 beschlossen, das im Dezember 1992 in der Loseblattsammlung des AKU (AKU-LBS) erschienene Lose Blatt Nr. 3.3.5 (AKU-LB) mit dem Titel „Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Sr-90 in Umweltproben“ zu aktualisieren. Die dazu eingesetzte Ad-hoc-Arbeitsgruppe tagte erstmals am 15.02.2001 beim Deutschen Wetterdienst (DWD) in Offenbach. In der Folge entwickelte sich die Idee zur Anfertigung einer Broschüre, die den aktuellen Stand der radiochemischen Analytik für die Bestimmung von Strontium-Isotopen in Umweltproben unter Einbeziehung von Schnellmethoden für Stör- und Unfall-Situationen wiedergibt.

Zielgruppen sind die Laboratorien, die mit der Überwachung kerntechnischer Anlagen gemäß der Richtlinie Emissions- und Immissionsüberwachung oder mit der Überwachung der Umweltradioaktivität nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz beauftragt sind. Der Text wurde in „Module“ für die einzelnen Teilschritte gegliedert, die ein Anwender zu einem eigenen Verfahren kombinieren kann. Die klassische Nitratmethode wurde nicht erneut beschrieben, da sie in den bisher vorliegenden Messanleitungen, z. B. in der Loseblattsammlung des AKU und in den Messanleitungen des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) enthalten ist. Die Broschüre deckt die Entwicklung der letzten ca. 15 Jahre ab, z. B. die Anwendung der neueren Extraktions-Chromatographie-Verfahren für Umweltmessungen oder den Einsatz der Low-Level (LL) Flüssigszintillationsspektrometrie (Liquid Scintillation Counting, LSC) alternativ zum Proportionalzählrohr (PZR). Bei Redaktionsschluss im September 2007 hatten diese modernen Verfahren nur vereinzelt Eingang in die o. g. Methodensammlungen gefunden. Die Messanleitungen des BMU (BMU-MA) werden seit 2007 analog zur Loseblattsammlung des AKU, die auf den Internetseiten des Fachverbandes für Strahlenschutz (FS) bereitgestellt wird, in elektronischer Form auf den Internetseiten der Leitstellen des Bundes für das Integrierte Mess- und Informationssystem (IMIS) zur Überwachung der Umweltradioaktivität publiziert.

Der Inhalt dieser Broschüre gibt den zum Jahresende 2006 vorliegenden Stand der radiochemischen Analyse- und Messverfahren zusammenfassend wieder. Deshalb wurden auch die probenspezifischen Verfahren zur Probenentnahme und zur Probenvorbehandlung aus den BMU-MA mit freundlicher Genehmigung des BMU übernommen. So findet der Einsteiger in dieses Arbeitsgebiet einen umfassenden Überblick. Die Broschüre kann jedoch keine „Patentrezepte“ anbieten, sondern schlägt bewährte und von den Autoren stichprobenartig validierte Analyse- und Messverfahren vor. In den meisten Fällen wird es erforderlich sein, einen aus den Modulen neu zusammengestellten Trennungsgang an eigene Anforderungen (z. B. erforderliche Probenmasse, geforderte Nachweisgrenze, radiochemische Ausbeuten, vorhandene Messeinrichtungen, verfügbare Messzeiten, Personal- und Arbeitsorganisation) anzupassen.

Das nachfolgende Schema zeigt die logische Struktur der Broschüre, die sich eng an der Abfolge der erforderlichen Arbeitschritte zur Bestimmung von Strontium-Isotopen in Emissions- oder Immissionsmedien orientiert. Besonders die Probenentnahme und die Probenvorbehandlung werden medienspezifisch im Detail beschrieben.


Probenentnahme
Proben - spezifisch
(Kapitel 1)
Probenvorbehandlung
Probengruppen - spezifisch
(Kapitel 2.1)
Radiochemische Abtrennung
Probengruppen - spezifisch
(Kapitel 2.2)
Radiochemische Reinigung
Proben - unspezifisch
(Kapitel 2.2)
Bestimmung der chemischen Ausbeuten
(Kapitel 2.3)
Herstellung Y-Messpräparat
für PZR - Messung
(Kapitel 3.2)
Herstellung Sr-Messpräparat
für PZR - Messung
(Kapitel 3.2)
Herstellung Sr(Y)-Messpräparat
für LSC - Messung
(Kapitel 3.3)
Messung Y-Messpräparat
PZR - Messung
(Kapitel 3.2)
Messung Sr-Messpräparat
PZR - Messung
(Kapitel 3.2)
Messung Sr(Y)-Messpräparat
LSC - Messung
(Kapitel 3.3)
Ergebnis-Berechnung
(Kapitel 3)
Dokumentation und Qualitätssicherung
(Kapitel 4)

Kapitel 1 enthält die matrix-spezifischen Verfahren zur Probenentnahme.

Kapitel 2 beschreibt matrix-spezifische Verfahren zur Probenvorbehandlung und zur radiochemischen Abtrennung, die analog zum Kap. 1 gegliedert sind. Es folgen Varianten zur Reinigung und zur Ermittlung der radiochemischen Ausbeute. Nach Bearbeitung der spezifischen Teilschritte (= „Module“) liegt eine „klare Probenlösung“ vor, aus der anschließend die Messpräparate hergestellt werden.

Kapitel 3 schildert die Herstellung der Messpräparate und die Aktivitätsbestimmung durch Messungen mit einem LSC oder mit einem PZR, die in den meisten radiochemischen Labors verfügbar sind.

Kapitel 4 gibt Hinweise zur Dokumentation der Analyseergebnisse und zur Qualitätssicherung. Es werden die zur Validierung der vorgestellten Module durchgeführten Arbeiten beschrieben und die im Verlauf der Validierung aufgetretenen Störungen und Probleme genannt, auf deren Basis die Empfehlungen und Hinweise im Unterkapitel 4.4 „Bewertung der Verfahren“ abgeleitet wurden.

Der Anhang enthält weiterführende, sehr detaillierte Informationen zu einzelnen Modulen.

Die Autoren danken allen, die zum Gelingen der Broschüre beigetragen haben, besonders dem Fachverband für Strahlenschutz für die Übernahme der Druckkosten. Wir danken den Mitgliedern des AKU für viele fruchtbare Diskussionen. Unser Dank gilt auch den Technikerinnen und Technikern in unseren Labors, die uns nicht nur mit der Durchführung der praktischen Arbeiten, sondern auch durch viele Diskussionen und praktische Tipps wesentlich unterstützt haben. Nicht zuletzt deshalb hoffen wir, dass diese Broschüre Eingang in die „Handbibliothek“ vieler Labors findet und bei der Durchführung der - nicht immer einfachen - Bestimmung radioaktiver Strontium-Isotope in Umweltproben dienlich ist.

Die Ad-hoc-Arbeitsgruppe des „Arbeitskreises Umweltüberwachung“ (AKU)
Koblenz, im September 2007

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis ..... **VII**

Tabellenverzeichnis ..... **IX**

1 Probenentnahme **1**

1.1 Aerosole 1
1.1.1 Allgemeine Kriterien zur Auswahl des Probenentnahmeortes 1
1.1.2 Anordnung des Probenentnahmekopfes 1
1.1.3 Geometrie des Probenentnahmekopfes und Filterhalterung 2
1.1.4 Filter 3
1.1.5 Bestimmung des Luftdurchsatzes 3
1.1.6 Einfluss von „Heißen Teilchen“ 4
1.1.7 Probenentnahmeeinrichtung an den Radioaktivitätsmessstellen des Deutschen Wetterdienstes (DWD) 4
1.2 Niederschlag, Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser 5
1.2.1 Niederschlag 5
1.2.1.1 Allgemeine Kriterien zur Auswahl der Probenentnahmeorte 5
1.2.1.2 Art und Häufigkeit der Probenentnahme 6
1.2.1.3 Beispiele für Probenentnahmeeinrichtungen 6
1.2.2 Oberflächenwasser 8
1.2.2.1 Allgemeine Kriterien zur Auswahl der Probenentnahmeorte 8
1.2.2.2 Art und Häufigkeit der Probenentnahme 9
1.2.3 Meerwasser 11
1.2.4 Grund- und Trinkwasser 12
1.2.4.1 Allgemeine Kriterien zur Auswahl der Probenentnahmeorte 12
1.2.4.2 Art und Häufigkeit der Probenentnahme 12
1.2.4.3 Probenentnahmegeräte 13
1.2.5 Abwasser und Sickerwasser 14
1.2.5.1 Festlegung der Entnahmestellen 14
1.2.5.2 Art und Häufigkeit der Probenentnahme 15
1.3 Böden, Schwebstoffe, Sedimente und Schlämme 16
1.3.1 Boden 16
1.3.1.1 Grundsätzliche Anforderungen 16
1.3.1.2 Ackerböden 17
1.3.1.3 Weiden, Wiesen und andere unbearbeitete Böden 17
1.3.1.4 Waldböden 17
1.3.2 Schwebstoff 18
1.3.2.1 Entnahme im Normalbetrieb 19
1.3.2.2 Entnahme im Ereignisfall 20
1.3.3 Sediment 20
1.3.4 Klärschlamm 22
1.3.4.1 Festlegung der Entnahmestellen 22
1.3.4.2 Art und Häufigkeit der Probenentnahme 23
1.4 Milch und Milchprodukte 24
1.5 Fisch, Krustentiere und Muscheln 24
1.5.1 Fisch 24
1.5.2 Krustentiere 26
1.5.3 Muscheln 26

1.6 Nahrungsmittel 26
1.6.1 Gesamtnahrung 26
1.6.2 Tierische Nahrungsmittel 27
1.6.3 Pflanzliche Nahrungsmittel 28
1.7 Futtermittel und Bewuchs 29
1.7.1 Futtermittel 29
1.7.1.1 Allgemeines 29
1.7.1.2 Weide- und Wiesenbewuchs (Klee, Luzerne, Grüngetreide) 29
1.7.1.3 Mais (ganze Pflanzen) 30
1.7.1.4 Futtergetreide 30
1.7.1.5 Futterkartoffeln, Futterrüben 30
1.7.1.6 Futtermittelrohstoffe (Importe) 30
1.7.2 Bewuchs, Gras 31
1.7.2.1 Gras (nicht Futtermittel) 31
1.7.2.2 Blätter, Nadeln 31
1.7.3 Wasserpflanzen 32

2 Radiochemische Analytik 33

2.1 Probenvorbehandlung und -aufschluss 33
2.1.1 Aerosole 34
2.1.1.1 Extraktion mit Salzsäure 34
2.1.1.2 Veraschung 34
2.1.2 Niederschlag, Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser 35
2.1.2.1 Niederschlag 35
2.1.2.2 Oberflächenwasser 35
2.1.2.3 Meerwasser 35
2.1.2.4 Grund- und Trinkwasser 35
2.1.2.5 Abwasser 36
2.1.3 Böden, Schwebstoffe, Sedimente und Schlämme 37
2.1.3.1 Boden 37
2.1.3.2 Schwebstoff 41
2.1.3.3 Sediment 41
2.1.3.4 Klärschlamm 41
2.1.4 Milch und Milchprodukte 44
2.1.4.1 Trocknung 45
2.1.4.2 Veraschung 45
2.1.5 Fisch, Krustentiere und Muscheln 46
2.1.5.1 Fisch 46
2.1.5.2 Krustentiere 47
2.1.5.3 Muscheln 48
2.1.6 Nahrungsmittel 49
2.1.6.1 Gesamtnahrung 49
2.1.6.2 Tierische Nahrungsmittel 52
2.1.6.3 Pflanzliche Nahrungsmittel 53
2.1.7 Futtermittel und Bewuchs 58
2.1.7.1 Futtermittel 58
2.1.7.2 Bewuchs, Gras 58
2.1.7.3 Wasserpflanzen 60
2.2 Radiochemische Trennung 61
2.2.1 Sr Resin-Verfahren 61

2.2.1.1 Allgemeine Eigenschaften des Sr Resin und Verfahren zur Herstellung und Rekonditionierung selbst gepackter Sr Resin-Säulen 61
2.2.1.2 Typische Elutionskurven bei Anwendung von Sr Resin 66
2.2.1.3 Radiochemische Abtrennung 66
2.2.1.4 Einsatz von MPLC-Anlagen 67
2.2.2 Marathon C/Kryptand 2.2.2-Methode 72
2.2.2.1 Prinzip der Methode 72
2.2.2.2 Radiochemische Abtrennung 72
2.2.3 Flüssig/Flüssig-Extraktion mit Kronenether 74
2.2.3.1 Prinzip der Methode 74
2.2.3.2 Radiochemische Abtrennung 75
2.3 Ermittlung der chemischen Ausbeute 77
2.3.1 Bestimmung der radiochemischen Strontium-Ausbeute über Sr-85-Gammaspektrometrie 77
2.3.2 Bestimmung der chemischen Ausbeute von Strontium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) 79
2.3.3 Bestimmung der radiochemischen Ausbeute für Yttrium über Gravimetrie mit Yttriumoxid oder über komplexometrische Titration 80
2.3.3.1 Komplexometrische Titration mit Zinksulfat und EDTA 82
2.3.3.2 Photometrische Titration mit Lanthannitrat 82

3 Messtechnik, Auswertung und Statistik 85

3.1 Kernphysikalische und radiometrische Aspekte zur Messung des Sr-90 und des Sr-89 85
3.2 Messung mit Proportionalzählrohr (PZR) 91
3.2.1 Methodenbeschreibung 91
3.2.2 Kalibrierung des Messplatzes 92
3.2.3 Herstellung der Messprobe 94
3.2.4 Messung 95
3.2.5 Auswertung mit Angabe der Unsicherheiten 97
3.2.5.1 Berechnung der Analysenergebnisse 97
3.2.5.2 Abschätzung der Messunsicherheiten 99
3.2.5.3 Experimentelle Messunsicherheiten 100
3.2.6 Erkennungs- und Nachweisgrenze 101
3.2.6.1 Erkennungsgrenzen 101
3.2.6.2 Nachweisgrenzen 103
3.3 Messung mit Flüssigszintillationsspektrometer 103
3.3.1 Bestimmung von Strontium-Isotopen durch Flüssigszintillationsspektrometrie 104
3.3.1.1 Methodenbeschreibung 104
3.3.1.2 Einstellung der Energiefenster 104
3.3.1.3 Kalibrierung des Messplatzes 105
3.3.1.4 Herstellung der Messprobe 106
3.3.1.5 Messung 107
3.3.1.6 Auswertung und Ermittlung der Messunsicherheit 108
3.3.1.7 Erkennungs- und Nachweisgrenzen 109
3.3.2 Bestimmung von Sr-90 durch Čerenkov-Zählung von Y-90 109
3.3.2.1 Grundlagen 109
3.3.2.2 Radiochemische Abtrennung des Yttriums 110
3.3.2.3 Kalibration des Flüssigszintillationsspektrometers 110
3.3.2.4 Anwendungsbeispiele 110

4 Dokumentation, Validierung und Bewertung 113
4.1 Dokumentation 113
4.2 Qualitätssicherung 114
4.3 Validierung 116
4.3.1 Validierung der radiochemischen Abtrennung- und Reinigungsverfahren mit Hilfe der Aktivitätsnormal-Lösung A 119
4.3.2 Validierung der LSC-spektrometrischen Aktivitätsmessung mit Hilfe der Aktivitätsnormal-Lösung B 120
4.4 Bewertung der Verfahren 122
4.4.1 Anwendungsempfehlungen 126
4.4.2 Aktivitätsmess- und Auswerteverfahren 128

5 Schlusswort 129

6 Literatur 131

7 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen 137

8 Technische Anhänge 139
A 2-1 Übersicht „mikrowellenunterstützte Verfahren und wesentliche Betriebsparameter“ . 140
A 2-2 Detaillierte Übersicht typischer radiochemischer Ausbeuten und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 142
A 3-1 Herstellung von HDEHP-imprägnierten Filterböden und Abtrennung von Y-90 146
A 3-2 Sr-89/90-Bestimmung mittels LSC in zwei Energieregionen A und B (DWD) 148
A 3-3 Sr-89/90-Bestimmung mittels LSC in drei Energieregionen A, B und C inklusive Bestimmung der Wiederfindungsrate mittels Sr-85 (DWD) 160
A 3-4 Bestimmung von Sr-89 und Sr-90/Y-90 mit der LSC 3-Fenster-Methode (PSI) 179
A 3-5 Rechenbeispiel zu Kapitel 3.2.5 189
A 4-1 LSC-Mess- und Berechnungsverfahren der BFEL, Standort Kiel 191
A 4-2 Mehrfenstertechnik-Auswerteprogramme für LSC-Messungen 195
A 4-3 Messunsicherheitenbudgets nach GUM 201
A 4-4 Lieferanten von Kalibrierquellen und/oder Tracer-Nukliden (Auswahl) 203

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Schematische Darstellung von Probenentnahmeeinrichtungen 2
Abb. 1-2: Probenentnahmeeinrichtung für Niederschlag an den Radioaktivitätsmessstellen des DWD 7
Abb. 1-3: Probenentnahmeeinrichtung für Niederschlag nach [13] 8
Abb. 1-4: Entnahme von Wasserproben mittels Vakuumprobenentnehmer bzw. mittels Probenentnehmer mit Wasserweiche (schematische Darstellung) 10
Abb. 1-5: Automatischer Probenentnehmer zur Entnahme von bis zu 36 Wassermischproben (Tagesproben) von je 3 L aus der fließenden Welle 11
Abb. 1-6: Leitungswassersammler 13
Abb. 1-7: Eindampfsammler 14
Abb. 1-8: Verteilung der Einstiche bei der Entnahme von Bodenproben 16

Abb. 1-9: Schwebstoffsammler zur Gewinnung von Schwebstoffmischproben aus der fließenden Welle (Eigenbau der BfG) 19
Abb. 1-10: Sammelkasten zur Gewinnung rezenter Feststoffmischproben in Gewässern (Eigenbau der BfG) 20
Abb. 1-11: Sedimentgreifer vom Typ „Birge-Ekman“ 21
Abb. 2-1: Struktur des Sr-spezifischen Kronenethers 61
Abb. 2-2: Elutionskurve zur Charakterisierung der MPLC-Anlage 66
Abb. 2-3: Muster einer MPLC-Anlage (LAfA, Düsseldorf) 67
Abb. 2-4: Ansicht der 3-Säulen-MPLC-Anlage im Isotopenlabor der BfG 68
Abb. 2-5: Säulenkonditionierung mit Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) 69
Abb. 2-6: Parallele Probenaufgabe durch eine 3-Kanal-Spritzenpumpe 70
Abb. 2-7: Fraktionierte Elution mit Wasser 71
Abb. 2-8: Struktur des Kryptand 2.2.2-Moleküls 72
Abb. 3-1: Szintillationsspektren der Einzelnuklide Sr-89, Sr-90, Y-90 sowie der Nuklidmischung Sr-90 und Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht. 89
Abb. 3-2: Szintillationsspektrum des Sr-85 (100 Bq) 89
Abb. 3-3: Ausschnitt des Szintillationsspektrums in Abb. 3-2 mit Sr-85 (ca. 100 Bq) und Untergrund mit gleicher Messzeit. 90
Abb. 3-4: Čerenkov-Spektrum von Sr-89 90
Abb. 3-5: Čerenkov-Spektrum einer Sr-89-Probe (oben) und LSC-Spektum einer Probe von Sr-90/Y-90 im radiochemischen Gleichgewicht, gemessen mit Wallac Quantulus 1220 91
Abb. 3-6: Abhängigkeit des Selbstabsorptionsfaktors f_S ($= \tilde{\varepsilon} / \varepsilon_o$) von der Flächenbelegung des Messpräparates 94
Abb. 3-7: Zeitlicher Verlauf der Zählraten von Sr-90, Sr-89 und Y-90 nach der Yttriumhydroxid-Scavenger-Fällung 96
Abb. 3-8: Ermittlung der auf den Zeitpunkt der Abtrennung t_M (t = 0) extrapolierten Zählrate $R_{Y\text{-}90}(t_M)$ und Abzug einer konstanten Untergrundzählrate R_u längerlebiger Störstrahler 97
Abb. 4-1: Methodenvergleich für die Sr-90-Bestimmung in Oberflächenwasser 125
Abb. A 3-1-1: Verteilungskoeffizienten K_D von Y-88 und Sr-85 im Zweiphasensystem Salzsäure/HDEH bzw. H_2DEHP in Abhängigkeit von der Säurekonzentration c(HCl) [63] 146
Abb. A 4-1-1: Benutzeroberfläche des Auswerte- und Graphikprogramms der BFEL, Standort Kiel, (mit Eingabefenster für die Energiefenstergrenzen) 192
Abb. A 4-1-2: Ergebnisausgabe des Auswerte- und Graphikprogramms der BFEL, Standort Kiel 193
Abb. A 4-2-1: Programm zur Auswertung von LSC-Messungen mit Hilfe der Zwei-Fenster-Technik 195
Abb. A 4-2-2: Programm zur Auswertung von LSC-Messungen mit Hilfe der Drei-Fenster-Technik 197
Abb. A 4-2-3: Radiostrontium LSC-Messung: Eingabefenster zur Erfassung probenspezifischer Angaben 198

Abb. A 4-2-4: Radiostrontium LSC-Messung: Eingabefenster zur Erfassung von Detektornachweiswahrscheinlichkeiten 198
Abb. A 4-2-5: Radiostrontium LSC-Messung: Ausschnitt des Berechnungsblattes 199
Abb. A 4-2-6: Radiostrontium LSC-Messung: Ergebnisausgabe 200

Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1: Probenentnahmeeinrichtungen an den Radioaktivitätsmessstellen des DWD 4
Tab. 1-2: Bodenhorizonte in Waldböden 18
Tab. 2-1: Kurzübersicht über mögliche Mikrowellen-unterstützte Verfahren 33
Tab. 2-2: Wassergehalt, Aschemasse und Calciumgehalt ausgewählter Lebensmittelproben tierischer Herkunft [45] 53
Tab. 2-3: Spezielle Vorbehandlung einzelner Lebensmittel pflanzlicher Herkunft 54
Tab. 2-4: Wassergehalt, Aschemasse und Calciumgehalt ausgewählter Lebensmittelproben pflanzlicher Herkunft [45]. 55
Tab. 2-5: Eigenschaften der stationären Phase 64
Tab. 2-6: Eigenschaften der verschiedenen Korngrößen (vorgepackte Säulen) 64
Tab. 2-7: Maximale Trennfaktoren α_x^{Sr} des Sr Resin bei 23 °C bis 25 °C und k‘(Sr) ≥ 30 in Salpetersäure [52, 53]. 64
Tab. 2-8: Kapazitätsfaktoren k‘ einiger Aktinoidenelemente sowie des Pb, des Po, der Alkali- und der Erdalkalimetalle in Salpetersäure [52, 53]. 65
Tab. 2-9: Typische radiochemische Ausbeuten bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 77
Tab. 2-10: Beispiel für die Verdünnung einer Messlösung für die AAS 80
Tab. 3-1: Kernphysikalische Eigenschaften der Strontium-Isotope und des Y-90 [55] 86
Tab. 3-2: Strategien für die Sr-90-Bestimmung in Sr-89-freien Proben beim unterschiedlichen oder nicht bekannten Zustand des Sr-90/Y-90-Gleichgewichts und bei unterschiedlicher Dringlichkeit der Analyse. 87
Tab. 3-3: Strategien für die Sr-89- und Sr-90-Bestimmung beim unterschiedlichen oder nicht bekannten Zustand des Sr-90/Y-90-Gleichgewichts. Annahme: Dringende Analysen bei einem Stör- oder Unfall. 88
Tab. 3-4: Detektornachweiswahrscheinlichkeiten am Beispiel eines PZR der PTB 93
Tab. 3-5: Literaturbeispiele zur radiochemischen Bestimmung von Sr-90 über Čerenkov-Zählung von Y-90 110
Tab. 4-1: Übersicht über Vergleichsanalysen zur externen Qualitätssicherung 117
Tab. 4-2: Ergebnisvergleich mit mehreren Berechnungsprogrammen (Aktivitäten in Bq/kg) 121
Tab. 4-3: Die wichtigsten Vor- und Nachteile der Sr Resin-Methode und der klassischen Nitrat-Methode 124
Tab. 4-4: Auswertungen[1)] der LSC-Spektren von Szintillatorcocktails mit unterschiedlichen Sr-89/Sr-90 Aktivitätsgemischen bei zwei verschiedenen Einstellungen der Energiefenster 129
Tab. A 2-1a: Mikrowellen-Anwendungen, Teil 1 140

Tab. A 2-1b: Mikrowellen-Anwendungen, Teil 2 141
Tab. A 2-2a: Radiochemische Ausbeuten und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90, (Ausbeuten, Teil 1) 142
Tab. A 2-2b: Radiochemische Ausbeuten und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90, (Ausbeuten, Teil 2) 143
Tab. A 2-2c: Radiochemische Ausbeuten und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90, (Nachweisgrenzen, Teil 1) 144
Tab. A 2-2d: Radiochemische Ausbeuten und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90, (Nachweisgrenzen, Teil 2) 145
Tab. A 3-4-1: LSC-Detektornachweiswahrscheinlichkeit für Sr-85, Sr-89, Sr-90 und Y-90 bei Messung im normalen und low-level Zählmodus für drei TriCarb-Spektrometer 188
Tab. A 3-4-2: Untergrundzählraten für drei TriCarb-Spektrometer 188
Tab. A 3-4-3: „Figure of merit" (E^2/B) für drei TriCarb-Spektrometer 189
Tab. A 4-2-1: Beispiel für ein GUM-konformes Messunsicherheiten-Budget 201

1 Probenentnahme

1.1 Aerosole

Das Ziel der Aerosolpartikeln-Probenentnahme ist, die Aktivitätskonzentration der in der Außenluft enthaltenen, an Schwebstoffen gebundenen radioaktiven Stoffe repräsentativ zu erfassen. Dazu ist eine vollständige Abscheidung der Aerosolpartikeln auf dem Filter erforderlich. Die Probenentnahme erfolgt wie in der AKU-LBS [1], speziell im AKU-LB 3.1.4 [2] und im AKU-LB 3.4.6 [3] beschrieben:

1.1.1 Allgemeine Kriterien zur Auswahl des Probenentnahmeortes

Im Allgemeinen wird durch die Probenentnahme die Größenverteilung der Aerosolpartikeln in der Luftprobe gegenüber der ursprünglichen Verteilung in der Außenluft verändert. Die Windverhältnisse, der Turbulenzgrad der Luft, der räumliche Aufbau der gesamten Messstation und dessen Einfluss auf die Strömungsverhältnisse der Luft, die Aerosolpartikelngrößenverteilung, das Verhältnis von Partikeloberfläche und Partikelmasse, die Geometrie der Probenentnahmegeräte und der Probenluftvolumenstrom können einen bedeutenden Einfluss auf die Abscheidung der Aerosolpartikeln ausüben.

Ziel des Verfahrens ist es, die Aktivitätskonzentration von aerosolpartikelgetragenen Radionukliden der Außenluft repräsentativ zu erfassen. Dazu ist eine vollständige Abscheidung der Aerosolpartikeln auf dem Filter erforderlich. Die Probe ist vorzugsweise in einer Höhe von 1,5 m bis 5 m über dem Boden zu entnehmen. Die Entfernung zwischen der Messstelle und dem nächsten Hindernis sollte mindestens der zehnfachen Höhe des Hindernisses entsprechen [4].

Die Charakteristika des Probenentnahmeortes (Koordinaten, Art des Bewuchses, Anordnung der Hindernisse) sind vor Beginn der Messungen zu dokumentieren. Es ist darauf zu achten, dass sich diese Charakteristika im Laufe der Zeit nicht ändern. In Zusammenhang mit der Überwachung von kerntechnischen Anlagen sollten sich die Probenentnahme- und Messorte dort befinden, wo aufgrund der Verteilung der emittierten radioaktiven Stoffe in der Umwelt unter Berücksichtigung realer Nutzung durch Aufenthalt oder durch Verzehr dort erzeugter Lebensmittel ein maßgeblicher Dosisbeitrag zu erwarten ist. Zum Vergleich sind darüber hinaus Probenentnahme- und Messorte vorzusehen, die von bestimmungsgemäßem Tätigkeitsablauf/Betrieb weitgehend unbeeinflusst sind (Referenzorte) [5].

1.1.2 Anordnung des Probenentnahmekopfes

Die Probenentnahmevorrichtung besteht aus einer Pumpe zum Ansaugen der Luft, einer Filterhalterungseinheit für die Sammlung des Schwebstoffs, einer kurzen Zuluftführung und dem Probenentnahmekopf. Dieser sollte generell in einer Höhe von mindestens 1,5 m über dem Boden installiert und von allen Seiten frei und unbeeinflusst anströmbar sein. Störende Einflüsse durch Wände, Dächer, Rohre u. Ä. sind zu vermeiden.

Bei Installation der Probenentnahmeeinrichtung in einem Gebäude ist die Anordnung des Probenentnahmekopfes außerhalb auf einem Flachdach in einer vertikalen und rotationssymmetrischen Ausführung zur windrichtungsunabhängigen Probenentnahme die optimale Lösung. Zur Minimierung der Beeinflussung der Probenentnahme durch Luftverwirbelungen an den Dachkanten soll der Probenentnahmekopf möglichst in der Dachmitte angeordnet sein.

Häufig wird die Anordnung des Probenentnahmekopfes aus baulichen Gründen auf dem Dach nicht möglich sein. In diesem Fall ist im Rahmen der Aufgaben zur Überwachung der Umweltradioakti-

vität auch die Anordnung an einer Seitenwand vertretbar. Bei der Probenentnahme in einer Entfernung von 1 km bis 2 km zum Emittenten soll die Seitenwand ausgewählt werden, die parallel zu der gedachten Verbindungslinie vom Emissionsort zum Probenentnahmegebäude liegt. Die Probenentnahme auf der dem Emissionsort abgewandten Seite (Lee) ist wegen der Gefahr von Verwirbelungen nicht zu empfehlen.

Der Probenentnahmekopf muss einen geneigten Regenschutz haben, der das Eindringen von Regenwasser oder Schnee verhindert. Zum Schutz vor Insekten ist die Ansaugöffnung mit einem korrosionsbeständigen Gitter von ca. 5 mm Maschenweite abzudecken. Im Winter sollte das Gitter beheizt werden, um ein Zufrieren zu verhindern. Anderenfalls ist in dieser Jahreszeit das Entfernen des Gitters anzuraten.

Zur Vermeidung von Kondensatbildung bei hoher Luftfeuchte sollen mindestens die Probenentnahmeleitung und erforderlichenfalls auch die Sammel- und Messeinrichtung beheizt werden, um deren Temperatur über den Taupunkt anzuheben.

Durch einen genügend großen Abstand zwischen Probenentnahmekopf und Luftaustritt soll verhindert werden, dass die abgeleitete Luft von der Probenentnahmeeinrichtung wieder angesaugt wird.

1.1.3 Geometrie des Probenentnahmekopfes und Filterhalterung

Für die Geometrie des Probenentnahmekopfes ergeben sich grundsätzlich zwei geeignete Möglichkeiten (s. Abb. 1-1).

(A) Probenentnahme und Filterhalterung sind integriert
(B) Probenentnahme und Filterhalterung sind räumlich getrennt

Eine repräsentative, reproduzierbare Erfassung des Gesamtstaubs, das heißt des Aerosolpartikelkollektivs mit aerodynamischen Äquivalentdurchmessern (AED) von 0,001 µm bis 150 µm ist in der Praxis schwer zu realisieren. Das Größenspektrum der aus der Luft entnommenen Aerosolpartikeln wird weitgehend durch die Form des Probenentnahmekopfes sowie durch die Eintrittsgeschwindigkeit der Luft in den Kopf und durch die herrschende Windgeschwindigkeit bestimmt. Der Durchmesser der noch erfassten Aerosolpartikeln nimmt mit steigender Eintrittsgeschwindigkeit und abnehmender Windgeschwindigkeit zu. Um Aerosolpartikeln größer als 1 µm AED auch bei höheren Windgeschwindigkeiten noch sammeln zu können, muss eine Mindestansauggeschwindigkeit, die je nach Probenentnahmekopf zwischen 0,12 m/s und 3 m/s liegt, eingehalten werden [6].

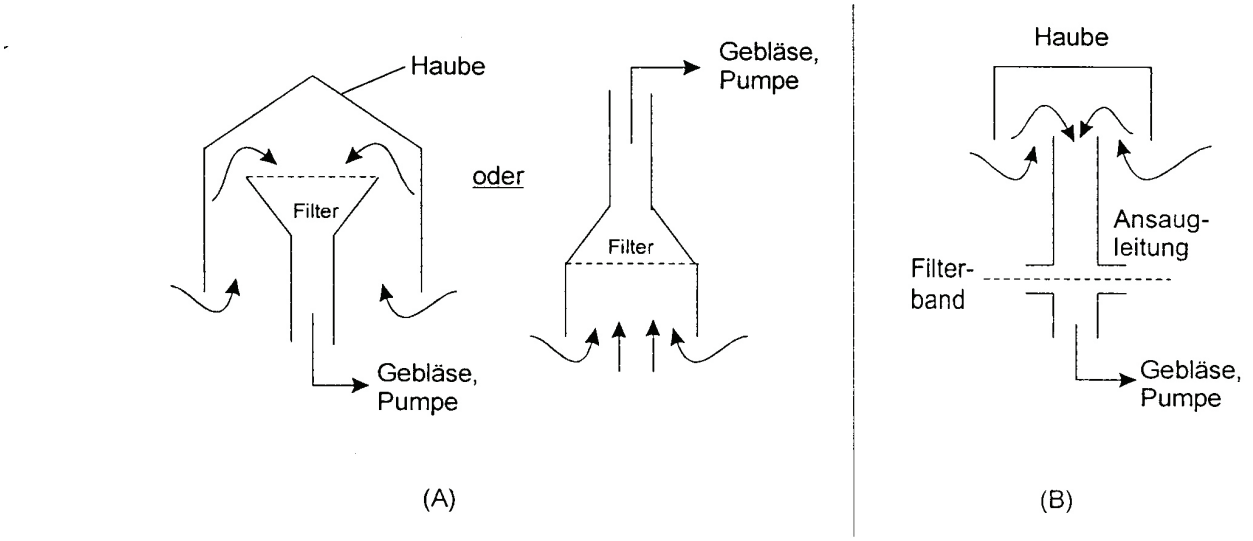


Abb. 1-1: Schematische Darstellung von Probenentnahmeeinrichtungen

Um den sogenannten lungengängigen Staub (Aerosolpartikeln bis zu 10 µm AED) unabhängig von der Windgeschwindigkeit zu erfassen, können geeignete Vorabscheider eingesetzt werden, die die Grobstaubanteile separieren.

Zur Vermeidung von Abscheideverlusten soll die Ansaugleitung eine Länge von 3 m nicht überschreiten und nach Möglichkeit ohne Krümmungen und Querschnittsänderungen geführt sein. Unvermeidbare Krümmungen sollen keine Krümmungsradien aufweisen, die kleiner als drei Rohrdurchmesser sind.

Eine Ansaugleitung aus korrosionsbeständigem Stahl mit glatter Oberfläche ist anderen Materialien vorzuziehen. Kunststoffrohre haben den Nachteil, dass sie sich elektrostatisch aufladen können. Gewellte Schläuche sowie mit Draht stabilisierte Schläuche wirken als Aerosolpartikelfallen. Bei geschweißten Rohren muss auf gut geglättete Schweißnähte geachtet werden. Das trifft insbesondere auch auf Flanschverbindungen zu. Kommerziell sind Flanschverbindungen erhältlich, die nahezu gratfrei sind und die Rohre ohne Spalten miteinander verbinden.
Die Ansaugleitung muss beheizbar sein, damit Taupunktunterschreitungen und Kondensation am Rohr und auf dem Filter vermieden werden (s. Kap. 1.1.2). Die korrosionsbeständige Filterhalterung selbst muss so ausgebildet sein, dass das verwendete Filter ausreichend unterstützt und durch eine Randabdichtung das Ansaugen von Nebenluft vermieden wird. Als Beispiel für die mechanische Ausführung eines Probenentnahmekopfes wird auf eine VDI-Richtlinie verwiesen [7].

1.1.4 Filter

Die Wahl des Filtermaterials richtet sich nach verschiedenen Kriterien. Es muss insbesondere eine mechanische Festigkeit aufweisen, die den Betrieb bei hohem Luftdurchsatz und langen Standzeiten gestattet. Die Abscheidung von Aerosolpartikeln mit einem AED im Bereich von bis zu 10 µm ist durch Verwendung entsprechend spezifizierter Filter der Klasse S nach DIN EN 1822-1 [8] sicherzustellen. Bei der Auswahl des Filtermaterials ist die radiochemische Aufarbeitung des Filters zur Bestimmung von Sr-90 (und ggf. anderer Radionuklide, z. B. Alphastrahler!) zu berücksichtigen. Meistens werden die Aerosole auf Glasfaserfiltern, Zellulosefiltern oder Kunstfaserfiltern abgeschieden, es sind jedoch auch Filter aus Mischungen der genannten Materialien erhältlich. In Einzelfällen werden Membranfilter eingesetzt (Abscheidung auf der Oberfläche), allerdings nur bei vergleichsweise niedrigen Luftdurchsätzen von wenigen Kubimeter pro Stunde.

1.1.5 Bestimmung des Luftdurchsatzes

Zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration ist die genaue Kenntnis des Luftdurchsatzes oder die Kenntnis des Luftvolumenstromes und des Sammelzeitraums erforderlich. Der Luftvolumenstrom soll grundsätzlich hinter dem Filter ermittelt werden. Die hierzu eingesetzten Messgeräte sind häufig einfache Schwebekörper-Durchflussmesser sowie kleine Turbinen- und Flügelrad-Messgeräte.

Besonders leistungsfähig sind Messverfahren nach dem Wirkdruckprinzip. Hier befindet sich hinter dem Filter eine Blende; durch Messung des Differenzdruckes über der Blende, des absoluten Luftdruckes und der Lufttemperatur des strömenden Mediums sowie des Sammelzeitraums lässt sich über die „Allgemeine Gasgleichung“ exakt der Luftdurchsatz bestimmen. Darüber hinaus werden kalorimetrische Messungen, Ultraschall- und Vibrationsmessverfahren eingesetzt.

Volumenstrommessgeräte sind grundsätzlich nur für einen kleinen Messbereich ausgelegt, der in der Regel weniger als zwei Dekaden umfasst. Die Auswahl dieser Volumenstrommessgeräte muss daher sehr sorgfältig erfolgen, da in der Praxis Volumenströme zwischen 1 m^3/h und mehr als 500 m^3/h vorkommen.

Da die Verfahren zur Bestimmung des Luftdurchsatzes von Temperatur und Luftdruck abhängen, muss dokumentiert werden, ob es sich um Betriebskubikmeter oder um Kubikmeter Luft im Normzustand, das heißt bei 0 °C und 1013 hPa (Normkubikmeter), handelt. Die Berechnung der Normkubikmeter erfordert für jede Durchflussmessung die Bestimmung der Temperatur des Luftstromes und die Bestimmung des Absolutdrucks.

1.1.6 Einfluss von „Heißen Teilchen“

Bei Sammelintervallen von Tagen bis Wochen und der sich anschließenden Probenpräparation, wie zum Beispiel das Pressen des Filters, kann keine Aussage mehr darüber getroffen werden, ob eine beobachtete erhöhte Aktivität der Probe aus „Heißen Teilchen“ oder der angenommenen kontinuierlich zugeführten Anzahl kleinster Aerosolpartikeln resultiert. Bei Verdacht auf „Heiße Teilchen“ [9] muss vor der Probenpräparation (Pressen, Veraschen) eine Untersuchung des Filters mit ortsauflösenden Verfahren stattfinden. Dazu eignen sich im einfachsten Fall und bei großen Filterflächen Messungen mit Oberflächenkontaminationsmonitoren. Genauere Information erhält man aus der Autoradiographie oder aus Messungen mit einem Dünnschichtscanner bzw. mit einem ortsempfindlichen Vieldraht-Gasproportionalzähler (digitale Autoradiographie). Diese Verfahren sind jedoch wesentlich aufwändiger.

1.1.7 Probenentnahmeeinrichtung an den Radioaktivitätsmessstellen des Deutschen Wetterdienstes (DWD)

Die Wetterstationen des synoptisch-klimatologischen Messnetzes des Deutschen Wetterdienstes (DWD) sind gemäß den Vorgaben der World Meteorological Organisation (WMO) so angelegt, dass die gemessenen meteorologischen Parameter für einen größeren geographischen Bereich repräsentativ sind. Daher wurden auch die Messstellen zur Überwachung der Umweltradioaktivität an ausgewählten Wetterstationen eingerichtet.

Die Probenentnahmeeinrichtungen zur Schwebstoffsammlung sind im Inneren des jeweiligen Stationsgebäudes installiert. Der Probenentnahmekopf befindet sich in den meisten Fällen an der Seitenwand des Gebäudes. Die Luft wird über eine kurze Zuluftleitung auf ein Filter geführt. Die Probenentnahmeintervalle richten sich nach den Vorgaben des Routine- bzw. Intensivmessprogramms gemäß den Anlagen der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum IMIS (AVV-IMIS) [10, 12].

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die Probenentnahmeeinrichtungen an den Radioaktivitätsmessstellen des DWD:

Tab. 1-1: Probenentnahmeeinrichtungen an den Radioaktivitätsmessstellen des DWD

Gerätetyp	**Filter**	**Volumenbestimmung**	**Volumenstrom, in m^3/h**
Ringkanalgebläse	Glasfaser, Klasse S; d = 257 mm	Thermoelektrisch	65 bis 95
Drehkolbengebläse	Cellulosefaser (80%), Glasfaser (20%), 420 mm x 380 mm	Laufzeit, Druck, Temperatur	150 bis 400
Radialgebläse	PVC mit Baumwollstützgitter, 400 mm x 400 mm	Thermoelektrisch	260 bis 1000

Bei frisch aufgelegtem Filter beträgt der Volumenstrom des Ringkanalgebläses 95 m^3/h und geht am Ende eines Bestaubungsintervalls von einer Woche auf 65 m^3/h zurück.

1.2 Niederschlag, Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser

1.2.1 Niederschlag

1.2.1.1 Allgemeine Kriterien zur Auswahl der Probenentnahmeorte

Festlegung bei der allgemeinen Überwachung

Messziel der allgemeinen Überwachung sind Ergebnisse an verschiedenen Standorten, die für einen möglichst weiten Umkreis repräsentativ sind. An den Messstellen dieser Standorte sollten vergleichbare Bedingungen herrschen. Der Wind kann das Messergebnis erheblich beeinträchtigen, wobei Bewuchs und Bebauung im Umkreis der Messstellen sich auf die Größe des entstehenden Messfehlers auswirken. In gegliedertem Gelände ist zu beachten, dass einzelne herausragende Bergkuppen, steile Hänge oder enge Täler in der Regel als ungünstige Messplätze anzusehen sind. Erfordert jedoch der zu repräsentierende Flächenanteil auch eine Einrichtung von Messstellen in Tal-, Hang- oder Höhenlagen, ist die Frage der Anordnung von Höhenzügen und Tälern in Bezug auf die Hauptdurchzugrichtung von Niederschlagsfeldern in Betracht zu ziehen.

Folgende Anforderungen an den Aufstellungsort sind zu beachten:

- im weiteren Bereich um den Aufstellungsort sollen nur so viele Hindernisse stehen (aufgelockerte Bebauung und/oder Bewuchs), dass in Bodennähe nicht zu hohe Windgeschwindigkeiten herrschen, d.h. eine gewisse Horizontabschirmung gegeben ist. Zur Abschätzung und Quantifizierung der Horizontabschirmung wird eine einfache Methode empfohlen [11].
- Hindernisse in unmittelbarer Nähe des Niederschlagsmessgerätes müssen mindestens ebensoweit (möglichst doppelt so weit) vom Messgerät entfernt sein, wie sie selbst hoch sind. Dabei sind auch zukünftige Veränderungen (Wachstum von Bäumen oder Sträuchern, Baumaßnahmen) weitestgehend zu berücksichtigen.
- Der Aufstellungsort soll nicht zwischen breiten Hindernissen gleicher Höhe liegen (Häuserzeilen), weil dort Windwirbel entstehen, die zu Fehlmessungen führen.
- Am Aufstellungsort sollen möglichst keine Aufwinde herrschen, was an Hängen, Deichen, Anhöhen und hinter großen Hindernissen der Fall ist.

Sind bei der Standortwahl Kompromisse nicht zu umgehen, sollte beachtet werden, dass eine völlig freie Aufstellung im Mittel schlechtere Ergebnisse liefert als ein Standort, bei dem Hindernisse mindestens so weit entfernt sind, wie sie selbst hoch sind.

Festlegung der Sammelstationen im Nahbereich von Emittenten

Die Überwachung der Niederschläge ist eine sinnvolle Ergänzung des Messprogramms gemäß der Richtline Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) [4] und dient insbesondere der Erfassung der über die Kaminabluft in die Umgebung gelangenden radioaktiven Aerosole.

Schwerpunkte der Überwachung von Niederschlag auf Radioaktivität bilden hierbei:

- Landflächen und Gewässerbereiche mit aktueller bzw. potenzieller Nutzung in der Umgebung von
  - kerntechnischen Anlagen
  - nuklearmedizinischen Einrichtungen
  - Isotopenproduzenten, -anwendern und -verarbeitern
- grenznahe Bereiche in der Umgebung solcher Emittenten im Ausland
- anthropogen unbelastete Landflächen als Referenzstellen

1.2.1.2 Art und Häufigkeit der Probenentnahme

Die Häufigkeit der Probenentnahme wird vom Überwachungsziel bestimmt. Niedrige Nachweisgrenzen erfordern große Probenmengen, lange Messzeiten und empfindliche Detektoren, insbesondere im Fall nuklidspezifischer Messungen. Daher bietet sich die Aufarbeitung von Monatssammelproben als praktische Möglichkeit an, niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen. Zur schnellen Überprüfung der dem Boden zugeführten Radioaktivität im Rahmen einer kontinuierlichen Überwachung sind allerdings Tagesproben erforderlich. Gemäß dem IMIS-Routinemessprogramm (IMIS-RMP) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG) (AVV-IMIS, [10]) wird vom DWD täglich jeweils um 6:00 UTC (Universal Time Coordinated) eine Probe genommen, Niederschlag vorausgesetzt. Für die Messung werden minimal 0,05 L und maximal 5 L der Probe herangezogen und als Gesamtdeposition (Nass- und Trockendeposition) bewertet. Ebenso wird Niederschlag über einen Monat angesammelt und als Monatssammelprobe für eine Messung vorbereitet.

Im Ereignisfall sind möglichst Tagesproben oder ggf. auch niederschlagsereignisbezogene Proben zu entnehmen und zu messen. Bei zeitproportionaler Probenentnahme sollte der Entnahmezeitpunkt möglichst zum gleichen Kalender- bzw. Wochentag und zur gleichen Tageszeit erfolgen.

Die Sammlung des Niederschlags erfolgt mit geeigneten Sammelvorrichtungen mit thermostatisierbarer Auffangwanne oder -trichter, um ein Einfrieren in der kalten Jahreszeit zu verhindern. Das aufgefangene Wasser wird in eine Sammelflasche aus Kunststoff (z. B. Polyethylen) geleitet, an das ggf. ein Überlaufgefäß angeschlossen ist. Dadurch kann auch die zeitbezogene Niederschlagsmenge bestimmt werden. Die Größe der Sammelflasche muss auf die zur Verarbeitung und Messung erforderliche Menge einschließlich eventuell erforderlicher Parallelmessungen abgestimmt sein. Weitere Hinweise zur Probenentnahme von Niederschlagswasser sind in AKU-LB 3.1.6 [13] zu finden.

1.2.1.3 Beispiele für Probenentnahmeeinrichtungen

Zur Bestimmung der Gesamtdeposition (Trocken- und Nassdeposition) werden offene Sammler eingesetzt, die sowohl Regen als auch trocken deponiertes Material auffangen. Voraussetzung ist eine ausreichend bemessene Sammelfläche und ein Ablauf in ein Auffanggefäß, das entsprechend dem Sammelintervall und der maximal zu erwartenden Regenmenge dimensioniert sein muss. Auf die spezielle Problematik der Probenentnahme von Regeninhaltsstoffen wird in [5, 14] eingegangen. Nachfolgend werden zwei verschiedene in der Praxis eingesetzte Probenentnahmeeinrichtungen beschrieben.

An den Radioaktivitätsmessstellen des DWD sind Wannen aus emailliertem Edelstahl installiert (s. Abb. 1-2). Die Auffangfläche beträgt ca. 0,64 m^2 und befindet sich ca. 1 m über dem Erdboden. Die Wannen sind von oben in einen Schrank aus wetterfest lackiertem Zinkblech eingelassen. Der Schrank ist abschließbar, wärmeisoliert und enthält einen Sammelbehälter aus Kunststoff (20 L) für den ablaufenden Niederschlag. Das Innere des Schranks lässt sich durch zwei thermostatgesteuerte Infrarotstrahler (je 250 W) beheizen. Diese Beheizung soll Eis und Schnee auf der Auffangfläche zum Schmelzen bringen und das Einfrieren des Niederschlages im Sammelbehälter verhindern. Taut der Schnee nicht vollständig ab, wird dieser der Wanne entnommen, im Labor geschmolzen und dem flüssig vorliegenden Niederschlag zugefügt. Bei der Probenentnahme von Schnee ist abhängig von den Windgeschwindigkeiten mit einer unterschiedlichen Sammeleffizienz zu rechnen.

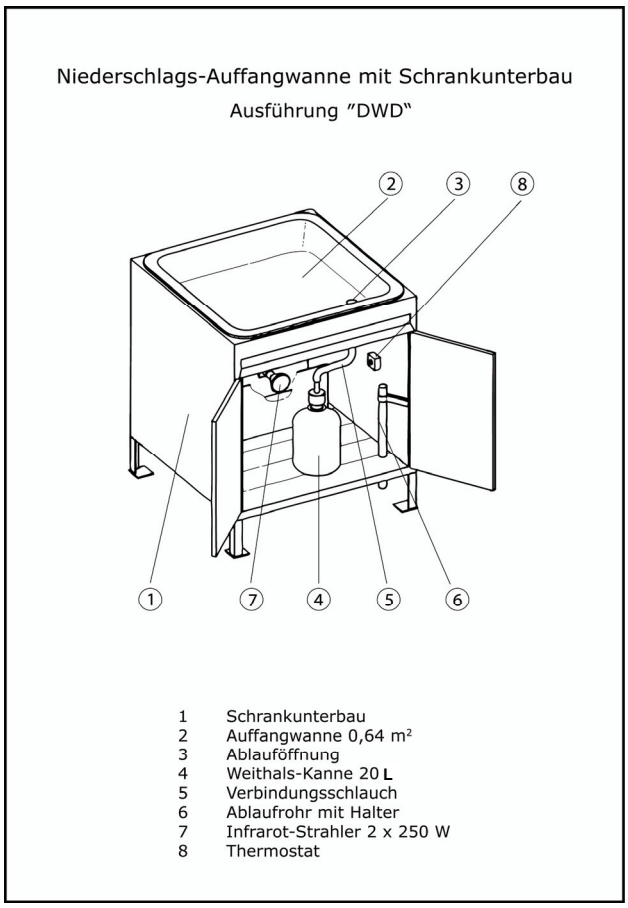


Abb. 1-2: Probenentnahmeeinrichtung für Niederschlag an den Radioaktivitätsmessstellen des DWD

Eine Alternative zur Sammlerkonfiguration des DWD stellt die in Abb. 1-3 gezeigte trichterförmige Konfiguration dar. Diese ist in den Empfehlungen der AKU-LBS beschrieben [13] und wird beispielsweise an Radioaktivitätsmessstellen in der Schweiz eingesetzt.

Der Trichter weist eine Auffangfläche von 1 m^2 auf, so dass 1 mm gefallener Niederschlag im Idealfall einem Liter Niederschlagswasser entspricht. Er besteht aus geschweißtem Aluminiumblech (Blechstärke 2 mm, innen fein gebürstet) und ist mit einer wetterfesten Kunststoffbeschichtung versehen (z. B. RILSAN PA 11, grau), um die Haftung der Partikeln am Trichter gering zu halten. Die Außenwand des Niederschlagssammlergehäuses (2 mm Eisenblech) ist feuerverzinkt und hell gestrichen, um eine zu starke Erwärmung des Trichters im Sommer zu verhindern. Die Innenseite des Gehäuses ist mit einer Schaumstoffisolation versehen. Die Auffangfläche des Trichters wird im Winter durch eine auf die Außenfläche des Trichters aufgeklebte Heizschlange (ca. 1 kW) mit Thermostat auf eine Temperatur von wenigen Grad über dem Gefrierpunkt gehalten, um auch Niederschlag in Form von Schnee quantitativ zu sammeln und um ein Gefrieren des Wassers in der Sammelfläche zu vermeiden. Bewährt hat sich als Alternative auch ein Elektroofen mit Gebläse und Thermostat (1 kW bis 2 kW Heizleistung) im Innern des Niederschlagssammlergehäuses.

Das gesammelte Niederschlagswasser fließt in eine 5-L-Sammelflasche, die auch für den Transport der Proben in ein Labor verwendet wird. Um die Verdunstung des Wassers gering zu halten, soll die Mündung des Trichters nur einen kleinen Durchmesser (28 mm) aufweisen. Neben der Sammelflasche soll ein mindestens 40 L fassendes, graduiertes Überlaufgefäß mit Deckel stehen, in dem, bei voller 5-L-Sammelflasche, überfließendes Niederschlagswasser gesammelt wird. Für die weitere Verarbeitung wird nur das Wasser aus der 5-L-Sammelflasche herangezogen. Die gesamte Niederschlagsmenge wird allerdings anhand der Niederschlagsmenge in beiden Gefäßen bestimmt.

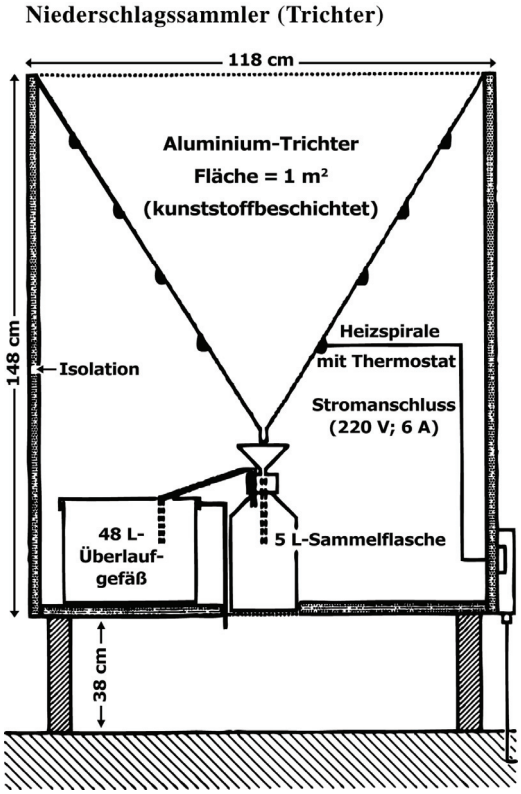


Abb. 1-3: Probenentnahmeeinrichtung für Niederschlag nach [13]

1.2.2 Oberflächenwasser

1.2.2.1 Allgemeine Kriterien zur Auswahl der Probenentnahmeorte

Die Festlegung der Entnahmestellen und die Art der Entnahme sind derart vorzunehmen, dass für das untersuchte Gewässer repräsentative Proben erhalten werden [15].
In Fließgewässern sind Wasserproben kontinuierlich in maximal 1 m Wassertiefe im Stromstrich als Mischproben zu entnehmen. Der Sammelzeitraum ist im Normalfall eher der physikalischen Halbwertszeit der zu bestimmenden Radionuklide anzupassen, d. h. für Sr-90 sind Monatsproben voll ausreichend; für Sr-89 ist hierbei der Zerfall zu berücksichtigen. Bei stehenden Gewässern dagegen genügt die Entnahme von repräsentativen Stichproben in angemessenen zeitlichen Abständen. Im Falle einer störfallbedingten Freisetzung ist der Sammelzeitraum der Fließgeschwindigkeit des kontaminierten Wasserkörpers anzupassen, es sind Tagesstich- bzw. Tagesmischproben zu entnehmen.

Festlegung der Entnahmestellen im Vorfluter bei der allgemeinen Gewässerüberwachung

Zur großräumigen Erfassung von Einträgen radioaktiver Stoffe in die Gewässer sind gemäß dem Routinemessprogramm [10] schwerpunktmäßig vor allem folgende Bereiche zu überwachen:

- Gewässerbereiche mit aktueller bzw. potenzieller Nutzung (Trinkwassergewinnung durch Uferfiltration/Direktentnahme; Beregnung landwirtschaftlich genutzte Anbauflächen u.a.)
- Flussabschnitte in grenzüberschreitenden Bereichen
- Flussmündungen und Ästuare
- Küstengewässer
- unbelastete Flussabschnitte als Referenzstellen

Da die von kerntechnischen Anlagen emittierten radioaktiven Stoffe mit der fließenden Welle über große Fließstrecken verfrachtet werden, stellt die großräumige Überwachung der Gewässer gleichzeitig eine Überwachung dieser Anlagen im Fernbereich dar. Bei der Festlegung der Entnahmestellen von Sedimentproben ist die Entfernung vom Standort des Emittenten von geringerer Bedeutung. Zur Erfassung der Auswirkungen eines Betriebes in der Wasser- und Schwebstoffphase sollten dagegen die Entnahmestellen nicht in allzu großer Entfernung vom Standort eingerichtet werden.

Festlegung der Entnahmestellen im Vorfluter im Nahbereich der Emittenten

Die von kerntechnischen Einrichtungen und Isotopenanwendern eingeleiteten Kühlwässer und radioaktiven Abwässer vermischen sich in freifließenden Gewässern i. A. nur sehr zögernd mit dem gesamten Wasserkörper. Sie bilden daher bisweilen kilometerlange Abwasserfahnen, in denen die Konzentration der abgeleiteten Radionuklide im Vergleich zur Gleichverteilung über den gesamten Flussquerschnitt erhöht ist. Auswirkungen eines Betriebes können in der Wasser- und Sedimentphase nur dann gemessen werden, wenn sich die Entnahmestellen für Wasser- und Sedimentproben innerhalb des Abwasserfahnenbereichs befinden. Liegen die Entnahmestellen dagegen auf gleicher Höhe außerhalb der Abwasserfahne, so können die auf diesen Emittenten zurückgehenden Einleitungen im Nahbereich nicht erfasst werden, und das von der REI vorgegebene Überwachungsziel wird verfehlt.

In einem staugeregelten Vorfluter ist das Auftreten von Abwasserfahnen weit weniger von Bedeutung, da beim Durchsatz des Abflusses über die Kraftwerksturbinen der nächsten Staustufe infolge der intensiven turbulenten Querströmungen eine weitgehende Vermischung der radioaktiv belasteten und unbelasteten Teilströme erfolgt.

1.2.2.2 Art und Häufigkeit der Probenentnahme

Entnahme im Normalfall

Radioaktive Abwässer werden von kerntechnischen Anlagen i. A. intermittierend an die Vorfluter abgegeben, wobei Menge und Konzentration der abgegebenen Radionuklide erheblichen Schwankungen unterliegen. Bei einer mittleren Abgabedauer von 2 h/Abgabe und einer Fließgeschwindigkeit von 1 m/s werden Flussabschnitte einer mittleren Länge von 7,2 km markiert. Der mittlere Abstand zwischen markierten Flussabschnitten kann bis einige hundert Kilometer betragen. Die darin enthaltenen Radionuklidgehalte können um mehrere Größenordnungen höher liegen als die Gehalte von Proben aus unbelasteten Abschnitten. Eine rein zufällige Entnahme von Stichproben aus dem Bereich dieser diskret belasteten Abschnitte würde somit zu einer falschen Aussage hinsichtlich der Belastung des Vorfluters mit Strontium-Isotopen führen. Für repräsentative Aussagen ist daher die Entnahme von Wassermischproben unverzichtbar.

Zur Entnahme von Wassermischproben sind insbesondere zwei Grundtypen von Probenentnehmern im Handel erhältlich, die sowohl für zeit- als auch für mengenproportionale Entnahme eingesetzt werden können (s. Abb. 1-4). Ein Vakuumprobenentnehmer ist immer dann von Vorteil, wenn eine eigene Wasserversorgung nicht zur Verfügung steht und die Ansaughöhe einen Wert von max. 8 m nicht übersteigt. Durch Evakuieren des Dosiergefäßes in frei wählbaren zeitlichen Abständen (typisch: 1 min bis 100 min) wird jeweils eine Teilprobe von frei einstellbarem Volumen (typisch: 10 mL bis 400 mL) angesaugt und in einen Vorratsbehälter über einen nahezu beliebigen Zeitraum gesammelt. Probenentnehmer mit Wasserweiche sind nur dort einsetzbar, wo eine Wasserversorgung bereits existiert. Der mit einer Förderpumpe in einer Ringleitung geförderte Wasserstrom mit konstantem Durchfluss wird über eine Wasserweiche geleitet, die in zeitlichen Abständen für unterschiedliche Ablenkzeiten in Entnahmestellung geschaltet wird, wobei die hierbei anfallenden Teilproben über einen nahezu beliebigen Sammelzeitraum in einem Vorratsbehälter zusammengefasst werden.

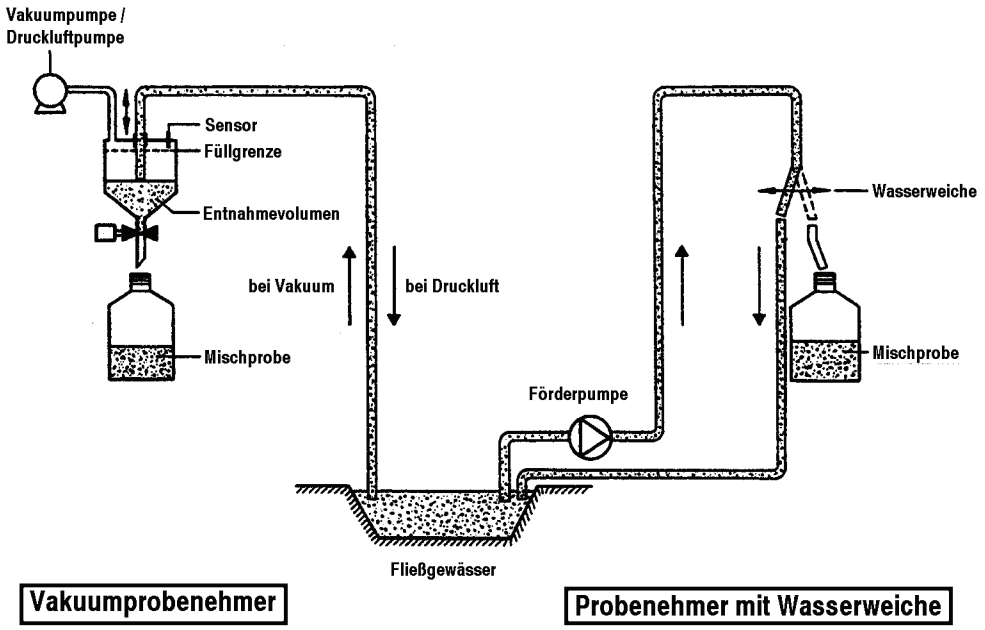


Abb. 1-4: Entnahme von Wasserproben mittels Vakuumprobenentnehmer bzw. mittels Probenentnehmer mit Wasserweiche (schematische Darstellung)

Aus Binnengewässern (Seen, Talsperren, unbelastete Flüsse, usw.), in die quasi-konstant radioaktive Stoffe eingetragen werden, ist dagegen eine Entnahme von Wasserstichproben mit den üblichen Schöpfvorrichtungen ausreichend [16, 17].

Über größere Zeiträume durchgeführte radiometrische Messungen zeigen, dass unter gleichen Bedingungen aufgenommene Zeitreihen von Messwerten eine Aussage darüber erlauben, ob und in welchem Umfang einzelne Emittenten bzw. Einträge zur Belastung eines Gewässers mit radioaktiven Stoffen beitragen. Neben der Möglichkeit der Berechnung der Strahlenexposition auf den relevanten Expositionspfaden können solche Messungen insbesondere langfristige Auswirkungen in einem Gewässer aufzeigen.

Im Normalfall erfolgt die Entnahme von Wasserproben als Monats- bzw. Vierteljahresmischproben oder in monatlichen bzw. vierteljährlichen Zeitabständen. Die entnommenen Wasserproben werden in gereinigten Kunststoffbehältern bis zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt und transportiert. Zu den Messungen werden stets unfiltrierte Wasserproben verwendet. Hierbei wird der an Schwebstoff gebundene Aktivitätsanteil in der Gesamtprobe miterfasst. Über eine Messung des Schwebstoffgehaltes und der spezifischen Aktivität von Schwebstoff kann zwischen gelöstem und partikularem Nuklidanteil in der Probe unterschieden werden. Bei mittleren Schwebstoffgehalten von 25 g/m^3 können - je nach Radionuklid - durchaus merkliche Anteile an Schwebstoff gebunden vorliegen. Bei erhöhten Schwebstoffgehalten von über 100 g/m^3 kann der partikulare Nuklidanteil auf 90 % und mehr ansteigen und ist getrennt zu ermitteln. Von einer Messung von filtrierten Wasserproben ist abzusehen, da eine Auftrennung in gelöste und ungelöste Nuklidanteile problematisch ist und die hierbei gewonnenen Messwerte bei einer Abschätzung der Strahlenexposition beispielsweise auf dem Expositionspfad «Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Anbauflächen» zudem eine zu optimistische Aussage darstellen.

Entnahme im Ereignisfall

Der Entnahmemodus im Normalbetrieb ist, wie Erfahrungen mit dem Reaktorunfall von Tschernobyl gezeigt haben, zur Erfassung störfallbedingter Einträge in ein Gewässer ungeeignet. Hier ergibt sich die Notwendigkeit von Monats- auf Tagesmischproben überzugehen. Diese Forderung kann auf einfache Weise durch Kombination eines Vakuumprobenentnehmers mit einem Fraktionssamm-

ler realisiert werden (s. Abb. 1-5). Im Bundesmessnetz der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) werden auf diese Weise jeweils bis zu 36 Tagesmischproben fortlaufend entnommen, die im Normalbetrieb zu einer Monatsprobe zusammengefasst und entsprechend untersucht werden.

Im Ereignisfall dagegen stehen die Tagesmischproben zur Verfügung, so dass der Nuklideintrag in ein Gewässer mit vergleichsweise hoher zeitlicher Auflösung erfasst und dargestellt werden kann.

Abb. 1-5: Automatischer Probenentnehmer zur Entnahme von bis zu 36 Wassermischproben (Tagesproben) von je 3 L aus der fließenden Welle

Bei einer störfallbedingten Freisetzung radioaktiver Stoffe muss mit einer Kontamination der Mess- und Probenbehälter gerechnet werden. Hierbei sind entsprechende Kontrollmessungen unerlässlich. Um diesbezügliche Störungen nach Möglichkeit auszuschließen, wird empfohlen, insbesondere Messbehälter (Ringschalen) derart aufzubewahren, dass in einem solchen Falle eine Kontamination durch luftgetragene Aktivität ausgeschlossen werden kann.

1.2.3 Meerwasser

Die Proben werden aus verschiedenen Tiefen entnommen. Die Entnahme erfolgt mit einem schiffseigenen Pumpensystem (Wasseroberfläche), Kranzwasserschöpfern (bis 1000 m) oder mit Wasserschöpfern von 50 L oder 270 L Volumen (je nach zu erwartender Konzentration) aus bis zu 5000 m Wassertiefe.

Die Proben werden aus den Schöpfern in Behälter aus Polyethylen umgefüllt und mit 1 mL Salzsäure (konz.) je 1 L Probe versetzt. Das Volumen der Probe wird mit der Volumeneinteilung am Behälter bestimmt, wobei es 100 L nicht überschreiten darf. Das maximale Probenvolumen beträgt 200 L (2 mal 100 L).

1.2.4 Grund- und Trinkwasser

1.2.4.1 Allgemeine Kriterien zur Auswahl der Probenentnahmeorte

Die Probe muss für das zu beurteilende Wasser repräsentativ sein. Die Entnahme erfolgt i. A. im Wasserwerk in Form von Stichproben oder Sammelproben an den dafür vorgesehenen Entnahmearmaturen für das aufbereitete Rohwasser (Reinwasser) oder an sonstigen von den betreffenden Wasserversorgungsunternehmen vorgesehenen Probenentnahmestellen, bei Einzelwasserversorgungen direkt an den Brunnen. Die Entnahmestellen für Rohwässer sollen bestimmten Einzelbrunnen oder Brunnengalerien zuzuordnen sein. Nach dem IMIS-RMP [10] sind vorrangig solche Wasserwerke zu beproben, die Oberflächenwasser (also ungeschützte Rohwässer) verarbeiten. Gemäß den Anforderungen der REI ist Grund- und Trinkwasser in der Umgebung kerntechnischer Anlagen regelmäßig zu überwachen.

1.2.4.2 Art und Häufigkeit der Probenentnahme

Im Rahmen des IMIS-RMP soll vierteljährlich Reinwasser bzw. Trinkwasser beprobt werden; die Entnahme des entsprechenden Rohwassers erfolgt nur einmal jährlich. Bei der Überwachung von Kernkraftwerken ist gleichfalls vierteljährlich eine Probenentnahme von Grund- und Trinkwasser vorgesehen.

Im Allgemeinen genügt die Entnahme von Einzelproben. Aus den Proben, die in regelmäßigen, relativ kurzzeitigen Abständen entnommen werden, können durch Vereinigung jeweils für einen bestimmten Zeitraum (z. B. eine Woche oder einen Monat) repräsentative zeit- oder volumenproportionale Mischproben gewonnen werden. Bei starken Schwankungen der Rohwasserbeschaffenheit sollten besser kontinuierlich arbeitende Probenentnahmegeräte verwendet werden, z.B. Leitungswassersammler (s. Abb. 1-6). Eine kontinuierliche Probenentnahme ist auch bei der Verarbeitung ungeschützter Wässer, wie z.B. von Oberflächen-, Quell- oder Schmelzwässern (in Gebirgsregionen) und von Uferfiltrat zu Trinkwasser zu empfehlen.

Um eine repräsentative Probe des zu beurteilenden Trink- bzw. Rohwassers zu erhalten, ist vor der Entnahme der Wasserprobe ein reichlicher Vorlauf aus der Entnahmearmatur sicher zu stellen, damit das in der Leitung stehende Wasser und die Ablagerungen aus den Rohren zuvor herausgespült werden. Dies ist besonders wichtig bei stark eisenhaltigen Wässern. In vielen Wasserwerken lässt man daher das Wasser aus den Entnahmehähnen kontinuierlich ablaufen; diese Entnahmestellen werden als sog. „Dauerläufer“ bezeichnet.

Bei allen Entnahmen von Grund- und Trinkwasserproben ist für sorgfältig gereinigte Entnahmegeräte und -gefäße zu sorgen; nach Möglichkeit sind jeweils für die gleichen Entnahmestellen stets die gleichen oder neue Gefäße zu verwenden. Zur Stabilisierung und Vermeidung von Adsorptionseffekten an den Gefäßwandungen bei der Aufbewahrung der Wässer sollten diese alsbald nach der Entnahme angesäuert werden.

Weitere Hinweise zur Probenentnahme von Grund- und Trinkwasser sind den entsprechenden standardisierten Vorschriften [18, 19] zu entnehmen. Spezielle Hinweise und die zur Probenaufarbeitung zur Erreichung der geforderten Nachweisgrenzen benötigten Volumina sind im AKU-LB 3.1.12.4 [20] angegeben.

1.2.4.3 Probenentnahmegeräte

Im Folgenden werden Geräte zur kontinuierlichen Entnahme von Wasserproben beschrieben:

Abb. 1-6 zeigt schematisch den im ehemaligen Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene (heute: Bundesamt für Strahlenschutz, BfS) entwickelten Leitungswassersammler [21].

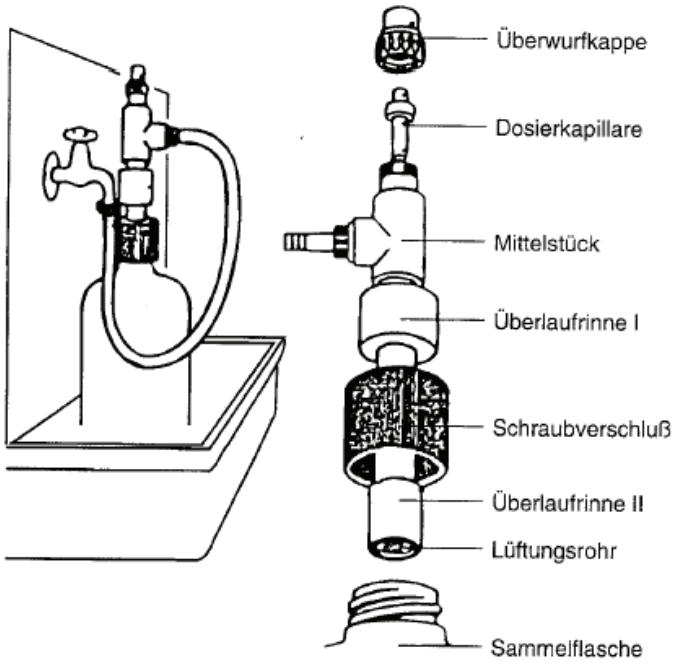


Abb. 1-6: Leitungswassersammler

Das zu überwachende Wasser wird über einen Druckschlauch dem Leitungswassersammler direkt zugeführt. Das Sammelgerät wird auf eine geeignete Polyethylenflasche beispielsweise mit einem Volumen von 10 L aufgeschraubt. Das Prinzip des Sammlers besteht darin, dass in die Sammelflasche Wasser nur in dem Maße eintreten kann, wie Luft aus ihm entweicht. Die Menge der entweichenden Luft wird durch eine Kapillare geregelt; durch deren Dimensionierung wird der Sammelzeitraum festgelegt. Das bei voll geöffnetem Zapfhahn nicht in die Flasche gelangende Wasser wird über die Überlaufrinne abgeführt und sorgt für eine konstante Temperatur des Probengefäßes. Vorteile dieses einfachen Gerätes zur kontinuierlichen und zeitproportionalen Probenentnahme sind die freie Wählbarkeit des Sammelzeitraumes und die Unabhängigkeit von elektrischer Versorgung und vom Wasserdruck.

Andere Probenentnahmegeräte zur kontinuierlichen oder quasikontinuierlichen Sammlung von Wasserproben arbeiten mit Schlauchpumpen, deren Fördervolumen den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden kann.

In Abb. 1-7 ist der ebenfalls im ehemaligen Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene entwickelte Eindampfsammler dargestellt [22]. Mit diesem Gerät ist eine kontinuierliche, zeitproportionale Entnahme von Wasserproben unter gleichzeitiger Konzentration der nichtflüchtigen Wasserinhaltsstoffe durch Verdampfen des Wassers möglich. Der Eindampfsammler besteht aus einem speziellen Destillierapparat aus Glas mit leicht auswechselbaren Kolben. Durch einen einfachen Regelmechanismus mittels Wippe und Quetschhahn ist gewährleistet, dass dem Verdampferkolben kontinuierlich soviel Wasser zugeführt wird, wie aus ihm verdampft. Der Flüssigkeitsspiegel im Kolben wird somit konstant gehalten. Durch eine ringförmige Heizvorrichtung wird Siedeverzug und Überschäumen verhindert. Die Volumenbestimmung des eingedampften Wassers erfolgt durch Auslitern des Destillates.

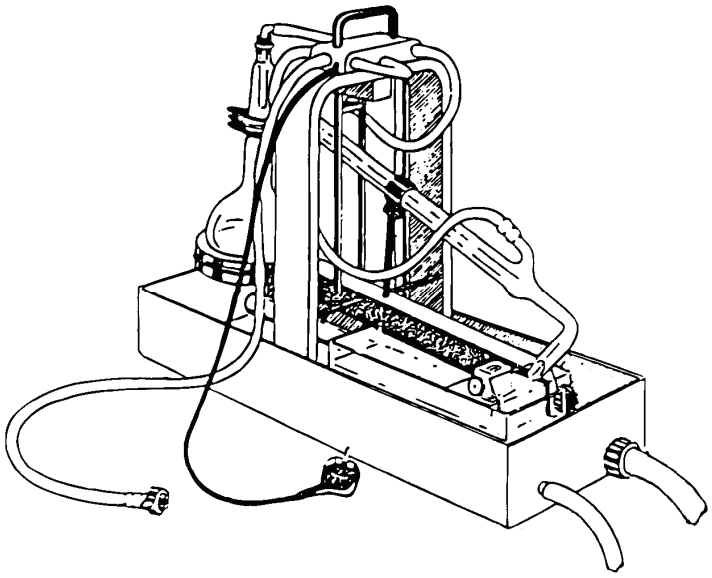


Abb. 1-7: Eindampfsammler

Mit dieser Anlage kann über größere Zeiträume der nichtflüchtige Feststoffanteil bis zu maximal einigen 100 L Wasser in dem Eindampfkolben gesammelt werden. Die Kolben mit den eingedampften Wasserproben können in speziellen Transportbehältern zur Messung verschickt werden.

Zur Stabilisierung und Vermeidung von Adsorptionseffekten an den Gefäßwandungen bei der Aufbewahrung von Proben (z. B. in Polyethylenflaschen) ist es erforderlich, die Proben mit Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 14 mol/L) bis zu einem pH-Wert < 1 anzusäuern und gegebenenfalls zu trägern.

1.2.5 Abwasser und Sickerwasser

Begrifflich sind folgende Typen von Abwasser und Sickerwasser nach ihrer Herkunft zu unterscheiden:

Abwasser

- Kommunale bzw. häusliche und gewerbliche Abwässer aus Abwasserreinigungsanlagen oder aus der Kanalisation. Diese Abwässer können auch Abwässer von Isotopenanwendern (Indirekteinleitern) enthalten
- Gereinigte Abwässer aus Abwasserreinigungs- bzw. Kläranlagen, das sog. Klarwasser
- Abwässer aus dem Übergabebehälter kerntechnischer Anlagen, die, vermischt mit dem Kühlwasser, direkt in den Vorfluter eingeleitet werden. Für diese gelten innerbetriebliche Überwachungsvorschriften und die Regel KTA-1504.

Sickerwasser

- Kommunale und gewerbliche Sickerwässer aus Hausmüll- und Sondermülldeponien. Sie werden üblicherweise über Sickerwasserdrainagen in Sammelschächten zusammengeführt und von dort ggf. in Abwasserkanäle geleitet. Aus alten Deponien fließt das Sickerwasser meist als oberflächennahes Grundwasser ab.

1.2.5.1 Festlegung der Entnahmestellen

Festlegung der Entnahmestellen für Abwasser

Bei den Kanalisationssystemen ist zu unterscheiden zwischen Kanalisation im Trennsystem und Kanalisation im Mischsystem mit zeitlich wechselnden Zuflüssen an Niederschlägen. Beim Vorlie-

gen einer Trennkanalisation sind zusätzlich zu den häuslichen und gewerblichen Abwässern Proben aus Regenauffangbecken oder -überlaufbecken zu entnehmen. Im Normalfall sollten die Abwässer in der Form beprobt werden, wie sie die Abwasserreinigungsanlagen verlassen [23], d. h. an den Abläufen der Kläranlagen (Klarwasser).

Festlegung der Entnahmestellen für Sickerwasser

Bei Deponien mit Sickerwasserdrainagen werden Proben aus den einzelnen Sickerwassersammelschächten oder -becken entnommen. Bei Deponien ohne Drainagesystem oder solchen, deren Basisabdichtung undicht geworden ist, wird das Sickerwasser als oberflächennahes Grundwasser mit Hilfe von Beobachtungsrohren überwacht.

1.2.5.2 Art und Häufigkeit der Probenentnahme

Abwasser

Bei den zu untersuchenden Abwässern handelt es sich normalerweise um einen fließenden Wasserstrom (Ablauf der Kläranlage oder Kanalisation). Zur Gewinnung der Proben sollten daher grundsätzlich kontinuierlich arbeitende Probenentnahmegeräte eingesetzt werden (z. B. Schlauchpumpen oder besser Vakuumprobenentnehmer). Die Probenentnahme erfolgt in der Regel vierteljährlich; der Sammelzeitraum sollte möglichst eine Woche betragen. Im Allgemeinen genügt eine zeitproportionale Probenentnahme. Vereinfachend wird ein Wasserstrom mit konstanter Durchflussmenge angenommen. Wenn bei Abflussänderung während der Probenentnahmezeit eine streng mengenproportionale Probenentnahme erforderlich ist (z. B. zur Bilanzierung der im Wasser transportierten Stoffmengen), müssen die Mischproben ggf. von Hand zusammengestellt werden. Bei den Probenentnahmen sollte man sich zweckmäßigerweise den regelmäßigen Untersuchungen der Klärwerksbetreiber anschließen.

Zur Stabilisierung der Proben werden diese angesäuert (pH < 2). Weitere Hinweise zur Probenentnahme von Abwasser sind den entsprechenden standardisierten Vorschriften [23] zu entnehmen. Spezielle Hinweise und die zur Probenaufarbeitung zur Erreichung der geforderten Nachweisgrenzen benötigten Volumina findet man im AKU-LB 3.1.12.4 [20] und in [18].

Sickerwasser

Sickerwasserproben werden stichprobenartig als Schöpfproben aus den einzelnen Sammelschächten und -becken entnommen. Aus den im Grundwasserabstrom der Deponie liegenden Beobachtungsrohren für oberflächennah abfließendes Sickerwasser werden die Proben mit einer Tauchpumpe aus dem obersten Grundwasserstockwerk entnommen. Dabei ist der Vorlauf solange zu verwerfen, bis ein Leitfähigkeitsmessgerät im abgepumpten Wasser einen konstanten Wert anzeigt. Der Feststoffanteil beträgt typisch 10 g/L bis 100 g/L. Da die Ergiebigkeit meist gering ist, kommt es vor, dass das Beobachtungsrohr entleert ist, bevor eine konstante Leitfähigkeit erreicht wird. Dann muss nach einer Wartezeit von ca. 30 min weitergepumpt werden.

Das Probenvolumen je Schacht bzw. Beobachtungsrohr sollte so bemessen sein, dass sich aus der Gesamtheit aller Proben eine 5-L-Mischprobe erstellen lässt. Zur Stabilisierung wird die Probe sofort mit 1 mL konzentrierter Salpetersäure pro Liter Wasser angesäuert. Für weitere Hinweise siehe die für Abwasser geltenden Vorschriften [23] und AKU-LB 3.1.12.4 [20].

1.3 Böden, Schwebstoffe, Sedimente und Schlämme

1.3.1 Boden

1.3.1.1 Grundsätzliche Anforderungen

Bei ungestörten Verhältnissen (ungepflügter Naturboden) dringt die abgelagerte künstliche Radioaktivität nur langsam in den Boden ein und ist dort je nach Radionuklid unterschiedlich in der Tiefe verteilt. Durch das Pflügen wird der Boden bis in eine Tiefe von 30 cm bis 50 cm mehr oder weniger gleichmäßig durchmischt und die Aktivitätsverteilung entsprechend verändert.

Bodenproben sollten an denselben Probenentnahmestellen genommen werden, an denen auch Entnahmen von Pflanzenproben vorgesehen sind. Alle Proben sind nach Möglichkeit von Jahr zu Jahr wieder bei demselben landwirtschaftlichen Betrieb, zumindest aber in ein- und derselben Gemarkung zu entnehmen. Die Entnahme von Bodenproben ist nicht unproblematisch und bedarf einiger Erfahrung. Die Bodenprobenentnahme sollte daher möglichst solchen Institutionen übertragen werden, die über entsprechende Erfahrungen verfügen. Ein Fachmann für Bodenkunde muss den Probenentnehmer in seine Aufgaben einweisen. Gegebenenfalls müssen landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalten, geologische Landesämter oder bodenkundliche Institute der Hochschulen um Amtshilfe bzw. Rat ersucht werden. Dies gilt insbesondere auch dann, wenn die Böden bei der erstmaligen Entnahme nach ihrer Bodenart charakterisiert werden müssen.

Bei der Auswahl der Probenentnahmeflächen muss entsprechend der BMU-MA darauf geachtet werden, dass von Hindernissen (Gebäuden, Bäumen u. Ä.) mindestens ein Abstand von der zweifachen Höhe der Hindernisse eingehalten wird. Lage und Umgrenzung der Beprobungsfläche sind genau und eindeutig zu beschreiben, damit Jahr für Jahr dieselben Flächen beprobt werden können. Da über einen längeren Zeitraum nicht auszuschließen ist, dass sich die Flächennutzung ändert und die ursprünglichen Beprobungsflächen nicht mehr für die Probenentnahme zur Verfügung stehen, sollten in unmittelbarer Nähe Ersatzflächen vorgesehen werden. Es ist zweckmäßig, dass der Probenentnehmer Flurkarten mit sich führt, in die die Beprobungs- und Ersatzflächen genau eingezeichnet sind. Für die Probenentnahme muss eine für die Bodenart typische, homogene, möglichst ebene und wenig geneigte Fläche von 0,1 ha bis 1,0 ha festgelegt werden. Nur in Ausnahmefällen, in denen keine ausreichend großen Flächen zur Verfügung stehen, kann die Flächengröße bis auf 100 m^2 reduziert werden. Dies kann beispielsweise bei kerntechnischen Anlagen erforderlich sein, wenn in der Nähe der sog. ungünstigsten Einwirkungsstelle keine größeren Flächen vorhanden sind.

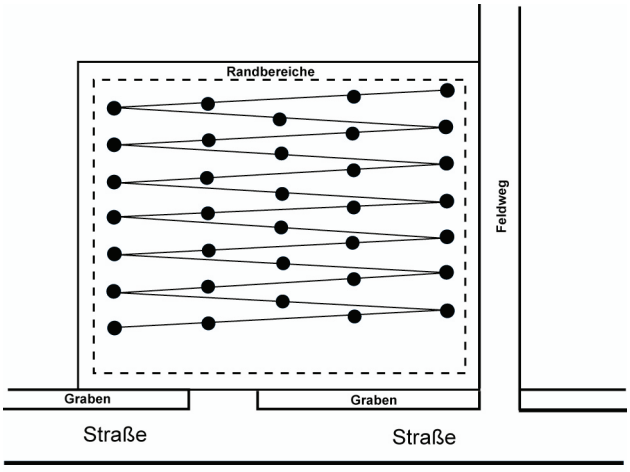


Abb. 1-8: Verteilung der Einstiche bei der Entnahme von Bodenproben

Grundsätzlich sollten sogenannte Vorgewende und Grenzbereiche zu Straßen, Wegen und Gräben von der Probenentnahme ausgenommen werden. In Abb. 1-8 sind diese Bereiche, die in der Regel eine stärker abweichende Bodenbeschaffenheit besitzen, durch unterbrochene Linien gegen die Probenentnahmefläche abgegrenzt. Zur Probenentnahme sollte, wann immer möglich, ein Bohrstock von 5 cm Durchmesser verwendet werden. Die Einstichstellen werden gleichmäßig über die Probenentnahmefläche verteilt. Ein Beispiel für eine ideale Gleichverteilung der Einstiche ist in Abb. 1-8 dargestellt. Der Probenentnehmer bewegt sich in diesem Fall auf einem Zick-Zack-Kurs auf der Fläche und sollte die Verteilung der Einstiche in möglichst guter Annäherung an den dargestellten Idealzustand realisieren.

Mit einem 5 cm-∅-Bohrstock sind mindestens 20 Einstiche unter genauer Einhaltung der Entnahmetiefe erforderlich. Werden Bohrstöcke mit geringerem Durchmesser, beispielsweise Pürkhauerbohrer, eingesetzt, müssen entsprechend mehr Einstiche durchgeführt werden, um vergleichbare Probenmengen zu erhalten. Bei sehr humusreichen Böden (Moor, Wald) sind auch mit einem 5 cm-Bohrstock mindestens 30 Einstiche vorzusehen, um ausreichendes Probenmaterial zu bekommen. Die Mindestprobenmenge sollte in allen Fällen etwa 5 kg betragen. Auf skelettreichen Böden ist ein Bohrstock oft nicht einsetzbar, so dass die Probenentnahme an mindestens 10 Stellen mit einem Spaten erfolgen muss. Dabei ist darauf zu achten, dass jeweils gleiche Mengenanteile über die gesamte Entnahmeschicht genommen werden, der Einstich also nicht konisch nach unten verengt wird. Alle Einzelproben werden in einem Plastikbeutel vereinigt und so ins Laboratorium gebracht.

In der Schweiz wird zur Entnahme von Erdproben empfohlen (vgl. AKU-LB 3.1.7 [24]), mit dem Messband ein Rechteck von 5 m x 7,5 m abzustecken. Die längere Seite des Rechteckes wird in Abschnitte von 2,5 m unterteilt. An den so markierten 8 Punkten wird mit einer 10 cm breiten Stechschaufel je ein Erdziegel von 10 cm x 10 cm Seitenlänge und ca. 5 cm bis 10 cm Dicke ausgestochen. Das Gras auf der Oberseite wird entfernt und dann mit einem Messer so viel von der Unterseite des Erdziegels abgeschnitten, dass gerade noch die oberen 5 cm übrig bleiben; es entstehen auf diese Weise 8 Stücke von 10 cm x 10 cm Seitenlänge und 5 cm Höhe. Wo die Probenentnahme in der hier geschilderten Weise aus räumlichen Gründen nicht möglich ist, können die 8 Probenentnahmestücke anders gewählt werden.

Die weiteren Ausführungen entsprechen den Vorgaben der BMU-MA [18].

1.3.1.2 Ackerböden

Die Probenentnahme erfolgt exakt bis zur der Pflugtiefe (A_p-Horizont), die je nach örtlichen Gegebenheiten zwischen 15 cm und 40 cm liegt. Unterboden darf in den Proben nicht enthalten sein. Steine werden zunächst nicht entfernt, sondern erst bei der Probenvorbereitung. Zur Umrechnung der Messergebnisse auf die Einheit Bq/m^2 (Flächenaktivität) muss die Probenentnahmetiefe notiert werden.

1.3.1.3 Weiden, Wiesen und andere unbearbeitete Böden

Die Einstichtiefe beträgt in diesen Fällen 10 cm. Die Einstichstellen sollten, wenn möglich, zwischen den Pflanzenbüscheln platziert werden. Größere unbewachsene Stellen, Maulwurfshügel und ähnliche, gestörte Flächen müssen gemieden werden. Bei unbearbeiteten Böden ist auf eine exakte Einhaltung der Entnahmetiefe besonders zu achten. Zur Gewinnung ausreichender Bodenmengen muss die Anzahl der Einstiche je nach Humusgehalt eventuell auf 30 bis 50 erhöht werden.

1.3.1.4 Waldböden

Die Probenentnahme von Waldböden ist in aller Regel sehr problematisch, da die Bodenhorizonte schwer zu unterscheiden sind und darüber hinaus sehr unterschiedliche Mächtigkeit aufweisen. Von

der Bodenoberfläche beginnend unterscheidet man bei Waldböden in der Regel folgende Horizonte (Tab. 1-2):

Tab. 1-2: Bodenhorizonte in Waldböden

Horizontbezeichnung	**Horizontbeschreibung**
A_{00} oder O_l	lose Blätter- oder Nadelteppich
A_0 oder O_f plus O_h	Humusauflage
A_1 oder A_h	humoser Mineralboden
B	Verdichteter mineralischer Unterboden

Für die Zwecke der Radioaktivitätsüberwachung ist es sinnvoll, diejenigen Horizonte zu beproben, die die höchsten Nährstoffmengen enthalten und in denen daher Pilze ihr Mycel und Pflanzen ihre Wurzeln ausbilden. Dieses sind vor allem die Humusauflage (Bezeichnung: O_f - und O_h-Horizonte oder A_0-Horizont) und der meist humose Mineralboden unter der Humusauflage (Bezeichnung: A_h- bzw. A_l-Horizont), der eine Mächtigkeit zwischen etwa 5 cm und 40 cm aufweisen kann. Die Bodenstreuschicht, d. h. der lose Blätter- oder Nadelteppich (O_l- bzw. A_{00}-Horizont), und der tiefere verdichtete mineralische Unterboden (B-Horizont) sind für das Pilz- und Pflanzenwachstum von geringerer Bedeutung.

Zur Gewinnung von Proben aus der Humusschicht wird zunächst die lose Blatt- oder Nadelauflage vorsichtig abgetragen. Anschließend werden die Proben mit einem Bohrstock über die Gesamttiefe der Humusschicht (O_f- plus O_h-Horizont), unabhängig von der Mächtigkeit dieser Schicht, entnommen. Mit einem Bohrstock von 5 cm Durchmesser werden 30 bis 50 Einstiche gleichmäßig über die Probenentnahmefläche verteilt durchgeführt. Die Probenentnahmetiefe (Mächtigkeit der Humusschicht) wird notiert.

Anschließend wird an mindestens 20 Probenentnahmestellen die Humusauflage vorsichtig abgetragen und danach mit einem Bohrstock, bei skelettreichen Böden auch mit einem Spaten, je nach Mächtigkeit des $A_h(A_1)$-Horizontes bei einer Einstichtiefe von 5 cm bis maximal 40 cm das Probenmaterial aus der unmittelbar unter der Humusauflage liegenden mineralischen Schicht gewonnen. Die Einstichtiefe wird notiert. Den Übergang des A- in den B-Horizont erkennt man anhand des dichteren Gefüges des B-Horizontes, der dementsprechend nur gering durchwurzelt ist. Typisch für den B-Horizont sind darüber hinaus Flecke, Adern und Streifen, die durch Ablagerung von Mineralstoffen oder Kolloiden mit häufig brauner oder rostbrauner Farbe bedingt sind.

1.3.2 Schwebstoff

Die in Gewässern vorhandenen Schwebstoffe weisen i. A. eine hohe Affinität zu einer Vielzahl von Radionukliden auf. In Laboruntersuchungen [25] wurden unter naturähnlichen Bedingungen (Salinität, pH-Wert, Temperatur) für gelöste Radionuklide Austauschhalbwertszeiten von wenigen Stunden beobachtet. Dies bedeutet, dass die in gelöster Form in die Gewässer eingeleiteten Radionuklide bereits nach vergleichsweise kurzen Fließstrecken mit den hier suspendierten Schwebstoffen im Sorptionsgleichgewicht vorliegen. Langjährige Beobachtungen unterstreichen die große Bedeutung der Schwebstoffmessung zur Erfassung kurzzeitiger Belastungen in Gewässern mit radioaktiven Stoffen („Kurzzeitmonitor“). Sollen im Rahmen von Überwachungsmaßnahmen einzelne Radionuklide gezielt bestimmt werden, sind bei der Festlegung der zu überwachenden Probenart Kenntnisse über deren Sorptionsverhalten in der fließenden Welle [25] von Vorteil.

1.3.2.1 Entnahme im Normalbetrieb

Zur Gewinnung von Schwebstoffproben werden von der BfG Schwebstoffsammler verwendet, durch die Wasser aus der fließenden Welle bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit kontinuierlich hindurchgeleitet wird (s. Abb. 1-9). Aus dem mäanderförmig geführten Wasserstrom sedimentieren bei der Passage die suspendierten Feststoffpartikeln und sammeln sich in dem trichterförmig verjüngten Boden des Schwebstoffsammlers an. In monatlichen Abständen können, je nach Schwebstoffführung des Vorfluters, Schwebstoffmengen zwischen 100 g und 1000 g Trockenmasse gewonnen werden.

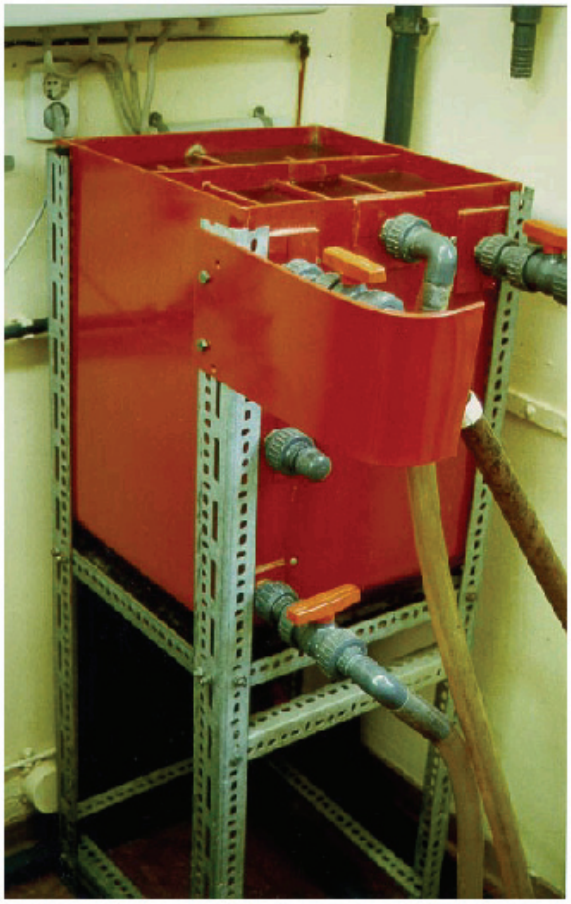


Abb. 1-9: Schwebstoffsammler zur Gewinnung von Schwebstoffmischproben aus der fließenden Welle (Eigenbau der BfG)

Die Gewinnung rezenter Feststoffproben kann aber auch mit Hilfe auf der Gewässersohle ausgebrachter Sammelkästen erfolgen (Abb. 1-10). Hiermit können auf einfache Weise die über definierte Zeiträume auftretenden Ablagerungen aus der Schwebstoffphase in situ gesammelt werden. In diesem Fall kann die gemessene Aktivitätskonzentration der gesammelten Proben dem jeweiligen Sammelzeitraum stets eindeutig zugeordnet und somit bei einer Bilanzierung über die entsprechenden Nuklidfrachten zu den einzelnen Abgaben der Emittenten in Bezug gesetzt werden. Auch bei der Schwebstoffmessung gilt der Grundsatz, dass bei Gewässern mit variablen Einträgen stets Mischproben und bei solchen mit quasi-konstanter Belastung dagegen Stichproben vorgesehen werden sollten.

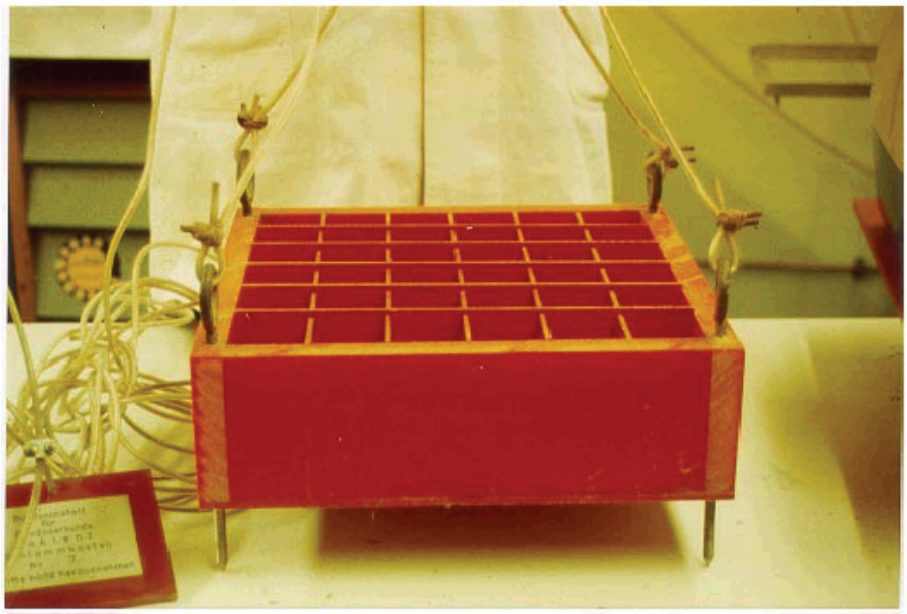


Abb. 1-10: Sammelkasten zur Gewinnung rezenter Feststoffmischproben in Gewässern (Eigenbau der BfG)

1.3.2.2 Entnahme im Ereignisfall

Kleinere Schwebstoffmengen zwischen 0,1 g und 1 g können aus Oberflächenwasser mittels Filtration bzw. Druckfiltration durch Membranfilter (Porenweite: 0,45 µm) oder auch mit Hilfe einer Durchlaufzentrifuge abgetrennt werden. Mit Hinblick auf die i. A. sehr niedrigen Schwebstoffgehalte (typisch: 30 mg/L) müssen jedoch entsprechend große Wassermengen durchgesetzt werden, um ausreichende Mengen für radiometrische Messungen zu erhalten.

1.3.3 Sediment

Schwebstoffe sedimentieren bevorzugt in sog. Stillwasserbereichen eines Gewässers (Häfen, Stauhaltungen, Altarmen, Buhnenfelder, usw.) und bewirken hier, sofern sie mit radioaktiven Stoffen belastet sind, eine Kontamination der Gewässersohle.

Untersuchungen nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl [26-28] haben gezeigt, dass kurzzeitige Belastungen eines Gewässers mit radioaktiven Stoffen in der Sedimentphase nur sehr verzögert und abgeschwächt erfasst werden können. Das Medium Sediment stellt somit eine Art „Langzeitmonitor“ dar, anhand dessen die langfristige Kontamination eines Gewässers erfasst und aufgezeigt werden kann.

Die Entnahme von Sedimentproben erfolgt bei normaler Sohlenbeschaffenheit mittels Backengreifer vom Typ „Birge-Ekman“ (s. Abb. 1-11). Die Entnahme wird üblicherweise vom Schiff aus vorgenommen; hierbei sind besondere Sicherheitsvorschriften zu beachten [29]. Bei Sohlenschichten von höherer Bindefestigkeit ist der Einsatz eines schwereren Backengreifers vom Typ „van Veen“ zu empfehlen, der wegen seines Gewichts bei der Handhabung jedoch Nachteile aufweist.

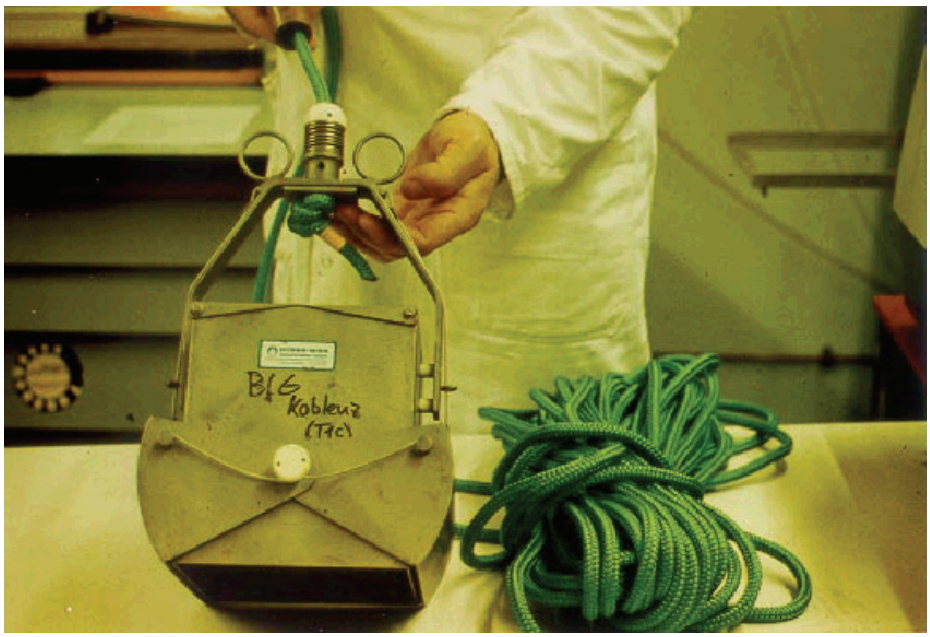


Abb. 1-11: Sedimentgreifer vom Typ „Birge-Ekman“

Infolge der zeitlichen Verzögerung der Kontamination der Sohlenschicht bei kurzzeitig eingetragenen Belastungen sind in einem Ereignisfall Sedimentmessungen von untergeordneter Bedeutung.

Die Nuklidgehalte von Sedimentproben der jeweils gleichen Entnahmestelle weisen bisweilen erhebliche Schwankungen auf, die insbesondere auf zwei Einflüsse zurückgeführt werden können:

- Dispersionseffekt infolge heterogener Verteilung der radioaktiven Stoffe innerhalb der Sohlenschicht
- Korngrößeneffekt als Folge der erhöhten Anreicherung von Radionukliden innerhalb der Feinkornfraktion.

Bei variablen Einträgen radioaktiver Stoffe in ein Gewässer kommt es in der Sohlenschicht bisweilen zu ausgeprägten Konzentrationsschichtungen, wie sie anhand von Bohrkernmessungen unter Verwendung von Cs-137 als Leitnuklid nachgewiesen werden konnten [27]. Aufgrund dieser Konzentrationsschichtungen ist eine Festlegung der Einstichhöhe bei der Entnahme von Sedimentproben erforderlich. So ist davon auszugehen, dass bei unterschiedlichen Einstichtiefen Sedimentproben unterschiedlichen Alters bzw. Altersstruktur entnommen werden und die Gehalte solcher Proben nicht mehr vergleichbar sind. Da jedoch die Sedimentationsraten selbst innerhalb begrenzter Flussabschnitte großen lokalen, wie zeitlichen, abflussabhängigen Schwankungen unterliegen, was sich wiederum auf die Konzentrationsschichtung auswirkt, kann eine solche Festlegung auf eine bestimmte Einstichtiefe nur einen Kompromiss darstellen, um im Rahmen von Überwachungsmaßnahmen Sedimentproben bei vertretbarem Aufwand routinemäßig entnehmen zu können.

Bei der Entnahme von Sedimentproben kann eine Einstichtiefe von 10 cm empfohlen werden, ein Wert, der mit den üblicherweise eingesetzten Backengreifern vom Typ „Birge-Ekman“ bei normaler Sohlenbeschaffenheit leicht eingehalten werden kann. Bei typischen Sedimentationsraten von 5 cm/a bis 10 cm/a entspricht dieser Wert einem Sammelzeitraum von 1 a bis 2 a.

Neben einer bisweilen sehr ausgeprägten Konzentrationsschichtung in der Sohlenschicht eines Gewässers (Dispersionseffekt) wirkt sich auch die Korngrößenverteilung auf die Höhe der Nuklidgehalte (Gesamtproben) von Sedimentproben aus (Korngrößeneffekt). So werden Radionuklide bekanntlich bevorzugt in der Feinkornfraktion angereichert [25, 30]. Verschiebungen der Korngrö-

ßenzusammensetzung wirken sich somit auf die Höhe der Gesamtgehalte der Proben entscheidend aus. Untersuchungen zur Korngrößenzusammensetzung von mit Backengreifer bzw. mit Sedimentsammler gewonnenen Proben zeigten eine gute Übereinstimmung. Eine Verschiebung der Korngrößenzusammensetzung beim Herausnehmen der Sammler durch evtl. Ausspülen von Feinkornanteilen ist i. A. nicht zu besorgen. Um bei einer Abschätzung der Strahlenexposition auf dem „Sedimentpfad“ eine möglichst konservative Aussage vornehmen zu können, wird die Entnahme von möglichst feinkörnigen Sedimentproben (mindestens 90 % mit einem Korndurchmesser von max. 63 µm) empfohlen, wie sie in ausgeprägten Sedimentationsbereichen von Fließgewässern verbreitet anzutreffen sind.

Bei Sedimentuntersuchungen nach der REI ist Art und Beschaffenheit der Gewässersohle von Bedeutung, da die in die Gewässer eingeleiteten Radionuklide vorzugsweise an der Feinkornfraktion angereichert werden. Sohlenschichten in Fließbereichen bestehen überwiegend aus Kies und Geröll, an denen sich Radionuklide praktisch nicht anreichern. Im Bereich sog. Stillwasserzonen (Uferbereiche, Buhnenfelder, Hafenbecken, Altarme, im Wehrbereich der Staustufen) finden sich dagegen z. T. sehr mächtige, feinkörnige Ablagerungen. Diese stellen sog. ungünstigste Einwirkungsstellen nach § 47 StrlSchV dar, da hieraus in zeitlichen Abständen gebaggert wird und das Baggergut ggf. auf landwirtschaftlich genutzte Anbauflächen oder auf sog. Spülfelder ausgebracht und deponiert werden muss.

1.3.4 Klärschlamm

Begrifflich sind folgende Typen von Klärschlamm nach ihrer Herkunft zu unterscheiden:

Primärschlamm:	Überschussschlamm aus der Vorklärung bzw. der ersten Reinigungsstufe der Kläranlagen
Sekundärschlamm:	Überschussschlamm aus der biologischen Stufe der Abwasserreinigung aus der zweiten Reinigungsstufe (z. B. Belebtschlamm und Tropfkörperschlamm)
Tertiärschlamm:	aus einer dritten Reinigungsstufe (z. B. aus einer chemischen Nachbehandlung, Phosphateliminierung, usw.)

In der Regel fallen diese Schlämme nicht in reiner Form an, sondern es werden Mischschlämme erzeugt, z. B. durch Rückführung des Überschussschlamms in die Vorklärung. Daneben fallen Rechengut und Sand aus dem Sandfang an.

1.3.4.1 Festlegung der Entnahmestellen

Bei der Abwasserreinigung in den Kläranlagen und insbesondere bei der Schlammbehandlung kommen verschiedene Verfahrensvarianten zum Einsatz und dementsprechend fallen sehr unterschiedliche Klärschlammarten an. Die Entnahme repräsentativer Klärschlammproben ist daher besonders problematisch; erhebliche Schwankungen ihrer Zusammensetzung entstehen durch verschiedene Betriebszustände, jahreszeitliche Veränderungen der Durchsatzmengen, Zuläufe von Niederschlägen, usw.

Neben der Herkunft der Schlämme ist zu unterscheiden zwischen Rohschlämmen und behandelten Schlämmen. Bei den einzeln oder in Kombination durchgeführten Verfahren der Schlammbehandlung (Eindickung, Entwässerung, Konditionierung und Stabilisierung) entstehen Schlämme unterschiedlicher Konsistenz, wie z. B. Zentrifugenaustrag, Filterkuchen, Trockenbeetschlamm, Faulschlamm u. a. Die Wassergehalte der Schlämme können außerordentlich stark variieren, von weniger als 1 % Trockenmassenanteil (z. B. Rohschlamm) bis zu ca. 40 % (z. B. teilentwässerter Schlamm aus der Filterpresse, Filterkuchen).

Bei Radioaktivitätsuntersuchungen im Rahmen des IMIS-Routinemessprogramms (IMIS-RMP) [12] stehen Fragen im Zusammenhang mit dem Verbleib des Klärschlamms im Vordergrund. Die wichtigsten Arten der Verwertung und Beseitigung der Klärschlämme sind:

- landwirtschaftliche Verwertung,
- Verbrennung und
- Ablagerung auf Deponien.

Daher ist die Entnahme von Schlammproben - ähnlich der Entnahme von Wasserproben - in derjenigen Bearbeitungsstufe sinnvoll, in der die Schlämme die Kläranlage verlassen. Dementsprechend sind i. A. vorzugsweise teilentwässerte und konditionierte Schlämme zu entnehmen.

1.3.4.2 Art und Häufigkeit der Probenentnahme

Zur Untersuchung der Klärschlämme reicht i. A. eine diskontinuierliche Probenentnahme, da der Klärschlamm in gewissem Maße bereits eine Mischprobe darstellt. Noch repräsentativere Schlammproben erhält man durch eine zeit- oder durchflussproportionale Probenentnahme, die kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann. Bei sehr großen Inhomogenitäten des Probenmaterials müssen aus mehreren Einzel- oder Stichproben nach einem bestimmten Schema (z. B. flächendeckend aus einem Schlammbeet oder Schlammstapelbehälter), Sammel- oder Mischproben zusammengestellt werden.

Zur Entnahme von Schlammproben aus oberflächennahen Schichten oder sehr wasserreichen homogenen Schlämmen eignen sich Schöpfbecher. Zur Entnahme von Schlammproben aus größeren, sowie aus definierten Tiefen benötigt man Schöpfapparate (durch Klappen oder Ventile verschließbare Hohlkörper, z. B. Schlammgreifer). Schlämme dichter Konsistenz (stichfeste Schlämme) entnimmt man mit einem Schlammstecher oder Stechheber.

Die erforderliche Menge des Schlamms (Feststoffgehalt mindestens 50 g) wird in eine Polyethylenflasche oder in andere verschließbare Gefäße mit möglichst weiter Öffnung gefüllt und bis zur Untersuchung möglichst kühl und dunkel aufbewahrt. Durch biologische Prozesse kann in der geschlossenen Flasche durch Gasentwicklung Überdruck entstehen. Als Konservierungsmaßnahme kommt für kürzere Zeit Kühlen auf 4 °C und zur Lagerung Tiefgefrieren auf mindestens -20 °C in Frage. Eine Konservierung durch Chemikalienzugabe, z. B. Formaldehyd, ist wegen der dadurch entstehenden Probleme beim Trocknen des Schlamms in der Regel nicht zu empfehlen.

Bei der Probenentnahme ist besonders auf eine eindeutige Beschreibung des Probenentnahmeortes und des Probengutes und auf eine unverwechselbare Kennzeichnung der Probe zu achten. Auch der Zeitpunkt und besondere Umstände müssen notiert werden. Hierfür wird die Benutzung eines Formulars empfohlen.

Klärschlamm kann Krankheitserreger (pathogene Keime, Wurmeier usw.) enthalten. Deshalb sollten bei der Probenentnahme und bei der Probenaufbereitung unbedingt Einweghandschuhe getragen werden. Nach Beendigung der Arbeit ist für sorgfältige Desinfizierung der Hände und Geräte zu sorgen. Weitere Hinweise zur Probenentnahme von Schlämmen können den entsprechenden standardisierten Vorschriften entnommen werden. Spezielle Hinweise und die zur Probenaufarbeitung zur Erreichung der geforderten Nachweisgrenzen benötigten Mengen sind bei der Beschreibung der jeweiligen Messverfahren in [31, 18] angegeben.

1.4 Milch und Milchprodukte

Nach dem StrVG sind im Normalbetrieb monatliche Entnahmen von Rohmilchproben aus Sammeltanks in ausgewählten, größeren Molkereien oder Sammelstellen vorgesehen. Die Molkereien bzw. Sammelstellen sind in einem Probenentnahmeplan festzulegen, so dass von Monat zu Monat dieselben Betriebe beprobt werden können und damit geschlossene Zeitreihen entstehen.

Die Häufigkeit der Probenentnahmen im Rahmen der Überwachung kerntechnischer Anlagen wird in Deutschland durch die REI [4] vorgegeben, respektive durch den Probenentnahmeplan des Bundesamtes für Gesundheit für die Schweiz. Sie sieht während der Grünfutterzeit die Entnahme von jeweils zwei Stichproben bei einem Milcherzeugerbetrieb, vorzugsweise im Bereich der ungünstigsten Einwirkungsstelle, und einer nahegelegenen Molkerei oder Milchsammelstelle vor. Im Fall der Entnahme beim Milcherzeuger muss durch Absprache sichergestellt werden, dass die Proben möglichst von Tieren stammen, die im Hauptbeaufschlagungsgebiet weiden oder aus diesem Sektor mit Grünfutter versorgt werden. Mischprobenherstellung bezüglich des Entnahmeortes oder der Entnahmezeit ist in diesem Fall nicht zulässig.

Die Entnahme flüssiger Proben stellt im Prinzip kein allzu großes Problem dar. Einige Dinge sind jedoch zu beachten, damit die Proben für die in dem jeweiligen Betrieb erzeugte bzw. in der Molkerei durchgesetzte Milch repräsentativ sind: Die Rohmilch muss aus den Sammeltanks der Betriebe oder Stapeltanks der Molkereien gezogen werden, die bereits gefüllt und in denen die Milch durch Umpumpen oder Rühren durchmischt ist. Werden die Proben aus einem Hahn oder Ablaufstutzen entnommen, so muss vor der Entnahme eine dem nicht durchmischten Totvolumen entsprechende Menge ablaufen. Existieren in einem Betrieb mehrere Großtanks oder werden die Tanks täglich mehrfach gefüllt, so sollte möglichst aus allen Tankfüllungen aus aliquoten Volumina eine Tagesmischprobe hergestellt werden. Bei flüssiger Milch ist eine Probenmenge von 2 L zu entnehmen.

Generell sollten Milchproben stets vor dem Transport von der Molkerei oder dem Erzeuger zum Laboratorium durch Zusatz von 3,5 mL 5 %iger Natriumazidlösung pro Liter Milch konserviert werden, um eine Säuerung zu verhindern. Im Handel werden auch „Natriumazid-Tabletten zur Stabilisierung von Milchuntersuchungsproben“ angeboten.

Bei der Probenentnahme und weiteren Probebehandlung sind im Fall erhöhter Aktivitätskonzentrationen besondere Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen, damit keine Aktivitäten verschleppt und Laboratorien und Messgeräte kontaminiert werden.

1.5 Fisch, Krustentiere und Muscheln

1.5.1 Fisch

Zur Probenentnahme von Fisch ist man - insbesondere bei Meeresfisch - größtenteils auf die Unterstützung durch die entsprechenden Berufssparten (Berufsfischer) bzw. auf das Angebot des Fischmarktes angewiesen. Es ist wichtig, dass die zu entnehmende Probe dem Herkunftsgewässer zugeordnet werden kann. Der Probenentnehmer hat dieses sicherzustellen. Der Name des Gewässers gehört zur vollständigen Probenbeschreibung.

Für eine in Fließgewässern und anderen *Binnengewässern* durchzuführende Probenentnahme ist neben dem zeitaufwendigen Angeln der Einsatz eines Elektrofischgerätes mit Stromaggregat, beides von einem geeigneten Schlauchboot oder Holzboot aus betrieben, möglich. Dazu muss eine Genehmigung der zuständigen Aufsichtsbehörde vorliegen. Der Einsatz von geeigneten Netzen (Zugnetze, Stellnetze) ist ebenfalls möglich. Im Bereich der Binnengewässer ist es nicht zu empfeh-

len, Fischproben vom Markt zu holen, da die erforderliche Gewässerzuordnung in der Regel nicht gegeben ist.

Für die Probenentnahme von Fischen aus *Fischzuchtanstalten* - hier sind vor allem Forellen, Karpfen und Schleie von wirtschaftlicher Bedeutung - wird der Probenentnehmer sich die Fische in der Fischzucht geben lassen.

Im küstennahen Bereich der Nord- und Ostsee sowie in den tidebeeinflussten Flussästuaren ist man bei der Probenentnahme überwiegend auf die Benutzung von Krabbenkuttern und Hamenkuttern angewiesen. Für die nach dem IMIS-RMP [10] durchzuführende Überwachung von Seefisch (Meeresfisch) ist vorgesehen, die Fischproben bei Anlandungen auf den Seefischmärkten zu entnehmen. Zwar ist es damit nicht möglich, exakte geografische Positionen der Fangorte zu erhalten, sicher kann man aber, wenn man den zu entnehmenden frischen Fisch einem Fischkutter genau zuordnen kann, von den Fischern Angaben über das Fanggebiet erhalten. Dies wird für die Zwecke der Überwachung als ausreichend angesehen. Die Angabe, ob es sich bei der Herkunft der Fische z. B. um Nordsee oder Ostsee (oder andere Meere) handelt, ist auf jeden Fall erforderlich; die Nennung des Fischmarktes allein reicht nicht aus.

Bei der Zusammenstellung mehrerer einzelner Fische zu einer Probe ist darauf zu achten, dass es sich nicht um zu kleine Exemplare handelt, sondern um solche, die für den Verzehr bestimmt sind und in den Handel gegeben werden könnten. Der Aktivitätsgehalt beispielsweise an Cäsium-Isotopen steigt im Falle eines annähernden Gleichgewichtes zwischen Aufnahme und Abgabe in der Regel mit der Körperlänge eines Fisches. Im Falle frischen Fallouts können aber, abhängig von der Fischart, deren Lebensgewohnheiten und der Jahreszeit, erhebliche Abweichungen von dieser Regel auftreten.

Die frisch gefangenen Fische werden am Probenentnahmeort nach der schnellen Tötung (keine Schlachtung, da das Fischfleisch nicht ausbluten darf) nach Arten sortiert, in Kunststoffbeutel abgepackt und in Eiskisten ins Laboratorium transportiert. Bis zur weiteren Bearbeitung im Laboratorium werden die Fischproben bei ca. -20 °C tiefgefroren gelagert. Vorzugsweise wird das Fischfleisch zu untersuchen sein. Bei einigen Fischarten, wie z. B. Sprotten, muss wegen deren geringer Größe auch der Gesamtfisch untersucht werden. Allgemein muss man davon ausgehen, dass nur das Material der Fische zur Untersuchung herangezogen werden kann, das für den menschlichen Verzehr in Frage kommt. Häufig wird der Beifang in den Fischmehlfabriken weiterverarbeitet und mögliche Kontaminationen können über diesen Weg in die Nahrungsmittel gelangen. Auch deshalb sollten periodisch Gesamtfischproben behandelt werden.

Entscheidend ist, wie der Fisch üblicherweise verzehrt wird. Die Verhältnisse für Strontium-Isotope sind anders als bei Cäsium. Strontium-Isotope werden hauptsächlich im Skelett und in der Haut angereichert, im Fischfleisch jedoch kaum.

Die Probenmenge richtet sich nach dem Untersuchungszweck, der geforderten Aufgabenstellung, der Nachweisgrenze und auch danach, ob Fischfleisch oder Gesamtfisch zu untersuchen ist. Besteht die Probe nicht nur aus grätenfreiem Filet, sondern enthält auch Anteile von Haut oder Gräten, ist mit Sr-90-Gehalten zu rechnen, die mindestens um eine Größenordnung größer sind, da Strontium hauptsächlich in Gräten und Haut angereichert wird. Für Sr-90-Analysen von Fischfleisch sollte daher eine Probe mit einer Fleisch-Ausgangsmasse von 2 kg bis 5 kg Feuchtmasse zur Verfügung stehen. Bei der Untersuchung von Gesamtfisch kann eine Probe von 1 kg Feuchtmasse bereits ausreichend sein.

1.5.2 Krustentiere

Zur Beschaffung von Garnelenproben von der deutschen Nord- und Ostseeküste besteht die Möglichkeit, sich an Fischereigenossenschaften, oder direkt an Krabbenfischer zu wenden. Vom Krabbenfischer kann man eine genaue Auskunft über die Herkunft der gefischten Garnelen bekommen. Der Probenentnehmer muss sich für die bei Fischereigenossenschaften beschafften Proben genaue Informationen über deren Herkunft geben lassen. Die Garnelen werden hauptsächlich vom Frühjahr bis zum Spätherbst gefangen. Die Probenentnahme in den Wintermonaten ist möglich, wenn sie nicht durch Eisgang behindert wird.

Um die spätere Bearbeitung im Labor erheblich zu vereinfachen ist anzuraten, sich von der Fischereigenossenschaft bereits gekochte und geschälte Garnelen geben zu lassen. In dieser Form werden sie, zum Verzehr bestimmt, verkauft. Vom Krabbenfischer kann man bereits gekochte Garnelen erhalten, diese müssen später im Labor noch mit beträchtlichem Arbeitsaufwand geschält werden.

Zur Bestimmung von Sr-90 reicht die Aschemenge aus einer Probe von etwa 3 kg gekochten und geschälten Garnelen aus. Die Probe ist gekühlt (Eiskisten) ins Labor zu transportieren. Dort kann sie über Nacht gekühlt (aber nicht tiefgefroren) gelagert werden und muss dann möglichst bald verarbeitet werden.

1.5.3 Muscheln

Zur Beschaffung von Miesmuschelproben von der deutschen Nord- und Ostseeküste besteht die Möglichkeit, sich an Fischereigenossenschaften, oder direkt an Muschelfischer zu wenden. Vom Muschelfischer kann man eine genaue Auskunft über die Herkunft der gefischten Muscheln bekommen. Der Probenentnehmer muss sich für die bei den Fischereigenossenschaften beschafften Proben genaue Informationen über deren Herkunft geben lassen.

Haupterntezeit für die Miesmuscheln sind die Monate September bis März. Die Muscheln, die vom Kutter aus mit einer Dredge von der Muschelbank aufgenommen wurden, sollen bereits mit Seewasser in einer Waschtrommel gereinigt und somit von Schlick und Bewuchs befreit worden sein.

Für den Verkauf im Handel bestimmte Miesmuscheln müssen eine Mindest-Schalenlänge von 4 cm haben. Solche Muscheln sollen auch für die auf Radioaktivität zu untersuchende Probe verwendet werden. Um eine Gammamessung mit anschließender Sr-90-Bestimmung durchführen zu können, wird empfohlen, eine Muschelprobe von mindestens 15 kg mit Schalen zu entnehmen. Die Muscheln müssen «lebensfrisch», d. h. die Schalen müssen noch geschlossen sein. Die Probe muss in frischem Zustand (Eiskisten) ins Labor transportiert werden. Dort wird die Probe über Nacht gekühlt (aber nicht tiefgefroren) gelagert und muss dann möglichst bald verarbeitet werden.

1.6 Nahrungsmittel

1.6.1 Gesamtnahrung

Die Messung der Gesamtnahrung [32] ist für die Abschätzung der Strahlenexposition, die durch die Ingestion von Radionukliden verursacht wird (Ingestionsdosis), unerlässlich. Sie gibt - im Gegensatz zur Messung der Einzellebensmittel, die meist an Rohware durchgeführt wird - den Radionuklidgehalt der verzehrsfertigen Nahrung an und berücksichtigt den Beitrag der einzelnen Lebensmittel im Verhältnis der tatsächlich von bestimmten Personengruppen verzehrten Mengen. Gesamtnahrungsproben sind primär aus der Gemeinschaftsverpflegung zu beziehen. Hierfür kommen Einrichtungen wie Wohnheime, Kasernen oder Gemeinschaftsküchen in Frage, die eine Vollverköstigung anbieten.

Die Tagesprobe soll die gesamte Verzehrsmenge umfassen, die ein gesunder Erwachsener an einem Tag beim Frühstück, Mittagessen, Abendessen und den Zwischenmahlzeiten einschließlich der Getränke zu sich nimmt. Die Gesamtnahrungsproben sind wöchentlich als Stichproben zu entnehmen.

Die Wochenstichprobe wird in Folienbeuteln oder in verschließbaren Gefäßen aus Glas oder Kunststoff gesammelt. Die Probe wird umgehend homogenisiert (s. Kap. 2.1.6.1) und in dieser Form bei Kühlschranktemperatur aufbewahrt (andernfalls wird sie unbearbeitet unter den o. a. Bedingungen zwischengelagert bis die Wochenstichprobe hergestellt wird). Ist abzusehen, dass nach Ablauf von 7 d die Wochenstichprobe nicht aufbereitet werden kann, ist sie bei -18 °C zu lagern. Aus vier Wochenstichproben wird eine Monatsmischprobe für die Analyse auf Sr-90 hergestellt.

Die Masse der Gesamtnahrung ist vor der Verarbeitung festzuhalten. Können die analysenfertigen Proben nicht anschließend gemessen werden, sind sie als Einzelproben tiefgekühlt bei -18 °C zu lagern. Bei der Kühllagerung stark wasserhaltiger Lebensmittel besteht die Gefahr, dass sich Kondenswasser an den Wänden der zur Lagerung verwendeten Gefäße niederschlägt. Dieses muss nur dann quantitativ erfasst werden, wenn die Proben noch nicht analysenfertig vorbereitet und ausgewogen worden sind. Ein Wasserverlust kann über die Wägung der entleerten Gefäße vor und nach ihrer Trocknung ermittelt werden. Bei der Berechnung eines Radionuklidgehaltes pro kg Feuchtmasse (FM) ist dieser Masseverlust der Probe gegebenenfalls zu berücksichtigen.

Die tägliche Verzehrsmenge eines Erwachsenen beträgt etwa 1,8 kg bis 2,3 kg [32]. Diese Masse ist in der Regel für eine Sr-Bestimmung ausreichend. Von den Wochenstichproben sind der Probeentnahmeort, das Probeentnahmedatum, die Probenmasse und deren Hauptbestandteile festzuhalten.

Hinweis: Die Strontium-Analytik kann nachträglich an einer zuvor zerstörungsfrei erfolgten gammaspektrometrischen Direktmessung der Probe durchgeführt werden; dies ist zu dokumentieren.

1.6.2 Tierische Nahrungsmittel

Allgemeines

Art der Proben, Umfang der Probenentnahme und Auswahl der Probenentnahmeorte richten sich im Normalbetrieb nach dem IMIS-RMP [10]. Entsprechende Vorgaben zur Umgebungsüberwachung kerntechnischer Anlagen sind in der REI [4] enthalten.

Zur Vermeidung von Kreuzkontaminationen und Feuchtigkeitsverlusten bei Lagerung sollte das Probenmaterial bereits bei der Probenentnahme in gut verschließbare Behälter eingebracht werden (z. B. Polyethylengefäße mit Schraubverschluss oder Polyethylenbeutel).

Können die Proben nicht im Anschluss an die Probenentnahme analysiert werden, sind sie einzeln in verschlossenen Gefäßen bei einer Temperatur von mindestens -18 °C in analysenfertigem Zustand aufzubewahren.

Üblicherweise ist die Probenmasse jeweils für eine Doppelanalyse einzuplanen. Die Probenentnahme sollte deshalb so erfolgen, dass etwa die vier- bis fünffache Masse des für eine Doppelanalyse benötigten analysenfertigen Materials zur Verfügung steht. Bei fehlerhafter Analyse ist dann noch Probenmaterial für eine weitere Doppelanalyse vorhanden.

Grundsätze der Probenauswahl

Es ist nicht möglich, alle landwirtschaftlich produzierten und im Handel befindlichen Lebensmittel kontinuierlich und lückenlos zu untersuchen. Daher muss eine geeignete Probenauswahl die benötigten Hinweise über das Ausmaß einer möglichen Belastung von Lebensmitteln durch radioaktives Strontium geben [33]. Es werden bevorzugt solche Produkte untersucht, die nach der Erfahrung stärker als andere Produkte Radionuklide über den Luft-, Wasser- und Bodenpfad aufnehmen oder

akkumulieren (Indikatoren). Außer bei Gesamtnahrungsproben sind nur Produkte der Erzeugerstufe zu untersuchen.

Die Probenauswahl erfolgt nach Probenentnahmeplänen, die von jedem Bundesland in Zusammenarbeit mit der Zentralstelle des Bundes für die Überwachung der Umweltradioaktivität (ZdB) aufgestellt wurden.

Spezifisches zur Probenauswahl bei tierischen Nahrungsmitteln

Nach dem IMIS-RMP [10] sind für die Überwachung der Lebensmittel tierischer Herkunft die Proben gleichmäßig über das Jahr verteilt zu nehmen. Die Proben sollten bevorzugt aus Rohprodukten einheimischer Nutztiere bestehen, wie sie in Schlachthöfen anfallen. Vorrangig zu untersuchen sind Rindfleisch, Schweinefleisch, Kalbfleisch und Geflügel, wobei zur Sr-90-Bestimmung nicht nur Muskelfleisch sondern auch solche mit (gemahlenen) Knochenanteilen auszuwählen sind, sofern sie in Lebensmitteln Verwendung finden.

Für Untersuchungen von Wildbret (Reh, Hirsch, Damwild und Wildschwein) und Lammfleisch, das auch Radiocäsium anreichern kann, können bis zu 10 % der im Routinemessprogramm für Fleisch festgelegten Probenanzahl genutzt werden.

Zur Erfüllung des Überwachungsauftrags ist es wichtig, dass der Ursprungsort des Schlachttieres, d. h. der Ort, an dem das Tier aufgezogen und zur Schlachtreife gebracht wurde, genau ermittelt werden kann.

1.6.3 Pflanzliche Nahrungsmittel

Die unter Kap. 1.6.2 beschriebenen allgemeinen Aussagen und Grundsätze der Probenauswahl gelten gleichermassen auch für pflanzliche Nahrungsmittel

Spezifisches zur Probenauswahl bei pflanzlichen Nahrungsmitteln

Vorrangig kommen landwirtschaftliche Erzeugnisse in Betracht, deren oberirdische Teile zum Verzehr bestimmt sind. Die höchsten Radionuklidgehalte haben bei den Gemüsesorten i. A. die auf dem Freiland wachsenden Blattgemüse und von diesen wiederum diejenigen mit einer langen Wachstumsperiode und einer großen freien Blattoberfläche (z. B. Grünkohl). Pilze zeigen ein spezielles Verhalten, da sie insbesondere Radiocaesium anreichern können. Bei Obstsorten sind diejenigen von Interesse, die große Oberflächen im Verhältnis zum Gesamtgewicht aufweisen. Hierzu gehört vor allem Beerenobst.

Die zu überwachenden Lebensmittel pflanzlicher Herkunft sind so auszuwählen, dass über das Jahr verteilt die verschiedenen erntereifen Produkte aus den für die Versorgung der Bevölkerung relevanten Anbaugebieten erfasst werden. Für die Überwachung von Freilandgemüse und Obst wird empfohlen, sich auf solche Gemüse- und Obstarten zu beschränken, die von den Anbauflächen bzw. von den Produktionsmengen her dominieren. Dadurch soll sichergestellt werden, dass in allen Ländern in Abhängigkeit von der Jahreszeit und vom Stand der Vegetation in etwa von gleichen Produkten Proben entnommen werden.

In den Monaten März bis Mai sollten bevorzugt Kopfsalat, Spinat, Kohlrabi, Porree und Rettich untersucht werden. Für den Zeitraum Juni bis September wird die Untersuchung von Bohnen, Erbsen, Blumenkohl, Weißkohl, Rotkohl, Wirsing, Gurken, Möhren und Zwiebeln empfohlen. Im Oktober bis November sollten zur Untersuchung die Spätgemüsearten Chinakohl, Endiviensalat, Sellerie und Rote Rüben, neben den Spätsorten von Weißkohl, Rotkohl und Möhren, herangezogen werden. Für die Wintermonate Dezember bis Februar verbleiben zur Untersuchung die winterfesten Gemüsearten Grünkohl, Rosenkohl, Porree und der Feldsalat.

Von den Obstarten haben im Juni/Juli die Erdbeeren, die Strauchbeeren, davon insbesondere die Johannisbeeren, und die Kirschen Vorrang bei der Untersuchung. Ab August sollten die Kernobstarten Äpfel und Birnen, sowie die zum Steinobst zählenden Pflaumen, Zwetschgen, Aprikosen (Marillen) und Pfirsiche untersucht werden. Bei einheimischem Schalenobst sind Hasel- und Walnüsse von Interesse bei der Überwachung.

Getreide ist nur zur Zeit der Reife zu überwachen. Es sind die reifen Getreidekörner von Roggen, Weizen, Gerste und Hafer zu untersuchen. Die Untersuchung von ganzen Ähren oder von Mahlprodukten wie Mehl und Kleie ist zu unterlassen, damit die Vergleichbarkeit der Messwerte gewahrt bleibt.

Aufgrund der Verzehrsgewohnheiten in Deutschland wurden Kartoffeln ebenfalls in den Probenentnahmeplan aufgenommen, obwohl sie nicht zu den Pflanzen zählen, die Radionuklide akkumulieren.

Generell ist zur Probenentnahme von pflanzlichem Material zu sagen, dass nur botanisch einheitliches Material verwendet werden sollte. Die Untersuchung von Mischproben, z. B. von Mischungen aus Äpfeln und Birnen oder aus Kopfsalat und Eisbergsalat ist nicht zulässig. Ebenso sollte auf eine Sortenvermischung verzichtet werden.

1.7 Futtermittel und Bewuchs

1.7.1 Futtermittel

1.7.1.1 Allgemeines

Futtermittelproben sollten an denselben Probenentnahmestellen gezogen werden, an denen auch Bodenprobenentnahmen vorgesehen sind (S. Kapitel 1.3.1.1 Grundsätzliche Überlegungen). Alle Proben sind nach Möglichkeit von Jahr zu Jahr wieder bei demselben landwirtschaftlichen Betrieb, zumindest aber in ein- und derselben Gemarkung zu entnehmen.

Die Entnahme von Futtermittelproben bedarf einiger Erfahrung. Die Futtermittelprobenentnahme sollte daher möglichst solchen Institutionen übertragen werden, die über entsprechende Erfahrungen verfügen. Ein Fachmann aus dem Bereich der Futtermittelkunde muss den Probenentnehmer in seine Aufgaben einweisen. Gegebenenfalls müssen landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalten oder futtermittelkundliche Institute der Hochschulen um Amtshilfe bzw. Rat ersucht werden.

Beim Anbau pflanzlicher Produkte ist ein häufiger Fruchtwechsel üblich, so dass es schon aus diesem Grunde erforderlich ist, mehrere Probenentnahmeflächen von vornherein in einer Gemarkung festzulegen, um ausreichende Ausweichmöglichkeiten zu haben.

Die Probenentnahme bei Grünfutterpflanzen sollte zeitlich so eingerichtet werden, dass das Pflanzenmaterial sofort weiterverarbeitet werden kann, um so Fäulnis oder Schimmelbildung durch unsachgemäße Lagerung zu vermeiden.

1.7.1.2 Weide- und Wiesenbewuchs (Klee, Luzerne, Grüngetreide)

Als Probenentnahmeflächen sollen Wiesen oder Weiden ausgewählt werden, die der Gewinnung von Futtermitteln dienen und die regelmäßig gepflegt und gedüngt werden. Gewässer- und Ackerrandstreifen, Wiesenbrachen u. Ä. sind als Probenentnahmeflächen nicht geeignet. Die Probenentnahme soll zur ortsüblichen Zeit des ersten Heu- oder Silageschnittes erfolgen. Die ausgewählte

Fläche muss Jahr für Jahr beprobt werden. Ein Wechsel der Probenentnahmeflächen muss nach Möglichkeit vermieden werden. Ersatzflächen sollten jedoch von vornherein auch in diesem Fall vorgesehen werden, da nicht auszuschließen ist, dass beispielsweise Weiden oder Wiesen zu einem späteren Zeitpunkt umgebrochen und anderweitig genutzt werden. Zweckmäßigerweise werden an mehreren Stellen Flächen von 70 cm x 70 cm (= 0,5 m^2) nach Auflegen eines Rahmens entsprechender Kantenlänge aus V2A-Stahl- oder Kunststoffprofil etwa 2 cm über dem Boden abgeschnitten (Grasschere o. ä.), zu einer Mischprobe von 10 kg bis 15 kg vereinigt und in einen Plastiksack verpackt. Die Schnittflächen sollten in etwa die für die Gesamtfläche typische Zusammensetzung der Pflanzenarten aufweisen. Die genaue Einhaltung der Schnittflächengröße und eine verlustfreie Probenentnahme auf diesen Flächen sowie die Ermittlung der Probenmenge sind erforderlich, wenn die Messergebnisse später auf eine Flächeneinheit umgerechnet werden sollen. Verunreinigungen mit Boden und Wurzeln sind zu vermeiden.

1.7.1.3 Mais (ganze Pflanzen)

Auf der zu beprobenden Anbaufläche wird zur Zeit der Teigreife an 15 gleichmäßig über die Fläche verteilten Stellen jeweils eine Pflanze etwa 5 cm über dem Boden abgeschnitten. Die Teilproben werden vereinigt, grob zerkleinert und in Plastiksäcke verpackt transportiert. Bei der Entnahme und der Zerkleinerung müssen auch in diesem Fall Verschmutzungen mit Boden vermieden werden.

1.7.1.4 Futtergetreide

Bei oder nach der Getreideernte werden am Mähdrescher, vom Transportfahrzeug oder vom Lager des Landwirtes 10 Teilproben entnommen und zu einer Mischprobe von 2 kg Gewicht vereinigt. Bei allen Proben ist auf einen geringen Besatz (Fremdgetreide, Unkrautsamen, Strohreste) zu achten.

1.7.1.5 Futterkartoffeln, Futterrüben

Für die Probenentnahme werden landwirtschaftliche Betriebe ausgewählt, die Futterkartoffeln bzw. Futterrüben jährlich auf gleichartigen, möglichst nahe beieinander liegenden Flächen anbauen. Man sollte darauf achten, dass nach Möglichkeit eine Kartoffel- bzw. Rübensorte beprobt wird, die über mehrere Jahre angebaut wird. Bei Kartoffeln werden keine Frühsorten entnommen, da sie fast ausschließlich der Ernährung des Menschen dienen.

Die Proben werden im Spätherbst vom Lager des Landwirtes entnommen. Dazu werden an 10 Stellen Teilproben genommen und zu einer Mischprobe vereinigt. Es ist darauf zu achten, dass die Mischprobe in etwa die gleiche Größenverteilung der Knollen bzw. Rüben wie das Gesamtlager aufweist. Die Teilproben werden zu einer Mischprobe von mindestens 10 kg bei Kartoffeln und von mindestens 25 kg bei Rüben vereinigt.

1.7.1.6 Futtermittelrohstoffe (Importe)

Importierte Rohstoffe für die Futtermittelherstellung werden bei den Herstellern von Mischfuttermitteln gemäß der Verordnung für die amtliche Futtermittelüberwachung [34, 35] von amtlichen Probenentnehmern entnommen, die in der Regel den Wirtschafts- oder Landwirtschaftsoberbehörden der Länder zugeordnet sind oder von diesen Oberbehörden beauftragt werden.

Die Beschaffenheit der Probenentnahmegeräte, die Entnahme und Bildung von Proben, die Anzahl der zu entnehmenden Einzel- und Sammelproben in Abhängigkeit von Art und Umfang der zu beprobenden Partie, sowie die Herstellung der Endproben für die Untersuchungen werden in dieser Verordnung in allen Details beschrieben. Abweichend von der Verordnung muss die Mindestmenge der Endprobe für die Radioaktivitätsüberwachung 1,5 kg betragen.

1.7.2 Bewuchs, Gras

1.7.2.1 Gras (nicht Futtermittel)

Von Hindernissen (Gebäuden, Bäumen, u. Ä.) sollte die Probenentnahmefläche mindestens einen Abstand von der zweifachen Höhe der Hindernisse aufweisen. Die Probenentnahmefläche soll mindestens 200 m^2 groß und frei von Verunreinigungen sein sowie einen geringen Unkrautanteil aufweisen. Nur in Ausnahmefällen, in denen keine ausreichend großen Flächen zur Verfügung stehen, kann die Flächengröße bis auf 100 m^2 reduziert werden. Dies kann beispielsweise bei kerntechnischen Anlagen erforderlich sein, wenn in der Nähe des maximalen Aufpunktes keine größeren Flächen vorhanden sind.

Nach Möglichkeit sollte eine ebene, ungedüngte Naturwiese, bei einer Kaminhöhe von 100 m in ca. 500 m bis 1500 m Entfernung vom Standort des Kernkraftwerkes (KKW) in den beiden Hauptwindrichtungen beprobt werden. Falls in den Hauptbeaufschlagungsgebieten keine Wiesen vorhanden sind, können auch andere Bewuchsproben (bevorzugt großblättrige Pflanzen) untersucht werden. Diese Messresultate sind allerdings nicht ohne weiteres mit den Messungen von Grasproben vergleichbar. Da diese Messungen jedoch in erster Linie dazu dienen, langfristige Einflüsse der Emissionen des KKW auf die Radioaktivität im Bewuchs festzustellen, ist vor allem eine gute Reproduzierbarkeit wichtig, d.h. die Proben sollten immer auf dieselbe Weise und am selben Ort entnommen werden.

Zweckmäßigerweise wird an mehreren gleichmäßig über die Gesamtfläche verteilten Stellen das Gras von Flächen mit den Abmessungen von 70 cm x 70 cm (ca. 0,5 m^2) nach Auflegen eines Rahmens entsprechender Kantenlänge aus V2A-Stahl- oder Kunststoffprofil etwa 2 cm über dem Boden abgeschnitten (Grasschere o. ä., kein Rasenmäher). Alternativ hierzu kann mit einem Messband eine bestimmte Fläche (z.B. 5 m^2, hängt von der Höhe des Grases ab) abgesteckt und das Gras mit Sense oder Sichel wenige Zentimeter über dem Boden abgemäht werden. Das geschnittene Gras wird zu einer Mischprobe vereinigt und in einem Plastiksack ins Laboratorium gebracht. Beträgt die Probenmenge weniger als 10 kg Frischmasse, so sind weitere Teilflächen zu schneiden. Die genaue Einhaltung der Flächengröße und eine verlustfreie Probenentnahme sind erforderlich, wenn die Messergebnisse später auf eine Flächeneinheit umgerechnet werden sollen. Grobe Verunreinigungen der Proben mit Boden und Wurzeln sind zu vermeiden.

Um eine gute Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu garantieren, sollte Grasschnitt mindestens zweimal jährlich; z. B. vor dem ersten und vor dem zweiten Schnitt (Monat Mai oder Juni) als Probenmaterial verwendet werden.

1.7.2.2 Blätter, Nadeln

Für die Probenentnahme werden einzeln stehende Bäume oder kleine Baumgruppen ausgesucht.

Die Blätter werden im September oder Oktober vor der herbstlichen Verfärbung von tief hängenden Zweigen abgestreift. Die Arbeit wird erleichtert, wenn lederne Arbeitshandschuhe benutzt und die Blätter in einen umgehängten Eimer gestreift werden. Blätter des Vorjahres die unter den Bäumen liegen dürfen nicht beprobt werden. Die Probenmenge sollte etwa 5 kg Feuchtmasse erreichen.

Zur Gewinnung von Nadelproben werden im Oktober vorzugsweise von Fichten die Triebe des gleichen Jahres (Triebspitzen ab der letzten Verzweigung) von tief hängenden Zweigen mit einer Gartenschere abgeschnitten. Nadeln älterer Jahrgänge etwa aus dem Inneren des Baumes oder gar vom Boden unter den Bäumen dürfen nicht beprobt werden. Die Probenmenge sollte etwa 3 kg Feuchtmasse betragen.

1.7.3 Wasserpflanzen

Für Monitoringzwecke werden häufig Blasentang (Fucus vesiculosus) und/oder Knotentang (Ascophyllum nodosum) gesammelt. Die Proben können aus einzelnen Pflanzen oder Mischernten von ausgewählten Flächenabschnitten (10 m² bis 20 m²) bestehen. Die Probenmenge sollte etwa 1 kg bis 10 kg Feuchtmasse betragen. Die Pflanzen werden als Ganzes analysiert [36].

2 Radiochemische Analytik

Die im Kapitel 2 zusammengestellten radiochemisch-analytischen Verfahren zur Bestimmung von Radionukliden in Umweltproben sind teilweise bereits existierenden Werken wie den BMU-MA [18] oder AKU-LBS [1] entnommen. Darüber hinaus werden neuere Verfahren aus den Labors der Autoren vorgestellt, die bisher noch keinen Eingang in die vorgenannten Werke gefunden haben. Die jeweiligen Trennungsgänge werden matrixspezifisch in den einzelnen Unterkapiteln dargestellt.

Zur Validierung der in der vorliegenden Broschüre genannten Verfahren wurden exemplarisch einige ausgewählte Umweltproben in den Labors der Autoren analysiert. Diese Arbeiten werden im Detail in Kapitel 4 „Dokumentation, Beurteilung und Validierung“ beschrieben.

2.1 Probenvorbehandlung und -aufschluss

Viele in fester Form vorliegende Proben können mithilfe der Mikrowellen-Technik aufgearbeitet werden. Mikrowellen-Laborgeräte (MW-Laborgeräte) zeichnen sich dadurch aus, dass chemische Reaktionen, die unter Erhitzung durchgeführt werden, meist sehr viel schneller und oft auch mit geringerem Reagenzienverbrauch durchgeführt werden können als mit klassischen Heiztechniken. Besonders die meistens recht zeitaufwändigen Aufschlussverfahren lassen sich durch den Einsatz von MW-Laborgeräten beschleunigen.

Tab. 2-1: Kurzübersicht über mögliche Mikrowellen-unterstützte Verfahren

Verfahren bzw. Analysen-Teilschritt	**Probenmatrix**	**Institution**
Trocknung	alle festen Umweltproben	(z. Zt. nicht im Einsatz)
Angarung	Fisch, Geflügel, Salat, Gemüse	LAfA, Düsseldorf
Veraschung	Aerosolproben	DWD, Offenbach GSF, Neuherberg
Druck-Extraktion	Aerosolproben Niederschlag Grasasche Heu- und Futtermittelaschen Bodenasche Kartoffelasche Klärschlamm	DWD, Offenbach DWD, Offenbach IRA, Lausanne BFEL, Kiel IRA, Lausanne, BFEL, Kiel IRA, Lausanne LAfA, Düsseldorf
Druckloser Aufschluss	Luftstaub-Asche	PTB, Braunschweig
Einengen / Abrauchen	Aufschlusslösung (Aerosole)	PTB, Braunschweig
Auflösen von Niederschlagsrückständen	Oxalat-Niederschläge	IRA, Lausanne BFEL, Kiel GSF, Neuherberg

BFEL = *Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Standort Kiel*
DWD = *Deutscher Wetterdienst, Offenbach*
IRA = *Institut de Radiophysique Appliquée, Universität Lausanne*
GSF = *Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg*
LAfA = *Landesanstalt für Arbeitsschutz Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf*
PTB = *Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig*

Aufschlüsse sind für die Bestimmung von Strontium-Isotopen in Umweltproben meist nicht notwendig, können jedoch erforderlich werden, wenn in einer Probe neben den Strontium-Isotopen auch z. B. Alphastrahler zu bestimmen sind. Hier wird daher nur in Form einer Kurzübersicht (Tab. 2-1) auf mögliche MW-unterstützte Verfahren hingewiesen, deren Einsatz in der Strontium-Analytik sinnvoll sein kann. Eine detaillierte Übersicht über MW-Laborgeräte, mögliche Verfahren und typische Reaktionsbedingungen finden sich im Anhang A 2-1 (Übersicht „MW-unterstützte Verfahren und wesentliche Betriebsparameter"). Für Einzelheiten wird auf das AKU-LB 3.4.10 [37] verwiesen.

2.1.1 Aerosole

Die Aerosolprobe braucht – im einfachsten Fall – lediglich an der Raumluft getrocknet zu werden, bevor sie der anschließenden radiochemischen Abtrennung und Reinigung des Strontiums unterzogen wird. Sollen über eine reine Überwachungsmessung hinausgehende weitere Untersuchungen mit Hilfe des Analysenergebnisses durchgeführt werden, so müssen vor dem Beginn der radiochemischen Arbeiten weitere Parameter wie Aussehen, Masse, Konsistenz, Ascheanteil o. ä. festgestellt werden. Ein weiteres Kriterium für die Wahl der geeigneten Probenvorbehandlung ist, ob ausschließlich Strontium aus dem Analysenansatz bestimmt werden soll - dann genügt eine Extraktion mit Salzsäure - oder noch weitere Radionuklide (z. B. Alphastrahler), was einen Totalaufschluss der Probe erforderlich macht.

Für Aerosolproben im Bereich der Umweltmessungen im Rahmen des IMIS wird auf das Verfahren **A-γ-Sr-89/Sr-90**-AEROS-01 in den BMU-MA [18] verwiesen.

2.1.1.1 Extraktion mit Salzsäure

Zur Bestimmung von Sr-90 werden die Filter bzw. Filterpresslinge extrahiert. Dazu werden sie zerkleinert, in ein Becherglas überführt, mit 20 mg Sr^{2+} und ggf. mit ca. 30 mg Ca^{2+} versetzt. Die radiochemische Ausbeute der Strontiumabtrennung wird zum Beispiel durch Zugabe von Sr-85-Tracer bestimmt, je nach Probe in einer Aktivität von 0,5 Bq bis 2 Bq. Die Analysenprobe wird dann mit Salzsäure (c(HCl) =6 mol/L) bedeckt, ca. 2 h lang gekocht (evtl. Extraktor). Die überstehende Lösung wird abfiltriert, Filterkuchen und Filter werden erneut mit Salzsäure (c(HCl) =6 mol/L) ca. 2 h lang gekocht und wieder filtriert. Der Filterkuchen wird mit reichlich warmem Wasser gewaschen bis das Waschwasser einen pH-Wert von 7 hat. Alle klaren Filtrate werden vereinigt und die erhaltene Lösung wird auf ca. 500 mL eingeengt.

2.1.1.2 Veraschung

Schwebstoffbeladene Filter, die aus Kunstfasermaterial bestehen, lassen sich zur Volumenreduktion und zur Entfernung organischer Bestandteile veraschen. Dabei sollten im Idealfall Träger und Tracer schon zu Beginn der Veraschung der Analysenprobe zugegeben werden, spätestens jedoch zur Asche, bevor diese weiter verarbeitet wird.

Veraschung im konventionellen Muffelofen

Die beaufschlagten Filter werden in ca. 10 mm x 10 mm große Stücke geschnitten und in eine Porzellanschale gegeben. Das Filtermaterial wird in einem Muffelofen in zwei Schritten verascht: Zunächst 2 h bei ca. 300 °C und anschließend 5 h bei ca. 450 °C. Verluste durch Flugasche sind unbedingt zu vermeiden. Zu diesem Zweck kann zu Beginn der Veraschung ein Deckel so auf das Gefäß gelegt werden, dass Luft durch einen schmalen Spalt noch Zutritt hat. Dann ist es auch möglich, bei einem kalten Muffelofen zu Beginn die Endtemperatur einzustellen und aufzuheizen (Veraschung „über Nacht").

Am Ende des Veraschungsvorgangs ist die Asche meist weiß bis hellgrau gefärbt bzw. hellbraun bei Anwesenheit von Eisen. Sie kann anschließend, wie unter Kapitel 2.1.1.1 beschrieben, extrahiert oder einem Totalaufschluss unterzogen werden.

Einsatz von Mikrowellengeräten

Die in der Praxis eingesetzten Prozeduren sind in [37] detailliert beschrieben und werden hier nicht mehr gesondert aufgeführt.

2.1.2 Niederschlag, Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser

2.1.2.1 Niederschlag

gleiches Verfahren wie unter 2.1.2.4

2.1.2.2 Oberflächenwasser

Ist die Oberflächenwasserprobe schwebstoffhaltig, getrübt, gefärbt oder liegt ein Verdacht auf eine chemische Verunreinigung vor, so sollte die Analyse nach dem Verfahren für Abwasser nach Modul 2.1.2.5 bearbeitet werden. Ansonsten kann das Verfahren für Grund- und Trinkwasser nach Modul 2.1.2.4 angewandt werden.

2.1.2.3 Meerwasser

Die Routineüberwachung des Meerwassers wird vom Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) durchgeführt. Im Labor des BSH wird das Y-90 mit Di-iso-octyl-hydrogen-phosphat (DEHP) extrahiert, nach einigen Reinigungsgängen in eine salzarme Lösung überführt und als Hydroxid gefällt. Nach der Umfällung in das Oxalat und Glühen des Oxalates wird das Y-90 als Yttriumoxid (Y_2O_3) gemessen.
Vom BSH wird der Aktivitätsabfall des Y-90-Präparates wird in einem Low-Level-Zähler durch 8 Einzelmessungen von jeweils 360 min gemessen.

2.1.2.4 Grund- und Trinkwasser

Eine Methode zur Bestimmung der Sr-90-Aktivitätskonzentration, die auch auf große Probenvolumina sowie calciumreiche, harte Wässer anwendbar ist, wird in der BMU-MA **H-Sr-90**-TWASS-01 [18] ausführlich beschrieben. Es können - je nach Härte des untersuchten Wassers - bis maximal etwa 300 L Probenvolumen eingesetzt werden:

Die eingedampfte Probe wird mit Strontium-Träger und Sr-85-Tracer zur Bestimmung der chemischen Ausbeute sowie mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzt, um Strontium (und weitere Ionen) in Carbonate zu überführen. Falls erforderlich, werden Eisen und weitere Elemente als Hydroxide abgetrennt, Barium, Radium und Blei werden als Chromate entfernt. In Spuren noch vorhandene störende Radionuklide, insbesondere natürliche Nuklide wie Actinium (Ac-228 u. a.) werden zusammen mit Y-90, dem Tochterprodukt des Sr-90, in einer Scavenger-Fällung mittels Eisenhydroxid mitgefällt. Die Bestimmung der chemischen Ausbeute des Strontiums (Sr-85) erfolgt hier gammaspektrometrisch (siehe auch 2.3.1). Andere Bestimmungsmöglichkeiten der chemischen Ausbeute, z. B. Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) oder Flammen-Fotometrie, erfordern bei größeren Probenvolumina und/oder hohen Calcium-Gehalten wegen des natürlichen Gehaltes an inaktivem Strontium stets eine Bestimmung des inaktiven Strontium-Gehaltes der Probe vor der Trägerzugabe. Der natürliche Strontiumgehalt liegt meist bei etwa 1,4 % des Calcium-Gehaltes.

Eine weitere, sehr detaillierte Arbeitsvorschrift findet sich im AKU-LB 3.1.12.4 [20].

Beide hier aufgeführten Methoden sind zur Herstellung von Messpräparaten für die Aktivitätsbestimmung mittels PZR erstellt. Bei Anwendung des Sr Resin-Verfahrens und nachfolgender Aktivitätsbestimmung mit einem Liquid Scintillation Counter (LSC) kann die Probenvorbereitung deutlich einfacher gestaltet werden.

Zur Erreichung der geforderten Nachweisgrenzen (z. B. im IMIS-RMP von 10 mBq/L) müssen mindestens 3 L Wasser eingesetzt und ca. 10 mg Strontium-Träger pro Liter zugesetzt werden. Anschließend werden ca. 5 g festes Ammoniumcarbaminat hinzu gegeben und unter Erwärmung die Erdalkalicarbonate gefällt. Nach Abfiltrieren auf einem Membranfilter wird der Niederschlag in ein Probengefäß überführt und mit Salpetersäure ($c(HNO_3) = 8$ mol/L) vorsichtig gelöst. Anschließend wird mit Salpetersäure ($c(HNO_3) = 8$ mol/L) auf 25 mL bis 50 mL verdünnt.

Hinweis: Bei Nichteinhaltung optimaler Arbeitsbedingungen (z. B. alkalischer pH-Wert, Ionenprodukt, Temperatur usw.) kann die Carbonatfällung unvollständig bleiben. Durch Zugabe von Calcium lässt sich das Ionenprodukt erhöhen und die Fällung bzw. die Mitfällung des Strontiums einleiten. Der gleiche Effekt wird durch Einengung der Wasserprobe auf ca. 0,5 L bis 1 L erreicht.

2.1.2.5 Abwasser

Bei Abwasser oder sonstigen flüssigen Umweltproben mit hohem Matrixanteil sind zusätzliche Aufarbeitungsschritte erforderlich. Eine geeignete Methode wird in der BMU-MA **H-Sr-89/Sr-90**-AWASS-01 [18] ausführlich beschrieben.

Zur Abtrennung des radioaktiven Strontiums wird die Probe mit inaktivem Strontiumträger versetzt. Organische Bestandteile des Abwassers werden durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört. Beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung fällt Strontiumsulfat fast quantitativ aus, Calciumsulfat bleibt zum Teil in Lösung. Dieser Schritt bewirkt auch eine gute Abtrennung von fast allen Elementen außer den Erdalkalien, Blei und Radium. Die ausgefällten Sulfate werden in Carbonate umgewandelt und wieder gelöst. Mittels einer Bariumchromat-Fällung werden Barium, Radium und Blei als Chromate abgetrennt. Eine Abtrennung des Calciums kann i. A. entfallen (insbesondere, wenn nur Sr-90 bestimmt werden soll). Die Seltenen Erden werden zusammen mit Yttrium in einer Scavenger-Fällung mittels Eisenhydroxid mitgefällt.

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute an Strontium erfolgt wahlweise mit dem γ–Strahler Sr-85 als Tracer oder durch Messung des Strontium-Trägers mittels Atom-Absorptions-Spektrometrie oder Flammenphotometrie. Letztere Methoden setzen voraus, dass der Gehalt an inaktivem Strontium in der Probe gegenüber der zugesetzten Trägermenge zu vernachlässigen ist. Der natürliche Strontiumgehalt liegt meist bei etwa 1,4 % des Calcium-Gehaltes. Ist der Strontiumgehalt der Abwasserprobe nicht zu vernachlässigen, ist eine Bestimmung des Strontiums vor Beginn des Trennungsgangs erforderlich. Die Ausbeute an Yttrium wird durch komplexometrische Titration ermittelt.

Diese Methode ist zur Herstellung von Messpräparaten für die Bestimmung mittels PZR erstellt.

Bei Anwendung des Sr Resin-Verfahrens und nachfolgender Bestimmung mit einem LSC kann die Probenvorbereitung deutlich einfacher gestaltet werden. In einem Vorreinigungsschritt werden die Erdalkalien einschließlich Strontium aus der flüssigen neutralen Phase mittels Batch-Verfahren an ein chelatbildendes Harz sorbiert (SERDOLIT Chelite P (cat.no. 41706), SERVA Electrophoresis GmbH, Carl-Benz-Str. 7, 69115 Heidelberg) und anschließend mit verdünnter Salpetersäure eluiert. Dazu werden mindestens 3 L der Wasserprobe in ein Becherglas gegeben, nach Zusatz von ca. 10 mg Strontium-Träger pro Liter und ca. 100 g Chelite P (20 bis 50 mesh, Na^+-Form, p.a.) 2 h bis 3 h mit einem Flügelrührer durchmischt (bei Verwendung von Magnetrührern werden die Chelatkügelchen zermahlen und dadurch schwer abfiltrierbar). Anschließend wird das Wasser

abdekantiert und das Chelatharz blasenfrei in eine entsprechende Glassäule mit Fritte überführt. Nach Spülung mit 200 mL bis 400 mL entionisiertem Wasser werden ca. 250 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 5 mol/L) in 3 Portionen zur Elution der Erdalkalien langsam (10 mL bis 20 mL pro min) durch die Säule gegeben. Das gesammelte Eluat wird vorsichtig auf ca. 100 mL eingeengt und mit Ammoniaklösung (25%ig) auf pH = 8 eingestellt. Dann werden die Erdalkalien unter Erwärmung mit ca. 5 g Ammoniumcarbaminat als Carbonate gefällt. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag je nach Carbonatmenge in ca. 20 mL bis 50 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L bis 10 mol/L) aufgelöst. Die schließlich vorliegende Lösung zur Aufgabe auf die Säule sollte einer Salpetersäure von $c(HNO_3)$ = 8 mol/L entsprechen.

2.1.3 Böden, Schwebstoffe, Sedimente und Schlämme

2.1.3.1 Boden

Zur Erreichung der z. B. nach dem deutschen Strahlenschutzvorsorgegesetz geforderten Nachweisgrenze (0,02 Bq/kg TM) müssen ca. 100 g getrockneter Probe eingesetzt werden. Nach der Veraschung wird die Probe mit Salzsäure extrahiert. Aus den salzsauren Extrakten werden die Oxalate gefällt, geglüht und anschließend in Salpetersäure aufgenommen. Diese Lösung wird für die anschließende radiochemische Trennung, z. B. mit Sr Resin verwendet.

Die Verfahrensvorschriften unterscheiden sich in Deutschland und der Schweiz in einigen Punkten, deshalb werden hier beide Varianten aufgeführt

2.1.3.1.1 Aufarbeitung nach deutscher Variante

Die zugrundeliegende Originalliteratur findet sich in der BMU-MA **F-Sr-90**-BODEN-01 [18] und im AKU-LB 3.1.7 [24].

Trocknen und Sieben

Die Bodenprobe wird grob zerkleinert und gemischt. Klumpen lassen sich während des Trocknens meist leicht zerdrücken. Der hierfür geeignete Feuchtigkeitsgehalt ist, abhängig vom Tongehalt des Bodens, unterschiedlich und muss während des Trocknungsvorganges durch Probieren ermittelt werden.

Die Mischproben werden im Umlufttrockenschrank bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dabei der Trockenmasse- bzw. Wassergehalt bestimmt. Anschließend werden sie dann von Hand zerkleinert und durch ein Sieb mit 2 mm Maschenweite gesiebt. Alternativ kann für die Aufbereitung ein spezielles Bodensiebgerät, das den Boden in einem Arbeitsgang zwischen schwingenden Stahlzylindern fein zerschlägt und auf 2 mm siebt, eingesetzt werden. Steine werden dabei nicht zerkleinert. Deren Anteil, wie auch derjenige anderer grober Teile, z. B. von Wurzeln und Pflanzenteilen, wird durch Wägung ermittelt und prozentual angegeben (Skelettanteil). Danach werden die Grobteile verworfen. Die Kenntnis des Skelettanteils und die Bestimmung des Volumengewichtes mittels Stechzylinder oder der Labormethode (siehe VDLUFA-Methodenbuch, Band 1, [38]) ist erforderlich. wenn die massenbezogenen Messwerte auf die Flächeneinheit umgerechnet werden sollen. Es wird nur der trockene Feinboden analysiert, nachdem nochmals durch Mischen homogenisiert wurde.

Das Probenmaterial von Hochmoorböden und die Humusauflage von Waldböden werden nach dem Trocknen mit Hilfe einer Schlagkreuzmühle mit 1-mm-Sieb gemahlen und durch nachträgliches Mischen homogenisiert.

Veraschung

Für die Bestimmung von Sr-90 ist stets eine Veraschung erforderlich. Dazu wird das getrocknete

und zerkleinerte Probenmaterial in V4A-Schalen bei einer Ofentemperatur unter 400 °C verascht. Die Schalen mit dem Probengut werden in den noch kalten Ofen gestellt. Zunächst wird die Luftzufuhr zum Ofen so stark wie möglich gedrosselt, um eine Verschwelung der Proben zu erreichen und eine Entzündung zu vermeiden. Erst am Ende des Schwelprozesses werden die Luftschieber des Ofens geöffnet. Während des Veraschungsprozesses müssen die Proben mehrfach aufgerührt werden, um dem Luftsauerstoff Zutritt zu verschaffen und so eine vollständige Zerstörung des organischen Materials zu erreichen. Der veraschte Boden wird nochmals durch Mischen homogenisiert. Die Ascheausbeute ist zu ermitteln, damit die Messergebnisse auf die Trockenmasse (TM) umgerechnet werden können.

Hinweis: Um Ablagerungen von Schwelprodukten in Schornsteinen und dadurch mögliche Schornsteinbrände einerseits und Umweltbelastungen durch die Schwelprodukte andererseits zu vermeiden, ist es zu empfehlen, bei der Veraschung größerer Mengen biologischen Materials einen Veraschungsofen mit katalytischer Nachverbrennung einzusetzen. Besonders bewährt haben sich solche Ofenkonstruktionen, bei denen der Veraschungsraum direkt durch einen großen Durchgangsquerschnitt mit der katalytischen Nachverbrennungseinheit mit zusätzlicher Beheizung verbunden ist.

Extraktion

Schritt 1: 100 g der bei 400 °C gewichtskonstant geglühten Bodenprobe werden in ein 1-L-Becherglas eingewogen. Dann werden 10 mL Strontium-Trägerlösung, 1 mL Barium-Trägerlösung, 20 mL Calcium-Trägerlösung und 5 mL Sr-85-Lösung zugesetzt. (Für die Bestimmung der Strontium-Ausbeute werden gleichzeitig zwei Standards hergestellt. Dazu pipettiert man je 5 mL derselben Sr-85-Lösung in eine 100-mL-Polyethylenflasche und gibt 10 mL Strontium-Trägerlösung und 10 mL entionisiertes Wasser hinzu.) Anschließend werden 100 mL Salzsäure (c(HCl) = 6 mol/L) hinzugefügt. Bei Proben mit hohem Carbonatgehalt muss die Salzsäure langsam zugegeben werden. Proben, die einen hohen Calcium-Gehalt aufweisen, erfordern keine Zugabe von Calcium-Trägerlösung.

Schritt 2: Anschließend wird 30 min gerührt und danach auf dem Sandbad bei ca. 280 °C vorsichtig bis fast zur Trockene eingedampft. Um das Verspritzen zu verhindern, muss das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt sein. Der noch feuchte Rückstand wird mit 50 mL Salzsäure (c(HCl) = 6 mol/L) aufgenommen, gut durchgerührt und kurzzeitig auf dem Sandbad erhitzt.

Schritt 3: Den Säureextrakt filtriert man nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einem Büchner-Trichter über ein Glasfaserfilter ab. Das Filtrat wird in einem 2-L-Becherglas gesammelt.

Schritt 4: Der Rückstand auf dem Filter wird in das 1-L-Becherglas zurückgegeben, mit 50 mL Salzsäure (c(HCl) = 6 mol/L) versetzt und wieder weitgehend zur Trockene eingedampft. Man nimmt wie unter Schritt 2 mit 50 mL Salzsäure (c(HCl) = 6 mol/L) auf und filtriert wie unter Schritt 3 beschrieben. Dieser Arbeitsvorgang wird noch zweimal wiederholt, so dass die Bodenprobe insgesamt viermal extrahiert wird.

Schritt 5: Der extrahierte Rückstand wird verworfen. Die im 2-L-Becherglas gesammelten Filtrate werden auf etwa 250 mL eingedampft. Diese Lösung lässt man abkühlen und setzt dann 250 mL Salpetersäure (c(HNO_3) = 14 mol/L) zu. Danach wird auf ca. 100 mL eingedampft.

Schritt 6: Die zuletzt erhaltene Lösung verdünnt man mit 250 mL entionisiertem Wasser, rührt und lässt ausfallende Kieselsäure absitzen. Anschließend wird unter Verwendung eines Büchner-Trichters über ein Blauband-Filter filtriert. Die Kieselsäure auf dem Filter wäscht man mit 30 mL verdünnter heißer Salpetersäure (c(HNO_3) = 2 mol/L) und mehrmals mit wenig entionisiertem Wasser. Das Filter mit dem Niederschlag wird verworfen.

Schritt 7: Das Filtrat wird in einem 2-L-Becherglas auf annähernd 750 mL mit entionisiertem

Wasser verdünnt, mit 30 g Oxalsäure versetzt und die feste Säure unter Erwärmen und Rühren gelöst. Dann stellt man den pH-Wert mit carbonatfreier, 25 %iger Ammoniaklösung ($c(NH_4OH)$ = 13 mol/L) auf 5,5 ein. Sollte dabei das Eisenhydroxid ausfallen, so müssen weitere 5 g Oxalsäure zugegeben und der pH-Wert nochmals auf 5,5 eingestellt werden. Bei sehr hohen Eisen-Gehalten kann auch diese Oxalsäuremenge nicht zur Komplexierung ausreichen, und es müssen weitere 5-g-Portionen der Säure zugegeben werden. Die überstehende Lösung zeigt eine grünlich-gelbe Farbe. Bei Proben mit extrem hohem Eisen-Gehalt muss vor der Oxalsäurefällung eine Fällung des dreiwertigen Eisens mit carbonatfreier, 25 %iger Ammoniaklösung ($c(NH_4OH)$ = 13 mol/L) bei einem pH-Wert von 5,5 durchgeführt werden. Das entstehende Eisenoxidhydrat wird durch Erwärmen im Wasserbad geflockt und über ein Weißbandfilter abfiltriert. Im Filtrat erfolgt dann die Oxalsäurefällung, wie oben beschrieben.

Schritt 8: Nach dem Oxalsäurezusatz und der pH-Wert-Einstellung auf 5,5 verdünnt man auf etwa 2 L mit entionisiertem Wasser und erwärmt 2 h im Wasserbad bis sich der Niederschlag absetzt. Der Niederschlag bildet sich auch über Nacht bei Raumtemperatur.

Schritt 9: Die überstehende Lösung wird durch vorsichtiges Absaugen weitgehend entfernt. Den Niederschlag überführt man mit entionisiertem Wasser in ein 250-mL-Zentrifugenglas und zentrifugiert ihn ab. Nach dem Dekantieren wird der Rückstand mit 100 mL entionisiertem Wasser aufgerührt und wieder abzentrifugiert. Der Überstand wird verworfen.

Schritt 10: Der Niederschlag wird nun in eine Platinschale überführt und unter einem Infrarotstrahler bis zur Trockene eingedampft. Den Oxalatniederschlag erhitzt man 2 h auf 400 °C, weitere 2 h wird er bei 700 °C geglüht. Danach lässt man abkühlen.

Schritt 11: Der Rückstand wird mit wenig entionisiertem Wasser befeuchtet und in einem Gemisch aus Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 14 mol/L) und Salzsäure ($c(HCl)$ = 11,5 mol/L) im Volumenverhältnis 1 : 1 unter Erhitzen über einer Flamme gelöst. Die Säure muss vorsichtig zugegeben werden. Je nach Volumen der Lösung wird in ein entsprechendes Becherglas überführt und mit 25 %iger Ammoniaklösung ($c(NH_4OH)$ = 13 mol/L) alkalisch gemacht. Anschließend gibt man ausreichend festes Ammoniumcarbaminat zu und erwärmt im Wasserbad, um den Carbonatniederschlag zu koagulieren. Nach dem Überführen in ein 40-mL-Zentrifugenglas wird der Niederschlag abzentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit verworfen.

Schritt 12: Herstellung der Probe zur Trennung über die Sr Resin-Säule
Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag je nach Carbonatmenge in ca. 20 mL bis 30 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L bis 10 mol/L) aufgelöst. Die so erhaltene Lösung sollte einer 8 molaren Salpetersäure entsprechen und wird in einen 50-mL-Messkolben überführt und mit Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) bis zur Marke aufgefüllt.

2.1.3.1.2 Aufarbeitung nach schweizerischer Variante

Trocknen und Sieben

- Sieben der Bodenprobe durch ein 3-mm-Sieb: Siebrückstand verwerfen.
- Trocknung der Proben bei 80 °C im ventilierbaren Trockenschrank.

Veraschung

- Ca. 30 g der vorbereiteten Probe in ein 250-mL-Becherglas einwiegen
- Sr-85-Tracer (ca. 2 Bq) zur Bodenprobe geben. Da der Tracer mit einer Halbwertszeit von 65 Tagen rasch abklingt, muss die zu entnehmende Menge vor dem Analysengang berechnet werden.

- Ca. 15 mL HNO_3 (65%ig) langsam zugeben (Vorsicht, Schaumbildung).
- Probe vorsichtig eindampfen.
- Behälter in den kalten Ofen stellen. Ofen aufheizen und die Probe bei 400 °C ca. 2 h veraschen.
- Probe herausnehmen und abkühlen lasssen.
- Falls unoxidierter Kohlenstoff zurückbleibt, die Oxidation als Nassveraschung mit Salpetersäure wiederholen.

Auswaschung („Leaching“)

- 100 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) und ein Teflon-Magnetrührstäbchen in das Becherglas geben; mit Uhrglas abdecken und unter Rühren 1 h kochen, anschliessend abkühlen lassen.
- Probe mit Teflonstab aufrühren und Suspension in Zentrifugengefäße verteilen und bei 3500 min^{-1} 10 min lang zentrifugieren.
- Den Überstand (Strontium-Fraktion) in ein 500-mL-Becherglas dekantieren.
- Den Rückstand mit ca. 60 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 1 mol/L) aufschlämmen und die Zentrifugation ein- oder zweimal wiederholen (dabei die Spüllösung in das 500-mL-Becherglas geben).
- Flüssigkeit ohne Kochen auf ca. 10 mL bis 20 mL einengen (Dieser Schritt ist zur Reduzierung des Säureanteils notwendig, da im folgenden Analysenschritt eine Oxalatfällung im fast neutralen pH-Bereich erfolgt.).

Strontium-Fällung der Bodenproben mittels Calciumoxalat

- Die eingeengte Proben-Lösung mit 300 mL entionisiertem Wasser unter Erwärmen vollständig lösen, 10 g Natriumcitrat dazugeben, dann abkühlen lassen.
- Bei Raumtemperatur den pH-Wert mit Ammoniumhydroxid (25 %ig) auf 5 bis 6 einstellen.
- Ca-/Sr-Fällung durch Zugabe von 4 g Ammoniumoxalat einleiten. Dabei mit einem Teflonstab rühren, bis das Reagenz vollständig aufgelöst ist. Bei geringer Ausfällung zusätzlich 2 mL Calciumnitratlösung zugeben und gut rühren.
- Prüfung der Vollständigkeit der Fällung: Nach der Fällung vom klaren Überstand einige mL Lösung in ein Reagenzglas überführen und durch Zugabe von 3 mL bis 4 mL Ammoniumoxalat-Waschlösung prüfen, ob weiteres Calcium ausfällt. Wenn ja, mit 1 g Reagenz den Fällungsschritt wiederholen.
- Nach vollständiger Oxalat-Fällung (Fällung dauert einige Stunden) den Niederschlag aufrühren und auf mehrere Zentrifugenbecher verteilen.
- bei 3500 min^{-1} zentrifugieren, anschliessend den Überstand verwerfen.
- Den Niederschlag ein- oder zweimal mit ca. 20 mL Ammoniumoxalat-Waschlösung aufrühren und erneut zentrifugieren; Überstand ebenfalls verwerfen.
- Den Niederschlag mit 20 mL konz. Salpetersäure aufschlämmen und in ein 100-mL-Becherglas überführen.
- Die Zentrifugengefäße zweimal mit 5 mL konz. Salpetersäure spülen und die Spüllösung jeweils zur Probenflüssigkeit hinzugeben.
- Zur vollständigen Oxidation des Oxalates wird die Probenflüssigkeit mit einem Uhrglas abgedeckt und ca. 3 h leicht gekocht bis keine braunen nitrosen Gase mehr entweichen.
- Die Probe auf einer Heizplatte ohne zu Kochen vollständig eindampfen. Probe abkühlen lassen.

- 15 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 3 mol/L) und ein Magnetrührstäbchen zugeben. Unter Erwärmen vollständig lösen. Bei Trübung tropfenweise 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung zugeben und einige Minuten kochen, bis eine klare Lösung erhalten wird.
- Achtung: Wenn es nicht gelingt, eine klare Lösung zu erhalten, kann die Lösung durch ein 0,2-µm-Spritzenfilter filtriert werden. Die Trennsäule würde sonst verstopfen, d. h. die Analyse muss abgebrochen werden und zudem ist die teure Chromatographie-Säule nicht wieder verwendbar). Anschließend Filter mit 1 mL bis 2 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 3 mol/L) spülen.

2.1.3.2 Schwebstoff

gleiches Verfahren wie unter 2.1.3.1

2.1.3.3 Sediment

gleiches Verfahren wie unter 2.1.3.1

2.1.3.4 Klärschlamm

Die zugrundeliegende Originalliteratur findet sich in der BMU-MA: **H-Sr-89/Sr—90**-KLAER-01 [18].

Etwa 200 g Schlamm werden in Porzellanschalen bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (bei Wassergehalten > 90 % ggf. auch größere Mengen). Die getrocknete Probe wird mittels Mörser oder einer geeigneten Mühle zerkleinert und gesiebt. Vom Siebrückstand sind Steine, Metallteile u. Ä. zu entfernen. Pflanzen- und Wurzelreste, Holz, Papier usw. sind, soweit sie nicht zerkleinert werden können, dem gesiebten Material anteilig hinzuzufügen. Von dem homogenisierten Material werden mindestens 5 g eingewogen.

2.1.3.4.1 Nassaufschluss

Die Probe wird in einem 2-L-Becherglas mit 10 mL Strontium-Trägerlösung, mit ca. 10 mL Sr-85-Tracerlösung (z. B. 10 mL; 1 Bq/mL) zur Ausbeutebestimmung sowie vorsichtig mit 100 mL Salzsäure ($c(HCl)$ = 12 mol/L) versetzt (schäumt stark!). Die Mischung wird auf dem Sandbad im Verlauf von ca. 1 h erwärmt und dabei öfter umgerührt. Anschließend wird in einem verschließbaren Zentrifugenbecher von ca. 500 mL Inhalt bei 3000 min^{-1} zentrifugiert. Das braune, klare Zentrifugat wird in ein 1-L-Becherglas dekantiert. Der ungelöste Rückstand wird mit Salzsäure ($c(HCl)$ = 8 mol/L) in das 2-L-Becherglas zurückgespült, erneut erwärmt, gerührt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird mit dem aus der ersten Extraktion erhaltenen vereinigt. Diese Prozedur wird mit Salzsäure drei- oder viermal und schließlich mit Wasser wiederholt, bis der Auszug nahezu farblos ist. Zur Kontrolle auf Vollständigkeit kann der Rückstand auf Sr-85 untersucht werden. Die vereinigten Auszüge werden über Nacht auf einem Sandbad vorsichtig bis auf ca. 100 mL eingeengt. Der eingeengte Salzsäureauszug wird vorsichtig mit 20 mL konz. Schwefelsäure ($c(H_2SO_4)$ = 18 mol/L) und 10 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 14 mol/L) versetzt und auf dem Sandbad bis zum Erscheinen von Schwefelsäure-Nebeln, bzw. bis der Rückstand nahezu weiß ist, erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird vorsichtig mit etwa 200 mL entionisiertem Wasser verdünnt und mindestens 30 min lang gerührt. Der Sulfatniederschlag wird auf einer Nutsche abgesaugt, mit entionisiertem Wasser gründlich gewaschen, bei 105 °C ca. 1 h getrocknet und gewogen (Erdalkalisulfate).

Die Weiterverarbeitung wird in Kap. 2.1.3.4.3 beschrieben.

2.1.3.4.2 Trockene Veraschung

Die Veraschung der Schlammprobe erfolgt unter reichlichem Luftzutritt im Muffelofen bei 400 °C. Feinkörnige Proben mit hohem organischem Anteil werden mit wenig entionisiertem Wasser

angeteigt, um ein Zerstäuben während des Veraschungsprozesses zu unterbinden. Zur Veraschung besonders geeignet sind flache Porzellanschalen mit Füllhöhen bis zu 1 cm. Aus Gründen der Arbeitsersparnis, bzw. um eine größere Probenzahl gleichzeitig verarbeiten zu können, kann die Veraschung auch in 600-mL-Bechergläsern (breite Form) erfolgen. Wegen des dann schlechteren Luftzutritts werden hierbei jedoch wesentlich längere Veraschungszeiten benötigt. Um den Kohlenstoff restlos zu oxidieren, ist in dem der IMIS-Leitstelle zur Verfügung stehenden Ofen mit katalytischer Nachverbrennung beispielsweise eine Veraschungszeit von über 24 h erforderlich.

Hinweis: Aufgrund der längeren Veraschungszeit und der sich einstellenden höheren Temperatur im Veraschungsgut ist mit erhöhter Flüchtigkeit z. B. von Cäsium zu rechnen. Eine eventuelle γ-spektrometrische Cäsiumbestimmung in der gleichen Probe muss daher vor der Veraschung erfolgt sein.

Zur Asche werden die drei- bis vierfache Menge wasserfreies Natriumcarbonat, 10 mL Strontium-Trägerlösung, ca. 10 mL Sr-85-Tracerlösung (z. B. 10 mL; 1 Bq/mL) und 300 mL bis 400 mL entionisiertes Wasser gegeben. Die Mischung wird mindestens 12 h unter Rühren am Sieden gehalten. Nach mehrstündigem Abkühlen wird die überstehende Lösung über Weißbandfilter dekantiert. Der unlösliche Rückstand wird mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen und schließlich in den Filter übergespült. Filtrat und Waschwasser werden verworfen (enthalten Sulfat und Phosphat).

Der Rückstand wird mit Salzsäure (c(HCl) = 6 mol/L) weitgehend gelöst. Enthält er größere Mengen Kohlenstoff, muss der Rückstand nachverascht werden - in der Folge gleiche Behandlung - ansonsten wird er verworfen.

Die salzsaure Lösung wird auf dem Sandbad mehrmals, jeweils unter Zugabe einiger mL Salzsäure (c(HCl) = 12 mol/L), bis zur völligen Trockene abgeraucht. Der Trockenrückstand wird mit 100 mL bis 200 mL entionisiertem Wasser unter Erhitzen gelöst (ggf. sind einige mL Salzsäure zuzusetzen) und anschließend durch ein Weißbandfilter filtriert. Der Rückstand, der im Wesentlichen aus Kieselsäure besteht, wird verworfen.

Das salzsaure Filtrat kann - insbesondere bei sehr stark phosphathaltigen Proben - noch Phosphate enthalten, die erst durch die Behandlung mit Salzsäure aufgeschlossen worden sind. Die Lösung wird, je nach zu erwartendem Phosphatgehalt, mit 2 mL bis 20 mL Eisentrichloridlösung (c($FeCl_3$) = 100 g/L) versetzt. Hierzu wird Ammoniaklösung (c(NH_4OH) = 2 mol/L) zugegeben, bis weiße bis bräunliche, voluminöse Flocken von Eisenphosphat ausfallen; ein pH-Wert von 3 bis 4 darf dabei nicht überschritten werden. Da bei dieser Fällung auf Vollständigkeit zu achten ist, sollte nach dem Abstumpfen der Lösung soviel Eisenchlorid zugesetzt werden, bis an der Eintropfstelle rotbraune Schlieren entstehen und ein Überschuss an Eisenionen vorhanden ist. Dieser wird durch den Phosphatniederschlag mitgefällt. Nach kurzzeitigem Erhitzen und Absetzenlassen wird durch ein Weißbandfilter filtriert. Der Rückstand wird mehrfach mit entionisiertem Wasser digeriert und abfiltriert. Die Filtrate werden vereinigt (der Rückstand wird verworfen).

Das Filtrat wird mit einigen mL Schwefelsäure (c(H_2SO_4) = 18 mol/L) versetzt und unter leichtem Erwärmen mindestens 30 min lang stehen gelassen. Falls die Sulfate nicht oder nur teilweise ausfallen, empfiehlt es sich, der Lösung etwas Methanol zuzusetzen. Der Sulfatniederschlag wird auf einer Nutsche abgesaugt, mit entionisiertem Wasser gründlich gewaschen, bei 105 °C ca. 1 h getrocknet und gewogen (Erdalkalisulfate).

2.1.3.4.3 Trennungsgang

Schritt 1: Der Sulfatniederschlag wird mit der vierfachen Menge Natriumcarbonat vermischt und in einem 1-L-Becherglas mit 800 mL entionisiertem Wasser unter Rühren bis nahezu Siedetemperatur

erhitzt; das Rühren wird über Nacht mit aufgesetztem Uhrglas fortgesetzt. Der Niederschlag wird auf der Nutsche abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser sulfat- bzw. carbonatfrei ist und neutral reagiert. Filtrat und Waschwasser werden verworfen.

Hinweis: Haften dem Niederschlag Eisen- oder andere Verunreinigungen an, wird nach dem Lösen in wenig Salzsäure (c(HCl) = 3 mol/L) erneut mit konz. Schwefelsäure (c(H_2SO_4) = 18 mol/L) gefällt und ein Natriumcarbonatauszug vorgenommen.

Schritt 2: Der Niederschlag wird in möglichst wenig warmer Salzsäure (c(HCl) = 3 mol/L) vorsichtig gelöst (schäumt stark) und mit dest. Wasser auf ca. 100 mL aufgefüllt. Die Lösung wird unter Rühren zur restlosen Austreibung des gelösten Kohlendioxids 1 h nahe am Siedepunkt gehalten. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird ca. 2/3 der Sulfatmenge (2.1.3.4.2, letzter Absatz) an Ammoniumchlorid zugefügt und die Lösung mit carbonatfreiem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Anschließend wird das Dreifache der Sulfatmenge an Kaliumhexacyanoferrat(II) in fester Form zugegeben, das Becherglas mit PARAFILM-Folie verschlossen und 30 min lang bei Zimmertemperatur gerührt. Das Calcium fällt in Form von Calciumammoniumhexacyanoferrat(II) ($Ca(NH_4)_2\,[Fe(CN)_6]$) aus, Strontium bleibt (bei Abwesenheit von Carbonationen, z. B. auch von Kohlendioxid aus der Luft!) gelöst. Zur Vervollständigung der Fällung ist es u. U. vorteilhaft, die Mischung kurzzeitig ins Ultraschallbad zu stellen.

Schritt 3: Der Niederschlag wird auf einer Glasfilternutsche abgesaugt, einmal mit kaltem, ammoniakhaltigem dest. Wasser gewaschen und verworfen. Das gelbliche Filtrat wird mit 2 g Natriumcarbonat versetzt und unter Rühren 30 min lang zum Sieden erhitzt. Dabei fällt Strontiumcarbonat aus. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wird der Niederschlag auf Weißbandfilter abgesaugt und mit heißem dest. Wasser gründlich gewaschen. Falls die Ausbeute an Strontiumcarbonat über etwa 250 mg liegt, muß die Hexacyanoferrat-Fällung nach Schritt 2 wiederholt werden.

Schritt 4: Der Carbonatniederschlag wird in möglichst wenig warmer Essigsäure (c($C_2H_4O_2$) = 6 mol/L) gelöst und mit 2 ml Barium-Trägerlösung versetzt. Es wird mit Natriumhydroxid auf ca. pH 2, dann mit Natriumacetatlösung auf genau pH 4,5 eingestellt. Danach werden in der Siedehitze 0,8 mL Natriumchromatlösung zugesetzt, 5 min lang gerührt, abgekühlt und über Weißbandfilter filtriert. Das Filtrat wird auf etwa 50 mL eingeengt (pH-Wert überprüfen), nochmals mit 2 mL Barium-Trägerlösung versetzt und ohne weiteren Zusatz von Chromat nach 5-minütigem Rühren und Abkühlen in ein Zentrifugenglas (100 mL) filtriert.

Schritt 5: Zum Filtrat werden ca. 10 mL Ammoniumcarbonatlösung und ca. 5 mL Ammoniaklösung (c(NH_4OH) = 13 mol/L) gegeben. Bei mindestens 4000 min^{-1} wird 10 min lang zentrifugiert und die überstehende Lösung abgesaugt.

Schritt 6: Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, in ein Becherglas überführt und mit 2 bis 3 Tropfen Wasserstoffperoxid (c(H_2O_2) = 10 mol/L) aufgekocht (Reduktion des überschüssigen Chromats). Nach Zusatz von 1 mL Eisenchloridlösung (10 g/L) und 2 g Ammoniumchlorid wird in der Siedehitze mit carbonatfreier Ammoniaklösung (c(NH_4OH) = 13 mol/L) Eisenhydroxid ausgefällt. Das Glas wird mit einem Uhrglas abgedeckt. Ballt sich der Niederschlag zusammen, wird über ein Weißbandfilter filtriert und der Zeitpunkt (t_3) notiert.

Schritt 7: Das Filtrat wird sofort in der Siedehitze mit gesättigter Ammoniumcarbonatlösung bis zur vollständigen Fällung der Erdalkalicarbonate versetzt. Nach kurzem Abkühlen und Absetzen der Carbonate wird über ein Blaubandfilter, welches vorher mit einem Aluminium-Messschälchen

gewogen worden ist, auf der Hahnschen Nutsche abgesaugt und der Niederschlag mit wenig destilliertem Wasser und Aceton gewaschen. Das Filter wird in das Aluminiumschälchen überführt, getrocknet und gewogen.

Hinweis: Bei der Aktivitätsbestimmung mit einem PZR müssen die folgenden Schritte 8 bis 14 durchgeführt werden, die zur Aktivitätsbestimmung mit einem LSC-Spektrometer entfallen. Zur Vorbereitung der Probe für die Trennung über die Sr Resin-Säule wird der Carbonatniederschlag aus Schritt 7 vorsichtig mit Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) gelöst und die Lösung mit Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) auf 50 mL verdünnt.

Schritt 8: Die β-Zählrate des Präparates wird mittels einer Low-Level-Messanordnung während einer Messzeit von maximal 6000 s bestimmt und notiert. Die Messung sollte spätestens 2 h nach der Eisenfällung beendet sein, damit die Verfälschung der Messergebnisse durch nachgebildetes Y-90 vernachlässigt werden kann. Der Zeitpunkt des Beginns der Messung ist t_2.

Schritt 9: In ein graduiertes Becherglas werden 10 mL Yttrium-Trägerlösung gegeben. Das Carbonatpräparat wird (mit Filter) in dieses Becherglas überführt und unter vorsichtiger Zugabe von Salzsäure (c(HCl) = 2 mol/L) gelöst. Die Lösung wird auf 50 mL aufgefüllt.

Schritt 10: Die Sr-85-Aktivität dieser Lösung wird mittels einer γ-Messanordnung im Energiebereich von 514 keV gemessen. Die chemische Ausbeute des Strontiums wird durch Vergleich mit 50 mL Sr-85-Tracerlösung bestimmt, die in der gleichen Messgeometrie am gleichen Tag gemessen wird. Die Messzeit sollte für die Probe 2400 s und für den Standard 1200 s betragen.

Schritt 11: Frühestens am nächsten Tag wird das nachgebildete Y-90 abgetrennt. Die Lösung wird in der Siedehitze mit carbonatfreier Ammoniaklösung ($c(NH_4OH)$ = 13 mol/L) versetzt, bis die Yttriumhydroxidabscheidung vollständig ist. Der Niederschlag wird über Schwarzbandfilter filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und in Salzsäure gelöst. Der Zeitpunkt der Filtration (t_4) wird notiert. Die Fällung wird wiederholt.

Schritt 12: Die salzsäure Lösung des umgefällten Yttriumhydroxidniederschlags wird mit Ammoniaklösung ($c(NH_4OH)$ = 13 mol/L) auf einen Wert von pH 2 bis 3 eingestellt, erwärmt und mit 4 mL gesättigter Oxalsäurelösung versetzt. Das ausgefallene Yttriumoxalat wird über Blaubandfilter auf der Hahnschen Nutsche abgesaugt, mit wenig dest. Wasser und mit Aceton gewaschen und in einem Messschälchen 5 min bei 100 °C getrocknet.

Schritt 13: Die β-Zählrate des Yttriumpräparates wird mittels einer Low-Level-Messanordnung bestimmt. Der Zeitpunkt des Beginns der Messung ist t_5.

Schritt 14: Zur Ausbeutebestimmung wird das Yttriumpräparat (mit Filter) möglichst unmittelbar nach der Messung in einem Erlenmeyerkolben in genau 20 mL EDTA-Lösung unter Zusatz von 10 mL Ammoniumchloridpuffer gelöst und gegen Eriochromschwarz T auf bleibenden Rotstich titriert. Der Gehalt der Yttrium-Trägerlösung wird ebenso bestimmt. Durch Titration der EDTA-Lösung (Titer = 1) mit der Magnesiumchloridlösung wird deren Titer bestimmt. Die chemische Ausbeute liegt erfahrungsgemäß bei etwa 95 %.

2.1.4 Milch und Milchprodukte

Kann das Strontium direkt aus der flüssigen Milchprobe extrahiert werden, so ist keine weitere Probenvorbereitung erforderlich. Sonst muss die Probe getrocknet und verascht werden.

Die zugrundeliegende Originalliteratur findet sich in den BMU-MA: **F-γ-SPEKT**-MILCH-01, **F-Sr-89/Sr-90**-MILCH-01, **F-Sr-89/Sr-90**-MILCH-02, **F-Sr-90**-MILCH-01, **F-Sr-90**-MILCH-02 [18] und im AKU-LB 3.1.9 [39].

Im Ereignisfall wird das Sr-90 direkt aus der flüssigen Milch abgetrennt, um die zeitraubende Trocknung und Veraschung der Milch zu vermeiden. Diese Abtrennung kann mit folgenden Verfahren erfolgen:

- Kationenaustauschharz [40]
- Chelite P [18]
- Kryptand 222 auf einem Kationenaustauschharz [41].

Am besten werden die Erdalkalimetalle im Batchverfahren auf dem Harz absorbiert. Letzteres wird auf eine Säule gebracht und die Erdalkalimetalle werden mit Natriumchlorid oder Salpetersäure eluiert. Die Strontium-Abtrennung von den anderen Erdalkalimetallen erfolgt dann durch Extraktion mit Kronenether [18, 40] oder mittels dem Sr Resin-Harz [42]. Mit dem Kryptand-222-Harz wird das Strontium spezifisch eluiert.

2.1.4.1 Trocknung

Milchproben lassen sich am besten mit Walzen- oder Sprühtrocknern zu Milchpulver verarbeiten. Sprühtrockner für Kleinmengen von einigen Litern sind auf dem Markt erhältlich. Stehen diese Geräte nicht zur Verfügung, so müssen die Proben auf dem Wasserbad oder unter einem Infrarotstrahler eingedampft und im Trockenschrank bei 102 °C getrocknet werden. Die Milchpulverproben müssen, insbesondere wenn sie durch Trocknen auf dem Wasserbad und im Trockenschrank hergestellt wurden, vor der Messung in einem Flügelmischer zerkleinert und homogenisiert werden.

Eine Alternative zu den vorgenannten Trocknungsverfahren besteht darin, die Milch mit Labenzym dickzulegen und sie dann im MW-Gerät zu trocknen. Die optimalen Bedingungen für die Dicklegung und den Trocknungsprozess müssen in diesem Fall mit dem zur Verfügung stehenden Labenzympräparat und dem jeweils vorhandenen MW-Herd experimentell ermittelt werden. Im Anschluss an den Trocknungsprozess ist das leicht verhornte Material im Mörser zu zerkleinern und zu homogenisieren.

Die Ausbeute an Milchpulver ist für die Umrechnung der Messergebnisse auf die flüssige Milch zu ermitteln. Ein Liter Milch ergibt im Durchschnitt 125 g Milchpulver.

2.1.4.2 Veraschung

Feinkörnige, trockene Proben (Milchpulver usw.) werden mit destilliertem Wasser angeteigt, um ein Zerstäuben während des Veraschungsprozesses zu unterbinden.

Das Milchpulver wird in Quarzgutschalen bei einer Ofentemperatur unter 400 °C verascht. Zwischen 150°C und 350 °C sollte der Temperaturanstieg vorsichtig erfolgen (über 4°h bis 6 h). Geeignet sind Tiegel aus Quarz, Porzellan oder Nickel. Letztere werden jedoch ziemlich rasch angegriffen, was zu Verunreinigungen der Proben führen kann [43]. Die Schalen mit dem Probengut werden in den noch kalten Ofen gestellt. Zunächst wird die Luftzufuhr zum Ofen so stark wie möglich gedrosselt, um eine Verschwelung der Proben zu erreichen und eine Entzündung zu vermeiden. Erst am Ende des Schwelprozesses werden die Luftschieber des Ofens geöffnet. Während des Veraschungsprozesses müssen die Proben einmal aufgerührt werden, um dem Luftsauerstoff Zutritt zu verschaffen und so eine vollständige Zerstörung des organischen Materials

zu erreichen. Die Aschen werden nochmals durch Mischen in einem Taumel- oder Rhönradmischer unter Zugabe einiger Achat- oder Porzellankugeln homogenisiert.

Um Ablagerungen von Schwelprodukten in Schornsteinen und dadurch mögliche Schornsteinbrände einerseits und Umweltbelastungen durch die Schwelprodukte andererseits zu vermeiden, ist es zu empfehlen, bei der Veraschung größerer Mengen biologischen Materials einen Veraschungsofen mit katalytischer Nachverbrennung einzusetzen. Besonders bewährt haben sich solche Ofenkonstruktionen, bei denen der Veraschungsraum direkt durch einen großen Durchgangsquerschnitt mit der katalytischen Nachverbrennungseinheit mit zusätzlicher Beheizung verbunden ist.

Die Ascheausbeute ist zu ermitteln, damit die Messergebnisse auf die Trockenmasse (TM) und die flüssige Milch umgerechnet werden können.

2.1.5 Fisch, Krustentiere und Muscheln

2.1.5.1 Fisch

Die zugrundeliegende Originalliteratur findet sich in der BMU-MA **G-Sr-90**-FISCH-01, **G-Sr-90**-FISCH-02 [18] und im AKU-LB-3.1.17 [44]

2.1.5.1.1 Trocknung

Die Fische werden zunächst aufgetaut. Danach werden sie, sofern dies vorgesehen ist, in frischem Zustand filetiert, wobei darauf zu achten ist, dass Gräten möglichst weitgehend entfernt werden. Das erhaltene Material (Fleisch oder Gesamtfisch) wird grob zerkleinert und zur anschließenden Trocknung in mit Transparentpapier ausgelegte größere Edelstahlschalen oder, bei sehr kleinen Mengen, in Porzellanschalen überführt. Die gesamte eingesetzte Feuchtmasse ist zu ermitteln.

Wird eingefrorenes Filet aufgetaut, ist darauf zu achten, dass die beim Auftauen freiwerdende Gewebeflüssigkeit nicht verworfen werden darf, sondern in die Trocknung und Veraschung einbezogen werden muss. Solche Filetproben sollten daher direkt in mit Transparentpapier ausgelegten Edelstahlschalen aufgetaut werden.

Die Trocknung in geeigneten Trockenschränken erfolgt über 1 bis 2 Tage bei einer Temperatur von etwa 110 °C. Danach wird die Trockenmasse ermittelt. Das Verhältnis Feuchtmasse zu Trockenmasse liegt für Fischfleisch bei etwa 5.

2.1.5.1.2 Veraschung

Die bei der anschließenden Veraschung in den Veraschungsofen einzusetzende Probenmenge richtet sich nach der Größe des Ofens. Auf spezielle Hinweise und Angaben der Herstellerfirma des Ofens ist zu achten. Es wird dringend empfohlen, einen Veraschungsofen mit katalytischer Nachverbrennung einzusetzen, um zum einen mögliche Ablagerungen von Schwelprodukten in Schornsteinen (bzw. Entlüftungsschächten) und zum anderen die dabei auftretende Umweltbelastung zu vermeiden. Auch ist zu empfehlen, im Entlüftungsschacht hinter der Nachverbrennung mit Hilfe eines Lüftermotors einen regelbaren leichten Unterdruck zu erzeugen, um die Gase besser abzusaugen. Die Steuereinheit des Ofens soll gewährleisten, dass eine vorwählbare Maximaltemperatur nicht überschritten werden kann, um bei Veraschung insbesondere von fettreichem Probenmaterial unkontrollierbare Vorgänge wie Brennen oder gar Explosionen zu vermeiden.

Für den Veraschungsvorgang empfiehlt es sich bei Fisch, die angestrebte Endtemperatur von 450 °C möglichst langsam zu erreichen, d. h. man arbeitet vorzugsweise nach einem Temperaturprogramm.

Veraschungsprogramm in der IMIS-Leitstelle:

1) langsame Temperaturerhöhung auf 260 °C innerhalb von 24 h
2) 12 h Veraschung bei 260 °C
3) Erhöhung auf 300 °C innerhalb einiger Stunden und Verbleiben bei 300 °C für etwa 12 h
4) Erhöhung auf 350 °C innerhalb einiger Stunden und Verbleiben bei 350 °C für etwa 12 h
5) Erhöhung auf 410 °C und Verbleiben bei 410 °C für etwa 12 h
6) Erhöhen auf 450 °C und Verbleiben bei 450 °C für 12 h

Die Veraschungsabschnitte 2) und 5) sind besonders kritisch und bedürfen ständiger Überwachung und gegebenenfalls geringer Temperaturkorrekturen. Vor allem bei fettreichem Material (z. B. Aal, Makrele, Hering, Sprotte) sollten die einzelnen Abschnitte dss Programmes aus Vorsichtsgründen länger laufen. Da bei der Veraschung von größeren, besonders fettreichen Proben (z. B. Dorschleber) die Gefahr besteht, dass sich die Proben im Ofen entzünden (bei etwa 400 °C), dürfen die Schalen nur in relativ dünner Schicht belegt sein. Man sollte in diesen Fällen eine unter 380 °C liegende Maximaltemperatur wählen.

Bei einer Maximaltemperatur von 450 °C ist bei der Veraschung nicht auszuschließen, dass sich ein kleiner Anteil der Cäsium-Isotope verflüchtigen kann. Versuche dazu (gesamte Veraschungsdauer 154 h) haben veraschungsbedingte Verluste von etwa 1 % ergeben. Demnach ist der Cäsiumverlust bei dieser Veraschungstemperatur gegenüber den anderen Messunsicherheiten noch vernachlässigbar. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass dies vermutlich nur für ein wie oben beschriebenes, oder ähnliches Temperaturprogramm gilt. Es ist auf jeden Fall davon abzuraten, dass von Anfang an auf 450 °C hoch geheizt wird.

Die nach der Veraschung erhaltene Asche sollte eine nahezu weiße Farbe besitzen. Nötigenfalls ist der Abschnitt 6 bei 450 °C entsprechend zu verlängern. Diese Nachveraschung muss nicht mehr unbedingt im temperaturgesteuerten Veraschungsofen erfolgen, sondern kann z. B. auch in kleineren Kammeröfen durchgeführt werden, wobei die Endtemperatur recht schnell angefahren werden kann.
Nachdem die Asche abgekühlt ist, wird die Aschemasse ermittelt. Für Fischfleisch ist mit einem Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse von etwa 80 (Bereich 65 bis 95) zu rechnen. Bei Gesamtfisch kann es um den Faktor 2 niedriger sein. Diese Relation wird bei der Berechnung des Messergebnisses für den Bezug auf Feuchtmasse benötigt.

2.1.5.1.3 Herstellung der Probenlösung zur Isolierung der Strontium-Nuklide

Die Asche wird zum Abschluss mit einem Mörser homogenisiert und dann in ca. 20 mL bis 30 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L bis 10 mol/L) aufgelöst. Die so erhaltene Lösung sollte einer 8-molaren Salpetersäure entsprechen, sie wird in einen 50-mL-Messkolben überführt und mit Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) bis zur Marke aufgefüllt.

2.1.5.2 Krustentiere

Die zugrundeliegende Originalliteratur findet sich in der BMU-MA **G-Sr-90**-KRUST-01 [18].

2.1.5.2.1 Trocknung

Die Feuchtmasse z. B. gekochter und geschälter Garnelen wird zur Trocknung in mit Transparentpapier ausgelegte größere Edelstahlschalen überführt.

Die Trocknung in geeigneten Trockenschränken erfolgt 1 bis 2 Tage bei einer Temperatur von etwa 110 °C. Danach wird die Trockenmasse ermittelt. Das Verhältnis Feuchtmasse zu Trockenmasse liegt für Garnelenfleisch bei etwa 4.

2.1.5.2.2 Veraschung

Die anschließende Veraschung erfolgt ebenso wie bei Fischfleisch, siehe 2.1.5.1.2.

Nachdem die Veraschung beendet und die Probe abgekühlt ist, wird die Aschemasse bestimmt. Für Garnelenfleisch ist mit einem Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse von etwa 40 (Bereich 30 bis 50) zu rechnen. Dieses Verhältnis wird bei der Berechnung des Messergebnisses für den Bezug auf die Feuchtmasse benötigt.

2.1.5.2.3 Herstellung der Probenlösung zur Isolierung der Strontium-Nuklide

Die Asche wird zum Abschluss mit einem Mörser homogenisiert und dann in ca. 20 mL bis 30 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L bis 10 mol/L) aufgelöst. Die so erhaltene Lösung sollte einer 8-molaren Salpetersäure entsprechen und wird in einen 50-mL-Messkolben überführt und mit Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) bis zur Marke aufgefüllt.

2.1.5.3 Muscheln

Die zugrundeliegende Originalliteratur findet sich in der BMU-MA **G-Sr-90**-SCHAL-01 [18].

2.1.5.3.1 Probenvorbereitung

Sind die Muscheln nicht bereits von Schlick und grünem Bewuchs befreit, muss dies im Labor in größeren Gefäßen mit kaltem Leitungswasser und Bürsten nachgeholt werden.

Der nächste Schritt besteht darin, die geschlossenen Muschelschalen zu öffnen, wobei zu beachten ist, dass es sich um noch lebende Tiere handelt. Dazu wird das folgende, in der IMIS-Leitstelle praktizierte Verfahren angewendet.

In ein großes Gefäß (40-L-Kunststoffwanne) wird aus einem Leitungswasser-Boiler, der einige Zeit vorher auf Maximaltemperatur (ca. 75 °C) eingestellt wurde, erhitztes Wasser gegeben. Dort werden die Muscheln hineingeworfen und bleiben solange darin, bis zu erkennen ist, dass sich die Schalen gerade zu öffnen beginnen. Während dieses Vorgangs kühlt das Wasser i. A. schnell ab, so dass der Verlust an Radionukliden nicht allzu groß sein wird. Die sich öffnenden Muscheln werden aus dem Wasser herausgenommen und zum Abtropfen in ein Sieb gegeben. Danach können die Schalen problemlos mit einem Haushaltsmesser aufgeklappt werden. Der Weichkörper wird, z. B. mit einer leeren Muschelschale, aus den Schalenhälften herausgekratzt und in eine Schüssel gegeben. Dieser Vorgang nimmt einige Zeit in Anspruch, so dass es sich empfiehlt, mit mehreren Personen daran zu arbeiten.

Die gesamte in einer oder mehreren Schüsseln gesammelte Feuchtmasse stellt die Ausgangssubstanz für die Radioaktivitätsbestimmung dar. Der Muschelsaft, der sich während dieser Zeit in der Schüssel sammelte, muss in die Messung einbezogen und darf nicht verworfen werden. Auf die gesamte Feuchtmasse (einschließlich Muschelsaft), die zu ermitteln ist, ist das Ergebnis der Aktivität zu beziehen.

2.1.5.3.2 Trocknung

Die Feuchtmasse (als Fleisch bezeichnet) wird zur anschließenden Trocknung in mit Transparentpapier ausgelegte größere Edelstahlschalen oder, bei sehr kleinen Mengen, in Porzellanschalen überführt. Die Trocknung in geeigneten Trockenschränken erfolgt 1 bis 2 Tage

bei einer Temperatur von etwa 110 °C. Danach wird die Trockenmasse ermittelt. Das Verhältnis Feuchtmasse zu Trockenmasse liegt für Miesmuschelfleisch bei etwa 5.

2.1.5.3.3 Veraschung

Die anschließende Veraschung erfolgt ebenso wie bei Fischfleisch, siehe 2.1.5.1.2.

Nachdem die Veraschung beendet und die Probe abgekühlt ist, wird die Aschemasse ausgewogen. Für Miesmuschelfleisch ist mit einem Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse von etwa 50 (Bereich 30 bis 70) zu rechnen. Dieses Verhältnis wird bei der Berechnung des Messergebnisses für den Bezug auf die Feuchtmasse benötigt.

2.1.5.3.4 Herstellung der Probenlösung zur Isolierung der Strontium-Nuklide

Die Asche wird zum Abschluss mit einem Mörser homogenisiert und dann in ca. 20 mL bis 30 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L bis 10 mol/L) aufgelöst. Dabei ist es ausreichend, einen ggf. verbleibenden unlöslichen Rückstand gründlich auszulaugen. Die erhaltene Lösung sollte einer 8-molaren Salpetersäure entsprechen und wird in einen 50-mL-Messkolben überführt und mit Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) bis zur Marke aufgefüllt.

2.1.6 Nahrungsmittel

Die zugrundeliegende Originalliteratur findet sich in den BMU-MA **E-γ-SPEKT**-LEBM-01 **E-Sr-89/Sr-90**-LEBM-01 [18]. Originalliteratur zur Zusammensetzung von Nahrungsmitteln findet sich in [45] und [46].

2.1.6.1 Gesamtnahrung

Aus 7 Tagesproben einer Woche wird die Wochenmischprobe hergestellt. Es werden aliquote Teile homogenisierter Tagesproben gewichtet zu einer Wochenmischprobe zusammengestellt. Tagesproben können nach folgendem Schema homogenisiert werden: Feste Lebensmittel wie Fleisch, Wurst, Käse, Brot, Brötchen, Rohkost (Gemüse, Obst), Nüsse usw. sind mit einem Sägezahnmesser vorzuzerkleinern, bevor sie mit einem Haushaltsgerät (Zerkleinerer) vorhomogenisiert werden können. Für diesen Schritt der Probenvorbereitung kann auch ein Schneidemesser verwendet werden. Diese vorhomogenisierten Tagesprobenbestandteile werden anschließend in ein leistungsfähiges Mixgerät mit einem Fassungsvermögen von 2,5 L bis 3 L überführt und zusammen mit den weichen und gekochten Speisenbestandteilen unter portionsweiser Zugabe der Getränke zu einem homogenen Brei verarbeitet. Zur Verhinderung von Phasentrennungen, bewirkt durch feste Fette (Butter, Margarine, Schmalz) und Pflanzenöle, ist während der Homogenisierung 1 mL Emulgator zuzusetzen. Es wird die Verwendung von Polyoxyethylen-Sorbitanmono-oleat (TWEEN 80) vorgeschlagen. Der Emulgator verhindert gleichzeitig ein Aufschäumen des Probengutes, das bei der Zugabe von Getränken, insbesondere von solchen mit Kohlensäuregehalt, während des Homogenisierens auftreten kann. Die Getränke können auch zur vollständigen Überführung der Speisen aus den Sammelbehältern (Ausspülen) dienen. Zur Konservierung (Vermeidung mikrobieller Zersetzung) des Probengutes sollten 4 mL 5%ige Natriumazid-Lösung zugefügt werden. Sollte der Tagesprobenumfang die Kapazität des Mixgerätes überschreiten, kann die Homogenisierung auch mit Probenhälften durchgeführt werden. Für eine ausreichende Vermischung bzw. zur Verhinderung einer Entmischung bei der Weiterbehandlung der zusammengeführten Probenhälften ist eine entsprechend große Schüssel mit Rühraufsatz notwendig.

2.1.6.1.1 Trocknung und Veraschung

Die Überwachung von Lebensmitteln auf Radionuklide erfordert häufig als weiteren Schritt der Probenvorbereitung die Veraschung der Proben, um die zu bestimmenden Radionuklide von der um Zehnerpotenzen größeren Masse an organischer und wässriger Matrix zu befreien. Bei einem

geringen Kontaminationsgrad ist der Einsatz von Lebensmittelmengen im kg-Bereich für eine Analyse notwendig, um Messwerte oberhalb der Nachweisgrenze zu erhalten.

Die Bedingungen, unter denen eine optimale Veraschung zu erwarten ist, sind in der nachfolgend beschriebenen Methode enthalten. Die Grundlagen dafür sind in der Literatur [47-49] eingehend beschrieben worden. Die Methode ist für flüssige und feste Lebensmittel, landwirtschaftliche Produkte und anderes biologisches Material anwendbar.

Hinweis: Bei der Veraschung größerer Mengen biologischen Materials ist zu empfehlen, einen Veraschungsofen mit katalytischer Nachverbrennung einzusetzen, um Ablagerungen von Schwelprodukten in Schornsteinen und dadurch mögliche Schornsteinbrände einerseits und Umweltbelastungen durch die Schwelprodukte andererseits zu vermeiden. Besonders bewährt haben sich solche Ofenkonstruktionen, bei denen der Veraschungsraum direkt durch einen großen Durchgangsquerschnitt mit der katalytischen Nachverbrennungseinheit mit zusätzlicher Beheizung verbunden ist.

Feste Lebensmittelproben müssen in geeigneter Form zur Trockenveraschung zerkleinert werden. Für eine maschinelle Zerkleinerung von kompakten Lebensmitteln (Obst, Gemüse, Fleisch, Kartoffeln, usw.) sind Mixgeräte oder Schneidemesser verwendbar.

Breiige und flüssige Proben (Fruchtmus, Säfte usw.) werden nicht vorbehandelt, sondern direkt verascht. Ein Vortrocknen oder Eindampfen von wasserhaltigen Produkten ist also nicht erforderlich.

Zur Veraschung des Probenmaterials werden Edelstahlschalen verwendet und bis zum oberen Rand mit Transparentpapier (z. B. Schöllers-Hammer, hochtransparent, Nr. 205, 90 g/m² bis 95 g/m²) ausgelegt. Für feste Proben wird eine Lage, für breiige Proben zwei und für flüssige Proben drei Lagen Papier verwendet. Festes Probenmaterial (z. B. Blattgemüse) ist mit einem ungefähren Schüttgewicht von 40 g/dm² bis 50 g/dm² locker in die Schalen zu füllen. Bei Gesamtnahrungsproben, die meistens als Brei zur Veraschung vorliegen, sollte die Füllhöhe von 1 cm in den Veraschungsschalen nicht überschritten werden. Die Einwaage entspricht etwa 100 g/dm². Bei Flüssigkeiten gilt eine Füllhöhe von 1 cm bis 1,5 cm. Für Zucker, Honig und vergleichbare Produkte sind Schichtdicken von nur 0,3 cm vorzusehen, da sonst die Probe überschäumen kann.

Hinweis: Mit zunehmender Schichtdicke erhöhen sich die Veraschungstemperatur innerhalb der Probe, die Verweilzeit bei dieser erhöhten Veraschungstemperatur, die Gesamtveraschungszeit und die Flüchtigkeitsrate einiger Radionuklide.

Vorgehensweise

Schritt 1: Der Veraschungsofen wird auf die erforderliche Temperatur hoch geheizt. Die optimale Ofentemperatur beträgt 400 °C (Temperatur am Ort der Veraschungsschale).

Hinweis: Bei Temperaturen > 400 °C ist mit Verlusten an Caesium-Isotopen und anderen leichtflüchtigen Radionukliden zu rechnen. Allerdings verläuft dann die Veraschung schneller und vollständiger und der Kohlenstoffgehalt der Asche wird geringer.

Schritt 2: Ist die vorgewählte Ofentemperatur erreicht, werden die das Veraschungsgut enthaltenen Edelstahlschalen mit Hilfe eines Hebewerkzeugs in den Ofen eingebracht.

Schritt 3: Die zur Messung der Temperatur im Veraschungsgut dienenden Thermoelemente werden bis zum Boden der Edelstahlschalen eingetaucht.

Hinweis: Die Oxidationstemperatur während der Veraschung kann kurzzeitig bis zu 150 °C höher liegen als die eingestellte Ofentemperatur.

Schritt 4: Die Frischluftzufuhr zum Ofen ist so einzustellen, dass die Temperatur im Veraschungsgut während des Oxidationsprozesses möglichst wenig ansteigen kann und auch kaum Schwelgase und Kohlenstoffrückstände gebildet werden.

Hinweis: Die optimale Frischluftzufuhr muss für jeden Ofentyp durch Temperaturmessungen mit Thermoelementen in einer Vergleichsprobe empirisch ermittelt werden.

Schritt 5: Für die Veraschung werden Zeiten zwischen 2 h (stark wasserhaltige Produkte z. B. Getränke) und 4 h (trockene Produkte) benötigt. Die Veraschung ist beendet, wenn die Temperatur der bei Schritt 3 genannten Thermoelemente wieder auf Ofentemperatur abgesunken ist.

Schritt 6: Die Edelstahlschalen werden mit Hilfe des Hebewerkzeugs dem heißen Ofen entnommen. Während des Herausziehens aus dem Hordengestell werden die Edelstahlschalen mit einem Edelstahlblech abgedeckt, damit die leichten Aschebestandteile nicht durch Luftturbulenzen hoch gewirbelt werden.

Schritt 7: Zur Vermeidung von Wasseraufnahme durch Absorption aus der Umgebungsluft wird die Asche unmittelbar nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur vorsichtig in eine gewogene Plastikflasche überführt. Lose an der Edelstahlschale noch anhaftende Aschereste werden mit Hilfe eines feinen Haarpinsels hinzugefügt.

Hinweis: Die Ascheentnahme ist quantitativ, da das verwendete Transparentpapier ein „Anbacken" an der Edelstahlschale verhindert. Der Aschegehalt des Transparentpapiers selbst ist zu vernachlässigen.

Schritt 8: Die Asche wird in der Plastikflasche verschlossen bis zur Analyse aufbewahrt.

Zur Erreichung der Strontium-Nachweisgrenzen z. B. nach dem StrVG (0,02 Bq/kg TM) müssen ca. 100 g getrockneter Probe eingesetzt werden. Nach der Veraschung bei 500 °C bis 700 °C im Ofen wird die Probe mit Salzsäure extrahiert. Die salzsauren Extrakte dienen als Ausgangslösung für die anschließende radiochemische Trennung.

2.1.6.1.2 Alternatives Verfahren zur Veraschung von Nahrungsmitteln zur Herstellung der Probenasche für die in Modul 2.2.3 beschriebene Flüssig/Flüssig-Extraktion

Die Qualität der Probenasche ist für die chemische Ausbeute des Strontiums bei der Abtrennung nach Modul 2.2.3 entscheidend. Die folgende Prozedur hat sich für trockene Nahrungsmittelproben (aber auch für Heu und Futtermittel) bewährt. Das getrocknete Probenmaterial wird auf eine Teilchengröße kleiner als 0,25 mm fein gemahlen. Die fein gemahlene Probe wird in geringer Schichtdicke (1 cm bis 1,5 cm) in einer Quarzschale (z. B. etwa 45 g auf einer Fläche von 350 cm^2) verteilt und bei 600 °C für mindestens 18 h verascht. Dabei wird das folgende Temperaturprogramm benutzt:

- in 30 min auf 150 °C erhitzen; 2 h halten.
- in 30 min auf 250 °C erhitzen; 2 h halten
- dann so schnell wie möglich auf 625 °C erhitzen; 18 h halten.

Falls die Asche noch sichtbare, nicht veraschte Anteile enthält, wird sie durchmischt und die Veraschung wiederholt.

Bei breiartigen Proben wie homogenisierter Gesamtnahrung, Babybrei u. Ä. wird folgendermaßen verfahren: Vor der Zugabe der Probe werden die Veraschungsschalen aus Quarz mit zwei Lagen Pergamentpapier ausgelegt. Die Probe wird bis zu einer Schichtdicke von 1 cm bis 1,5 cm in die

Quarzschalen gefüllt (je nach Größe werden mehrere Schalen pro Probe benötigt.) und in den kalten Ofen gestellt. Im Verlauf von 6 h wird die Temperatur auf 625 °C erhöht. Diese Temperatur wird weitere 18 h gehalten.

2.1.6.2 Tierische Nahrungsmittel

- Fleisch: Bei Muskelfleisch sind Knochen, grobe Sehnen, Bänder, straffe und elastische Bindegewebszüge sowie Fettgewebe weitgehend zu entfernen.
- Eier: Die Schalen sind zu entfernen.
- Konserven: Bei Konserven wird der gesamte Inhalt der Analyse zugeführt, wenn Füllgut und Aufgussflüssigkeit zum Verzehr bestimmt sind. Wird die Aufgussflüssigkeit nicht mitverzehrt (z. B. bei Ölsardinen), dann ist nur das Füllgut zu untersuchen.

Für die verschiedenen tierischen Nahrungsmittel sind neben den bereits oben genannten folgende Vorbehandlungsmaßnahmen vorzusehen [50].

Veraschung

Sowohl bei der Verarbeitung größerer Lebensmittelmengen pro Einzelanalyse als auch bei einer großen Anzahl von Proben ist die Trockenveraschung anderen Veraschungsmethoden vorzuziehen, weil sie fast „wartungsfrei“ erfolgen kann. Die in der Literatur oftmals zitierten Nachteile der Trockenveraschung, wie lange Vorbereitungs- und Veraschungszeiten, Verluste an flüchtigen Radionukliden durch unkontrollierbare Reaktionsabläufe, Kohlenstoffgehalte der Aschen, Reaktionen von Radionukliden mit dem Gefäßmaterial und Geruchsbelästigungen durch Schwelgase können durch geeignete Maßnahmen ganz oder weitgehend vermieden werden.

Für die Bestimmung von Radionukliden werden ausreichende Aschemassen benötigt, daher ist bei der Veraschung größerer Mengen biologischen Materials der Hinweis im Kapitel 2.1.6.1.1 zu beachten. Die nachfolgende Tabelle 2-2 enthält mittlere Aschegehalte zahlreicher tierischer Nahrungsmittel [45]. Mit folgender Faustformel lässt sich diejenige Masse an verzehrsfertig vorbereitetem Produkt abschätzen, die etwa 10 g kohlenstofffreie Asche ergibt:

$$\frac{1}{\textit{Aschegehalt, in \%}} = \textit{Massegehalt des Produkts, in kg FM} \qquad (2\text{-}1)$$

Tab. 2-2: Wassergehalt, Aschemasse und Calciumgehalt ausgewählter Lebensmittelproben tierischer Herkunft [45]

Produkt	**Mittlere Zusammensetzung**			**1 g Ca ist enthalten in**	
	Wassergehalt in %	Asche in %	Calciumgehalt in g/100 g FM	Feuchtmasse in kg	Aschemasse in g
Fleisch:					
Hammel (Muskelfleisch)	75,0	1,13	12,,0	8,3	94,2
Kalb (Muskelfleisch)	76,4	1,19	13,0	7,7	91,5
Rind (Muskelfleisch)	75,1	1,23	3,5	28,6	351,4
Schwein (Muskelfleisch)	74,7	1,05	3,2	31,3	328,1
Suppenhuhn (Durchschnitt)	60,0	0,93	11,0	9,1	84,5
Ente (Durchschnitt)	63,7	1,00	11,0	9,1	91,0
Truthahn (Durchschnitt)	63,5	0,95	25,0	4,0	38,0
Wildfleisch:					
Hase (Durchschnitt)	73,3	1,18	9,0	11,1	131,1
Hirsch (Durchschnitt)	74,7	1,02	7,0	14,3	145,7
Reh (Rücken)	72,2	1,19	25,0	4,0	47,6
Sonstiges:					
Kalbsleber	71,2	1,37	8,7	11,5	157,5
Kalbsniere	75,0	1,10	10,0	10,0	110,0
Rinderleber	69,9	1,40	7,0	14,3	200,0
Rinderniere	76,1	1,17	11,0	9,1	106,4
Schweineleber	71,8	1,25	10,0	10,0	125,0
Schweineniere	76,3	1,20	7,0	14,3	171,4
Hühnerei (Inhalt)	74,1	1,10	56,0	1,8	19,6

Da mittlere Aschegehalte angegeben sind, sollten größere Probenmassen eingesetzt werden, um die benötigten Aschemassen zu erhalten.

Dieselbe Tabelle enthält zusätzlich die für die Sr-89/Sr-90-Analytik benötigten Angaben der mittleren Calciumgehalte. Da bei der Bestimmung von Sr-89/Sr-90 für eine Analyse üblicherweise entweder von 10 g Asche oder von einer Aschemasse ausgegangen wird, die nicht mehr als 1 g Calcium enthält, wurden die entsprechenden Zusammenhänge zwischen Calciumgehalt, Masse der Asche und Feuchtmasse von Lebensmitteln, mit denen die erforderliche Probengröße ermittelt werden kann, in den nachfolgenden Tabellen ebenfalls aufgeführt (s. BMU-MA **E-γ-SPEKT**-LEBM-01). Zusätzlich müssen Gehalte von Blei und Barium bis zu einigen µg pro kg Probe berücksichtigt werden.

2.1.6.3 Pflanzliche Nahrungsmittel

Die zugrundeliegende Originalliteratur findet sich in den BMU-MA **E-γ-SPEKT**-LEBM-01 und **E-Sr-89/Sr-90**-LEBM-01 [18].

Für verschiedene pflanzliche Nahrungsmittel sind neben den oben genannten die in Tab. 2-3 zusammengestellten weiteren Vorbehandlungsmaßnahmen vorzusehen [50].

Tab. 2-3: Spezielle Vorbehandlung einzelner Lebensmittel pflanzlicher Herkunft

Frischgemüse	Nicht zum Verzehr bestimmte Teile, wie verdorbene Blätter, Strünke, Hüll- und Deckblätter, Schalen, starke Verunreinigungen usw., sind zu entfernen
Blattgemüse	Nach der Probeneinwaage normiert waschen (siehe unten).
Sprossgemüse	Wurzel- und Sprossansätze entfernen (z. B. Zwiebel) und schälen (z. B. Zwiebel, Spargel).
Fruchtgemüse	Stiele, Kelchblätter und Blütenansätze entfernen. Bei grünen Bohnen Enden abschneiden und gegebenenfalls Fäden entfernen.
Wurzelgemüse	Kraut- und Krautansatz, Wurzeln entfernen; schaben, wenn Schale nicht verzehrt wird; nach der Probeneinwaage normiert waschen (siehe unten).
Pilze	Wurzelansatz (Myzel), schadhafte Stellen entfernen und nach der Probeneinwaage normiert waschen (siehe unten).
Kartoffeln	Keime und eventuell anhaftende Erdkrusten entfernen, dann normiert waschen (siehe unten), schälen und nach der Probeneinwaage nochmals kurz nachspülen. Das Schälen entfällt, wenn z. B. bei Frühkartoffeln zu erwarten ist, dass die Schale mitverzehrt wird.
Frischobst / Beerenobst	Stängel, Blütenreste und verdorbene Beeren sind zu entfernen. Faulige Stellen sind bei Obst auszuschneiden. Verschmutzte oder nahe dem Erdboden wachsende Beeren (z. B. Erdbeeren) sind nach der Probeneinwaage normiert zu waschen (siehe unten).
Kernobst	Blütenansätze, Stiele und Kerne (soweit nicht mitverzehrt) sind zu entfernen.
Steinobst	Stiele und Steine sind zu entfernen.
Zitrusfrüchte, Melonen, Bananen	Schalen und vorhandene Kerne sind zu entfernen.
Schalenobst	Die Schalen sind zu entfernen. (Nüsse)
Getreide	Die reifen Getreidekörner sind aus den Ähren zu entnehmen. Das Getreide muss besatzfrei sein. Unter Besatz bei Getreide versteht man sämtliche Bestandteile einer Getreideprobe, die nicht einwandfreies Grundgetreide sind.
Konserven	Bei Konserven wird der gesamte Inhalt der Analyse zugeführt, wenn Füllgut und Aufgussflüssigkeit zum Verzehr bestimmt sind. Wird die Aufgussflüssigkeit nicht mitverzehrt (z. B. bei Salzgurken), dann ist nur das Füllgut zu untersuchen.

Normiertes Waschen

Das küchenfertig vorbereitete Produkt wird ca. 3 min in stehendem Wasser gewaschen. Das Mengenverhältnis zwischen Produkt und Wasser sollte 1:10 betragen. Anschließend lässt man auf

einem Kunststoffsieb ca. 2 min abtropfen. Bei stark verschmutzten Produkten ist der Waschvorgang in der gleichen Weise zu wiederholen. Bei Blatt- und Kohlgemüse wie Grünkohl, Petersilie, Salat usw. wird das gewaschene Produkt in einem trockenen Tuch leicht ausgeschlagen. Die zur Analyse verwendeten verzehrsfähigen Teile werden grundsätzlich vor dem Waschen eingewogen. Bei Kartoffeln ist die Einwaage vor dem Nachspülen vorzunehmen.

Veraschung

Wenn die weitere Bearbeitung der Probe nach der im Kapitel 2.2.3 beschriebenen Flüssig/Flüssig-Extraktion mit Kronenether erfolgt, muss zur Veraschung die im Kapitel 2.1.6.1.1 beschriebene Variante für dieses Verfahren angewendet werden. Es gelten zunächst dieselben Vorbehandlungs-maßnahmen und Kriterien wie für tierische Nahrungsmittel (s. Kap. 2.1.6.2.1).

Analog wie bei den tierischen Nahrungsmitteln enthält die Tabelle 2-4 zusätzlich die für die Sr-89/Sr-90-Analytik benötigten Angaben der mittleren Calciumgehalte. Zusätzlich müssen Gehalte von Blei und Barium bis zu einigen µg pro kg Probe berücksichtigt werden.

Tab. 2-4: Wassergehalt, Aschemasse und Calciumgehalt ausgewählter Lebensmittelproben pflanzlicher Herkunft [45].

Produkt	**Mittlere Zusammensetzung**			**1 g Ca ist enthalten in**	
	Wassergehalt in %	Asche in %	Calciumgehalt in g/100 g FM	Feuchtmasse in kg	Aschemasse in g
Getreide und Getreideprodukte*:*					
Hafer	13,0	2,85	80,0	1,25	35,6
Mais	12,5	1,30	15,0	6,67	86,7
Roggen	13,7	1,90	115,0	0,87	16,5
Gerste	11,7	2,25	38,0	2,63	59,2
Weizen	13,2	1,80	44,0	2,27	40,9
Reis (unpoliert)	13,1	1,20	23,0	4,35	52,2
Roggenmehl, Type 1800	14,3	1,80	23,0	4,35	78,3
Weizenmehl, Type 2000	15,0	2,00	32,0	3,13	62,5
Weizenmischbrot	37,6	1,54	17,0	5,88	90,6
Wurzel- und Knollengemüse:					
Kartoffel	77,8	1,02	9,5	10,53	107,4
Kohlrabi	91,6	0,95	68,0	1,47	14,0
Möhre	88,2	0,86	41,0	2,44	21,0
Rettich	93,5	0,75	33,0	3,03	22,7
Rote Rübe	88,8	1,00	29,0	3,45	34,5
Schwarzwurzel	78,6	0,99	53,0	1,89	18,7
Knollensellerie	88,6	0,94	68,0	1,47	13,8

Tab. 2-4: Wassergehalt, Aschemasse und Calciumgehalt ausgewählter Lebensmittelproben pflanzlicher Herkunft [45] (Fortsetzung).

Produkt	**Mittlere Zusammensetzung**			**1 g Ca ist enthalten in**	
	Wassergehalt in %	Asche in %	Calciumgehalt in g/100 g FM	Feuchtmasse in kg	Aschemasse in g
Blatt-, Stängel- und Blütengemüse:					
Blumenkohl	91,6	0,82	20	5,00	41,0
Brunnenkresse	93,5	1,10	180	0,56	6,1
Chinakohl	95,4	0,65	40	2,50	16,3
Endivie	94,3	0,90	54	1,85	16,7
Feldsalat	93,4	0,80	35	2,86	22,9
Grünkohl	86,3	1,70	212	0,47	8,0
Kopfsalat	95,0	0,72	37	2,70	19,5
Lauch	89,0	0,86	87	1,15	9,9
Rhabarber	94,5	0,64	52	1,92	12,3
Rosenkohl	85,0	1,40	31	3,23	45,2
Rotkohl	91,8	0,67	35	2,86	19,1
Spargel	93,6	0,62	21	4,76	29,5
Spinat	91,6	1,51	126	0,79	12,0
Weißkohl	92,1	0,59	46	2,17	12,8
Wirsingkohl	90,0	1,10	47	2,13	23,4
Zwiebel	87,6	0,59	31	3,23	19,0
Fruchtgemüse:					
grüne Bohne	90,3	0,72	57	1,75	12,6
Gurke	96,8	0,60	15	6,67	40,0
Kürbis	91,3	0,77	22	4,55	35,0
Paprikafrüchte	91,0	0,57	11	9,09	51,8
Tomate	94,2	0,61	14	7,14	43,6
Hülsenfrüchte:					
weiße Bohne	11,6	3,90	106	0,94	36,8
Erbse	77,3	0,92	24	4,17	38,3
Linse, getr.	11,8	3,20	74	1,35	43,2
Pilze:					
Butterpilz	91,1	0,62	25	4,00	24,8
Champignon (Zucht)	90,7	1,02	8	12,50	127,5
Pfifferling	91,5	0,77	8	12,50	96,3
Rotkappe	92,3	0,75	30	3,33	25,0
Steinpilz	88,6	0,81	9	11,11	90,0

Produkt	Mittlere Zusammensetzung			1 g Ca ist enthalten in	
	Wassergehalt in %	Asche in %	Calciumgehalt in g/100 g FM	Feuchtmasse in kg	Aschemasse in g
Kernobst					
Apfel	85,3	0,32	7,1	14,09	45,1
Birne	84,3	0,33	10,0	10,00	33,0
Steinobst:					
Aprikose	85,3	0,66	16,0	6,25	41,3
Kirsche, süß	82,8	0,49	17,0	5,88	28,8
Mirabelle	82,4	0,46	12,0	8,33	38,3
Pfirsich	87,5	0,45	7,8	12,82	57,7
Pflaume	83,7	0,49	14,0	7,14	35,0
Beerenobst:					
Brombeere	84,7	0,51	29,0	3,45	17,6
Erdbeere	89,5	0,50	26,0	3,85	19,2
Heidelbeere	84,9	0,30	10,0	10,00	30,0
Himbeere	84,5	0,51	40,0	2,50	12,8
Johannisbeere, rot	84,7	0,63	29,0	3,45	21,7
Stachelbeere	87,3	0,45	29,0	3,45	15,5
Weintraube	81,1	0,48	18,0	5,56	26,7
Südfrüchte:					
Apfelsine	85,7	0,48	42,0	2,38	11,4
Banane	73,9	0,83	8,7	11,49	95,4
Mandarine	86,7	0,70	33,0	3,03	21,1
Zitrone	90,2	0,50	11,0	9,09	45,5
Schalenobst:					
Haselnuss	5,20	2,44	226,0	0,42	10,8
Walnuss	4,38	1,98	87,0	1,15	22,8
Sonstige Lebensmittel:					
Honig (Blütenhonig)	18,60	0,22	4,5	22,22	48,9
Weißwein (mittlere Qualität)	89,00	0,24	9,0	11,11	26,7
Rotwein (leichte Qualität)	89,80	0,27	7,0	14,29	38,6
Vollbier, hell	90,60	0,20	4,0	25,00	50,0
Kaffee, geröstet	2,75	4,13	146,0	0,69	28,3
Tee (schwarzer Tee)	7,90	5,60	302,0	0,33	18,5
Margarine	18,30	0,25	10,0	10,00	25,0

Des Weiteren gilt für die Durchführung der Veraschung dieselbe Vorgehensweise wie für tierische Nahrungsmittel.

2.1.7 Futtermittel und Bewuchs

2.1.7.1 Futtermittel

Die zugrundeliegende Originalliteratur findet sich in den BMU-MA **E-γ-SPEKT**-FUMI-01 [18].

Zur Erreichung der Nachweisgrenzen z. B. nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (500 mBq/kg) müssen ca. 100 g Futtermittel bzw. Bewuchsprobe eingesetzt werden.

2.1.7.1.1 Trocknung und Homogenisierung

Im Allgemeinen wird die Probe bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in einer Schlagkreuzmühle mit 1-mm-Sieb oder vergleichbarem Gerät zerkleinert und danach durch Mischen gut homogenisiert. Futtergetreide und Futtermittelrohstoffe (Importe) können i. A. ohne weitere Vorbehandlung verarbeitet werden.

Andere Futtermittel erfordern eine Zusatzbehandlung:

Weide- und Wiesenbewuchs	
(Klee, Luzerne, Grüngetreide)	Liegt sehr grobes Pflanzenmaterial vor, so müssen die Proben vor dem Trocknen gehäckselt werden
Mais (ganze Pflanzen)	Die Gesamtmenge der entnommenen Probe wird möglichst kurz gehäckselt und gründlich gemischt. Eine Teilprobe von 10 kg wird weiterverarbeitet. Der Rest wird verworfen.
Futterkartoffeln, Futterrüben	Bei Kartoffeln werden Reste von Stolonen und Kraut sowie anderer Schmutz ausgelesen. Rüben müssen sauber geköpft sein. Die Wurzelansätze mit Erdresten werden mit einem Messer abgeschabt. Anschließend werden Kartoffeln bzw. Rüben zweimal gründlich mit Wasser gewaschen. Geschält wird nicht. Die Proben werden nicht zu fein geschnitzelt.

2.1.7.1.2 Veraschung

Hinweis: Wenn die weitere Bearbeitung der Probe nach der im Kapitel 2.2.3 beschriebenen Flüssig/Flüssig-Extraktion mit Kronenether erfolgt, muss zur Veraschung die im Kapitel 2.1.6.1.1 beschriebene Variante für dieses Verfahren angewendet werden.

Für die Bestimmung von Radionukliden werden ausreichende Aschemassen benötigt, daher ist bei der Veraschung größerer Mengen biologischen Materials der Hinweis im Kapitel 2.1.6.1.1 zu beachten.

Die Ascheausbeute ist zu ermitteln, damit die Messergebnisse auf die Trockenmasse (TM) umgerechnet werden können. Nach der Veraschung wird das Pflanzenmaterial mit Salzsäure extrahiert. Die salzsauren Extrakte dienen als Ausgangslösung für die anschließende radiochemische Trennung.

2.1.7.2 Bewuchs, Gras

Die zugrundeliegende Originalliteratur findet sich in den BMU-MA **E-γ-SPEKT**-PFLAN-01 [18].

Zur Erreichung der z. B. nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz geforderten Nachweisgrenzen (500 mBq/kg) müssen ca. 100 g Pflanzenmaterial eingesetzt werden. **Nadelproben** können aufgrund der Verpuffungsgefahr nicht verascht werden.

2.1.7.2.1 Trocknung und Homogenisierung

Im Allgemeinen werden die Proben bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in einer Schlagkreuzmühle mit 1-mm-Sieb oder vergleichbarem Gerät zerkleinert und nochmals durch Mischen gut homogenisiert.

Gras wird auf einer großen Plastikfolie (oder in entsprechend großen Schalen) im Trockenofen bei ca. 40 °C bis 50 °C (eventuell auch an der Sonne) getrocknet und mit einer Messermühle (z. B. FUCHS 125H) oder im „Cut-O-Mat“ gemahlen.

2.1.7.2.2 Veraschung

Hinweis: Wenn die weitere Bearbeitung der Probe nach dem im Kapitel 2.2.3 beschriebenen Verfahren erfolgt, muss zur Veraschung die im Kapitel 2.1.6.1.1 beschriebene Variante für dieses Verfahren angewendet werden.

Für die Bestimmung von Radionukliden werden ausreichende Aschemassen benötigt, daher ist bei der Veraschung größerer Mengen biologischen Materials der Hinweis im Kapitel 2.1.6.1.1 zu beachten.

Alternativ zum in der BMU-MA **E-γ-SPEKT**-PFLAN-01 [18] beschriebenen Verfahren kann eine Veraschung, z. B. von Gras, wie folgt durchgeführt werden [51]:

- Überführen von ca. 100 g der vorbereiteten Probe in den Veraschungsbehälter
- Behälter in den kalten Ofen stellen und bei 500 °C über Nacht veraschen
- Probe herausnehmen und abkühlen lassen
- Überführen der nicht vollständig veraschten Probe in ein 250-mL-Becherglas und Sr-85-Tracer (ca. 2 Bq) hinzugeben. Da der Tracer mit einer Halbwertzeit von 65 d abklingt, muss die zu entnehmende Menge vor dem Analysengang berechnet werden.
- ca. 2,5 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 5 mol/L) pro Gramm Asche zugeben (nur soviel bis Asche benetzt ist)
- schwärzlichen Schlamm auf einer Heizplatte langsam (Verspritzungsgefahr) eindampfen
- Behälter in den kalten Ofen stellen und bei 400 °C 2 h veraschen (Die Asche wird weiß bis beige.)

Falls unoxidierter Kohlenstoff zurückbleibt, ist die Nassveraschung mit Salpetersäure zu wiederholen. Desweiteren gelten dieselben Vorsichtsmaßnahmen und Empfehlungen wie bei Futtermitteln. Die Ascheausbeute ist zu ermitteln, damit die Messergebnisse auf die Trockenmasse (TM) umgerechnet werden können.

2.1.7.2.3 Auswaschung („Leaching“, Extraktion) der Grasproben-Asche

- 100 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 1 mol/L) und Teflon-Magnetrührstäbchen in das Becherglas geben; mit Uhrglas abdecken und unter Rühren 0,5 h kochen, anschließend abkühlen lassen.
- Probe (Suspension) mit Teflonstab aufrühren, in Zentrifugengefäße verteilen und bei 3500 min^{-1} 10 min. zentrifugieren.

- Den flüssigen Überstand (Strontium-Fraktion) in ein 500-mL-Becherglas dekantieren.
- Den Rückstand mit ca. 20 mL Salpetersäure ($c(HNO_3) = 1$ mol/L) aufschlämmen und die Zentrifugation 1- bis 2-mal wiederholen (dabei die Spüllösung in das 500-mL-Becherglas geben).

2.1.7.2.4 Strontium-Fällung der Grasproben mittels Calcium-Oxalat

- Die Proben-Lösung (Überstand) mit entionisiertem Wasser auf ca. 200 mL verdünnen.
- Den pH-Wert mit Ammoniaklösung (25 %) auf pH = 5 bis pH = 6 einstellen.
- Die Ca-/Sr-Fällung durch Zugabe von 4 g Ammoniumoxalat einleiten. Dabei mit einem Teflonstab rühren, bis das Reagenz vollständig aufgelöst ist. Bei geringer Ausfällung zusätzlich 2 mL Calciumnitratlösung zugeben und gut rühren.
- Zur Prüfung der Vollständigkeit der Fällung: Nach der Fällung vom klaren Überstand einige mL in ein Reagenzglas überführen und durch Zugabe von 3 mL bis 4 mL Ammoniumoxalat-Waschlösung prüfen, ob weiteres Calcium ausfällt. Wenn ja, mit 1 g Reagenz den Fällungsschritt wiederholen.
- Nach vollständiger Oxalat-Fällung (Fällung dauert einige Stunden) den Niederschlag aufrühren und auf Zentrifugenbecher verteilen.
- Bei 3500 min^{-1} zentrifugieren, anschließend Überstand verwerfen.
- Den Niederschlag zweimal mit ca. 20 mL Ammoniumoxalat-Waschlösung aufrühren und erneut zentrifugieren; den Überstand ebenfalls verwerfen.
- Den Niederschlag mit 20 mL konz. Salpetersäure aufschlämmen und in ein 100-mL-Becherglas überführen.
- Die Zentrifugengefäße zweimal mit 5 mL konz. Salpetersäure spülen und die Spüllösung jeweils zur Probenflüssigkeit hinzugeben.
- Zur vollständigen Oxidation des Oxalates: Das Gefäß mit einem Uhrglas abdecken und 3 h leicht kochen bis keine braunen NO_x-Gase mehr entweichen.
- Die Probelösung auf einer Heizplatte ohne Kochen vollständig eindampfen, dann abkühlen lassen.
- 15 mL Salpetersäure ($c(HNO_3) = 3$ mol/L) und ein Magnetrührstäbchen zugeben. Unter Erwärmen vollständig lösen. (Bei Trübung: Tropfenweise Wasserstoffperoxidlösung (30%ig)zugeben und einige Minuten kochen, bis sich eine klare Lösung einstellt).
- Achtung: Wenn es nicht gelingt, eine klare Lösung zu erhalten, kann diese durch ein 0,2 µm-Spritzenfilter filtriert werden (die Trennsäule verstopft sonst, d. h. die Analyse muss abgebrochen werden und das Trennharz ist nicht wieder verwendbar). Anschließend das Filter mit 1 mL bis 2 mL Salpetersäure ($c(HNO_3) = 3$ mol/L) spülen.
- Schließlich die so erhaltene Analysenlösung auf eine Konzentration von ($c(HNO_3) = 8$ mol/L) bringen.

2.1.7.3 Wasserpflanzen

Gleiches Verfahren wie unter 2.1.7.1 und 2.1.7.2. Weitere Hinweise finden sich in [36].

2.2 Radiochemische Trennung

2.2.1 Sr Resin-Verfahren

Nach Durchführung der im Abschnitt 2.1 beschriebenen Vorbehandlungs- und Aufarbeitungsschritten liegt die Analysenprobe – unabhängig von der ursprünglichen Matrix – normalerweise in Form einer (salpetersauren) wässrigen Lösung vor. Aus dieser werden die Erdalkalien als Carbonate gefällt, falls das nicht bereits bei der Probenaufarbeitung erfolgt ist. Wenn in den vorgenannten Aufarbeitungsschritten noch kein Zusatz von Strontium-Träger erfolgt ist, müssen jetzt mindestens 20 mg Strontium-Träger hinzugefügt werden. Nach dem Abfiltrieren der Carbonate wird der Niederschlag in ca. 20 mL bis 30 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L bis 10 mol/L, je nach Carbonatmenge) aufgelöst. Die Lösung wird in einen 50-mL-Messkolben überführt und mit Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) bis zur Marke aufgefüllt.

2.2.1.1 Allgemeine Eigenschaften des Sr Resin und Verfahren zur Herstellung und Rekonditionierung selbst gepackter Sr Resin-Säulen

2.2.1.1.1 Allgemeine Eigenschaften des Sr Resin-Ionenchromatographie-Austauscherharzes

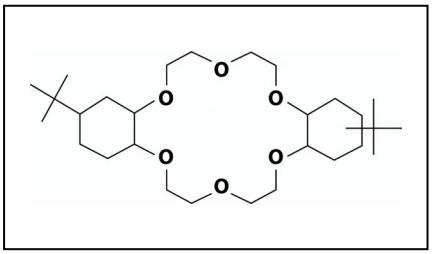


Abb. 2-1: Struktur des Sr-spezifischen Kronenethers

Der Strontium-spezifische Komplexbildner dieses Austauscherharzes ist der Kronenether 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-18-Krone-6 (s. Abb. 2-1, Internetseite des Herstellers http://www.eichrom.com/products), der bei der Herstellung des Sr Resin als Lösung mit einer Konzentration von 1,0 mol/L in 1-Octanol eingesetzt wird. Für Details wird auf die Tabellen 2-4 bis 2-8 in Kapitel 2.2.1.1.7 verwiesen.

Ein 40 %iger Anteil dieser organischen Lösung wird auf ein inertes Chromatographieharz aufgezogen. Die Bett-Dichte des Sr Resin beträgt etwa 0,35 g/mL. Das Material wird in vorgepackten Säulen und in Pulverform in Weithalsflaschen angeboten. Die lieferbaren Korngrößen sind 20 µm bis 50 µm, 50 µm bis 100 µm und 100 µm bis 150 µm). Je kleiner die Korngröße, desto schmaler ist das Elutionsband, d. h. desto besser die Strontium-Abtrennung. Nachteilig sind dann die geringere Tropfgeschwindigkeit und die damit längere Bearbeitungszeit. Zur Vermeidung dieses Nachteils wird von der Fa. eichrom eine Vakuum-Apparatur angeboten, die mit vorgepackten Patronen entweder mit Harz in der Körnung 20 µm bis 50 µm oder 50 µm bis 100 µm betrieben werden kann. Die vorgepackten eichrom-Säulen (aus Kunststoff) haben einen Innendurchmesser von 8 mm und eine Nutzhöhe für Sr Resin-Harz von 50 mm. Die Gesamtlänge der Säulen, inkl. Auslauf und Vorratsgefäß beträgt 100 mm.

2.2.1.1.2 Herstellung selbst gepackter Sr Resin-Säulen

Sofern wegen laborspezifischer Anforderungen (z. B Probeneinwaage bzw. Nachweisgrenze) nicht die kommerziell erhältlichen vorgepackten Säulen verwendet werden, müssen geeignete Säulen selbst gepackt und konditioniert werden. Das grundsätzliche Verfahren dafür wird hier beschrieben. Die angegebenen Zeiten stellen Richtwerte dar. Generell gilt, insbesondere für größere Mengen Sr Resin-Harz, dass, sofern möglich, die längeren Zeiten für das Quellen und Absetzen gewählt werden sollten. Die Kapazität der Säule kann grob an die in der Analyseprobe vorliegende Menge an inaktivem Strontium angepasst werden, wenn diese bei Routine-Proben oder aus unabhängigen Analysen (z. B. Röntgenfluoreszenzanalyse) bekannt ist. Laut Hersteller beträgt die Rückhalte-

fähigkeit des Sr Resin-Harzes 5 mg Sr (bzw. 12 mg $Sr(NO_3)_2$) pro 1 mL (bzw. 0,7 g) des Sr Resin-Harzes. Bei der Verwendung von Sr Resin (100 µm bis 150 µm) ist die Kapazität des Materials geringfügig größer [52]. Zur praktischen Abschätzung der Menge an Sr Resin-Harz dient ein guter Erfahrungswert von ca. 5 g Harz pro Säule, der bis max. 40 mg Strontium-Träger und bei den üblichen Analysenansätzen gilt.

Eine alternative Möglicheit zur Abschätzung bietet sich an, wenn im Trennungsgang eine Strontium-Voranreicherung mit einer Calciumoxalat-Gruppenfällung erfolgt. Die Menge des Sr Resin-Harzes richtet sich dabei nach der Menge an Niederschlag, der bei der Calciumoxalat-Gruppenfällung erhalten wurde. Die Erdalkali-Oxalate werden dazu in einer möglichst kleinen Menge Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) gelöst, wobei ggf. gelinde erwärmt wird. Das Volumen der auf Raumtemperatur abgekühlten klaren Lösung wird bestimmt. Pro 15 mL klarer Lösung wird 1 g trockenes Sr Resin-Harz eingesetzt.

Zum Vergleich sind nachstehend die käuflichen Säulen und Eigenanfertigungen unterschiedlicher Abmessungen aus den Labors der Autoren gegenübergestellt:

Eichrom-Säulen (aus Kunststoff): Innendurchmesser = 8 mm,
Nutzhöhe für Sr Resin-Harz = 50 mm
Gesamtlänge der Säulen inkl. Auslauf und
Vorratsgefäß = 100 mm

Eigenbau A: Innendurchmesser = 10 mm,
Nutzhöhe für Sr Resin-Harz = 195 mm,
Gesamtlänge der Säulen inkl. Auslauf = 370 mm

Eigenbau B: Innendurchmesser = 10 mm,
Nutzhöhe für Sr Resin-Harz = 160 mm,
Vorratsgefäß, Innendurchmesser = 45 mm,
Nutzhöhe ca. 60 mm
Gesamtlänge der Säulen incl. Auslauf und
Vorratsgefäß = 380 mm

2.2.1.1.3 Prozedur zur Herstellung selbstgepackter Sr Resin-Säulen

Die vom Hersteller des Sr Resin-Harzes empfohlene Prozedur für die Herstellung selbst gepackter Säulen ist folgende:

Chemikalien: Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 0,1 mol/L),
Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L),
Ammoniumcitratlösung ($c(C_6H_{14}N_2O_7)$ = 0,1 mol/L),
Sr Resin-Harz

Geräte: leere Säule geeigneter Größe,
Vorratsgefäß oder Trichter für die Säule,
Analytische Waage,
Plastikflasche,
Fritte oder Faser-Pfropfen
Transferpipetten,
Glasstab,
Optional: Schüttler

Prozedur
Die leere Säule wird zunächst zur Reinigung mit Salpetersäure ($c(HNO_3) = 0{,}1$ mol/L) gefüllt und bleibt dann für mindestens 30 min stehen.
Die erforderliche Menge an Sr Resin-Harz wird in eine geeignete Plastikflasche eingewogen und in Salpetersäure ($c(HNO_3) = 0{,}1$ mol/L) aufgeschlämmt. Das Harz wird unter gelegentlichem Schütteln mindestens 30 min (besser: 3 h) quellen gelassen. Optional kann die Plastikflasche mittels eines Schüttlers bei mittlerer Geschwindigkeit geschüttelt werden. Von der Verwendung eines Magnetrührers oder Rührfisches ist dringend abzuraten, da das Material angegriffen wird.
Die in der Säule enthaltene Salpetersäure, wird verworfen und das gequollene Harz quantitativ in die Säule überführt. Die Plastikflasche sollte dazu mehrfach mit wenig Salpetersäure ($c(HNO_3) = 0{,}1$ mol/L) gespült werden. Das Harz sollte - wenn möglich über Nacht - absetzen. Danach wird eine Fritte oder einen Pfropfen auf dem Harz platziert und leicht festgedrückt. Die überstehende Säure muss bis zur Fritte bzw. zum Pfropfen ablaufen, dann wird die Säule wie üblich mit Salpetersäure konditioniert.
Arbeitszeitbedarf: je nach Menge Sr Resin-Harz und Quellzeiten zwischen 1,5 h bis 5 h.

Konditionierung selbst gepackter Sr Resin-Säulen

Die Konditionierung der Säule erfolgt am besten unmittelbar vor der Strontium-Abtrennung mit Salpetersäure. Pro Gramm des Sr Resin-Harzes sollten ca. 15 mL Salpetersäure ($c(HNO_3) = 8$ mol/L) verwendet werden, die mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 mL/min durch die Säule tropfen sollte.

2.2.1.1.4 Rekonditionierung selbst gepackter Sr Resin-Säulen

Das beschriebene Verfahren ist im Prinzip zur Rekonditionierung bereits einmal verwendeter Sr Resin-Säulen einsetzbar. Die Entscheidung, ob die Wiederverwendung des Harzes zur Kostensenkung im eigenen Labor sinnvoll ist, muss im Einzelfall geprüft werden. Dazu sind z. B. Aspekte der Zeitersparnis, des Personaleinsatzes, des Probendurchsatzes oder des evtl. unterschiedlichen Aktivitätspegels (Querkontaminationsgefahr) der zu verarbeitenden Proben abzuwägen. Nicht zuletzt sollten auch evtl. vorliegende Vorgaben des Qualitätsmanagementsystems Berücksichtigung finden, wenn eine Validierung hauseigener Verfahren gefordert ist.
Selbst gepackte Sr Resin-Säulen lassen sich 4- bis 6-mal verwenden, falls sich die Strontium-Aktivitätspegel der Analysenproben nicht zu sehr unterscheiden. Die Standzeit einer Säule lässt sich nach [53] noch weiter erhöhen, wenn alle eingesetzten Lösungen vorher mit 1-Octanol gesättigt werden. Querkontaminationen durch Pb-210 sind bei hohen Aktivitäten möglich. Falls ein Anwender solche Proben vorliegen hat, müsste er sein Säulensystem - z. B. für eine Validierung im Rahmen des Qualitätsmanagements - genauer spezifizieren. D. h., es wären Elutionskurven für Sr-90 und Pb-210 zu erstellen. Die Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase müsste optimiert werden, um festzustellen, wie lange man Strontium eluieren kann, ohne Blei mit abzutrennen.

2.2.1.1.5 Prozedur zur Entfernung von Blei

Zur Elution des auf einer benutzten Sr Resin-Säule verbliebenen Bleis wird die Säule zunächst mit Ammoniumcitratlösung ($c(C_6H_{14}N_2O_7) = 0{,}1$ mol/L) gespült, deren eingesetztes Volumen dem Volumen der letzten Analysenlösung entspricht. Die Spüllösung wird austropfen gelassen. Schließlich wird auf die Säule pro darin enthaltenen Gramm Sr Resin-Harz je 15 mL Salpetersäure ($c(HNO_3) = 0{,}1$ mol/L) aufgebracht und mit der üblichen Tropfgeschwindigkeit austropfen gelassen.

2.2.1.1.6 Aufbewahrung selbst gepackter oder rekonditionierter Sr Resin-Säulen

Wird eine frisch hergestellte Säule nicht sofort eingesetzt, so ist das Sr Resin-Harz bis zum Einsatz unter Salpetersäure ($c(HNO_3) = 0{,}1$ mol/L) aufzubewahren, bis sie wie üblich mit z. B. Salpetersäure ($c(HNO_3) = 8$ mol/L) vor dem nächsten Gebrauch frisch konditioniert wird.

2.2.1.1.7 Übersichtstabellen zu den Eigenschaften des Sr Resin

Tab. 2-5: Eigenschaften der stationären Phase

Trägermaterial der stationären Phase	Acrylsäureester, vergleichbar mit Amberchrom CG-71™ oder Amberlite™ XAD-7
Beschichtungsmaterial	1 M - 4,4‘(5‘)-bis(t-butyl-cyclohexano)-18-Krone-6 in 1-Octanol, ρ: 0,912 g/ mL; Käfiggröße: 270 pm bis 290 pm, Isomerengemisch, annähernd gesättigte Lösung
Massenanteil der Beschichtung	40 %, mittlere Dichte der stationären Phase 1,12 g/mL

Tab. 2-6: Eigenschaften der verschiedenen Korngrößen (vorgepackte Säulen)

Korngröße	**100 µm bis 150 µm**	**50 µm bis 100 µm**
Säulenbettvolumen in mL	0,59	0,59
Säuleninnendurchmesser in mm	2,7	2,7
Säulenlängein cm	10,1	10,1
Säulenbettdichte in g/mL	0,33	0,35
Durchflussrate in mL/min	0,06 bis 0,12	0,06 bis 0,12
N_{th} (theoretische Trennstufenzahl)	19	93
HETP (Trennstufenhöhe) in cm	0,53	0,11
FCV in mL	0,41	0,42
Sr-Kapazität (theoretisch) in mg/mL	13,3	12,8
Sr-Kapazität in HNO_3 ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) in mg/mL	10,6	9,8
Sr-Kapazität (40 %-ige Beladung) in mg/mL	4,4	3,8
Sr-Kapazität (40 %-ige Beladung) in mg/g	13,4	11,2
Ca- / Pb-Kapazität in HNO_3 ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) in mg/mL	160 / 25,1	160 / 25,1

Tab. 2-7: Maximale Trennfaktoren α_x^{Sr} des Sr Resin bei 23 °C bis 25 °C und k‘(Sr) ≥ 30 in Salpetersäure [52, 53].

Elemente	**$c(HNO_3)$ in mol/L**	**α_x^{Sr}**
Sr / Ca	4	364
Sr / Ba	6	12
Sr / Ra	6	158
Sr / Pb	1	0,02
Sr / Po (IV)	8	45
Sr / Th	1	15
Sr / Pu (IV)	5	0,2
Sr / Am	8	600
Sr / U (VI)	1	75
Sr / Bi	8	200
Sr / Y	8	200

Tab. 2-8: Kapazitätsfaktoren k‘ einiger Aktinoidenelemente sowie des Pb, des Po, der Alkali- und der Erdalkalimetalle in Salpetersäure [52, 53].

Element	***c*(HNO_3) in mol/L**	***k‘***
Po (IV)	8	3,0
Zr (IV)	8	4,0
Pu (IV)	8	150
Th (IV)	8	4,0
Np (IV)	8	100,0
Np (V)	8	1,5
U (VI)	8	2,5
U (VI)	1	0,3
Am (III)	8	< 0,2
Bi (III)	8	< 0,4
Y (III)	8	< 0,4
Fe (III)	8	< 0,1
Al (III)	8	< 0,1
Ca (II)	8	0,4
Ca (II)	1	< 0,1
Ca (II)	0,1	< 0,1
Ca (II)	0,01	< 0,1
Sr (II)	8	95,0
Sr (II)	1	30,0
Sr (II)	0,1	1,2
Sr (II)	0,05	1,0
Sr (II)	0,01	0,1
Ba (II)	8	8,0
Ba (II)	1	12,0
Ba (II)	0,1	0,9
Ba (II)	0,01	< 0,1
Ra (II)	8	0,5
Ra (II)	1	1,8
Ra (II)	0,1	0,5
Pb (II)	8	500,0
Pb (II)	1	1200,0
Pb (II)	0,1	450,0
Pb (II)	0,01	100,0
Tl (I)	7,1	1,3
Tl (I)	1	6,6
Na (I)	8	0,1
Na (I)	0,96	0,4
Na (I)	0,095	0,1
K (I)	8	0,9
K (I)	6	0,8
K (I)	1	4,0
K (I)	0,1	0,9
K (I)	0,01	0,1
NH_4 (I)	8	0,9 *
Rb (I)	8	0,3
Rb (I)	6	0,3
Rb (I)	1	1,5
Rb (I)	0,1	0,5
Cs (I)	8	< 0,07
Cs (I)	1	0,1

** ähnlicher Solvatationsradius wie K (I) vorausgesetzt*

2.2.1.2 Typische Elutionskurven bei Anwendung von Sr Resin

Die Trennwirkung der Sr Resin-Säule sollte vor der Einführung eines Analysenverfahrens mit diesem Harz möglichst matrixspezifisch überprüft und durch eigene Elutionskurven abgesichert werden. Es muss sichergestellt sein, dass keine störenden Radionuklide in der Messprobe vorliegen.

Mit der MPLC-Anlage der Landesanstalt für Arbeitsschutz NRW (LAfA) wurden Untersuchungsreihen mit realen Proben durchgeführt. Das nachfolgend dargestellte Elutionsdiagramm charakterisiert am Beispiel einer 2-L Roh-Brunnenwasserprobe mit 38,9 mg Strontium beispielhaft die Trennleistung dieser Anlage bei Verwendung einer Trennsäule mit 3 g Sr Resin [54].

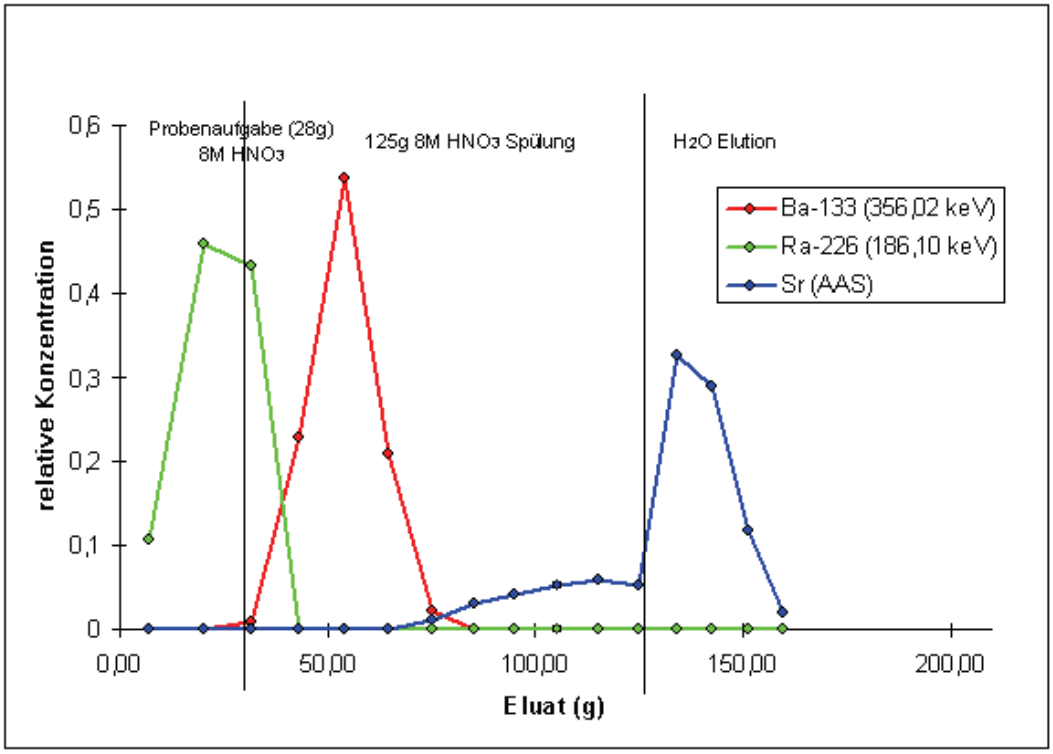


Abb. 2-2: Elutionskurve zur Charakterisierung der MPLC-Anlage

2.2.1.3 Radiochemische Abtrennung

Die das Strontium enthaltende Analysenlösung liegt nach der – für jede Probenmatrix individuellen Probenvorbehandlung – in Form einer klaren salpetersauren Lösung vor ($c(HNO_3)$ = 6 mol/L bis 8 mol/L). Aus dieser erfolgt anschließend die selektive chromatographische Trennung des Strontiums von der Restmatrix an einer mit Sr Resin gefüllten Säule, die nach den Angaben in Kap. 2.2.1.1 vorbereitet wurde.

Im ersten Schritt wird die Trennsäule mit Salpetersäure konditioniert (s. Kap. 2.2.1.1.3).

Anschließend erfolgt das Aufbringen der Analysenlösung entweder durch manuelles Eingießen oder mit Hilfe einer Spritzen- oder Infusionspumpe. Bei Verwendung einer Pumpe muss ein möglichst großer Anteil der Analysenlösung in eine 60-mL-Einmalspritze überführt werden. Die exakte Probenmenge kann durch Ablesen des Füllvolumens der Einmalspritze vor und nach der Flüssigkeitsaufgabe ermittelt werden. Alternativ kann auch eine Wägung der Spritze vor und nach der Aufgabe erfolgen, bei der Umrechnung auf das Volumen darf aber die relativ hohe Dichte der 8-molaren Salpetersäure-Lösung (ρ = 1,238) nicht vernachlässigt werden.

Danach wird die Säule zur Elution der nicht am Harz gebundenen Substanzen mit ca. 120 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 8 mol/L) gespült. Die optimale Spülmenge hängt von der Matrix und der Strontiumkonzentration der Probe ab.
Nach dem Ende des Spülvorganges (dies ist auch der Yttrium-Abtrennzeitpunkt!) wird das auf der Säule verbliebene Strontium mit ca. 40 mL H_2O eluiert. Das Eluat wird in einem 100 mL Becherglas gesammelt. Es weist einen pH-Wert von 1 bis 2 auf und wird durch vorsichtige Zugabe von gesättigter NaOH-Lösung alkalisch gemacht (Prüfung mit pH-Papier). Danach wird das abgetrennte Strontium durch Zusatz von Ammoniumcarbonat quantitativ ausgefällt. Das Becherglas wird anschliessend für ca. 30 min. in ein warmes Wasserbad gestellt. Der Carbonatniederschlag wird über ein Cellulosenitratfilter abfiltriert und mit dest. Wasser nachgewaschen.

Die Aktivitätsbestimmung der Strontium-Nuklide in dem so erhaltenen Carbonatniederschlag sollte unmittelbar nach der Abtrennung und vor einer bedeutenden Nachbildung des Y-90 stattfinden (Richtwert < 3 h; s. Kap. 4.4, Bewertung der Verfahren).

2.2.1.4 Einsatz von MPLC-Anlagen

Die chromatographische Trennung des Strontiums von der Restmatrix kann auch mit einer Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographieanlage (MPLC) erfolgen. Ein mögliches Aufbauschema mit zwei Mitteldruckpumpen zeigt Abb. 2-3. Eine Anlage dieser Art wird in der LAfA in Düsseldorf eingesetzt [54].

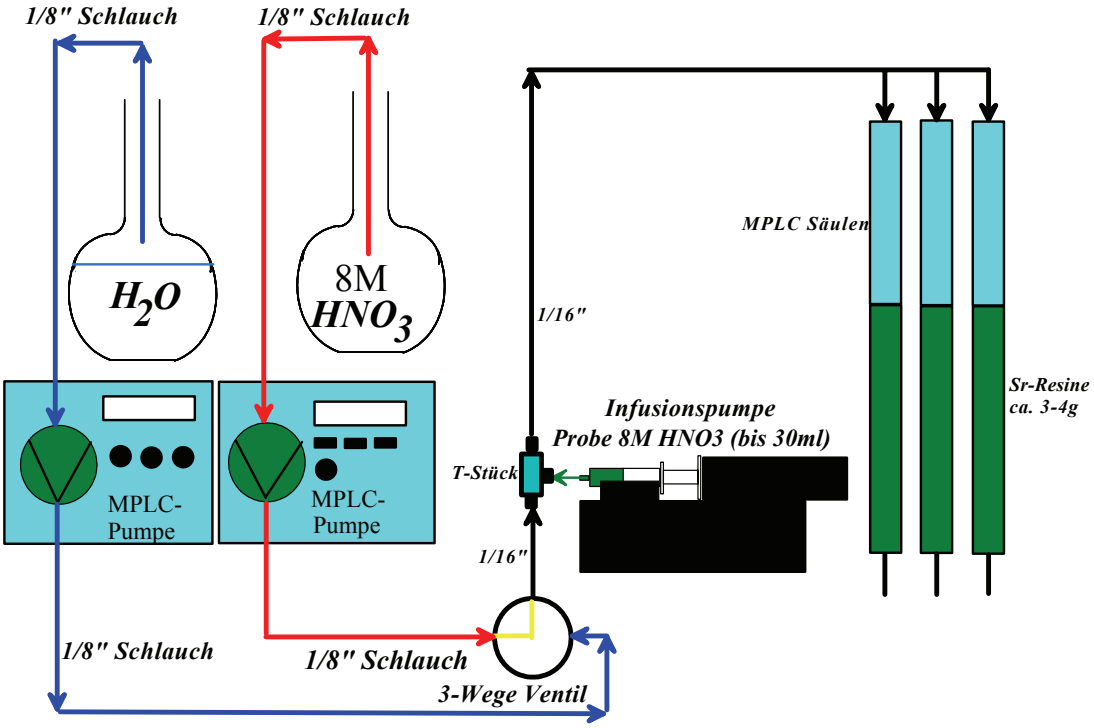


Abb. 2-3: Muster einer MPLC-Anlage (LAfA, Düsseldorf)

In der BfG wurde eine Aufbauvariante mit nur einer Mitteldruckpumpe und einer vorgeschalteten Entgasungseinheit entwickelt, mit der sich durch Verwendung mehrerer Schaltventile bis zu 3 Säulen automatisiert betreiben lassen. Die Probenaufgabe kann dabei zwar mit Hilfe einer Dreifach-Spritzenpumpe parallel erfolgen, Konditionierung, Spülung und Elution müssen jedoch seriell für jede Säule einzeln durchgeführt werden. Zusätzlich kann hier zur Optimierung der Anlagen-parameter die Elution auch noch fraktioniert erfolgen.

Die Abb. 2-4 zeigt ein Foto der gesamten Anlage. Beim Betrieb dieser Anlage mit drei Säulen sind insgesamt 18 Einzelschritte möglich. Davon sind in den Abbildungen 2-5 bis 2-7 die Fliessschemata für den Schritt 1 „Konditionierung Säule 1“, den Schritt 4 „Probenaufgabe Säulen 1 bis 3“ und als Beispiel einer fraktionierten Elution für den Schritt 8 „Elution Säule 1/Fraktion 2“ dargestellt. Eine Flussrate von 5 mL/min hat sich im praktischen Betrieb als optimal erwiesen.

Im Ereignisfall kann mit dieser Anlage ein Probendurchsatz von 9 Proben pro Tag erzielt werden. Im Routinebetrieb begrenzen jedoch die erforderlichen langen Messzeiten für die niedrigen Aktivitäten von Umweltproben und die Anzahl der zur Verfügung stehenden Aktivitätsmessgeräte (LSC) den Probendurchsatz. Für die täglichen Routinemessungen wird die Anlage deshalb nur mit einer Säule und ohne Fraktionierung des Eluates betrieben.

Der Vorteil solcher Anlagen liegt in der Reproduzierbarkeit der Arbeitsabläufe und in der fast vollständigen Automatisierbarkeit durch eine Softwaresteuerung.

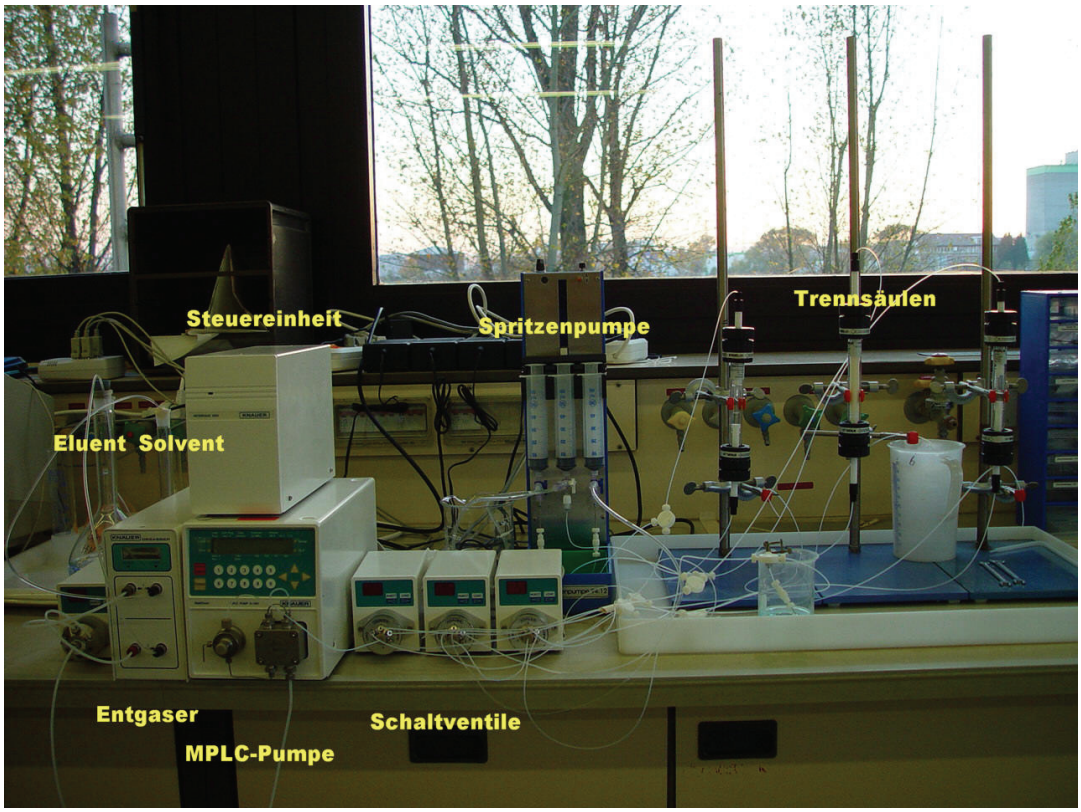


Abb. 2-4: Ansicht der 3-Säulen-MPLC-Anlage im Isotopenlabor der BfG

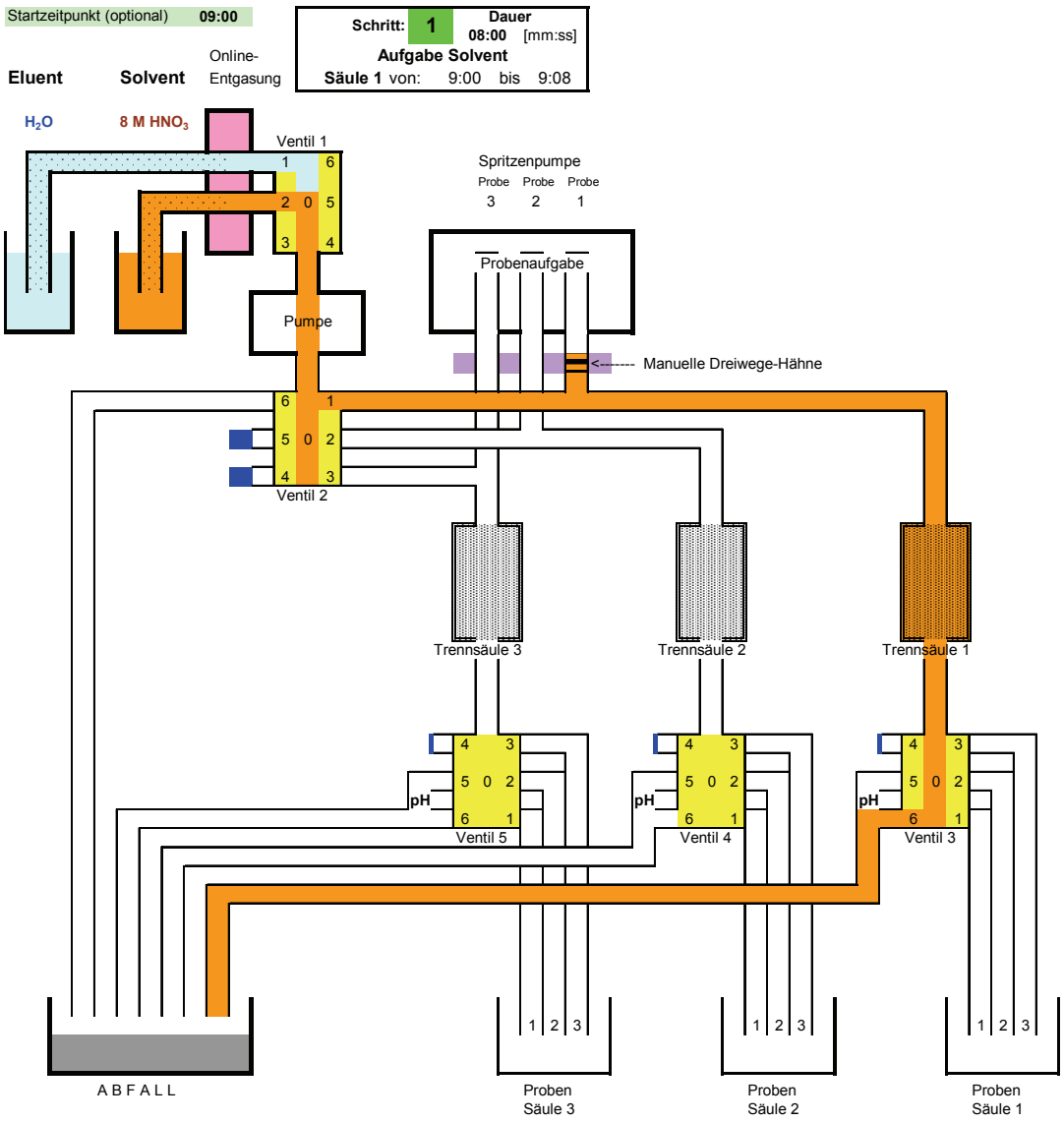


Abb. 2-5: Säulenkonditionierung mit Salpetersäure ($c(HNO_3) = 8$ mol/L)

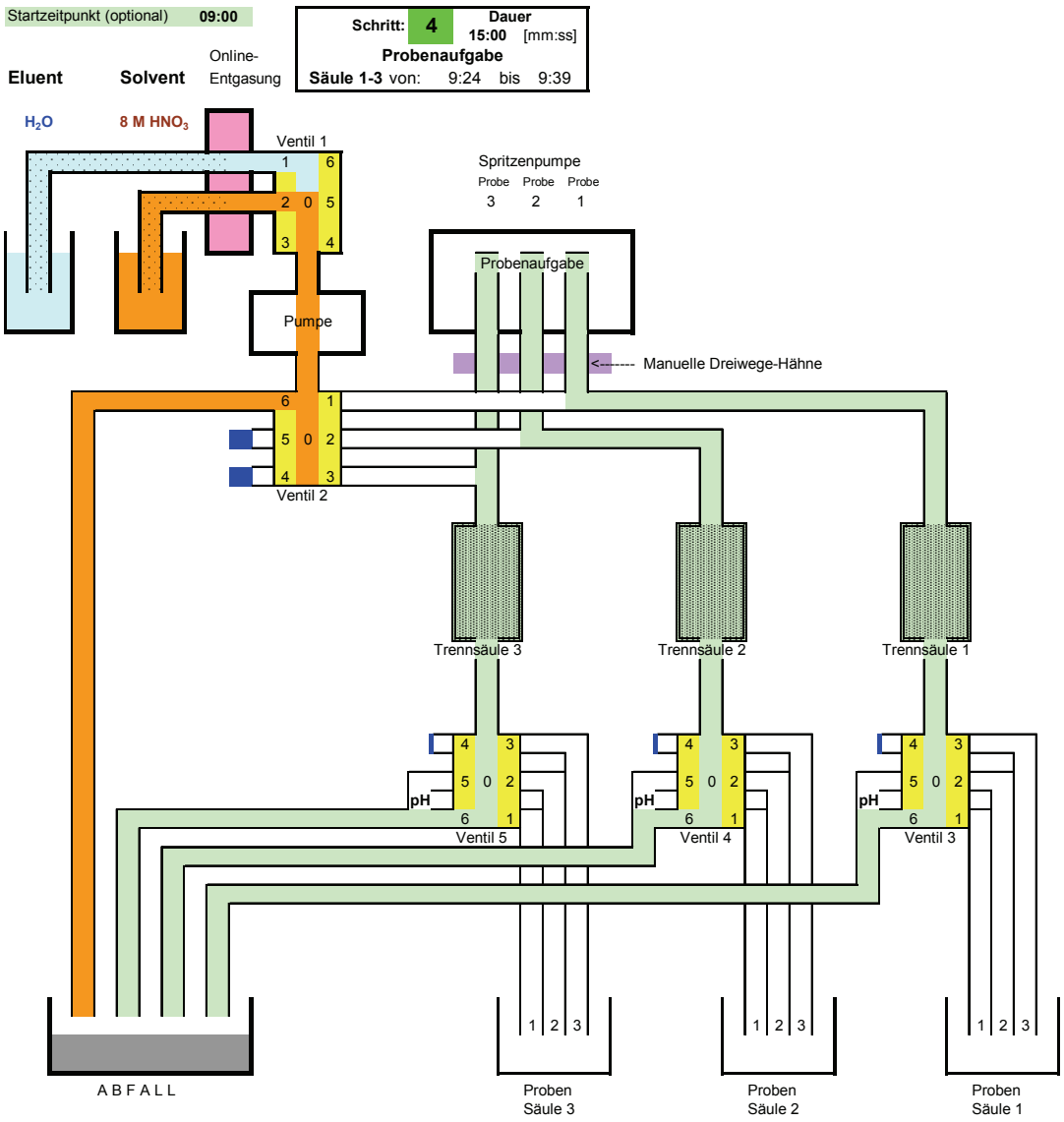


Abb. 2-6: Parallele Probenaufgabe durch eine 3-Kanal-Spritzenpumpe

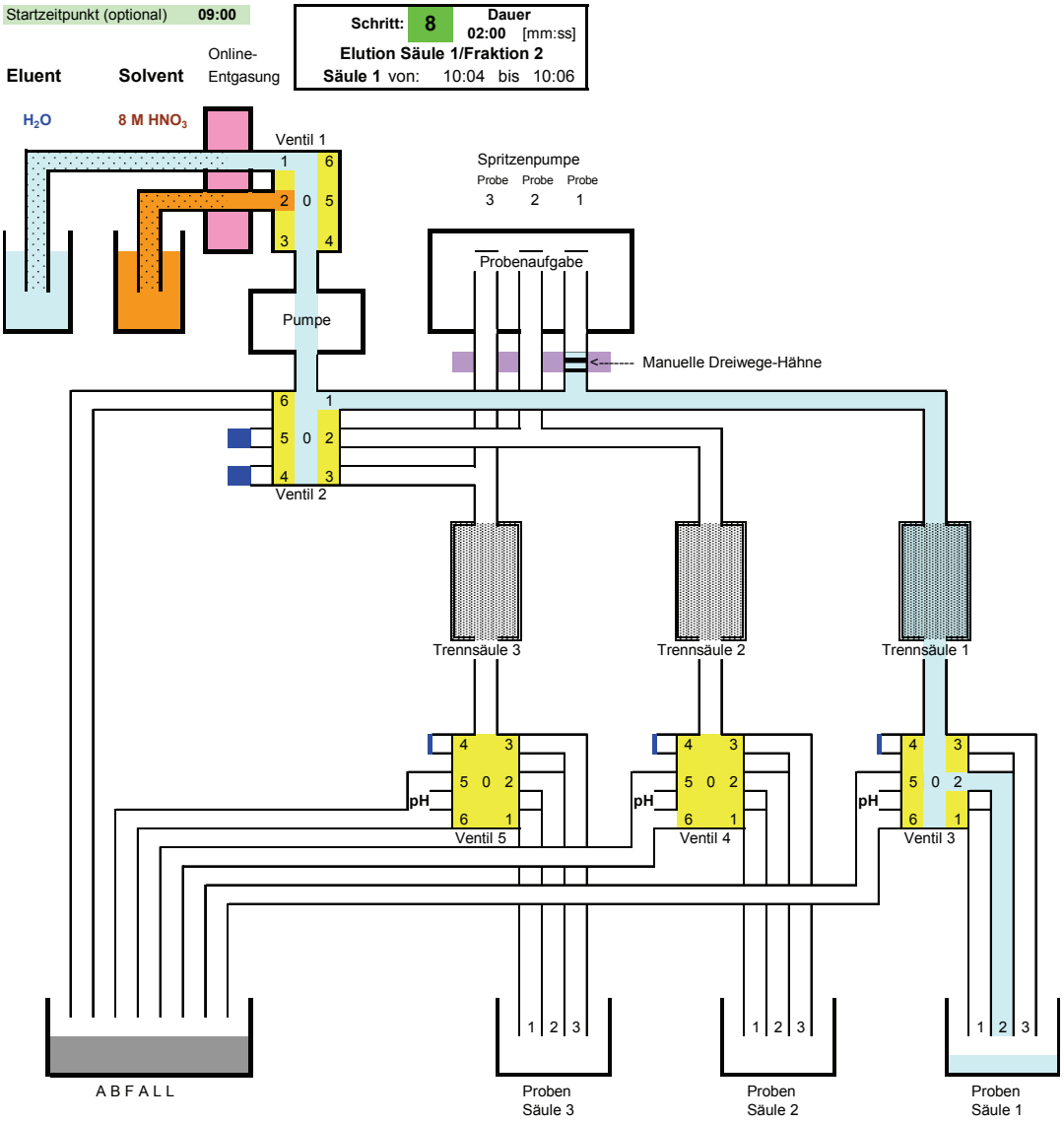


Abb. 2-7: Fraktionierte Elution mit Wasser

2.2.2 Marathon C/Kryptand 2.2.2-Methode

Diese Methode wird in der IMIS-Leitstelle vor allem bei der routinemäßigen Bearbeitung von flüssiger Milch eingesetzt. Marathon C ist eine speziell gereinigte Form des Ionenaustauscherharzes Dowex 50 WX8 der Firma VWR International – früher Merck. Der IUPAC-Name des Kryptand 2.2.2 lautet 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8.]hexacosan. Abb. 2-8 zeigt die Struktur des Kryptand-Moleküls.

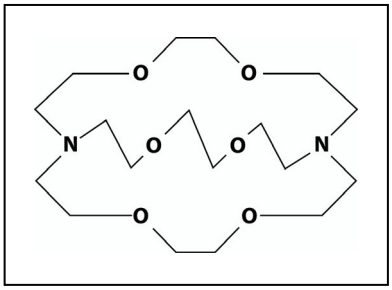


Abb. 2-8: Struktur des Kryptand 2.2.2-Moleküls

2.2.2.1 Prinzip der Methode

Die Erdalkalien einschließlich des Strontiums werden direkt aus der flüssigen Milch an ein chelatbildendes Harz sorbiert. Das Calcium wird mit wässriger Pentanatriumtripolyphosphatlösung vom Harz entfernt. Danach werden Strontium und der Hauptteil des Bariums mit wässrigem Natriumchlorid in verdünnter Salzsäure vom Harz eluiert. Das Strontium wird aus dieser Lösung als Carbonat gefällt. Nötigenfalls kann das Strontiumcarbonat durch Auflösung und Behandlung der Lösung mit festem Mangandioxid (Handelsbezeichnung: Mangan(IV)-oxid (gefällt, aktiv) zur Synthese, Firma VWR International – früher Merck) weiter gereinigt werden. Diese spezielle Art des Manganoxids entfernt insbesondere das Barium effizient. Nach der Behandlung mit Manganoxid wird die Lösung zur Trockene eingedampft. Anschließend wird das Strontium in etwas Toluolsulfonsäure gelöst und in einen Flüssigszintillator-Cocktail überführt. Das Beta-Mischspektrum des Sr-89 und Sr-90 (evtl. mit einem Anteil nachgebildeten Y-90) wird mit einem LSC aufgenommen und mit einem Rechenprogramm ausgewertet.

2.2.2.2 Radiochemische Abtrennung

Vorbereitung des chelatbildenden Harzes

Es wird empfohlen, das Harz auf Vorrat zu halten. Es wird durch die folgende Prozedur hergestellt: 1 g Kryptand 2.2.2. in 100 mL Aceton bei Raumtemperatur vollständig lösen. Die Lösung zu 20 mL (Nassvolumen) Dowex Marathon C (Na^+-Form, 15 mesh bis 50 mesh) geben, 300 mL entionisiertes Wasser zugeben und 16 h bis 24 h schütteln. Danach wird die Flüssigkeit dekantiert und verworfen. Der Kryptand ist praktisch vollständig auf dem Harz sorbiert. Das Harz wird im Volumenverhältnis 1 Teil Harz (nass) zu 50 Teilen flüssiger Milch eingesetzt. Nach einjähriger Lagerung im Dunkeln bei Raumtemperatur wurde keine Änderung der Strontium-bindenden Eigenschaften des Harzes festgestellt.

Strontium-Abtrennungsprozedur

Im Folgenden werden die Bedingungen für die Abtrennung des Strontiums aus 1,0-L- sowie 0,1-L-Milchproben beschrieben. 1,0-L-Proben sind zur routinemäßigen Bestimmung des Sr-90 erforderlich, um die geforderten Nachweisgrenzen innerhalb einer annehmbaren Messzeit zu erreichen. Bei erhöhter Kontamination der Milch reichen viel kleinere Proben, z. B. 0,1 L aus.

1,0 oder 0,1 L der flüssigen Milchprobe (Temperatur 20 °C bis 22 °C) werden in einen Erlenmeyerkolben überführt. Ein pH-Wert von 5,2 (± 0,2) wird durch Zugabe von Salzsäure (c(HCl) = 1 mol/L) eingestellt. Beim pH-Einstellen darauf achten, dass der pH-Wert nicht unter etwa 4,6 sinkt. Die dem Milchvolumen entsprechende Menge des chelatierenden Harzes (d. h. 20 mL Harz für 1,0-L-Proben bzw. 2,0 mL Harz für 0,1-L-Proben) zur Milchprobe geben und stark

rühren. Beim Rühren wird empfohlen, mit Rädern ausgestattete, mit Teflon beschichtete Magnetkerne zu benutzen, um das Feinmahlen des Harzes zu vermeiden. Dies passiert, wenn z. B. ein flach am Boden liegender Magnetkern benutzt wird.

Anschließend den pH-Wert 5,2 (± 0,2) durch Zugabe von Salzsäure (c(HCl) = 1 mol/L) wieder einstellen. Diese Prozedur in den ersten 30 min mehrmals wiederholen, da in dieser Zeit der pH-Wert relativ rasch ansteigt (danach fast nicht mehr).

Nach einer Kontaktzeit von mindestens 120 min zwischen Probe und Harz wird die Milch dekantiert und verworfen. Das Harz wird durch wiederholtes Waschen mit entionisiertem Wasser von Milchresten befreit. Anschließend wird mit heißem (80 °C bis 90 °C) entionisiertem Wasser gewaschen.

Das Harz durch Zugabe von etwas kaltem entionisierten Wasser auf Raumtemperatur bringen und in einen sauberen Erlenmeyerkolben überführen. Überschüssiges Wasser verwerfen.

Reste des Calciums werden durch Elution des Harzes mit einer wässrigen Pentanatriumtripolyphosphat-Lösung ($c(Na_5P_3O_{10})$ = 0,2 mol/L) von pH = 8,0 (die Lösung soll nicht älter als 2 Wochen sein) entfernt. 300 mL bzw. 30 mL Lösung werden für 1,0- bzw. 0,1-L-Proben benötigt. Die Lösung wird unter starkem Rühren (etwa 300 min^{-1} mit einem Magnetkern, s. o.) zugegeben. Danach bei langsamer Geschwindigkeit (etwa 80 min^{-1} bis 100 min^{-1}) 40 min rühren. Evtl. auftretende Harzklumpen durch leichtes Drücken mit einem Glasstab dispergieren.

Die Lösung wird dekantiert und verworfen. Das Harz wird durch wiederholtes (5-maliges) Waschen mit entionisiertem Wasser vom Pentanatriumtripolyphosphat vollständig befreit.

Man überführt das Harz mit etwas entionisiertem Wasser in eine Säule (etwa 15 mm Innendurchmesser, 200 mm Höhe für 1,0-L-Proben; 8 mm Durchmesser, 60 mm Höhe für 0,1-L-Proben), die mit einem Reservoir, einem Hahn und Fritten ausgestattet ist. Evtl. auftretende Hohlräume oder Luftbläschen aus der Harzsäule durch Klopfen oder durch leichtes Rühren mit einem dünnen Glasstab entfernen. Das Wasserniveau auf der Oberkante der Harzsäule einstellen. Das Wasser verwerfen.

Das Strontium vom Harz mit einer wässrigen Natriumchlorid Lösung (c(NaCl) = 2 mol/L) in Salzsäure (c(HCl) = 2 mol/L) eluieren. Die Elutionsbedingungen (Volumen der Lösung / Durchflussrate) für 1,0- bzw. 0,1-L-Proben sind: 200 mL / 3 mL bis 4 mL pro Minute bzw. 30 mL / 1 mL pro Minute. Falls vorhanden, eluiert ein Teil des Bariums mit dem Strontium. Das Eluat wird in einem 100 mL Erlenmeyerkolben gesammelt. Anschließend die Lösung vollständig aus der Säule auslaufen lassen und das Harz verwerfen.

Das Eluat wird neutralisiert, dann durch tropfenweise Zugabe von Natronlauge (c(NaOH) = 10 mol/L) auf einen pH-Wert von ca. 12,5 gebracht. Man fügt 10 mg Strontium-Träger und etwa 3 g festes Ammoniumcarbaminat hinzu. Dadurch sinkt der pH-Wert. Der pH-Wert wird daher erneut überprüft und ggf. wieder auf 12 eingestellt. Der Erlenmeyerkolben mit dem Eluat wird dann ohne Abdeckung im siedenden Wasserbad 60 min erhitzt. Man lässt abkühlen und filtriert durch einen Cellulosenitrat- oder -acetatfilter (Porendurchmesser 0,45 µm, Durchmesser des Filters etwa 3 cm) mit Hilfe der Hahn'schen Nutsche. Alternativ kann ein Blauband-Papierfilter benutzt werden. In diesem Fall jedoch darf das Volumen des alkalischen Überstandes nicht zu groß sein, da die Lauge die Struktur des Filterpapiers angreift. Nach dem Durchlauf von etwa 50 mL bis 100 mL des alkalischen Überstandes blockiert das Papierfilter fast vollständig. Daher soll bei der Anwendung des Blauband-Papierfilters die Probenlösung vorher zentrifugiert (10 min bei 3000 min^{-1}) und der größte Teil des Überstandes dekantiert und verworfen werden.

Der Niederschlag auf dem Filter wird zunächst mit etwas entionisiertem Wasser, dann mit einem Methanol / Wasser-Gemisch (3:1) gewaschen. Anschließend kann der Filter im Trockenschrank bei 80 °C 2 min bis 3 min lang getrocknet werden.

Beim Vorhandensein von Radionukliden des Bariums: Den Filter mit dem Niederschlag in ein 25-mL-Becherglas legen und 2 mL wässrige Essigsäure ($c(C_2H_4O_2)$ = 2 mol/L) hinzugeben. Nach der Zerstörung des Carbonats und Auflösung des Strontiums werden 500 mg der speziellen Form des Mangandioxids (s. o.) zugegeben. Die Mischung wird 30 min lang geschwenkt oder geschüttelt. Danach wird der Überstand mit einer Eppendorfpipette, Pasteurpipette o. Ä. entnommen und durch einen Blauband-Papierfilter mit Hilfe der Hahn'schen Nutsche filtriert. Das Filtrat wird direkt in ein 20-mL-LSC-Messfläschchen aus kaliumarmem Glas überführt, das bereits 10 mg Yttriumträger enthält,. Der Yttrium-Träger vermindert Sorptionseffekte der Sr-90-Tochter Y-90 auf der Wandung des LSC-Messfläschchens.

Das feste Mangandioxid im 25-mL-Becherglas wird zweimal mit je 5 mg Strontiumträger in 1 mL wässriger Essigsäure ($c(C_2H_4O_2)$ = 0,1 mol/L) dann einmal mit 1 mL wässriger Essigsäure ($c(C_2H_4O_2)$ = 0,1 mol/L) ohne Strontiumträger gewaschen. Die Waschlösung und das Mangandioxid werden kurz miteinander gerührt oder geschwenkt, wobei die Kontaktzeit bei jeder Waschung mindestens 1 min beträgt. Die drei Waschlösungen werden sukzessive entnommen und wie bei dem Überstand (s. o.) durch denselben Blauband-Papierfilter auf der Hahn'schen Nutsche filtriert und in dasselbe 20-mL-LSC-Messfläschchen wie die Probe überführt. Das Mangandioxid wird verworfen.

Zu dem 20-mL-LSC-Messfläschchen wird ein „Mini"-Magnetkern gegeben und bei kräftigem Rühren auf der Rühr-Heizplatte zur Trockene eingedampft. Diese Prozedur dauert etwa 20 min. Das kräftige Rühren minimiert Siedeverzüge und die dadurch verursachten Ausbeuteverluste.

Das LSC-Messfläschchen abkühlen, dann 2 mL einer wässrigen 12,5 %igen Toluolsulfonsäure-lösung zugeben. Nach der Auflösung des Rückstands 19 mL Insta-Gel Plus hinzufügen und die Phasen kurz mischen. Nach etwa 10 min bildet sich eine klare, homogene Szintillatorlösung, die einige Monate stabil bleibt.

2.2.3 Flüssig/Flüssig-Extraktion mit Kronenether

Das Verfahren ist für die Überwachung von Strontiumradionukliden in Futtermitteln, Bewuchs und Lebensmitteln einschließlich Gesamtnahrung nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz und der Richtlinie zur Erfassung der Emissionen und Immissionen kerntechnischer Anlagen geeignet.

2.2.3.1 Prinzip der Methode

Die vollständig trocken veraschte Probe (siehe 2.1.6.1.1) wird mit heißer Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 6 mol/L) kurz extrahiert. Strontium wird aus dem abgekühlten Säureauszug mit einer Dicyclohexyl-18-Krone-6-Lösung in Chloroform extrahiert. Danach wird Strontium in einer wässrigen Acetatpufferlösung zurückextrahiert. Evtl. vorhandene Störnuklide werden mit Hilfe des festen Mangandioxids (Handelsbezeichnung: Mangan(IV)-oxid (gefällt, aktiv) zur Synthese, Firma VWR International – früher Merck) entfernt. Das Strontium wird anschließend aus alkalischer Lösung als Carbonat gefällt.

2.2.3.2 Radiochemische Abtrennung

Säureauszug der Asche

Je Probe werden 5 g Asche eingesetzt, außer bei Gesamtnahrungsasche. Hier wird eine Aschemenge entsprechend 0,5 g Calcium eingesetzt. Falls Sr-85 als Ausbeute-Tracer benutzt wird, können 15 Bq bis 30 Bq des Nuklids als wässrige Lösung zur Asche gegeben werden. Die gleiche Aktivität wird dann zur Vergleichsstandardlösung zur Verwendung bei der Ausbeutebestimmung eingesetzt.

Die Probenasche mit 30 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 6 mol/L) 2 min kochen. Das Gemisch in ein Zentrifugenglas überführen und 5 min bei 3000 min^{-1} zentrifugieren. Den Überstand, z. B. durch dekantieren, in einem weiteren Zentrifugenglas sammeln. Die Asche aus dem ersten Zentrifugenglas mit einer zweiten 30-mL-Portion Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 6 mol/L) mit 1 mg Strontiumträger umrühren und kurz kochen. Nach dem Zentrifugieren wird der Überstand mit dem ersten Säureauszug vereint und die Lösung auf etwa 20 °C bis 25 °C abgekühlt. Falls sich Kristalle im gekühlten Säureauszug bilden, werden diese durch Filtrieren oder Zentrifugieren entfernt. Erfahrungsgemäß enthalten diese Kristalle kein Strontium.

Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Dicyclohexyl-18-krone-6 in Chloroform

Drei 250-mL-Scheidetrichter (1, 2 und 3) übereinander anordnen (1 oben, 2 mittig, 3 unten). Die vereinten, gekühlten Überstände zu 75 mL einer DC-18-Krone-6-Lösung (c(DC-18-Krone-6) = 0,01 mol/L) in Chloroform in Scheidetrichter 1 geben. Das Chloroform wurde vorher mit 25 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 6 mol/L) in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt und abgetrennt. Das Gemisch 2 min schütteln. Nach der Phasentrennung das Chloroform (die untere Phase) in den Scheidetrichter 2 überführen. 25 mL Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 6 mol/L) zugeben und ca. 10 s schütteln. Die strontiumhaltige Chloroformlösung (untere Phase) in den Scheidetrichter 3 überführen. Das Strontium in die wässrige Phase durch 2 min langes Schütteln mit 50 mL wässriger Pufferlösung (pH-Wert = 4,5), bestehend aus Natriumacetat ($c(NaC_2H_3O_2)$ = 0,05 mol/L) in Essigsäure ($c(C_2H_4O_2)$ = 0,05 mol/L) zurück-extrahieren.
Die jetzt strontiumfreie Chloroformlösung zur salpetersauren Probenlösung zusammen mit 2 mg Strontium-Träger in Scheidetrichter 1 zurückführen. Die obere, strontiumhaltige Pufferlösung in einem 300-mL-Erlenmeyerkolben sammeln und aufbewahren.

Die Extraktionsserie wird noch zweimal wiederholt. Wie bei der zweiten Serie oben wird auch bei der dritten Extraktionsserie 2 mg Strontium-Träger zur salpetersauren Probenlösung gegeben. Es wird immer dieselbe Chloroformlösung benutzt. Zu Scheidetrichter 3 werden jedoch immer frische Portionen der Pufferlösung zugegeben. Diese Portionen werden nach der Rückextraktion im 300-mL-Erlenmeyerkolben oben vereint. Die Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 6 mol/L)-Waschlösung in Scheidetrichter 2 wird nicht ausgewechselt.

Reinigung mit Mangandioxid

Der pH-Wert der vereinten Pufferlösungen wird geprüft und gegebenenfalls durch Zugabe von wässriger Natriumhydroxidlösung auf den Wert 4,5 gebracht. Danach wird 0,1 g Manganoxid (Handelsbezeichnung: Mangan(IV)-oxid (gefällt, aktiv) zur Synthese, Firma VWR International – früher Merck) zugegeben und das Gemisch 30 min mit Hilfe eines Magnetrührers stark gerührt. Nach dem Zentrifugieren (5 min bei 3000 min^{-1}) wird der Überstand dekantiert und durch einen Kunstofffilter (z.B. aus Celluloseacetat oder -nitrat) der Porengrösse 0,45 µm mit Hilfe der Hahn'schen Nutsche filtriert. Dadurch werden Reste des Mangandioxids entfernt. Bei Filtern mit einem Durchmesser von mindestens 47 mm kann auf das vorherige Zentrifugieren verzichtet werden, da die Lösung durch solche großen Filter mit ausreichender Geschwindigkeit gesaugt

werden kann. Das gesamte Mangandioxid wird auf das Filterplättchen gebracht und mit Strontium-Trägerlösung (5 mg Sr/mL in entionisierten Wasser – die Lösung muss neutral sein) gewaschen. Insgesamt werden hier 15 mg Strontium-Träger eingesetzt. Die Lösung einige Sekunden vor der Abtrennung einwirken lassen. Danach mit etwas entionisiertem Wasser waschen. Die Filtrate und die Waschlösungen sammeln und vereinen. Das Filterplättchen mit dem Mangandioxid verwerfen.

Carbonatfällung

Das Filtrat wird durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung (c(NaOH) = 10 mol/L) auf einen pH-Wert von ca. 12 gebracht, mit ca. 3,0 g Ammoniumcarbaminat versetzt und einige Minuten lang (ohne Abdeckung) ins siedende Wasserbad gestellt. Die Menge des Ammoniumcarbaminats ist auf das Volumen der Lösung bezogen, 3,0 g reichen für ein Volumen von 150 mL aus. Nach ca. 10 min wird der pH-Wert überprüft und ggf. auf etwa 11,5 eingestellt. Zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks und zur optimalen Koagulation und Sedimentation des Niederschlags wird weitere 50 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Strontiumcarbonat auf einem Kunststofffilter (Porengröße 0,45 µm, Durchmesser etwa 3 cm) mit Hilfe einer Hahn'sche Nutsche (Innendurchmesser 2 cm) gesammelt. Der Niederschlag auf dem Filter mit etwas entionisiertem Wasser dann mit einer Mischung aus 3 Teilen Methanol und 2 Teilen entionisierten Wasser waschen.
Der Niederschlag kann entweder mit dem Proportionalzählrohr oder nach dem Dispergieren in einem Szintillatorcocktail mit Hilfe eines LL-LSC gemessen werden.

Dispergieren in Szintillatorcocktail

Der Niederschlag und der Filter werden in ein LSC-Messfläschchen aus kaliumarmem Glas überführt. 2,0 mL einer wässrigen 12,5 %-igen Toluolsulfonsäurelösung mit 10 mg Yttrium-Träger zugeben. Der Yttrium-Träger vermindert Sorptionseffekte der Sr-90-Tochter Y-90 auf der Wandung des LSC-Messfläschchens. Nach der Auflösung des Niederschlags 19,0 mL Insta-Gel Plus zugeben, die Mischung kräftig schütteln und stehen lassen. Nach etwa 10 min bildet sich eine klare, homogene und dauerhaft stabile Emulsion.

2.3 Ermittlung der chemischen Ausbeute

In Tabelle 2-9 sind typische radiochemische Ausbeuten (auf volle Prozent gerundet) bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 aufgeführt. Eine detaillierte Tabelle über Ausbeuten und erreichbare Nachweisgrenzen findet sich im Anhang A 2-2.

Tab. 2-9: Typische radiochemische Ausbeuten bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90

Umweltbereich	Sr-Ausbeute	Y-Ausbeute
Luft (Aerosolpartikel)	87 % bis 90 %	96 % bis 35 %
Niederschlag	87 %	96 %
Nahrungsmittel	70 % bis 88 %	98 %
Milch- und Milchprodukte	51 %	95 %
Futtermittel	51 %	95 %
Boden	51 %	95 %
Trink-, Oberflächen- und Grundwasser	86 % bis 90 %	97 %
Abwasser	53 % bis 90 %	95 % bis 96 %
Süß- und Meerwasserfisch	25 %	85 % bis 91 %
Garnelen	50 %	75 % bis 85 %
Miesmuscheln	50 %	85 %
Klärschlamm	53 %	93 %

2.3.1 Bestimmung der radiochemischen Strontium-Ausbeute über Sr-85-Gammaspektrometrie

Prinzip

Sr-85 ($T_{1/2}$ = 64,849 d, E_γ = 514,01 keV, p_γ = 0,984 [55]) wird der Analysenprobe in genau bekannter Aktivität zu Beginn des radiochemischen Trennungsganges zugesetzt. Die nach der Herstellung des Sr-89/Sr-90-Messpräparates noch vorhandene Sr-85-Aktivität wird γ-spektrometrisch gemessen und zur Korrektion der Strontium-Verluste benutzt. Im einfachsten Fall genügt dazu der Vergleich der Nettozählrate des Analysenpräparates mit der Nettozählrate eines Referenzpräparates, das eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie das Analysenpräparat hat. Es müssen identische Mess- und Auswertebedingungen wie Probenvolumen, Messgefäß und Detektor vorliegen.

Ist in der Analysenprobe (betriebsbedingt, bekannte Freisetzung oder durch Kontamination) Sr-85 zu erwarten, oder ist es (z. B. in Materialien aus Vergleichsanalysen) in ausreichender Aktivität vorhanden, so kann das vorliegende Sr-85 evtl. γ-spektrometrisch hinreichend genau gemessen und als interner Ausbeute-Tracer genutzt werden.

Die im Folgenden beschriebene Methode bietet sich an, wenn im Labor ohnehin ein geeignetes und sorgfältig kalibriertes γ-Spektrometer verfügbar ist. Ein Vorteil dieser Methode ist u. a. die Möglichkeit, schon im Verlauf des radiochemischen Trennungsganges relativ einfach die Effizienz (Probenreinheit und Strontium-Ausbeute) eines Trennungsschrittes zu prüfen, bei dem ein Problem aufgetreten ist. Daneben kann die eigentliche Sr-85-Ausbeutemessung zur Prüfung auf evtl. noch enthaltene Spuren γ-Strahlen emittierender Verunreinigungen genutzt werden. Zudem ist keine

Bestimmung des in der Analysenprobe vorhandenen inaktiven Strontiums vor dem Beginn des Trennungsganges erforderlich.

Nachteilig sind die häufiger erforderliche Neubeschaffung wegen der relativ kurzen Halbwertszeit des Sr-85 und, falls in der Tracer-Lösung herstellungsbedingt Spuren weiterer Strontium-Isotope (evtl. Sr-90) vorhanden sind, deren genaue Konzentrationsbestimmung. Denn diese Verunreinigungen sind bei der Berechnung der Sr-89/Sr-90-Messergebnisse bei Low-level-Proben zu berücksichtigen. Die minimal einsetzbare Tracer-Aktivität richtet sich nach Detektor-Typ und Messgeometrie, weil die immer im Spektrum vorhandene Linie bei 511,0 keV Schwierigkeiten bei der Auswertung der Sr-85-Linie bereiten kann. Bei der Messung der Sr-89/Sr-90-Messpräparate, z. B. mit einem Zählrohr, ist außerdem zu beachten, dass die im Messpräparat vorliegende Sr-85-Aktivität zur Strontium-β-Zählrate beiträgt und speziell bei Low-level-Analysen korrigiert werden muss. Bei der Messung der Isotope Sr-89, Sr-90 und Y-90 im LSC muss auch für Sr-85 die entsprechende Quenchkurve ermittelt werden.

Herstellung der Sr-85-Tracerlösung:

Eine zu einem nationalen Primärnormal rückführbare Sr-85-Lösung wird mit Salzsäure (z. B. c(HCl) = 0,1 mol/L) auf eine Konzentration von ca. 20 Bq/mL verdünnt. Je nach Konzentration an inaktivem Träger in der Ausgangslösung sollte Sr^{2+} zugegeben werden, so dass die fertige Sr-85-Tracerlösung einige mg Sr^{2+} pro Liter enthält. Die tatsächlich in der Lösung vorliegende Sr-85-Konzentration wird an drei bis sechs Aliquoten in gleicher Messgeometrie mit dem gleichen γ-Spektrometer bestimmt, mit dem auch die Sr-85-Ausbeute der Routineanalysen gemessen wird.

Besonders bei einem absehbar längeren Nichtgebrauch der Sr-85-Tracerlösung empfiehlt sich deren Aufbewahrung in wasserdampfgesättigter Atmosphäre (z. B. größerer Exsikkator mit Wasser als Vorlage), um eine Aufkonzentrierung des Sr-85 zu vermeiden. Unabhängig davon muss die Sr-85-Konzentration der Lösung je nach Probenaufkommen und/oder gemäß den QM-Anweisungen des Labors regelmäßig überprüft werden.

Ablauf

Möglichst zu Beginn der Probenvorbehandlung, spätestens jedoch bei der Einwaage von Probenasche oder der Aliquotierung von Aufschlusslösungen, wird die gewünschte Sr-85-Aktivität eingewogen oder mit einer Präzisionspipette zugetropft. Dabei ist die Lösungsmenge unter Berücksichtigung des Zerfalls seit der Herstellung der Tracer-Lösung so zu wählen, dass die der Analysenprobe zugesetzte Sr-85-Aktivität auch bei relativ schlechter radiochemischer Ausbeute noch im Messpräparat mit hinreichend kleiner Messunsicherheit (Lage neben dem 511,0-keV-Peak; s. u.) bestimmt werden kann. Andererseits ist auch der Einfluss des Sr-85 auf die Messung mit einem Zählrohr oder im LSC zu berücksichtigen, falls mit einem dieser Geräte gemessen wird.

γ-Spektrometrie

Zweckmäßig ist es, die Kalibrierung des γ-Spektrometers und die Messung aller Sr-85-Ausbeuten in immer der gleichen Probenmatrix (fest oder flüssig), Probengeometrie (Form, Volumen, Abstand zur Detektorendkappe, Zentrierung auf der Detektorendkappe) und auf dem gleichen Detektor durchzuführen. Der Einfachheit halber bietet es sich an, als Tracer-Bezugszeitpunkt der Aktivitätsbestimmung das Herstelldatum der Sr-85-Tracerlösung oder das Datum der letzten QS-Messung zu nehmen.

Für eine korrekte Ermittlung der Sr-85-Aktivität ist neben der üblichen Kontrolle von Nulleffekt, Energieverstärkung oder Kalibrierung der Detektorwirksamkeit von wesentlicher Bedeutung, dass sowohl bei der Sr-85-Kalibrierung des γ-Spektrometers als auch bei den Sr-85-Ausbeutemessungen identische Voreinstellungen der Auswertesoftware angewendet werden (z. B. „automatische“

Peaksuche oder Markierung „von Hand“, automatischer Peakfit, mit oder ohne Entfaltung von Multipletts o. Ä.). Es empfiehlt sich, bei jedem Spektrum vor einem Peakfit eine Halbwertsbreiten-Kalibrierung durchzuführen und das Ergebnis der Fitkurve visuell auf optimale Übereinstimmung mit der Peakform des Spektrums zu überprüfen. Außerdem muss sichergestellt werden, dass in den Einstellungen der Auswertesoftware identische Signifikanzkriterien für Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Messunsicherheit ausgewählt sind, besonders, wenn auf dem gleichen γ-Spektrometer Messungen nach unterschiedlichen Messprogrammen erfolgen.

Die bei der Sr-85-Ausbeutemessung ermittelte „Sr-85-Aktivität am Tracer-Bezugszeitpunkt“ wird zur Berechnung der radiochemischen Strontium-Ausbeute mit der vorgelegten „Sr-85-Sollaktivität am Tracer-Bezugszeitpunkt“ verglichen. Man erhält für evtl. erforderliche Korrektionen die im β-Messpräparat vorliegende Sr-85-Aktivität, wenn bei einer zweiten Auswertung des Tracer-Spektrums als Bezugszeitpunkt der betreffende Bezugszeitpunkt der β-Messung gewählt wird.

Hinweis: Im allgemeinen Sprachgebrauch wird zwischen „Korrektion“ und „Korrektur“ nicht unterschieden. Nach Brockhaus Ezyklopädie (19. Auflage) bedeuten beide Begriffe „Berichtigung, Verbesserung“. Inhaltlich werden jedoch unterschiedliche Arten der Verbesserungen betrachtet: Die „Korrektion“ bedeutet eine Verbesserung naturwissenschaftlich-technischer Eigenschaften, z. B. der Abbildungseigenschaften optischer Systeme. „Korrektur“ bedeutet eine Berichtigung oder Richtigstellung, also die Verbesserung eines Schriftsatzes z. B. durch den Verfasser oder den Korrektor. Daher wird in der vorliegenden Broschüre der Begriff Korrektion verwendet.

2.3.2 Bestimmung der chemischen Ausbeute von Strontium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Prinzip

Am einfachsten werden die Kalibrierlösungen für die AAS durch Verdünnen der Strontium-Träger-Lösung hergestellt, so dass eine Kalibrierung der Lösung entfällt.

Ablauf

Die Strontium-Ausbeute-Bestimmung erfolgt nach Auflösen des Strontium-Präparates in wenig verdünnter Salzsäure. Die Messungen werden bei 460,7 nm mit der Luft-Acetylen-Flamme durchgeführt. Als Ionisationspuffer wird den Messlösungen (der Referenz- und den Analysen-Lösungen) Natriumchlorid zugefügt (1000 µg bis 2000 µg Na/mL). Der Strontium-Gehalt der Messlösung sollte 10 µg Sr/mL nicht überschreiten, damit die Kalibrierkurve nicht allzu sehr von der Linearität abweicht.

Die Verdünnung der Messlösungen wird am folgenden Beispiel erläutert:
Als Strontium-Träger wurden vor der radiochemischen Strontium-Abtrennung 2 mL einer Strontiumchlorid-Lösung ($c(SrCl_2) = 0{,}2$ mol/L) zugefügt. Nach Messung und Auflösen des Strontiumcarbonat-Präparates wird die Lösung auf 250 mL verdünnt.

Tab. 2-10: Beispiel für die Verdünnung einer Messlösung für die AAS

	Referenzlösungen (Kalibrierkurve)	**Analysenlösungen**
$SrCl_2$-Lsg. ($c(SrCl_2)$ = 0,001 mol/L)*,	V, mL**	-
Analyse (auf 250 mL verdünnt)	-	5 mL
HCl (c(HCl) = 5 mol/L)	2 mL	2 mL
NaCl-Lsg. (c(NaCl) = 4 mol/L)	2 mL	2 mL
Endvolumen der Messlösung	100 mL	100 mL

(*) Herstellung durch Verdünnen der als Träger eingesetzten $SrCl_2$-Lösung ($c(SrCl_2)$ = 0,2 mol/L) von 5 mL auf 1000 mL

(**) Für die Kalibrierkurve sind Referenzlösungen mit z. B. V = 0 mL; 3 mL und 9 mL der verdünnten $SrCl_2$-Lösung zu verwenden.

Die chemische Ausbeute von Strontium η_{Sr} berechnet sich wie folgt:

$$\eta_{Sr} = V_x/8 \qquad (2\text{-}2)$$

wobei:

V_x = über die Kalibrierkurve ermitteltes Volumen der Referenzlösung, in mL

8 = Umrechnungsfaktor zur Berücksichtigung der Verdünnung der Referenzlösung auf den Konzentrationsbereich der Analysenproben: wenn V_x = 8, dann ist η_{Sr} = 1.

Hinweis: Wurde die Aktivitätsbestimmung von Sr-89 und Sr-90 über eine LSC-Messung durchgeführt, so kann anschließend zur Ausbeutebestimmung der Inhalt des LSC-Messfläschchens mit einem vorgegebenen Volumen entionisierten Wassers gemischt und der Strontium-Gehalt im Idealfall ohne weitere Vorbehandlung mit der AAS bestimmt werden.

2.3.3 Bestimmung der radiochemischen Ausbeute für Yttrium über Gravimetrie mit Yttriumoxid oder über komplexometrische Titration

Prinzip

Vor Beginn der zweiten Sr/Y-Trennung wird stabiles Yttrium in genau bekannter Menge zur Analysenprobe zugesetzt. Es dient gleichzeitig als Träger und als Ausbeute-Tracer, wie im folgenden Beispiel für Y-90-Oxalatpräparate beschrieben. Voraussetzung ist, dass der Yttrium-Gehalt der Analysenprobe im Vergleich zur zugesetzten Tracermasse vernachlässigbar ist, was i. A. wegen der vorangegangenen ersten Sr/Y-Trennung gewährleistet sein sollte. Nach der Herstellung des Y-90-Messpräparates wird die noch vorhandene Yttrium-Menge gravimetrisch als Yttriumoxid oder komplexometrisch mit EDTA bestimmt und zur Korrektion der Ausbeuteverluste benutzt.
(Hingewiesen sei auf weitere Alternativen wie Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie, AAS, Massen-Spektrometrie o. ä., die jedoch nicht in allen Labors zur Verfügung stehen.)

Herstellung der Y^{3+}-Ausbeutetracerlösung:

Handelsübliches $YCl_3 \bullet 6\,H_2O$ - für den Einsatz bei Low-level-Analysen möglichst in höchster Reinheit - wird in entionisiertem Wasser gelöst. Gebräuchliche Konzentrationen liegen im Bereich von 5 mg Y^{3+}/mL bis 10 mg Y^{3+}/mL. Die fertige Y^{3+}-Ausbeutetracerlösung wird in eine Glasflasche überführt. Die tatsächlich in der Y^{3+}- Ausbeutetracerlösung vorliegende Y^{3+}-Konzentration wird an drei bis sechs Aliquoten von jeweils 5 mL bis 10 mL mit der gleichen Methode bestimmt, mit der auch die Y-90-Ausbeute der Routineanalysen bestimmt wird.

Besonders bei einem absehbar längeren Nichtgebrauch empfiehlt sich, die Aufbewahrung der Y^{3+}-Ausbeutetracerlösung in wasserdampfgesättigter Atmosphäre (z. B. größerer Exsikkator mit Wasser als Vorlage), um eine Aufkonzentrierung des Y^{3+} zu vermeiden. Unabhängig davon muss die Y^{3+}-Konzentration der Lösung je nach Probenaufkommen und/oder entsprechend der QM-Anweisungen des Labors regelmäßig überprüft werden.

Gravimetrie:

Die gravimetrische Bestimmung der Y-90-Ausbeute mit Yttriumoxalat-Niederschlag wird in der BMU-MA E-Sr-89/Sr-90-LEBM-01 [18] im Detail beschrieben. Bei dieser Methode ist jedoch sorgfältig darauf zu achten, dass bei der Herstellung aller Yttriumoxalat-Niederschläge identische Reaktions- und Trocknungsbedingungen eingehalten werden, weil der Kristallwassergehalt des Yttriumoxalates von diesen Bedingungen abhängt. Z. B. erhält man unter den in [18] genannten Bedingungen $Y_2(C_2O_4)_3 \bullet 7\,H_2O$, während für die Stöchiometrie des Yttriumoxalates in [56] die Zusammensetzung $Y_2(C_2O_4)_3 \bullet 3\,H_2O$ und in [57] $Y_2(C_2O_4)_3 \bullet 9\,H_2O$ angegeben wird.

Gravimetrie mit Yttriumoxid:

Zu Beginn der zweiten Sr/Y-Trennung wird die genau bekannte Menge der Y^{3+}-Ausbeutetracerlösung zu der das Sr-90 und das Y-90 enthaltenden Analysenfraktion zugesetzt. Der Yttriumoxalatniederschlag wird auf einem geeigneten möglichst aschefreien Filter abgeschieden. Nach Messung der Y-90-Aktivität wird das Messpräparat verascht und das entstandene Yttriumoxid gewogen. Aus der Masse an Yttriumoxid wird die vorliegende Menge Yttrium berechnet und zur Bestimmung der Y-90-Ausbeute mit der vorgelegten Menge verglichen.

Als Vorteil ergibt sich bei dieser Vorgehensweise, dass die stöchiometrische Unsicherheit des Yttriumoxalates entfällt. Der Aufwand für die eigentliche Veraschung ist gering, während die Reinigung der Veraschungstiegel und die Bestimmung ihrer exakter Leermassen einen gewissen Nachteil darstellen.

Ablauf

Zur Herstellung des Y-90-Messpräparates wird ein möglichst aschefreies Cellulosefilter verwendet. Nach der Y-90-Messung (und abgeschlossener Auswertung der Messung!) wird das Y-90-Messpräparat in einen Porzellantiegel gegeben, dessen Leermasse sorgfältig gewogen wurde. Die Veraschung kann alternativ über der Bunsenflamme oder in einem Muffelofen erfolgen. Über der Bunsenflamme ist darauf zu achten, dass sich die Probe nicht entzündet, sondern nur langsam verglüht, damit keine Yttrium-Verluste auftreten.

Die Veraschung ist innerhalb von 10 min bis 15 min beendet. Zur Veraschung im Muffelofen wird der Porzellantiegel zweckmäßigerweise in den kalten Ofen gestellt, so dass ein Yttrium-Verlust durch eine mögliche Verpuffung der Probe vermieden wird.

Zum Abkühlen wird der Tiegel in einen Exsikkator gestellt. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes mit der Laborluft wird er bis zur Massekonstanz ausgewogen. Zur Kontrolle der Vollständigkeit der Veraschung wird nach dieser 1. Wägung nachverascht, abgekühlt und erneut bis zur Massekonstanz gewogen. Aus der ausgewogenen Masse an Yttriumoxid wird die

vorliegende Menge Yttrium berechnet und mit dem Sollwert verglichen, der sich aus der vorgelegten Y^{3+}- Ausbeutetracerlösung ergibt.

2.3.3.1 Komplexometrische Titration mit Zinksulfat und EDTA

Prinzip

Das Y-90-Messpräparat wird nach der Y-90-Messung in EDTA-Maßlösung gelöst, wobei sich ein Yttrium-EDTA-Komplex bildet. Anschließend wird die in der Lösung verbliebene nicht komplexierte EDTA mit Zinksulfat-Maßlösung zurücktitriert, um den Verbrauch an EDTA in der Analysenprobe zu bestimmen. Der EDTA-Verbrauch der Analysenprobe wird zur Ermittlung der Yttrium-Ausbeute mit dem EDTA-Verbrauch der Y^{3+}- Ausbeutetracerlösung verglichen.

Die Methode ist in der BMU-MA F-Sr-89/Sr-90-MILCH-01 [18] im Detail beschrieben. EDTA-Maßlösung und Zinksulfat-Maßlösung müssen hergestellt werden. Die Titer müssen zunächst bestimmt und anschließend regelmäßig je nach Probenaufkommen und/oder gemäß der QM-Anweisungen des Labors überprüft werden.

Ablauf

Nach erfolgter Auswertung der Y-90-Messung wird das Y-90-Messpräparat in einem 250-mL-Erlenmeyerkolben mit 20 mL einer 0,01 M EDTA-Lösung versetzt. Man erhitzt auf ca. 90 °C (Wasserbad; schneller: Ultraschallbad) bis feste Präparate vollständig aufgelöst sind. Dieser Vorgang kann u. U. bis zu 2 h dauern. Nach der Zugabe von 20 mL Boratpuffer (pH 8,4) und einer Spatelspitze Indikator (Verreibung von Eriochromschwarz T mit Natriumchlorid im Verhältnis 1:99) ist die Lösung rein-blau. Der EDTA-Überschuss in der Lösung wird in der Wärme mit 0,01 M Zinksulfat-Lösung bis zum Umschlagspunkt von grün nach rot zurücktitriert [58]. Es ist dabei zweckmäßig, ein Aliquot der Y^{3+}- Ausbeutetracerlösung parallel unter gleichen Bedingungen (Temperatur!) als Blindprobe mit zu titrieren.

Hinweis: Für Personen mit einer Rot-Grün-Sehschwäche können sich Probleme bei der Erkennung des korrekten Umschlagspunktes ergeben.

2.3.3.2 Photometrische Titration mit Lanthannitrat

Prinzip

Das Yttriumoxalat wird in einem kleinen Überschuss an EDTA aufgelöst. Die Rücktitration erfolgt dann mit einer Lanthannitrat-Lösung. Die Erfassung des Äquivalenzpunktes geschieht mittels einer photometrischen Titrationseinrichtung mit Phototrode und graphischer Aufzeichnung der Titrationskurve oder mit automatischer Endpunktsbestimmung. Z. B. gestattet der Titrierstand Rondolindo (Fa. Mettler-Toledo) die sequentielle automatische Titration von bis zu 9 Proben.

Lösungen zur Ausbeutebestimmung von Yttrium

EDTA, (c(EDTA) = 0,020 mol/L):	7,445 g EDTA (Dinatriumsalz) in 950 mL Wasser lösen und auf 1 Liter verdünnen.
Lanthannitrat ($c(La(NO_3)_3)$ = 0,01 mol/L):	4,33 g $La(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ in 900 mL Wasser lösen, 2 mL Salzsäure ($c(SrCl_2)$ = 5 mol/L) zufügen, wenn notwendig, durch einen Papierfilter filtrieren und auf 1 L verdünnen.
Xylenorange:	50 mg Xylenorange (Natriumsalz) in 50 mL Wasser lösen.

Durchführung der Bestimmung der chemischen Ausbeute von Yttrium

1. Nach der β-Zählung die Filtermembran in ein 25-mL-Becherglas einbringen und das Yttriumoxalat in 5 mL Salzsäure ($c(SrCl_2)$ = 5 mol/L) lösen.
2. Nach vollständiger Auflösung quantitativ in ein Titriergefäß überführen, dabei das Becherglas mehrmals mit Wasser nachspülen.
3. 9 mL EDTA (c(EDTA) = 0,020 mol/L), 10 Tropfen Xylenorange und 1 mL Eisessig zufügen. Auf etwa 180 mL verdünnen (je nach vorhandenem Titrationsgerät).
4. Den pH-Wert mit im Verhältnis (1:1) verdünnter Ammoniaklösung (12,5%ig) auf 6,0 bis 6,2 einstellen.
5. Mit Lanthannitratlösung ($c(La(NO_3)_3)$ = 0,01 mol/L) bei 570 nm zurücktitrieren. Der Äquivalenzpunkt befindet sich am Winkel der ersten und der zweiten Geraden, wobei die zweite Gerade am Anfang ganz leicht gekrümmt ist.

Durchführung der Kalibrier-Titrationen für die Yttrium-Bestimmung

6. Unter denselben Bedingungen 4 mL EDTA (c(EDTA) = 0,020 mol/L) allein titrieren.
7. Unter denselben Bedingungen 9 mL EDTA (c(EDTA) = 0,020 mol/L) mit Zugabe von 5 mL der gleichen Trägerlösung titrieren, wie sie für die Analysen verwendet wurde.

Die Yttrium-Ausbeute berechnet sich wie folgt:

$$\eta_Y = 1 - \frac{4 \cdot (V - V_2)}{9 \cdot V_1 - 4 \cdot V_2} \qquad (2\text{-}3)$$

wobei:

V = verbrauchte Titrierlösung für die Analysentitration (Punkt 5), in mL

V_1 = verbrauchte Titrierlösung für die Titration der EDTA-Lösung (Punkt 6), in mL

V_2 = verbrauchte Titrierlösung für die Titration der Yttrium-Träger-Lösung (Punkt 7), in mL

3 Messtechnik, Auswertung und Statistik

Die Radionuklide Sr-89 ($T_{½}$ = 50,5 d) und Sr-90 ($T_{½}$ = 28,4 a) werden bei der Kernspaltung mit ähnlicher Ausbeute erzeugt. Aufgrund der unterschiedlichen Halbwertszeiten beträgt jedoch die Sr-89-Aktivität in Kernbrennstäben mittleren Abbrands etwa das 25-fache bis 30-fache der Aktivität des Sr-90 [59]. Daher kann in den ersten Wochen und Monaten nach der Freisetzung von Kernspaltmaterial in die Umwelt die Aktivität des Sr-89 die des Sr-90 in Umwelt und Nahrungsmittelproben deutlich überschreiten. Da die Dosiskoeffizienten der Nuklide unterschiedlich sind, ist für Prognosen der Strahlenexposition der Menschen eine genaue Unterscheidung zwischen den Aktivitätskonzentrationen von Sr-89 und Sr-90 erforderlich [60-62].

Die im Kapitel 3 zusammengestellten radiometrischen Messverfahren zur Bestimmung von Radionukliden in Umweltproben sind teilweise bereits existierenden Werken wie den BMU-MA [18] oder der AKU-LBS [1] entnommen. Darüber hinaus werden LSC-Mess- und Auswerteverfahren aus den Labors der Autoren vorgestellt, die bisher noch keinen Eingang in die vorgenannten Werke gefunden haben.

Zur Validierung der in der vorliegenden Broschüre genannten Messverfahren wurden exemplarisch einige ausgewählte Umweltproben in den Labors der Autoren analysiert. Vor dem Beginn der Analysen wurden den Proben Aktivitätsnormal-Lösungen der PTB zugegeben, die nicht nur Sr-89 und Sr-90 enthielten, sondern auch Sr-85 und die potentiell störenden Radionuklide Ba-133 und Pb-210, so dass sich Möglichkeit bot, radiochemische Trennschritte und Ausbeuten γ-spektrometrisch oder mit LSC-Messungen zu überprüfen. Ziel der Validierung war nicht nur, die vorgelegten Sollaktivitäten richtig zu bestimmen, sondern es wurde explizit Wert darauf gelegt, dass die im Verlauf der Validierung evtl. auftretenden mess- und auswertetechnischen Probleme benannt und behoben wurden, so dass Hinweise für die zukünftigen Anwender der beschriebenen Verfahren formuliert werden konnten. Spezieller Wert wurde darauf gelegt, dass bei den Auswertungen von realistischen Low-level-LSC-Spektren die optimale Festlegung der Energiefenster (Kanalbereiche) oder „regions of interest“ (ROI) ermittelt wurde, was besonders dann von Wichtigkeit ist, wenn neben den zu bestimmenden Radionukliden Sr-89 und Sr-90 gleichzeitig noch Y-90 und das radiochemische Ausbeutemarkierungsnuklid Sr-85 in der LSC-Messprobe enthalten sind. Die Arbeiten zur Validierung werden im Detail in Kapitel 4 „Dokumentation, Validierung und Bewertung“ beschrieben.

3.1 Kernphysikalische und radiometrische Aspekte zur Messung des Sr-90 und des Sr-89

Die kernphysikalischen Daten der relevanten Nuklide sind in Tabelle 3-1 angegeben. Die Tabelle enthält auch Daten zum Sr-85. Dieses Nuklid ist in nuklearem Fallout nicht vorhanden. Es ist jedoch wichtig als Markierungsnuklid bei der Bestimmung der Strontiumausbeute, da die charakteristische Emission durch γ-Spektrometrie gut messbar ist. Sr-89, Sr-90 und das Tochternuklid Y-90 sind praktisch reine β-Strahler. Die Reichweite der Strahlung in kondensierten Medien ist gering. Die β-Energiespektren sind breit und beim Vorhandensein anderer Radionuklide sind sie für eine eindeutige Charakterisierung der Nuklide nicht geeignet. Daher ist eine nuklidspezifische Messung nur nach der Abtrennung der reinen Nuklide von der Probe möglich.

Das Verhältnis der Halbwertszeiten von Sr-90 und Y-90, nämlich langlebiges Mutternuklid und kurzlebiges Tochternuklid, bedeutet, dass sich zwischen den Aktivitäten dieser Nuklide ein sog. säkulares Gleichgewicht einstellt. Aus der bekannten Gesetzmäßigkeit (siehe Fußnote 4 zur Tabelle 3-1) ergibt sich die folgende, für die Messpraxis wichtige Tatsache: durch Kenntnis des Zeitintervalls von der Herstellung eines reinen, Y-90-freien Präparates und der Ausgangsaktivität des Sr-90 lässt sich die Aktivität des Y-90 berechnen. Umgekehrt ist es durch Abtrennung und Messung der

Y-90-Aktivität möglich, auf die ursprüngliche Sr-90-Aktivität zurückzuschließen. In den ersten Stunden nach der Herstellung eines reinen Sr-90-Präparates nimmt die Y-90-Aktivität mit einer Rate von etwa 1 % der Sr-90-Aktivität pro Stunde zu. (Nach 10 h beträgt die Y-90-Aktivität rund 10 % der ursprünglichen Sr-90-Aktivität, und nach 20 h etwa 19,5 %). Nach etwa 7 Halbwertszeiten des Y-90 (etwa 18 d) sind die Sr-90- und die Y-90-Aktivitäten fast gleich.

Tab. 3-1: Kernphysikalische Eigenschaften der Strontium-Isotope und des Y-90 [55]

Eigenschaft	**Sr-85**	**Sr-89**	**Sr-90**	**Y-90**
Halbwertszeit $T_{1/2}$	64,9 d	50,5 d	28,9 a	2,67 d
Zerfallsart	Elektroneneinfang	β^-	β^-	β^-
Emission Wahrscheinlichkeit	γ (bei 514 keV); $p_\gamma = 0{,}98$	nur β^-	nur β^-	nur β^-
β^--Energie (maximum / mittel), in MeV	-	1,5 / 0,6	0,5 / 0,2	2,3 / 0,9
Messbar mit	1. γ-Spektrometrie 2. LSC[2)] -	1. PZR[1)] 2. LSC[2)] 3. Čerenkov[3)]	1. PZR[1)] 2. LSC[2)] -	1. PZR[1)] 2. LSC[2)] 3. Čerenkov[3)]
Zerfallsprodukt	Rb-85	Y-89	Y-90[4)]	Zr-90
Halbwertszeit $T_{1/2}$	Stabil	Stabil	2,67 d[4)]	stabil

[1)] *Proportionalzählrohr (mit Antikoinzidenz-Schaltung)*

[2)] *Low-level Liquid Scintillation Counting - Flüssigkeitsszintillationsspektrometrie*

[3)] *Wird üblicherweise ohne Zugabe von Szintillationscocktail mit dem LSC-Gerät gemessen.*

[4)] *In einem ursprünglich reinen Sr-90-Präparat bildet sich die Aktivität des Y-90 gemäß der Gleichung $A(Y\text{-}90) = A(Sr\text{-}90) \bullet (1 - e^{-\lambda t})$ nach; wobei $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$ (Y-90) und t die seit der Abtrennung vergangene Zeit ist. Die Aktivitäten des Sr-90 und des Y-90 gleichen sich nach mehr als sieben Y-90-Halbwertszeiten an. Bei gleichen Aktivitäten spricht man vom „säkularen Gleichgewicht".*

Beim Zerfall von Sr-89- und Y-90 werden β-Teilchen emittiert, deren maximale Energie ausreicht, um in wässrigen Lösungen Čerenkov-Strahlung zu erzeugen. Dieser Effekt wird von β-Teilchen mit einer Energie größer als etwa 0,5 MeV ausgelöst. In wässriger Lösung ergibt sich dadurch eine Lichtemission bei etwa 400 nm, die mit Flüssigkeitsszintillationsdetektoren (LSC-Messgeräte) gemessen werden kann. Bei typischen LSC-Geräten beträgt die Detektornachweiswahrscheinlichkeit bei der Messung von Sr-89 28 % und von Y-90 80 %. Für Sr-90 ist die Detektornachweiswahrscheinlichkeit deutlich kleiner als 3 %. Daher ist es möglich, bei Vorliegen von Sr-90 in der Messprobe nur Y-90-Zerfälle oder nur Sr-89-Zerfälle zu zählen. Setzt man im Anschluß an diese Čerenkov-Messung noch Szintillatorcocktail hinzu, dann kann in der gleichen Messprobe auch noch das Sr-90 bestimmt werden. Bei der Čerenkov-Messung ist zu beachten, dass die Impulse von Y-90 und Sr-89 im gleichen Energiefenster registriert werden. Deshalb darf bei der Messung von Y-90 kein Sr-89 anwesend sein und umgekehrt.

Bei der LSC-Messung der im Szintillationscocktail vorliegenden Nuklide spiegeln sich die unterschiedlichen maximalen und mittleren β-Energien der Nuklide in den Flüssigkeitsszintillationsspektren wider. Moderne, mit Vielkanalanalysatoren ausgestattete LSC-Spektrometer ermöglichen die Messung der Zählraten in mindestens drei Energiebereichen („Energiefenster") gleichzeitig. Da die Szintillationsspektren der Nuklide Sr-89, Sr-90 und Y-90 sich ausreichend unterschei-

den, ist die nuklidspezifische Messung aller drei Nuklide gleichzeitig in einem Präparat prinzipiell möglich (s. Abb. 3-1 bis 3-4). Die Spektren in den Abbildungen verdeutlichen, dass

1) ein Teil des Y-90-Spektrums in einem von Sr-89- und Sr-90-freien Fenster messbar ist,
2) ein Teil des Sr-89-Spektrums in einem Sr-90-freien Fenster messbar ist,
3) das Sr-90-Spektrum u. U. Anteile von Sr-89 und Y-90 enthält.

Die relativen Beiträge der Nuklide in den Fenstern werden durch die Messung von Y-90, Sr-89 und Sr-90 als Einzelnuklidstandards ermittelt. Alternativ kann bei bekannter Form des Y-90-Spektrums ein Sr-90-Standardspektrum aus der Messung eines Sr-90/Y-90-Aktivitätsnormals im Gleichgewicht auch rechnerisch erstellt werden. Die sequentielle Ermittlung und Subtraktion zuerst der Y-90-Beiträge und danach der Sr-89-Beiträge in einem Mischspektrum der drei Nuklide ermöglicht daher die Bestimmung der Sr-89- und Sr-90-Aktivitäten in der Mischung.

Sr-89, Sr-90 und Y-90 werden auch mit Hilfe eines PZR effizient gemessen. Es werden dabei lediglich die Anzahl der β-induzierten Impulse gezählt, ohne Zuordnung zu einem bestimmten Radionuklid, da ein energieaufgelöstes Spektrum nicht ohne weiteres erhalten werden kann. D. h. mit diesem Messverfahren werden Sr-89, Sr-90 und Y-90 zunächst nicht direkt unterschieden.

Die Čerenkov- und die Szintillationsmessungen mit dem LSC-Gerät werden mit 20-mL-Messfläschchen (engl.: „vial“) durchgeführt, in denen die Probe in der flüssigen Phase (Wasser bzw. Szintillationscocktail) vorliegt. Bei der Messung mit dem PZR ist das Messpräparat ein Feststoff, z. B. ein schwer lösliches Salz des Radionuklids wie Strontiumcarbonat oder Yttriumoxalat, gleichmäßig in dünner Schicht auf Filterpapier verteilt. Der Durchmesser des Filterkuchens und des Eintrittsfensters des Zählrohrs sind in etwa gleich, um die optimale Messeffizienz zu erreichen.

In den folgenden Beispielen werden einige Möglichkeiten und zu berücksichtigende Aspekte bei den Messungen verdeutlicht:

Tab. 3-2: Strategien für die Sr-90-Bestimmung in Sr-89-freien Proben beim unterschiedlichen oder nicht bekannten Zustand des Sr-90/Y-90-Gleichgewichts und bei unterschiedlicher Dringlichkeit der Analyse.

Gleichgewichtszustand	**Dringlichkeit**	**Strategie (Vorschläge)**
Fast vollständig	Dringend	1. Y-90 abtrennen und messen ($A_{Y\text{-}90} = A_{Sr\text{-}90}$). Alternativ: 2. Sr-90 abtrennen und vor dem Nachwachsen signifikanter Y-90-Aktivitäten messen.
	Nicht dringend	wie 1. oder 2. oben, oder: 3. Sr-90 abtrennen und aufbewahren bis Gleichgewicht mit Y-90 annähernd erreicht ist. Sr-90 und Y-90 gemeinsam messen, oder Y-90 abtrennen und messen.
Unvollständig oder unbekannt	Dringend	wie 2. oben.
	Nicht dringend	wie 2. oben, oder die Probe aufbewahren bis das Gleichgewicht erreicht ist. Danach eine der oben genannten Strategien 1 - 3 benutzen.

Tab. 3-3: Strategien für die Sr-89- und Sr-90-Bestimmung beim unterschiedlichen oder nicht bekannten Zustand des Sr-90/Y-90-Gleichgewichts. Annahme: Dringende Analysen bei einem Stör- oder Unfall.

Gleichgewichtszustand	**Strategie (Vorschläge)**
Fast vollständig	Y-90 abtrennen und bestimmen ($A_{Y\text{-}90} = A_{Sr\text{-}90}$). Strontium abtrennen und R_n des Sr-89 durch LSC-Messung im Sr-90-freiem Energie-Fenster oder Čerenkov-Messung bestimmen. **Alternativ, wenn nur PZR verfügbar:** Sr-89 und Sr-90 vor signifikanter Yttrium-Nachbildung messen; bei bekannter $A_{Sr\text{-}90}$ gilt: $A_{\text{Sr-89}} = (R_{\text{n, Sr-89 + Sr-90, PZR}} - [A_{Sr\text{-}90} \bullet \varepsilon_{Sr\text{-}90,\ PZR}]) / \varepsilon_{Sr\text{-}89,\ PZR}$
unvollständig/ unbekannt	Strontium abtrennen. **Alternative 1, vor signifikanter Y-90-Nachbildung:** R_n des Sr-89 durch LSC-Messung im Sr-90-freien Fenster oder Čerenkov-Messung bestimmen $A_{\text{Sr-89}} = R_{n,\ Sr\text{-}89,\ Szintillation\ oder\ Čerenkov} / \varepsilon_{Sr\text{-}89,\ Szintillation\ oder\ Čerenkov}$ R_n des Sr-89 und Sr-90 im Sr-89+Sr-90 Energie-Fenster im LSC messen. $A_{\text{Sr-90}} = (R_{n,\ Sr\text{-}89\ +\ Sr\text{-}90\ LSC\text{-}Fenster} - [A_{Sr\text{-}89} \bullet \varepsilon_{Sr\text{-}89\ im\ Sr\text{-}89\ +\ Sr\text{-}90\ LSC\text{-}Fenster}]) / \varepsilon_{Sr\text{-}90\ im\ Sr\text{-}89\ +\ Sr\text{-}90\ LSC\text{-}Fenster}$ **oder Alternative 2, unabhängig von der Y-90-Nachbildung:** Messung des Szintillationsspektrums in drei Energie-Fenstern A, B und C, dabei gilt A = R_n von Sr-90 und Sr-89 und Y-90; B = R_n von Sr-89 und Y-90; C = R_n nur von Y-90 R_n des Y-90 im Fenster C ermitteln. Beiträge des Y-90 zur R_n in B und A berechnen und subtrahieren. Es verbleibt die $R_{n,Sr\text{-}89}$ im Fenster B, daraus folgt $A_{\text{Sr-89}} = R_{n,Sr\text{-}89,\ Fenster\ B} / \varepsilon_{Sr\text{-}89,\ Fenster\ B}$ Beiträge des Sr-89 zur R_n im Fenster A berechnen und subtrahieren. Es verbleibt die $R_{n,\ Sr\text{-}90}$ im Fenster A, daraus folgt $A_{Sr\text{-}90} = R_{n,Sr\text{-}90,\ Fenster\ A} / \varepsilon_{Sr\text{-}90,\ Fenster\ A}$

Die Wahl der Strategie ist selbstverständlich von den zur Verfügung stehenden Messgeräten abhängig. Die Alternative 2 in Tabelle 3-3, z. B., ist für alle zu erwartende Probenarten nützlich, erfordert jedoch ein gut kalibriertes, Low-level-LSC-Gerät (zur Kalibrierung: s. Kap. 3.1.2 (PZR) und 3.2.1.2 (LSC)).

Abb. 3-1 zeigt die Szintillationsspektren der Nuklide Sr-89, Sr-90, Y-90 sowie einer Nuklidmischung von Sr-90 und Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht (Aktivität ca. 100 Bq pro Radionuklid) zum Vergleich innerhalb eines Diagramms. Alle Spektren wurden mit einem Tri-Carb 3170 TR der Fa. Perkin Elmer aufgenommen. Als Szintillatorcocktail wurde jeweils 19 mL Insta-Gel Plus verwendet, mit Zusatz von 2 mL 12,5 % wässriger Toluolsulfonsäure und 20 mg inaktivem Element als Träger. Die roten Pfeile markieren die Maximalenergien von Sr-89 und Sr-90.

In Abb. 3-2 ist neben anderen das unter gleichen Bedingungen aufgezeichnete Spektrum von Sr-85 dargestellt. Abb. 3-3 zeigt eine Ausschnittvergrößerung dieses Spektrums, die den Einfluss des zugesetzten Tracers auf die zu bestimmenden Sr-Nuklide erkennen lässt.

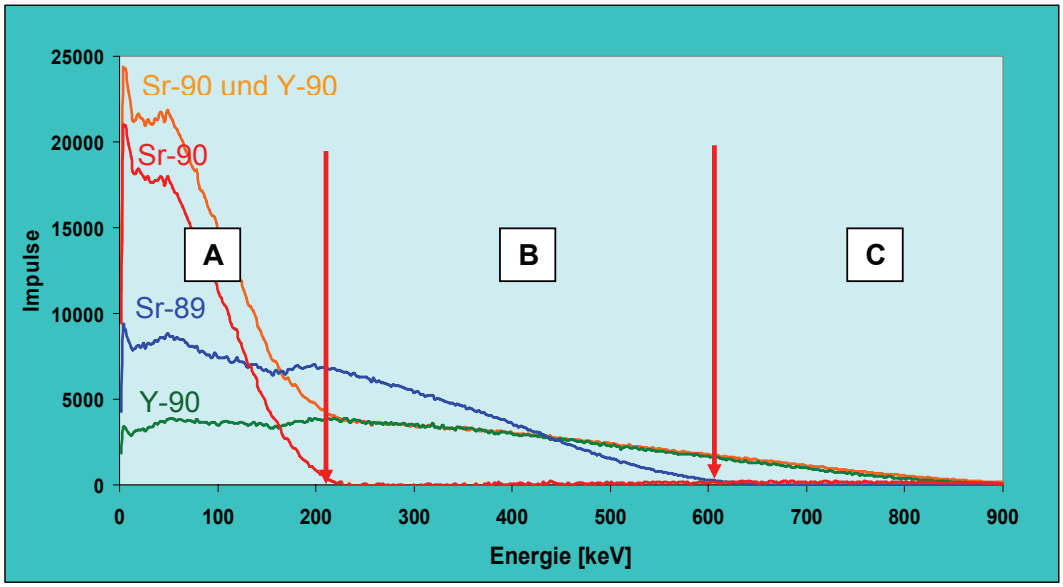


Abb. 3-1: Szintillationsspektren der Einzelnuklide Sr-89, Sr-90, Y-90 sowie der Nuklidmischung Sr-90 und Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht.

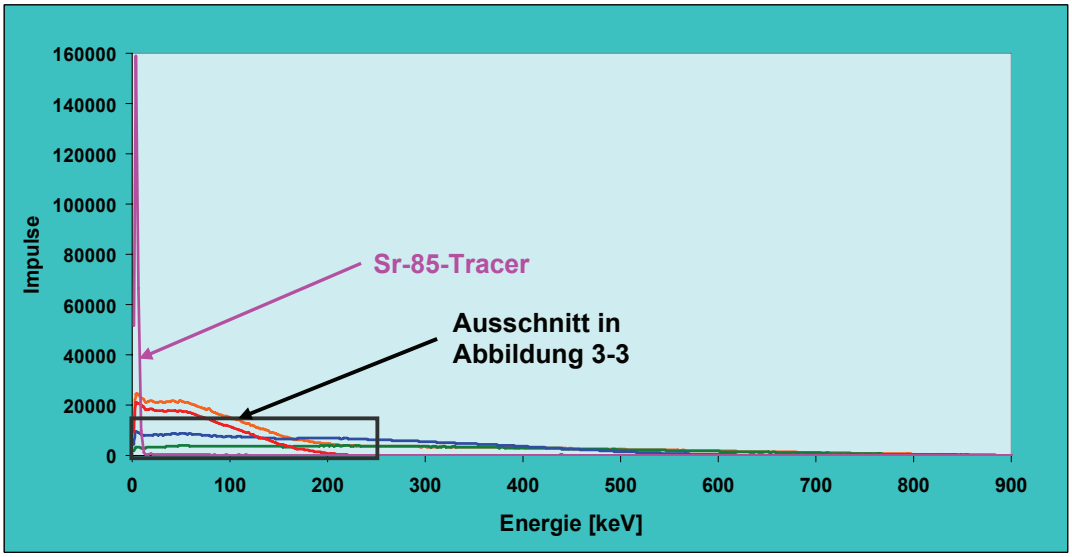


Abb. 3-2: Szintillationsspektrum des Sr-85 (100 Bq)

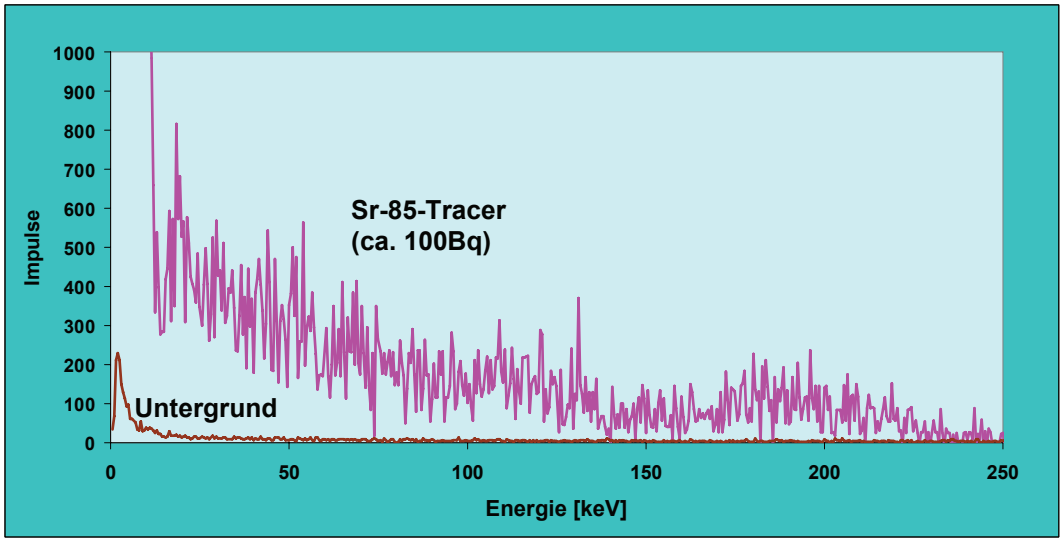


Abb. 3-3: Ausschnitt des Szintillationsspektrums in Abb. 3-2 mit Sr-85 (ca. 100 Bq) und Untergrund mit gleicher Messzeit.

Abb. 3-4 zeigt ein Čerenkov-Spektrum von Sr-89 (mit eingeblendeter Ausschnittvergrößerung). Das Maximum liegt bei 3 keV, oberhalb 25 keV sind kaum noch Zählraten messbar.

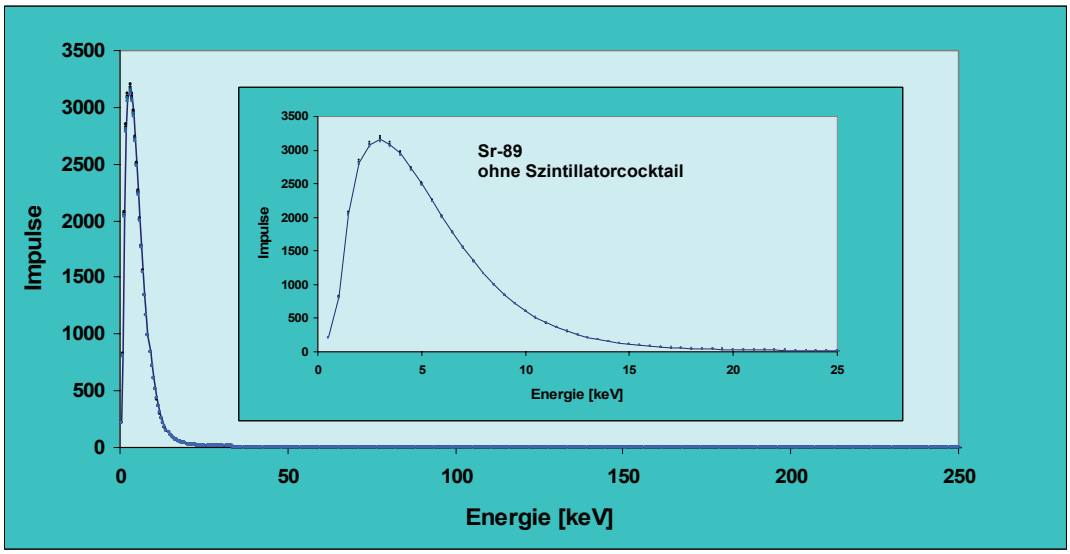


Abb. 3-4: Čerenkov-Spektrum von Sr-89

Alle vorangehend dargestellten Spektren wurden mit TriCarb-Spektrometern der Fa. PerkinElmer aufgenommen. Die Spektren von Wallac-Messgeräten (Vertrieb ebenfalls durch PerkinElmer) weisen eine andere Form auf. Beispielhaft wurde eine Mischung von Sr-89 und Sr-90 ohne und mit Szintillatorcocktail mit einem Wallac Quantulus 1220 gemessen. Die erhaltenen Spektren zeigt Abb. 3-5.

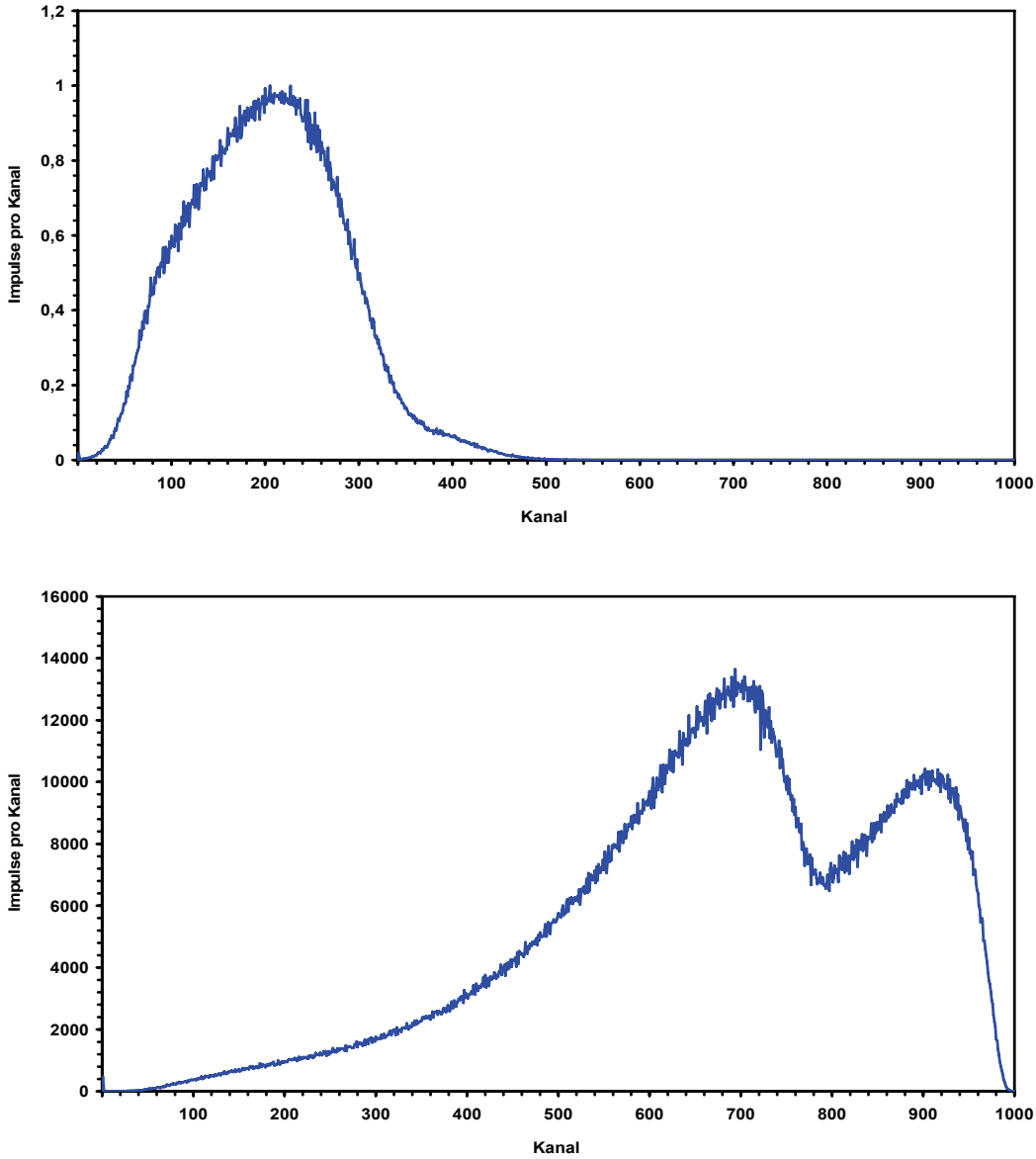


Abb. 3-5: Čerenkov-Spektrum einer Sr-89-Probe (oben) und LSC-Spektum einer Probe von Sr-90/Y-90 im radiochemischen Gleichgewicht, gemessen mit Wallac Quantulus 1220

3.2 Messung mit Proportionalzählrohr (PZR)

3.2.1 Methodenbeschreibung

Das in der klaren Probenlösung enthaltene Strontium wird als Strontiumcarbonat (Bruttozählrate R_b) und das daraus nachgebildete Y-90 als Yttriumoxalat (Zählrate $R_{Y\text{-}90}$) (Herstellung der jeweiligen Messproben siehe 3.1.3) in einem Proportionalzählrohr (PZR) gemessen. Die Abtrennung von Yttrium kann z. B. an einem mit Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat (HDEHP) imprägnierten Filterboden (Herstellung s. Anhang A 3.1) aus schwach saurer Lösung und Elution mit konzentrierter Salzsäure erfolgen. Unter Beachtung des Grads der Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen Sr-90 und Y-90 kann die entsprechende Zählrate des Mutternuklids $R_{Sr\text{-}90}$ berechnet werden [63].

Eine hinreichend genaue Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts wird allerdings erst nach ca. 14 d erreicht; diese Tatsache macht die Bestimmung über das Y-90 mit hinreichender Genauigkeit relativ langwierig.

Der auf Sr-89 zurückgehende Anteil $R_{Sr\text{-}89}$ wird erhalten, indem man von der Bruttozählrate R_b die nun bekannten Anteile $R_{Sr\text{-}90}$, $R_{Y\text{-}90}$ und R_o abzieht. $R_{Sr\text{-}89}$ und $R_{Sr\text{-}90}$ werden unter Zugrundelegung der bekannten Detektornachweiswahrscheinlichkeiten $\varepsilon_{Sr\,89}$ bzw. $\varepsilon_{Sr\text{-}90}$ in die gesuchten Aktivitätskonzentrationen $c_{Sr\text{-}89}$ bzw. $c_{Sr\text{-}90}$ umgerechnet.

3.2.2 Kalibrierung des Messplatzes

Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgt mit Messpräparaten bekannter spezifischer Aktivität unter den gleichen Messbedingungen wie bei der Messung der eigentlichen Proben. Die Messpräparate werden aus Lösungen von Sr-90 und Sr-89 bekannter Aktivitätskonzentration, die von der PTB bezogen werden können, hergestellt. Die Kalibrierung wird hier als Prinzip an einem Beispiel beschrieben, sie muss jedoch je nach laborspezifischen Randbedingungen beim Anwender angepasst werden.

Sr-89 und Sr-90 werden mit der im Labor üblichen Methode, nach Abtrennung des Y-90, als Strontiumcarbonat ausgefällt und gemessen. Y-90 wird als Yttriumoxalat gefällt und gemessen. Die gemessene Zählrate $R_{Y\text{-}90}$ des nachwachsenden Tochternuklids Y-90 wird auf den Zeitpunkt der Abtrennung t_M extrapoliert und somit die Zählrate $R_{Sr\text{-}90}$ des reinen Sr-90 erhalten. Die Zählrate $R_{Y\text{-}90}$ wird wiederum auf den Zeitpunkt der Abtrennung t_M bezogen. Die zum Zeitpunkt der Messung bzw. der Abtrennung vorliegende spezifische Aktivität der Proben kann aus den Angaben des Kalibrierscheins des eingesetzen Aktivitätsnormals berechnet werden (s. Abb. 3-7).

Aus der direkt erhaltenen Zählrate $R_{Sr\text{-}89}$ bzw. den auf den Zeitpunkt der Abtrennung extrapolierten Zählraten $R_{Sr\text{-}90}$ und $R_{Y\text{-}90}$, der bekannten Aktivitätskonzentration der Aktivitätsnormal-Lösungen $c_{Sr\text{-}89}$ und $c_{Sr\text{-}90}$ sowie dem bei der Herstellung der Messpräparate eingesetzten Probenvolumen V können die Detektornachweiswahrscheinlichkeiten für die β-Aktivität der drei Nuklide $\varepsilon_{Sr\text{-}89}$, $\varepsilon_{Sr\text{-}90}$ und $\varepsilon_{Y\text{-}90}$ berechnet werden (Gl. 3-1 bis 3-3). Die Vollständigkeit der Abtrennung und Fällung ist durch Auswägen der Standardproben sicherzustellen. Dabei ist darauf zu achten, dass bei allen Messpräparaten identische Trocknungs- und Wägebedingungen eingehalten werden, um den Einfluss unterschiedlicher Wassergehalte, besonders in Yttriumoxalatpräparaten, zu minimieren. Gegebenenfalls erfolgt eine Korrektur über die chemische Ausbeute η_{Sr} und η_Y.

$$\varepsilon_{Sr-89} = \frac{R_{Sr-89}}{c_{Sr-89} * V * \eta_{Sr}} \tag{3-1}$$

$$\varepsilon_{Sr-90} = \frac{R_{Sr-90}}{c_{Sr-90} * V * \eta_{Sr}} \tag{3-2}$$

$$\varepsilon_{Y-90} = \frac{R_{Y-90}}{c_{Y-90} * V * \eta_{Y}} \tag{3-3}$$

Tab. 3-4: Detektornachweiswahrscheinlichkeiten am Beispiel eines PZR der PTB

Nuklid, Präparateart	Detektornachweis-wahrscheinlichkeit (Mittelwert von 10 PZR)	Kombinierte Messunsicherheit, (Mittelwert von 10 PZR)
Y-90, $Y_2(C_2O_4)_3$	0,537	0,010
Sr-89, $SrCO_3$	0,512	0,038
Sr-90, $SrCO_3$	0,410	0,007

Messgeometrie: Filterkuchen in Messschälchen von 50 mm Durchmesser und einer Tiefe von 2,5 mm. Die Schälchen liegen mit der Oberkante bündig mit der Oberfläche des Probenschiebers im Messgerät (Berthold LB770). Der Abstand Präparateoberfläche-Zählerfolie beträgt etwa 3 mm bis 5 mm

Die bei β-Strahlung emittierten Elektronen (β-Teilchen) werden entsprechend ihrer Energie innerhalb des Messpräparates teilweise absorbiert (Selbstabsorption in der Strahlungsquelle). Sr-89 und Sr-90 weisen eine niedrigere β-Energie als Y-90 auf und werden im Messpräparat stärker als dieses absorbiert. Daher sind die nuklidspezifischen Detektornachweiswahrscheinlichkeiten stets auf eine bestimmte Flächenbelegung d zu beziehen. Werden die eigentlichen Messproben bei anderen Werten von d gemessen, als die zur Kalibrierung verwendeten Standardproben, so ist dieser Einfluss durch einen Selbstabsorptionsfaktor f_S gegebenenfalls zu korrigieren. Solche Bedingungen können auftreten, wenn beispielsweise die chemischen Ausbeuten bei der Aufarbeitung der Proben starken Schwankungen unterliegen. Die zugehörigen Kalibrierfaktoren f_S sind daher von der Selbstabsorption im Strontiumcarbonat-Präparat abhängig und müssen daher in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Präparates bestimmt werden. Die Kalibrierkurven erhält man aus den Messungen von Präparaten mit definierten Aktivitäten von Sr-89 bzw. Sr-90, die jeweils steigende Mengen an inaktivem Strontium enthalten.

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Selbstabsorption auf die Detektornachweiswahrscheinlichkeit ε ist in Abb. 3-6 der Selbstabsorptionsfaktor f_S ($= \varepsilon / \varepsilon_o$) für Sr-89, Y-90 sowie für Sr-90/Y-90 in Abhängigkeit von der Flächenbelegung des Messpräparates beispielhaft aufgetragen. Hieraus kann entnommen werden, dass i. A. eine Korrektion der Zählraten nur bei einer Flächenbelegung von $d = >10$ mg/cm² erforderlich ist, um den systematischen Beitrag zur Messunsicherheit durch die Nichtberücksichtigung der Selbstabsorption < 5 % zu halten.

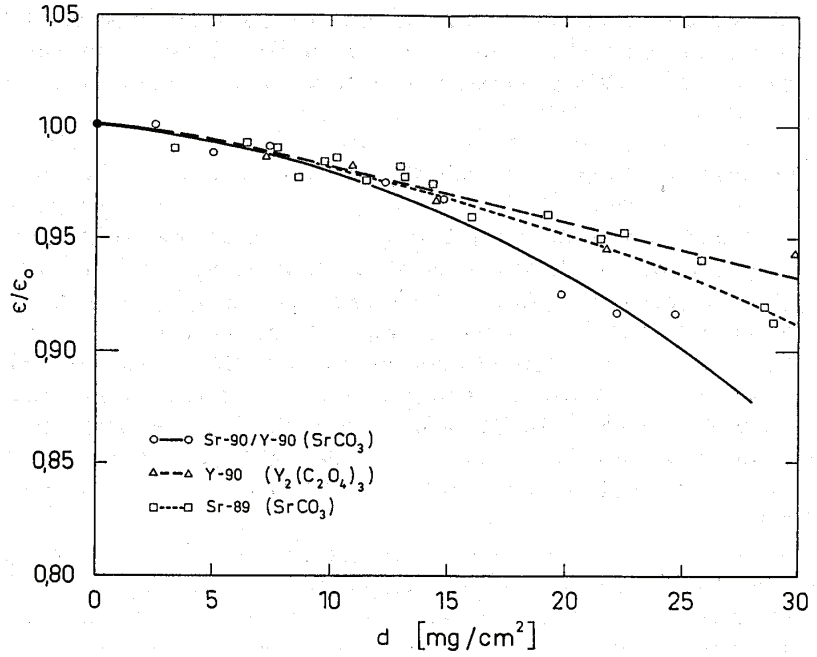


Abb. 3-6: Abhängigkeit des Selbstabsorptionsfaktors f_S (= $\tilde{\varepsilon}/\varepsilon_o$) von der Flächenbelegung des Messpräparates

3.2.3 Herstellung der Messprobe

Strontiumcarbonatfällung

Die Strontium-Fraktion wird zuerst mit 5 mL Natronlauge (c(NaOH) = 6 mol/L) und dann mit 2 g Ammoniumcarbamat versetzt und dann erhitzt. Nach Eintrübung der Lösung 10 mL Natriumcarbonat-Lösung ($c(Na_2CO_3)$ = 2 mol/L) zugeben und den pH-Wert überprüfen. Er sollte für maximale Ausbeuten bei einem Wert von 10 bis 11 liegen. Die Lösung vorsichtig bis zum Sieden erhitzen. Im Eisbad abkühlen lassen und das Strontiumcarbonat über den vorbereiteten Membranfilter absaugen, mit wenig dest. Wasser und anschließend mit wenig Waschalkohol (Ethanol / Wasser 1:1) waschen. Den Membranfilter in ein Edelstahlschälchen (Durchmesser: typischerweise 50 mm bzw. 60 mm) überführen, ggf. mit Tesafolie überkleben oder mit Mylarfolie bedecken, im Trockenschrank 15 min bei 100 °C trocknen, im Exsikkator abkühlen lassen und auswiegen.

Yttriumhydroxid-/ oxalatfällung

Falls die Yttrium-Fraktion eine hohe Säurekonzentration aufweist, wie es z. B. bei der Trennung mit Hilfe des Sr Resin-Säulenmaterials der Fall ist, sollte zuerst mit Natronlauge (c(NaOH) = 20 mol/L) eine Hydroxidfällung eingeleitet werden (sog. $Y(OH)_3$-Scavenger-Fällung, Abb. 3-7), denn in konzentrierten Lösungen kann Ammonium zusammen mit Yttrium als Doppelsalz gefällt werden, wodurch der gravimetrische Faktor variabel wird. Auch die Anzahl der Kristallwassermoleküle variiert je nach den Fällungsbedingungen, d. h. solche Parameter wie die Temperatur, die Konzentration der Mutterlauge und die Zeit für die Niederschlagsalterung sind möglichst konstant zu halten. Der Hydroxidniederschlag wird mit Hilfe eines Weißbandfilters ohne abzusaugen abgetrennt. Dann die Vorlage wechseln und den Filter mit wenig Salzsäure (c(HCl) = 1 mol/L) und destilliertem Wasser spülen. Die erhaltene Lösung mit 1 mL gesättigter Oxalsäurelösung versetzen, erhitzen und dabei den pH-Wert mit Ammoniaklösung (25 %) auf pH 3 einstellen. Das Gesamtvolumen sollte danach ca. 40 mL betragen.

Die Lösung 5 min erhitzen und danach im Eisbad abkühlen lassen. Das Yttriumoxalat über den vorbereiteten Membranfilter absaugen, mit wenig destilliertem Wasser und anschließend mit wenig Waschalkohol (Ethanol / Wasser 1:1) waschen. Den Membranfilter in ein Edelstahlschälchen

(Durchmesser typischerweise 50 mm bzw. 60 mm) überführen, ggf. mit Tesafolie überkleben oder mit Mylarfolie bedecken, im Trockenschrank 15 min bei 100 °C trocknen, im Exsikkator abkühlen lassen und auswiegen.

3.2.4 Messung

Die Aktivitäten der Strontiumcarbonat- und der Yttriumoxalat-Präparate werden in einem Low-level-γ-Antikoinzidenzmessplatz gemessen. Zur Bestimmung der beiden Strontiumisotope wird eine gut abgeschirmte, kalibrierte β-Messanordnung benötigt. Messeinrichtungen mit automatischem Probenwechsler oder einem Mehrfach-Schälchenmessplatz und Simultanmessbetrieb in Verbindung mit einer rechnergestützten Messwertverarbeitung sind standardmässig von verschiedenen Herstellern lieferbar. Zur Erzielung eines möglichst niedrigen Nulleffektes (typisch: 0,02 s^{-1} für eine 60 mm-Messschale) ist eine ausreichende Bleiabschirmung (mindestens 5 cm, besser 10 cm) vorzusehen. Die Empfindlichkeit kann mit einem zusätzlich antikoinzident geschalteten Schirmzähler gesteigert werden. Hierbei weisen mit Argon/Methan oder Argon/CO_2 betriebene Proportionalzähler gegenüber Geiger-Müller (GM)-Zählrohren Vorteile dadurch auf, dass höhere Zählraten koinzidenzfrei gemessen werden können. Darüber hinaus bieten moderne Proportionalzählrohre gegenüber den älteren GM-Zählrohren den Vorteil, dass das Ansprechvermögen über die gesamte Detektorfläche nahezu konstant ist.

Zur Überprüfung der Langzeitkonstanz der Messeinrichtung und der Detektornachweiswahrscheinlichkeiten sind in angemessenen Zeitabständen Kontrollmessungen mit Sr-90-Standardproben vorzunehmen. Eine fortlaufende Überprüfung des Nulleffektes im Sinne einer wiederkehrenden Prüfung ist erforderlich, um etwaige Kontaminationen oder sonstige Beeinträchtigungen rechtzeitig erkennen zu können.

Die Messung des Strontiumcarbonat-Präparates erfolgt zum Zeitpunkt t_B unmittelbar nach der Fällung (Abb. 3-7), spätestens jedoch 100 min nach der 2. Yttriumabtrennung, so dass die Nachbildung des Y-90 vernachlässigbar bleibt. Die Probe wird als Strontiumcarbonat zum Zeitpunkt t_B in einem Proportionalzähler gemessen. Anschließend wird die Messprobe in Säure gelöst und das nachgebildete Y-90, im folgenden Beispiel an einem mit Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat (HDEHP) imprägnierten Filterboden (Herstellung s. Anhang A 3.1) abgetrennt, als Yttriumoxalat gefällt und zum Zeitpunkt t_Y gemessen. Aus der auf den Zeitpunkt der Abtrennung t_M bzw. der Bruttomessung t_B umgerechneten Zählrate $R_{Y\text{-}90}(t_B)$ kann, unter Beachtung des Grades der Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen Sr-90 und Y-90, die entsprechende Zählrate des Mutternuklids $R_{Sr\text{-}90}$ berechnet werden [63].

Zur indirekten Bestimmung von Sr-89 wird zum Zeitpunkt t_B eine Messung der Bruttozählrate R_b vorgenommen (s. Abb. 3-7). Davon werden die nun bekannten Anteile $R_{Sr\text{-}90}$, $R_{Y\text{-}90}(t_B)$ und R_o abgezogen. Zur Berechnung der einzelnen Zählraten- bzw. Aktivitätsanteile sind die Zeitpunkte der Abtrennung von Y-90 bei der letzten Yttriumhydroxid-Scavenger-Fällung t_F, der Bruttomessung t_B, der Abtrennung von Y-90 am HDEHP-Filterboden t_M sowie der Messung(en) von Y-90 t_Y zu notieren und bei der Ermittlung der einzelnen Aufbaufaktoren zur Korrektion des radioaktiven Zerfalls zu berücksichtigen. Bezugszeitpunkt ist der Zeitpunkt $t_F = 0$. Ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Zählraten von Sr-90, Sr-89 und Y-90 nach der Yttriumhydroxid-Scavenger-Fällung und nach der Extraktion von Y-90 an einem HDEHP-Filterboden ist in Abb. 3-7 ersichtlich.

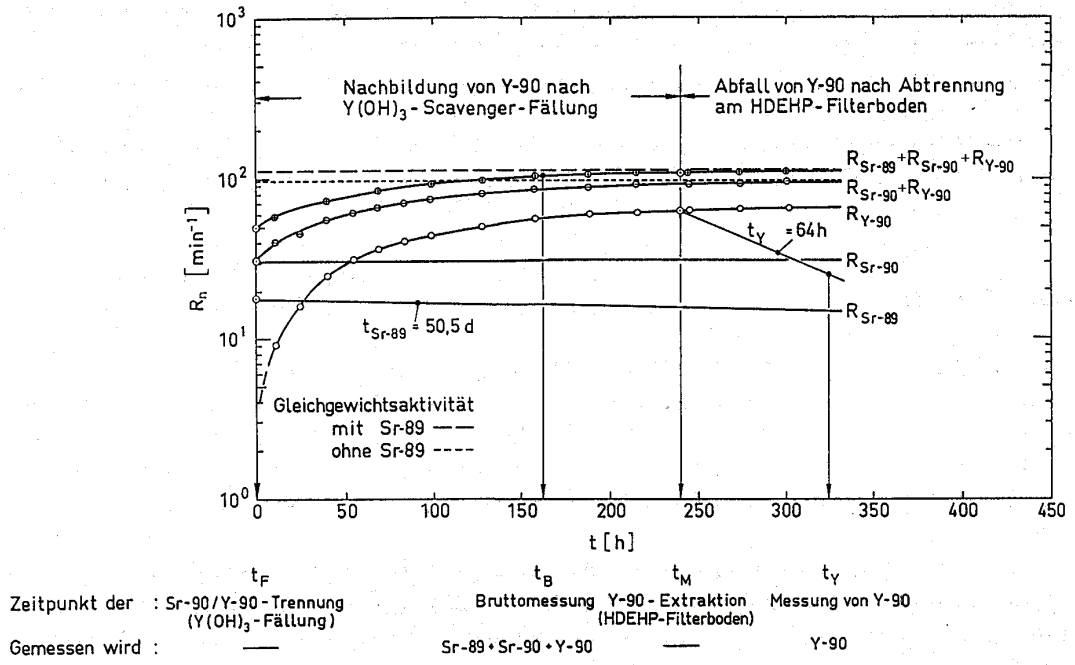


Abb. 3-7: Zeitlicher Verlauf der Zählraten von Sr-90, Sr-89 und Y-90 nach der Yttriumhydroxid-Scavenger-Fällung

Nach der Messung von R_b wird der Niederschlag mit Sr-90, Y-90, Sr-89 und ggf. Sr-85 in Lösung gebracht und hieraus Y-90 zum Zeitpunkt t_M an einem HDEHP-Filterboden abgetrennt, aufbereitet und fortlaufend bei t_{Y1}, t_{Y2} ... t_{Ymax} gemessen. Aus der zum Zeitpunkt t_{Yi} gemessenen Y-90-Zählrate $R_{Y\text{-}90}(t_{Yi})$ kann die zum Zeitpunkt t_M aus Sr-90 nachgebildete Y-90-Aktivität ermittelt und, unter Berücksichtigung der β-Detektornachweiswahrscheinlichkeiten der einzelnen Nuklide, die äquivalente Zählrate $R_{Sr\text{-}90}$ erhalten werden. Aus der Differenz der zum Zeitpunkt t_B gemessenen Bruttozählrate R_b und der Zählraten von Sr-90 und Y-90 erhält man den Anteil von Sr-89 und evtl. Sr-85. Die einzelnen Zählraten werden unter Zugrundelegung der jeweiligen Detektornachweiswahrscheinlichkeiten ε und unter Beachtung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Sr-90 und Y-90 sowie der entsprechenden chemischen Ausbeuten η in die jeweiligen Aktivitätskonzentrationen c_r umgerechnet. Die Nuklidgehalte c_r sind stets auf den Zeitpunkt der Probenentnahme t_P zu beziehen. Hierbei wird im Einzelnen wie folgt vorgegangen:

Nach der Abtrennung von Y-90 am HDEHP-Filterboden und Fällung als Yttriumoxalat wird die Messprobe über einen Zeitraum von mind. 5 d bei Messzeiten von jeweils t_m = 6000 s fortlaufend gemessen (s. Abb. 3-8). Die mit Zeitmarken fortlaufend ausgegebenen Messwerte $R_{Y\text{-}90}(t_Y)$ werden entweder auf graphischem Wege oder aber rechnergestützt mit Hilfe eines geeigneten Programmes zur Auswertung nach der Methode der kleinsten Unsicherheitsquadrate (least-squares-fit) unter Abzug eines etwaigen Untergrundes R_u und Extrapolation der Zählrate auf den Zeitpunkt der Abtrennung am HDEHP-Filterboden ausgewertet.

Bei der Ermittlung von $R_{Y\text{-}90}(t_M)$, ist der Abfall der Y-90-Aktivität über mindestens 5 d - entsprechend zwei Halbwertszeiten von Y-90 - auszumessen, um eine etwaige Untergrundzählrate R_u von langlebigen Störstrahlern (z. B. Sr-90, Ra-226 u. a.) möglichst genau ermitteln zu können. Mit dieser Auswertung kann die Selektivität der Y-90-Bestimmung ganz wesentlich erhöht werden (s. Abb. 3-8). Bei Messgeräten, die es erlauben, die Gesamtmesszeit in Untereinheiten zu unterteilen, lässt sich diese Überprüfung durchführen, wenn die Zwischenergebnisse der Untereinheiten entsprechend ausgewertet werden. Diese Vorgehensweise bietet sich an, wenn das Probenaufkommen

im Labor entsprechend lange Messzeiten erlaubt und extrem schwache Messpräparate gemessen werden sollen.

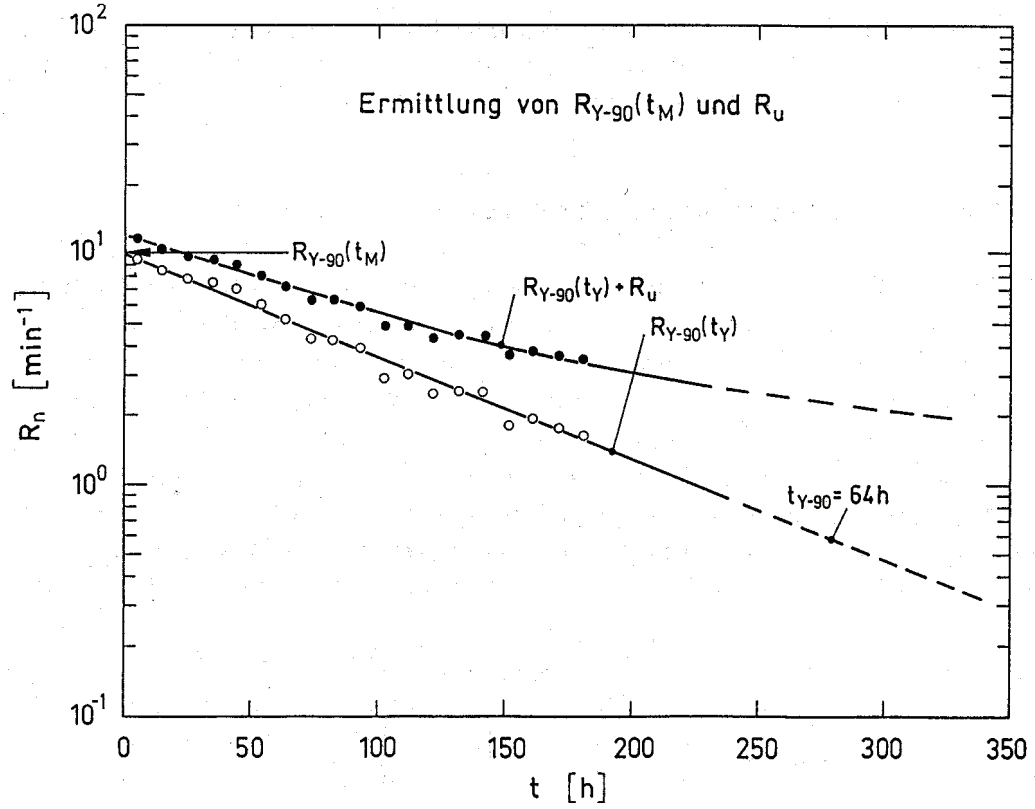


Abb. 3-8: Ermittlung der auf den Zeitpunkt der Abtrennung t_M ($t = 0$) extrapolierten Zählrate $R_{Y\text{-}90}(t_M)$ und Abzug einer konstanten Untergrundzählrate R_u längerlebiger Störstrahler

Der (Die) Zeitpunkt(e) der Messung(en) t_Y ist (sind) zu notieren und die Zählrate(n) $R_{Y\text{-}90}\ (t_Y)$, nach Abzug einer etwaigen Untergrundzählrate R_u (Abb. 3-8), auf den Zeitpunkt der Abtrennung t_M entsprechend umzurechnen.

Zur Erfassung etwaiger Kontaminationen und Unregelmäßigkeiten sind Nulleffektmessungen in regelmäßigen Abständen (z. B. monatlich, besser wöchentlich) unter gleichen Messbedingungen und mit langer Messzeit (mindestens 30 h) durchzuführen. Die Bestimmung der Nulleffekt-Zählrate R_o ist zweckmäßigerweise mit leeren Blauband- bzw. Membranfiltern in sauberen Messschälchen und in kontaminationsfreien Zählanordnungen vorzunehmen.

3.2.5 Auswertung mit Angabe der Unsicherheiten

3.2.5.1 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der Sr-90-Aktivitätskonzentration pro Liter Wasser erfolgt nach der Gleichung:

$$c_{Sr-90} = \frac{f(t_1)\cdot f(t_2)\cdot f(t_p)\cdot \varphi_{Y\text{-}90}\cdot R_{Y\text{-}90}}{\eta_{Sr}\cdot \eta_Y \cdot V \cdot f_S} \quad Bq/L \tag{3-4}$$

Unter der Voraussetzung, dass das Strontiumcarbonatpräparat unmittelbar nach der Herstellung gemessen wird, kann die Nachbildung des Y-90 vernachlässigt werden. Die Sr-89-Aktivitätskonzentration erhält man aus der Gleichung:

$$c_{Sr-89} = \left(\frac{R_C}{\eta_{Sr} \cdot V} - \frac{c_{Sr-90}}{\varphi_{Sr-90}} \right) \cdot \varphi_{Sr-89} \cdot f(t_A) \qquad Bq / L \tag{3-5}$$

mit folgender Bedeutung und Berechnung der Faktoren $f(t_i)$:

$f(t_1)$ = Faktor für die Sr-90/Y-90-Gleichgewichtseinstellung (Nachbildung des Y-90 nach der 1. Yttrium-Abtrennung):

$$f(t_1) = \frac{1}{1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_1}} \tag{3-6}$$

$f(t_2)$ = Faktor für das Abklingen in der Zeitspanne zwischen der 1. Yttrium-Abtrennung und Messbeginn

$$f(t_2) = e^{\lambda_{Y-90} \cdot t_2} \tag{3-7}$$

$f(t_p)$ = Faktor für das Abklingen des Y-90 während der Messung

$$f(t_p) = \frac{\lambda_{Y-90} \cdot t_p}{1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_p}} \tag{3-8}$$

$f(t_A)$ = Faktor für das Abklingen des Sr-89 in der Zeitspanne t_A

$$f(t_A) = e^{\lambda_{Sr-89} \cdot t_A} \tag{3-9}$$

Darin bedeuten:

c_{Sr-90} = Sr-90-Aktivitätskonzentration, in Bq/L
c_{Sr-89} = Sr-89-Aktivitätskonzentration, in Bq/L
f_s = Selbstabsorbtionsfaktor
R_C = Nettozählrate des Strontiumcarbonat-Präparates, in s^{-1}
R_{Y-90} = Nettozählrate des Y-90 im Yttriumoxalatpräparat, in s^{-1}
φ_{Y-90} = Kalibrierfaktor für die Messung des Y-90 im Yttriumoxalat-Präparat, in Bq·s
φ_{Sr-90} = Kalibrierfaktor für die Messung des Sr-90 im Carbonat-Präparat, in Bq·s
φ_{Sr-89} = Kalibrierfaktor für die Messung des Sr-89 im Carbonat-Präparat, in Bq·s
η_{Sr} = chemische Ausbeute für Sr
η_Y = chemische Ausbeute für Y
λ_{Sr-89} = Zerfallskonstante des Sr-89 in s^{-1}
λ_{Sr-90} = Zerfallskonstante des Sr-90 in s^{-1}
λ_{Y-90} = Zerfallskonstante des Y-90 in s^{-1}
V = Volumen der Wasserprobe, in L
t_1 = Zeitspanne zwischen der 1. und der 2. Yttrium-Abtrennung (Nachbildung des Y-90), in s
t_2 = Zeitspanne zwischen der 2. Yttrium-Abtrennung und dem Beginn der Messung des Yttriumoxalatpräparates, in s
t_p = Messzeit des Yttriumoxalatpräparates, in s
t_A = Zeitspanne zwischen der Mitte des Probenentnahmeintervalls und der Mitte des Messzeitintervalls der Strontiumcarbonat-Messung zum Zeitpunkt t_B, in s

Für Details zur Herleitung dieser Formeln siehe BMU-MA, Kap. IV.5 [18]

3.2.5.2 Abschätzung der Messunsicherheiten

Abweichungen einzelner Messwerte vom wahren Wert wurden früher üblicherweise als Mess f e h l e r bezeichnet, wobei der Begriff „Fehler“ an dieser Stelle nichts mit einer falschen oder fehlerhaften Durchführung eines Verfahrens gemein hat. Um einem eventuellen Missverständnis entgegenzuwirken wurde hierfür in DIN 1319 Teil 3 [64] der Begriff „Unsicherheit“ definiert, der inzwischen nach internationaler Normung im „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM) [65] mit dem Begriff „Messunsicherheit“ bezeichnet wird.
Als Analysenergebnis werden stets die Aktivitätskonzentrationen und deren Standardabweichungen (Standardmessunsicherheiten *s*) bezogen auf den Bezugszeitpunkt der Probe angegeben ($c \pm k \cdot s$). k ist der sog. Erweiterungsfaktor, siehe Kap. 3.2.6.
Die Gesamt-Messunsicherheit eines Verfahrens hängt von mehreren Faktoren, wie der absoluten Höhe der Aktivitätskonzentrationen, dem Verhältnis der beiden Radionuklide Sr-89 und Sr-90 und der Messzeit ab. Eine große Rolle spielt die Erfahrung des Laborpersonals und damit auch die Güte der radiochemischen Trennung.

Im Folgenden werden die verschiedenen Einflüsse betrachtet, die zu Abweichungen einzelner Messergebnisse vom wahren Wert führen können. Diese Abweichungen sind teils zufallsbedingt, teils systematisch bedingt; bei letzteren wird noch zwischen bekannten und unbekannten systematischen Abweichungen unterschieden.

Die zählstatistische Messunsicherheit der Probenmessung

Die zählstatistische Messunsicherheit bei der Sr-90-Bestimmung wird vor allem durch die bei der Messung von Y-90 auftretende Standardabweichung $s(R_{Y\text{-}90})$ bestimmt. Im Falle einer Einzelnuklidmessung ergibt sich bei einem Nulleffekt R_0 die zählstatistische Unsicherheit der Yttriumzählrate $R_{Y\text{-}90}$ zu:

$$s(R_{Y-90}) = \sqrt{\frac{R_{Y-90} + R_o \cdot (1 + t_p / t_o)}{t_p}} \qquad s^{-1} \tag{3-10}$$

und die relative Standardabweichung $s(R_{Y\text{-}90})/R_{Y\text{-}90}$ (Variationskoeffizient) zu:

$$s^r(R_{Y-90}) = \frac{s(R_{Y-90})}{R_{Y-90}} = \frac{s(c_{Sr-90})}{c_{Sr-90}} = \frac{\sqrt{\frac{R_{Y-90} + R_o \cdot (1 + t_p / t_o)}{t_p}}}{R_{Y-90}} \tag{3-11}$$

Zur Erhöhung der Selektivität der Sr-90-Bestimmung sollte der Y-90-Abfall jedoch über mindestens 5 d fortlaufend gemessen werden (Abb. 3-8). Hierdurch kann die zählstatistische Messunsicherheit weiter abgesenkt werden. So kann aus den zwischen t_Y und t_Y^{max} bei einer Messzeit von t_p durchgeführten Messungen (Anzahl n) und der grafisch oder auch rechnergestützt erhaltenen Zählrate $R_{Y\text{-}90}(t_M)$ zum Zeitpunkt t_M der 2. Yttrium-Abtrennung die relative Standardabweichung zu

$$s^r[\overline{R_{Y-90}(t_Y)}] = \frac{s[\overline{R_{Y-90}(t_Y)}]}{\overline{R_{Y-90}(t_Y)}} = \frac{\sqrt{\frac{\overline{R_{Y-90}(t_Y)} + R_o \cdot (1 + n\, t_p / t_o)}{n \cdot t_p}}}{\overline{R_{Y-90}(t_Y)}} \tag{3-12}$$

mit:

$$\overline{R_{Y-90}(t_Y)} \;=\; \frac{R_{Y-90}(t_M)}{(t_Y^{max} - t_M)\,.\,\lambda_{Y-90}}\,.\,[1 - e^{\lambda_{Y-90}\,.\,(t_M\,-\,t_Y^{max})}] \qquad (3\text{-}13)$$

erhalten werden. Bei bekannter Zählrate $R_{Y\text{-}90}(t_M)$ und der über den Zeitraum (t_Y^{max} - t_M) gemittelten Zählrate $[R_{Y\text{-}90}(t_Y)]$ kann der zugehörige mittlere Zeitpunkt t_Y unter Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls von Y-90 auf einfache Weise berechnet werden.

Durch Einsetzen von $s(R_{Y\text{-}90})$ (Gl. (3-10)) bzw. $s^r[R_{Y\text{-}90}(t_Y)]$ (Gl. (3-12)) in Gl.(3-4) erhält man zunächst den zählstatistischen Anteil der Messunsicherheit der Aktivitätskonzentration $c_{Sr\text{-}90}$:

$$s[c_{Sr-90}] \;=\; \frac{f(t_1).\,f(t_2).\,f(t_p).\,\varphi_{Y\text{-}90}.\,s(R_{Y\text{-}90})}{\eta_{Sr}\,.\,\eta_Y\,.\,V} \qquad Bq\,/\,L \qquad (3\text{-}14)$$

Zur zählstatistischen Messunsicherheit der Sr-89-Bestimmung tragen verschiedene Einflüsse bei, die nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wie folgt zusammengefasst werden können:

$$s[R_{Sr-89}(t_B)] \;=\; \sqrt{\{s[R_C(t_B)]\}^2 + [s(R_o)]^2 + \{s[R_{Y-90}(t_B)]\}^2 + [s(R_{Sr-90})]^2} \qquad s^{-1} \qquad (3\text{-}15)$$

Hierbei bedeuten:

$s[R_C(t_B)]$ = Standardabweichung der Nettozählrate des Strontiumcarbonat-Präparates, in s^{-1}
$s[R_{Y\text{-}90}(t_B)]$ = Standardabweichung der Nettozählrate des Yttriumoxalat-Präparates, in s^{-1}
t_B = Zeitpunkt der Strontiumcarbonatfällung

Nach einigen Umwandlungen (Details s. AKU-LB 3.1.12.4 [20]) erhält man unter Berücksichtigung von Gl. (3-5) folgende Formel für die Standardabweichung $s[c_{Sr\text{-}89}]$ der Aktivitätskonzentration von $c_{Sr\text{-}89}$ zum Zeitpunkt t_B:

$$s[c_{Sr\text{-}89}] = \frac{f(t_A)\cdot\varphi_{Sr\text{-}89}}{\eta_{Sr}.V}\;.\;\sqrt{\{s[(R_C)(t_B)]\}^2 + \{\omega_{Sr-90}\;.\;s(R_{Y-90})\}^2} \quad Bq\,/\,L \qquad (3\text{-}16)$$

mit $$\omega_{Sr-90} \;=\; \frac{\eta_{Sr}\cdot\varphi_{Y\text{-}90}\cdot f(t_1).\,f(t_2).\,f(t_p)}{\eta_Y\cdot\varphi_{Sr\text{-}90}} \qquad (3\text{-}17)$$

als Umrechnungsfaktor für die Y-90-Zählrate im Yttriumoxalat-Präparat in die korrespondierende Sr-90-Zählrate im Strontiumcarbonat-Präparat.

3.2.5.3 Experimentelle Messunsicherheiten

Messunsicherheit der Kalibrierung

Die bei der Kalibrierung der Messanordnung auftretende Messunsicherheit der Detektornachweiswahrscheinlichkeit ε_β ist experimenteller Art und wird durch die von der PTB angegebene Messunsicherheit des Aktivitätsnormals, dem bei der Herstellung der Kalibrierproben auftretenden Messunsicherheit der Wägungen sowie der entsprechenden statistischen Messunsicherheit bei der eigentlichen Aktivitätsmessung bestimmt. Durch sorgfältige Einwaage (maximal ± 0,01 g) und eine gleichmäßige Verteilung der Standardlösung auf dem als Träger dienenden Filterpapier sowie durch ausreichend lange Messzeiten der Kalibrierprobe können die beiden letztgenannten Messunsicherheitsanteile leicht auf Werte unterhalb 1 % herabgesetzt werden, so dass die relative Messunsicher-

heit $s(\varepsilon_\beta)/\varepsilon_\beta$ somit in erster Linie durch die Messunsicherheit des Aktivitätsnormals, die üblicherweise mit 0,3 % bis 1 % angegeben wird, bestimmt wird. Wird die Herstellung der Kalibrierprobe nicht durch Wägung sondern Pipettieren vorgenommen, so kann der bei der Volumenbestimmung resultierende Beitrag zur Messunsicherheit durchaus Werte von 1 % und darüber erreichen.

Messunsicherheitsbeitrag der Probenbehandlung

Die nach Eingang der Probe in das Labor erforderliche Probenbehandlung (Aliquotierung, Filterung, Anreicherung, chemische Verfahrensschritte) bis zur Herstellung der Messprobe ist mit einzelnen, unterschiedlich großen Unsicherheiten verbunden. Es muss betont werden, dass bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 alle Unsicherheiten der Probenbehandlung durch die in bekannten Mengen zugesetzten Ausbeutemarkierungsnuklide erfasst werden, wenn sichergestellt ist, dass Markierungs-Strontium und Proben-Strontium in der gleichen chemischen Form vorliegen. Ohne Zugabe eines Ausbeutemarkierungsnuklids dominieren in der Praxis erfahrungsgemäß die analytischen Präparierunsicherheiten, die i. A. nur schwer abschätzbar sind, und die zählstatistischen Messunsicherheiten treten in den Hintergrund.

Systematische Beiträge zur Messunsicherheit

Systematische Unsicherheiten der Bestimmung von Betastrahlern entstehen z.B. durch

- Nichtberücksichtigung der Zerfallskorrektionen (Dies wäre ein echter Fehler!). Die zur Korrektion erforderlichen Radionukliddaten und die Zeitmessung haben jedoch auch eine Messunsicherheit.
- evtl. inhomogene Aktivitätsverteilung in der Kalibrierprobe.
- Abweichungen in der Aktivitätsverteilung von Kalibrier- und Messpräparat der Probe auf dem Trägerfilterpapier.

Unter diesen Beiträgen ist der Beitrag der Korrektion des radioaktiven Zerfalls am besten und schnellsten quantifizierbar. Zur Minimierung der anderen Beiträge zur Messunsicherheit ist eine sorgfältige, ggf. verbesserte Herstellung der Kalibrierpräparate und der Messproben durchzuführen.

Kombinierte Messunsicherheit der Bestimmung betastrahlender Radionuklide

Die bei einer Bestimmung von Betastrahlern (Einzelnukliden) erreichbare Genauigkeit wird sowohl durch den zählstatistischen als auch durch den experimentellen Beitrag zur Messunsicherheit s_n bzw. s_{exp} bestimmt. Hieraus erhält man die relative kombinierte Standardmessunsicherheit $s_g^r(c_r)$ einer Radionuklidbestimmung nach dem Gauß'schen Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz zu

$$s_g^r = \sqrt{(s_n^r)^2 + (s_{\exp}^r)^2} \tag{3-18}$$

3.2.6 Erkennungs- und Nachweisgrenze

3.2.6.1 Erkennungsgrenzen

Erfolgt die Bestimmung von Sr-90 über eine Einzelbestimmung des Y-90 bei einer Messzeit t_p, so kann $g^*_{Sr\text{-}90}$ in guter Näherung nach folgender Beziehung abgeschätzt werden

$$g^*_{Sr-90} = \frac{k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{R_o}{t_p} \cdot \left(1 + \frac{t_p}{t_o}\right)}}{\varepsilon_Y \cdot \eta_{Sr} \cdot \eta_Y \cdot f_S \cdot V} \qquad Bq/L \tag{3-19}$$

Wird dagegen eine Bestimmung von Sr-90 aus mehreren aufeinanderfolgenden Y-90-Messungen und Ermittlung von $R_{Y\text{-}90}(t_M)$ nach der Methode der kleinsten Unsicherheitsquadrate vorgenommen (Abb. 3-8), so kann $g^*_{Sr\text{-}90}$ weiter abgesenkt werden. Bei der Ableitung der Erkennungsgrenze $g^*_{Sr\text{-}90}$ muss in diesem Fall jedoch die Standardabweichung $s[R_{Y\text{-}90}(t_Y)]$ zugrundegelegt werden (siehe Berechnungsbeispiel im Anhang A 3.5). Für eine aus n Einzelmessungen $R_{Y\text{-}90}(t_Y)$ durchgeführte Bestimmung von Sr-90 kann die erreichbare Erkennungsgrenze $g^*_{Sr\text{-}90}$ nach folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$g^*_{Sr-90} = \frac{k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{R_o}{n \,.\, t_p} \cdot \left(1 + \frac{n \,.\, t_p}{t_o}\right)} \cdot \varphi_{y-90} \cdot f(t_1) \cdot f(t_2) \cdot f(t_p)}{\eta_{Sr} \,.\, \eta_Y \,.\, f_S \,.\, V} \quad Bq/L \tag{3-20}$$

So beträgt die mit einer konventionellen Low-level-Messanordnung bei einer Einzelmessung mit t_p = 6000 s und Standardbedingungen für einen Quantil $k_{l\text{-}\alpha}$ = 1,645 und einem Probenvolumen von V = 50 L erreichbare Erkennungsgrenze nach DIN 25482-1 [66] $g^*_{Sr\text{-}90}$ = 0,22 mBq/L. Für den Fall, dass eine Bestimmung von Sr-90 über n = 19 Einzelmessungen von Y-90 vorgenommen wird, kann bei den ansonsten gleichen Bedingungen die Erkennungsgrenze auf $g^*_{Sr\text{-}90}$ = 0,060 mBq/L abgesenkt werden.

Die bei der Sr-89-Bestimmung erreichbare Erkennungsgrenze $g^*_{Sr\text{-}89}$ wird vor allem durch die bei der Messung der Bruttozählrate R_c auftretende Standardabweichung $s[R_{Sr\text{-}89}(t_c)]$ bestimmt. So wirkt sich insbesondere der Anteil an Sr-90 und Y-90 auf die Empfindlichkeit der Messung von Sr-89 aus. Hierbei kann $g^*_{Sr\text{-}89}$, bezogen auf den Zeitpunkt t_c, nach folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$g^*_{Sr-89} = \frac{k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{R_{Y-90}(t_Y).(f_2 f_3 + f_3 f_4) + R_o(1+t_c/t_o)}{t_c} + \frac{[R_{Y-90}(t_Y) + R_o(1+t_p/t_o)].(f_2^2 f_3^2 + f_3^2 f_4^2)}{t_p}}}{\varepsilon_{Sr-89} \cdot \eta_{Sr} \cdot f_S \,.\, V} \quad Bq/L \tag{3-21}$$

mit:
$$f_2 = 1 - e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_F - t_B)} \tag{3-22}$$

und:
$$f_3 = \frac{e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_Y - t_M)}}{\eta_Y \,.\, [1 - e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_F - t_M)}]} \tag{3-23}$$

und:
$$f_4 = \frac{\varepsilon_{Sr-90}}{\varepsilon_{Y-90}} \tag{3-24}$$

Zur Berechnung der Erkennungsgrenze für den Zeitpunkt der Probenentnahme t_P muss der radioaktive Zerfall von Sr-89 entsprechend korrigiert werden

$$g^*_{Sr-89}(t_P) = \frac{g^*_{Sr-89}(t_C)}{f(t_A)} \quad Bq/L \tag{3-25}$$

Aus Gl. (3-21) geht hervor, dass die bei der Sr-89-Bestimmung erreichbare Erkennungsgrenze $g^*_{Sr\text{-}89}$ maßgeblich durch die in der Probe ebenfalls enthaltenen Anteile an Sr-90 und Y-90 bestimmt wird. So beträgt beispielsweise bei einem Sr-90-Gehalt von 12 mBq/L, bei einer Aktivitätsbestimmung mit einer konventionellen Low-level-Messeinrichtung unter den üblichen Messbedingungen (siehe Berechnungsbeispiel im Anhang A 3.5), die bei einem Quantil $k_{1\text{-}\alpha}$ = 1,645 und ei-

nem Probenvolumen von $V = 50$ L nach DIN 25482-1 [66] erreichbare Erkennungsgrenze $g^*_{Sr\text{-}89}(t_C) = 0{,}82$ mBq/L.

3.2.6.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen $g_{Sr\text{-}89}$ und $g_{Sr\text{-}90}$ bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 nach dem angegebenen Verfahren können unter Einbeziehung des Quantils $k_{1\text{-}\beta}$ für die Irrtumswarscheinlichkeit 2. Art aus den entsprechenden Erkennungsgrenzen $g^*_{Sr\text{-}89}$ und $g^*_{Sr\text{-}90}$ wie folgt berechnet werden:

$$g_{Sr-89} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{k_{1-\alpha}} \cdot g^*_{Sr-89} \qquad Bq/L \tag{3-26}$$

$$g_{Sr-90} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{k_{1-\alpha}} \cdot g^*_{Sr-90} \qquad Bq/L \tag{3-27}$$

So kann für ein Quantil $k_{1\text{-}\beta} = 1{,}645$ die Nachweisgrenze der Bestimmung von Sr-89 nach DIN 25482-1 [66] zu $g_{Sr\text{-}89} = 1{,}6$ mBq/L und die von Sr-90 zu $g_{Sr\text{-}90} = 0{,}44$ mBq/L (Einfachmessung) bzw. $g_{Sr\text{-}90} = 0{,}12$ mBq/L (Mehrfachmessung) für die angegebenen Messbedingungen (s. Berechnungsbeispiel im Anhang A 3.5) berechnet werden. Auf die Besonderheiten der Messbedingungen zur Limitierung der Irrtumswahrscheinlichkeit 2. Art und Gewährleistung einer vorgegebenen statistischen Sicherheit 1 - β wird nachdrücklich hingewiesen.

Es muss jedoch betont werden, dass die bei der Sr-89- und Sr-90-Bestimmung erreichbaren Erkennungs- und Nachweisgrenzen insbesondere von analytischen Parametern (η_{Sr}, η_Y, $\varepsilon_{Sr\text{-}90}$, $\varepsilon_{Sr\text{-}89}$, etc.) abhängig sind, die Schwankungen unterliegen, welche i. A. mathematisch nur schwer darstellbar sind. Die vorangehend vorgenommene Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung der beiden Strontiumisotope Sr-89 und Sr-90 stellt daher eine Abschätzung dar, die über die Empfindlichkeit eines unter praxisnahen Messbedingungen eingesetzten Verfahrens orientieren will. Hieraus kann entnommen werden, dass die z. B. im Routinemessprogramm zum StrVG vorgegebenen Nachweisgrenzen von 10 mBq/L bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in Oberflächenwasser nach dem angegebenen Verfahren leicht eingehalten werden können.

3.3 Messung mit Flüssigszintillationsspektrometer

Bei der Methode der Flüssigkeitszintillationsspektrometrie (meist vereinfachend als LSC = Liquid Scintillation Counting bezeichnet) wird eine radioaktive Probe zunächst homogen in einer speziellen Lösung, dem „Szintillationscocktail“ (oder Szintillationslösung) verteilt. Dort wird dann die Zerfallsenergie durch Wechselwirkung mit dem Szintillator zu Photonen konvertiert. Der Szintillationszähler erzeugt daraus elektrische Impulse, aus denen dann auf Anzahl, Art und Häufigkeit der Kernumwandlungen geschlossen werden kann. Das Spektrum des Gemisches aus Probenlösung und Szintillationscocktail wird mit einem Low-level-Flüssigkeitsszintillationsspektrometer mit Vielkanalanalysator (VKA) aufgenommen. Das im VKA aufgenommene Spektrum kann durch die Eingabe von Kanalkennzahlen als obere und untere Grenzen in verschiedene Kanalbereiche unterteilt werden (siehe Abb. 3-1). Meistens sind die Kanalkennzahlen in den Energieeinheiten keV angegeben und die Kanalbereiche werden Energiefenster genannt. (Kap. 3.2.1).

Čerenkov-Strahlung kann ohne Zusatz von Szintillator-Cocktail mit einem handelsüblichen Flüssigkeitsszintillationsdetektor gemessen werden (Kap. 3.2.2). Die direkte Isolierung von Y-90 aus Weizen und Niederschlag (Yttrium-Chemie) ist dort im Zusammenhang mit der Messung und Auswertung beschrieben.

3.3.1 Bestimmung von Strontium-Isotopen durch Flüssigszintillationsspektrometrie

3.3.1.1 Methodenbeschreibung

Nach Abtrennung des Strontiums aus der Probe (meist als Strontiumcarbonat) wird dieses mit Säure in einem Szintillatorcocktail in einem Messfläschchen dispergiert. Die Wechselwirkung der von der radioaktiven Probe emittierten Elektronen mit den Molekülen des Cocktails erzeugt Photonen des sichtbaren Lichts (Lichtblitze). Diese werden in einer lichtdichten Messkammer mit Hilfe von Photoelektronenvervielfachern (Photomultiplier) erfasst und gezählt. Es besteht eine Beziehung zwischen dem Energiespektrum der emittierten Elektronen und den Photonen. Diese Beziehung wird jedoch stark durch den sog. Quench-Effekt (Löschen der Lichtblitze) gestört. Es wird unterschieden zwischen chemischem Quench und Farbquench. Einzelheiten zu Bestandteilen, Zusammensetzung und Wechselwirkungen der verschiedenen Szintillatorcocktails, und zur Szintillationsmesstechnik, Quantifizierung und Korrektion von Quench sind in der Literatur [67-71] beschrieben. Die meisten LSC-Messgeräte sind für die Messung der Probe in einem zylindrischen Messfläschchen mit einem Volumen von maximal 25 mL ausgelegt. Im Handel sind LSC-Messfläschchen aus Glas, Teflon (PTFE) oder Polyethylen (PE), diese auch mit einer zusätzlichen PTFE-Beschichtung der Innenseite, erhältlich.

Der nachfolgende Text beschreibt einige praktische, für die Sr-89 und Sr-90-Bestimmung relevante Aspekte.

3.3.1.2 Einstellung der Energiefenster

Die Grenzen der verschiedenen Energiefenster werden hauptsächlich durch die folgenden Aspekte bestimmt:

- die zu messenden Radionuklide,
- die Zusammensetzung des Gemisches aus Probe und Cocktail,
- die Stärke des Quench-Effekts.

Zur Auswertung des Spektrums müssen die Detektornachweiswahrscheinlichkeiten der Nuklide in den Energiefenstern durch Messung entsprechender Kalibrierstandards und Untergrundmessungen ermittelt werden. Die Messungen der Probe, des Untergrundes sowie der Kalibrierstandards müssen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

Folgende Parameter sollten bei der Herstellung und Messung der Lösungen gleich sein:

- Menge und Zusammensetzung wässriger Zugaben (d. h. Lösungen der Probe, des Kalibrierstandards, des inaktiven Trägers)
- Menge und Art des Szintillatorcocktails
- Material und Volumen des Szintillationsfläschchens
- Die Messzeit bei der Messung des externen Standards zur Bestimmung des Quenchfaktors (Diese Zeit soll ausreichen, um reproduzierbare Werte zu erhalten).
- Grenzen der Energiefenster

Anhand der Quenchwerte (z. B. tSIE-Wert), die bei allen Messungen gleich sein sollten, kann die Reproduzierbarkeit überprüft werden.

Die Abbildungen 3-2 und 3-3 zeigen, dass auch das Tracernuklid Sr-85 mit dieser Technik gemessen werden kann. Wenn das Tracernuklid mit dieser Messtechnik bestimmt wird, sind weitere Ar-

beitsschritte zur Bestimmung der chemischen Ausbeute nicht erforderlich. Jedoch bei der Probenmessung müssen die Beiträge des Sr-85 zu Zählraten in den Energiefenstern der anderen Radionuklide berücksichtigt werden (s. Abb. 3-3).

Wenn lediglich ein einziges Nuklid oder eine Mischung aus Sr-90 und Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht gemessen werden soll, ist die Einstellung der Grenzen des Energiefensters für die Messung relativ einfach. Die optimalen Grenzwerte des Fensters sind diejenigen, die den maximalen Wert des sog. „figure of merit" (E^2/B) ergeben. Dies wird durch Ermittlung der Detektornachweiswahrscheinlichkeit E in % und der Untergrundzählrate B in Impulsen pro Minute im Energiefenster berechnet.

Falls Sr-85 in der Probe vorliegt, sollte die untere Grenze so gesetzt werden, dass störende Zählbeiträge des Sr-85 im Energiefenster für Sr-90 minimal sind. Das Beispiel eines Sr-85-Spektrums in den Abbildungen 3-2 und 3-3 zeigt, dass Emissionen des Sr-85 hauptsächlich im Bereich unterhalb von etwa 15 keV gemessen werden. Die Emissionen bei höheren Energien sind verhältnismäßig schwach. Daher können Störungen vermieden werden, indem man relativ geringe Sr-85-Aktivitäten (bis maximal 30 Bq) als Tracer einsetzt, und ein entsprechendes Energiefenster setzt.

Als Beispiel für die Bestimmung von sehr geringen Aktivitäten des Sr-90 im Gleichgewicht mit Y-90 beim Vorhandensein von etwa 15 Bq Sr-85 sind die Messbedingungen der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BFEL) in Kiel angegeben:

- LSC-Gerät: TriCarb 2260XL,
- Untere Grenze: 360 keV,
- Obere Grenze: 995 keV ,
- Probenlösung: 2,0 ml 12,5 %-ige wässrige Toluolsulfonsäure mit 20 mg Strontium und 10 mg Yttrium als Chloride,
- Cocktail: 19,0 ml Insta-Gel Plus,
- Quenchfaktor (bei Packard: tSIE-Wert): 350.

Bei gleichzeitiger Bestimmung von zwei oder drei Nukliden (Sr-89/Sr-90, Sr-85/Sr-90 oder Sr-85/Sr-89/Sr-90) in einem Messpräparat ist der Kalibrieraufwand relativ groß. Da im Ereignisfall keine ausreichende Zeit dafür zur Verfügung stehen dürfte, muss diese Kalibrierung praktisch immer zur Verfügung stehen. Es stehen PC-kompatible Rechnerprogramme für die Kalibrierung und Auswertung der Ergebnisse zur Verfügung, die den Aufwand für den Nutzer auf das Vorbereiten und Messen der Standards sowie die Einstellung der optimalen Energiefenster für die Messung der Radionuklide beschränken.

Im Anhang werden zwei unterschiedliche Ansätze für die Kalibrierung beschrieben. Im ersten Fall werden die Beiträge des Y-90 zum gesamten Szintillationspektrum der Probe durch Messung in einem Y-90-Energiefenster ermittelt. Dieses Verfahren wird bei der BFEL am Standort Kiel, benutzt (A 4-1). Bei der anderen Methode werden Y-90-Beiträge zum Spektrum mit Hilfe von linearen Gleichungen ermittelt. Diese Verfahrensweise wird beim DWD, im Paul-Scherrer-Institut (PSI) und in der LAfA benutzt (Berechnungsverfahren in A 3-3 und A 3-4, Auswerteprogramme in A 4-2).

3.3.1.3 Kalibrierung des Messplatzes

Hier werden zusammenfassend die wesentlichen Voraussetzungen für zuverlässige Aktivitätsmessungen von Sr-85, Sr-89, Sr-90 und Y-90 genannt. Einzelheiten, wie diese bei der Herstellung der Kalibrier- und Analysenproben und der Aktivitätsmessung erfüllt werden, sind in den Kapiteln 3.2.1.4 und 3.2.1.5 beschrieben.

Von herausragender Bedeutung ist, dass Analysenprobe, Aktivitätsnormal bzw. Standardprobe und Detektoruntergrund unter genau gleichen Bedingungen gemessen werden. Grundsätzlich sind Gerätekalibrierungen mit Einzelnukliden einer Kalibrierung mit einem Radionuklidgemisch vorzuziehen.

Zur Kalibrierung müssen daher Präparate gemessen werden, die jeweils die Radionuklide

1) Sr-89 (Sr-90- und Y-90-frei)

2) Sr-90 mit Y-90

3) Y-90 (Sr-90-frei)

enthalten. Dabei müssen bei 1) und 2) die Sr-89- bzw. Sr-90-Aktivitäten exakt bekannt sein. Bei 3) muss die Aktivität des Y-90-Präparates nicht genau bekannt sein, wenn man die Anteile des Y-90 analog zu einem Untergrundbeitrag subtrahiert. Das Präparat darf dann jedoch keine Sr-90-Anteile enthalten.

Allgemein ist ein Vergleich der Detektornachweiswahrscheinlichkeiten aus den Einzelnuklid-Kalibrierungen mit den Detektornachweiswahrscheinlichkeiten, die aus einer evtl. bereits vorliegenden Kalibrierung mit Mehrnuklid-Aktivitätsnormalen gewonnen wurden, zu empfehlen.

Bei der Vorgehensweise des DWD, PSI und der LAFA wird prinzipiell zwischen LSC-Messungen mit Sr-85 und ohne Sr-85 als radiochemischem Ausbeutetracer unterschieden, wenn die chemische Ausbeute über den inaktiven Strontium-Träger mittels Gravimetrie oder spektrometrischer Verfahren ermittelt wird. Für letztere wird die Auswertung des Spektrums in zwei Energiefenstern („Zwei-Fenster-Methode“) durchgeführt, während die Zählrate des Sr-85 in einem dritten Energiefenster („Drei-Fenster-Methode“) bestimmt wird.

Generell gilt für die Festlegung der Energiefenster bei der „Zwei-Fenster-Methode“:

- Bereich A wird nach oben, d. h. am höherenergetischen Ende, durch das Ende des Sr-90-Spektrums begrenzt,
- Bereich B reicht vom Ende des Bereichs A bis zum Ende des Sr-89-Spektrums.

Analog gilt bei der „Drei-Fenster-Methode“ die allgemeine Formulierung für die Einstellungen:

- Bereich A wird nach oben durch das Ende des Sr-85-Spektrums begrenzt.
- Bereich B reicht vom Ende des Bereichs A bis zum Ende des Sr-90-Spektrums.
- Bereich C verläuft vom Ende des Sr-90-Spektrums bis zum Ende des Y-90-Spektrums.

3.3.1.4 Herstellung der Messprobe

Im Allgemeinen sind Szintillatorcocktails Mischungen von organischen, photoaktiven Substanzen (sog. primären und sekundären Szintillatoren), die in einem organischen Lösungsmittel wie z. B. Toluol oder Xylol gelöst sind. In solchen Stoffen ist die Löslichkeit von Salzen relativ gering und die Aufnahmekapazität wässriger Salzlösungen begrenzt. D. h. die Probe muss stark aufkonzentriert und in eine cocktailkompatible Form gebracht werden. Bei der Radiostrontiumanalytik wird das Strontium nach der radiochemischen Abtrennung häufig in Form des festen Strontiumcarbonats ($SrCO_3$) gefällt und auf einem Filter gesammelt. Dies ist vorteilhaft, da Strontiumcarbonat sich fast sofort in wenig schwacher Säure löst. Die resultierende Probenlösung muss mit dem Cocktail kompatibel sein, und das Gemisch muss mindestens für die Dauer der Aktivitätsmessung stabil sein – d. h. für Routineproben viele Stunden bis Tage. Auch eine nur beginnende Entmischung der Phasen verfälscht die Detektornachweiswahrscheinlichkeit.

Der Szintillatorcocktail kann nur eine begrenzte Menge inaktiven Strontium-Trägers aufnehmen. Z. B. kann eine Mischung aus 19 mL Insta-Gel Plus und 2 mL 12 %iger Toluolsulfonsäure maximal 35 mg bis 40 mg inaktives Strontium aufnehmen. Eine grössere Menge führt zur Trübung oder Niederschlagsbildung und hat erhebliche Zählverluste zur Folge. Solche Phasentrennungen finden mitunter erst mit Verzögerung oder sehr langsam statt und werden daher manchmal nicht erkannt. Wenn Y-90 gemessen werden soll, ist es wichtig, einige mg inaktiven Yttrium-Träger in das LSC-Messfläschchen zu geben. Dieses vermindert die sonst starke Sorption der Y-90-Ionen an der Innenwand des LSC-Messfläschchens und unterstützt die gewünschte homogene Verteilung des Radionuklids in der Lösung.

Um Strontiumverluste zu minimieren, wird der Filter meistens mit ins LSC-Messfläschchen gegeben. Der Filter soll im Szintillatorcocktail entweder löslich sein, transparent werden oder so klein dimensioniert sein, dass er zum Boden des Messfläschchens absinkt und möglichst flach aufliegt. Dadurch stört der Filter die Lichtemission aus dem Messfläschchen in der Regel nicht. Im Handel sind auch spezielle Szintillatorcocktails erhältlich, die diese Anforderungen unterstützen (Filter-Count™ [67]).

Das zugesetzte Strontium-Lösemittel, meistens eine Säure, soll weder den Quench-Effekt zu sehr verstärken, noch soll es Farbreaktionen oder sonstige störende chemische Reaktionen im Szintillatorcocktail verursachen oder Chemilumineszenz auslösen. Diese Effekte beeinflussen das Spektrum und die Detektornachweiswahrscheinlichkeit auf schwer reproduzierbare Weise. So kann sich das Spektrum einer stark gequenchten Probe u. U. ganz aus dem vorgesehenen Energiefenster verschieben. Die Auswirkungen dieser Effekte sind besonders stark, wenn die Zählraten, wie bei den Sr-89/Sr-90-Messungen, in voreingestellten Energiefenstern erfolgt, die durch vorherige Messung einer Kalibrier- oder Standardprobe festgelegt wurden. Die Voraussetzung für solche Sr-89/Sr-90-Messungen ist deshalb, dass Analysenprobe, Standard und Detektornulleffekt unter genau gleichen Bedingungen gemessen werden.

Eines der stärksten Quenchmittel ist das Sauerstoffmolekül O_2. Normalerweise sind alle Proben und Standards mit Luft gesättigt und somit gleich sauerstoffhaltig. Jedoch muss bei der Nutzung von Ultraschallbädern, z. B. um eine stabilere Dispersion der Probe im Cocktail zu erzielen, damit gerechnet werden, dass dabei O_2 aus der Lösung getrieben wird. Um Quenchunterschiede zwischen einer Analysenprobe und der Standardprobe zu vermeiden, muss in diesem Fall die Luftsättigung durch Schütteln oder längeres Stehenlassen an der Luft wieder hergestellt werden.

3.3.1.5 Messung

Das Gemisch aus Probe und Cocktail muss bei der im Probenwechsler und in der Messkammer des LSC herrschenden Temperatur stabil sein. Diese Temperatur ist bei modernen, LL-LSC niedriger als die Umgebungstemperatur und verursacht oft deutliche Änderungen im Verhalten der Phasen der Mischung. D. h., vor Beginn der Messung sollte das Gemisch aus Probe und Cocktail bis zum Temperaturangleich an die Betriebstemperatur des LSC im dunklen Probenwechsler des Messgerätes stehen. In dieser Zeit können auch unerwünschte Lumineszenzprozesse abklingen, die durch die Absorption des Umgebungslichts hervorgerufen werden. Auch elektrostatische Entladungsprozesse können Lumineszenzsignale der Probe vortäuschen. Diese Prozesse verursachen Signale im niederenergetischen Bereich (bis etwa 10 keV) des Spektrums und sind besonders problematisch, wenn Sr-85 als radiochemisches Ausbeutemarkierungsnuklid bei der LSC-Messung direkt gemessen werden soll. Moderne LL-LSC sind mit Antistatik-Systemen ausgestattet. Die Aktivierung dieses Systems und die Einstellung einer Wartezeit von mindestens 2 min direkt vor Beginn der Messung minimieren diese störenden Effekte.

Messfläschchen aus Kunststoff sind optisch nicht besonders transparent, daher bleiben Inhomogenitäten, Niederschläge und Färbungen in der Probenlösung bzw. im Cocktailgemisch häufig unerkannt. Das Problem kann man oft durch wiederholtes Messen derselben Proben erkennen. Bei einer Entmischung oder einer sonstigen Instabilität des Proben/Cocktail-Gemisches werden sich die Zählraten oder die Quenchfaktoren von Messung zu Messung ändern. Bei Glassfläschchen jedoch sind die o. g. Kompatibilitätsprobleme meist leicht visuell erkennbar. Auch weitere mögliche Störungen z. B. durch Diffusion des Szintillators in die Gefäßwandung sind bei Glas ausgeschlossen. Jedoch ist die Untergrundzählrate, auch bei sog. „high-performance", d. h. kaliumarmen Glas größer. Wenn die Mischung zuverlässig stabil ist, ist die Anwendung von PTFE beschichteten PE-Messfläschchen empfehlenswert.

Die Angaben des Herstellers zum Umgang mit dem LSC sind genau zu beachten und zu überprüfen. Z. B. werden die sehr niedrigen Untergrundzählraten der TriCarb LSC-Geräte von PerkinElmer durch eine zeitaufgelöste Analyse der Photomultiplier-Signale zur Identifizierung von Untergrundimpulsen erreicht. Optional ist die zusätzliche Nutzung eines BGO-Kristalls (Bismut/Germanium-Oxid) als Detektor-Abschirmung (z. B. im TriCarb 3170TR). Im Low-level-Modus können mit dem TriCarb 3710TR nur luftgesättigte, d. h. gequenchte Proben gemessen werden. In diesem Modus beträgt die maximale Zählrate 1666 Impulse pro Sekunde. Messungen mit Standardpräparaten zeigen jedoch, dass bei hochenergetischen Beta-Strahlern wie Sr-89 und Y-90 Änderungen der Detektornachweiswahrscheinlichkeit in einem gegebenem Energiefenster bei einer Probenaktivität oberhalb von etwa 200 Bq zunehmend signifikant werden. Diese Effekte wurden bei niederenergetischen β-Strahlern wie Sr-90 und Ca-45 sowie bei Messungen mit älteren LSC-Geräten ohne BGO-Kristall wie z. B. dem TriCarb 2260 XL nicht beobachtet. Bei der Messung von Nukliden wie Sr-89, Sr-90 und Y-90 mit der zeitaufgelösten LSC-Technik ist auch eine genaue Einstellung des Geräteparameters „delay before burst" wichtig, um Detektornachweiswahrscheinlichkeit und Untergrund zu optimieren. Dieser Parameter muss vom Anwender empirisch ermittelt werden.

3.3.1.6 Auswertung und Ermittlung der Messunsicherheit

Die prinzipiellen Unterschiede zwischen LSC-spektrometrischen Messungen mit und ohne Sr-85 als radiochemischem Ausbeutetracer sind im Kapitel 3.2.1.3 mit Festlegung der Energiefenster beschrieben. Die Energiefenster werden auf der Basis der Kalibrierspektren ausgewählt. Sie sind für jede Zählgeometrie und den jeweilig verwendeten LSC verschieden und müssen daher von jedem Anwender selbst ermittelt werden, wofür als Optimierungskriterium die Gütekennziffer „figure of merit" (FOM) empfohlen wird.

3.3.1.6.1 Berechnung der Analysenergebnisse

Ist der Zeitpunkt der Sr/Y-Trennung bekannt (t_B in Abb. 3-7), können für die Berechnung der Nettozählraten der Strontium-Isotope und des Y-90 lineare Gleichungssysteme aufgestellt werden, deren Lösung die Aktivitäten der einzelnen Nuklide liefert. Die z. T. sehr komplexen Gleichungssysteme, deren Lösung und die Modellgleichungen zur Berechnung der Aktivitätskonzentrationen von Sr-85, Sr-89 und Sr-90 sind im Anhang A 3-2 für Auswertungen nach der „Zwei-Fenster-Methode" und Anhang A 3-3 und A 3-4 nach der „Drei-Fenster-Methode" in allen Einzelheiten beschrieben. Programme zur Durchführung dieser Berechnungen werden in den Anhängen A 4-1 und A 4-2 vorgestellt.

3.3.1.6.2 Berechnung der erweiterten Messunsicherheiten

Die zur Berechnung des statistischen Beitrags zur Messunsicherheit notwendigen Standardmessunsicherheiten der Aktivitätskonzentrationen der beiden Strontiumisotope Sr-89 und Sr-90 sowie die Standardmessunsicherheit der radiochemischen Ausbeute sind im Anhang A 3-3 dargestellt. Systematische Messunsicherheitsbeiträge des Typs B (s. u.) sind für dieses Verfahren nicht numerisch bekannt. Solche Parameter können im Rahmen der Bayes-Statistik als Zufallsvariablen mit subjek-

tiven Wahrscheinlichkeitsverteilungen behandelt werden, wobei für die Parameterschätzung konkrete Beobachtungsdaten und a-priori-Verteilungen verwendet werden. Nur wenn die systematischen Messunsicherheitsbeiträge auf diese Weise erfasst werden, dürfen sie zusammen mit jenen des Typs A (s. u.) subsummiert werden. Andernfalls sind sie getrennt zusammenzufassen, da sich systematische Abweichungen linear anstatt quadratisch fortpflanzen. Für jene Messunsicherheitsbeiträge, in denen die Nettozählraten $R_{n(Sr\text{-}89)}$, $R_{n(Sr\text{-}90)}$ und $R_{n(Y\text{-}90)}$ enthalten sind, müssen ohne detailliertere Kenntnis der Messsystem-Eigenschaften Kovarianzen berücksichtigt werden. Die Berechnung der entsprechenden Korrelationsmatrizen, die Berechnung bzw. Abschätzung der einzelnen Standardmessunsicherheiten sowie der erweiterten Messunsicherheiten ist im Anhang A 3-3 beschrieben.

Entsprechend dem „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" (GUM) [65] sind Unsicherheiten vom Typ A statistisch untermauerte, auf Auswertungen von Messreihen beruhende Informationen (sowohl zählstatistische als auch nicht zählstatistische Beiträge) und die Herstellerangaben über Produktspezifikationen. Unsicherheiten vom Typ B sind alle anderen, nicht statistisch untermauerten jedoch plausiblen Informationen, wie Erfahrungswerte oder Vermutungen.

Die im Anhang A 3-3 ausführlich beschriebene Methode zur Ermittlung aller interessierenden Kenngrößen ist das nach derzeitigem „Stand der Technik" beste Werkzeug zur umfassenden Auswertung von LSC-Spektren.

Auf der gleichen Grundlage wurde für die Drei-Fenster-Methode am PSI ein weiteres, etwas vereinfachtes Verfahren entwickelt, das im Anhang A 3-4 beschrieben ist.

3.3.1.7 Erkennungs- und Nachweisgrenzen

Ein ausführliches Beispiel zum Berechnungsverfahren sowie zur Abschätzung des Vertrauensbereiches und des besten Schätzwertes der Messgröße findet sich im Anhang A 3-3 (Berechnungsverfahren des DWD). Die Herleitung der Gleichungen zur Berechnung der charakteristischen Grenzen des Verfahrens erfolgt nach DIN 25482, Teil 10 [66]. Die Berechnung der Erkennungs- und der Nachweisgrenze erfolgt auf der Basis der Bayes-Statistik, wodurch sich das Problem der Berechnung der charakteristischen Grenzen auf die Bestimmung der Standardmessunsicherheit $\tilde{u}(\xi)$ als Funktion des wahren Wertes der Messgröße Y reduziert. Diese Funktion muss entweder berechnet oder experimentell ermittelt werden. Sie dient als Grundlage zur Berechnung der Erkennungs- und der Nachweisgrenze.

Hinweis: In den BMU-MA und in der AKU-LBS werden die charakteristischen Grenzen des Verfahrens nach DIN 25482, Teil 1 - 7 [66] berechnet (Poisson-Statistik).

3.3.2 Bestimmung von Sr-90 durch Čerenkov-Zählung von Y-90

Ist in einer vorliegenden Probe nur Sr-90 zu bestimmen und kann von einer vollständigen Einstellung des Gleichgewichts von Sr-90 und Y-90 ausgegangen werden, so kann die Aktivitätskonzentration von Sr-90 direkt über die Isolierung und Messung von Y-90 bestimmt werden. Der Vorteil liegt vor allem darin, dass die oftmals schwierige Abtrennung von Sr-90 von den Erdalkalien entfällt. Weiterhin fallen keine organischen LSC-Abfälle an, da die Messung der Čerenkov-Strahlung in einer verdünnten salpetersauren Lösung durchgeführt wird. Alternativ kann Y-90 über Proportionalzählung (s. Kap: 3.1) oder LSC bestimmt werden.

3.3.2.1 Grundlagen

Geladene Teilchen, die sich mit einer Geschwindigkeit durch ein transparentes Medium bewegen, die größer ist als die Lichtgeschwindigkeit in diesem Medium, erzeugen Čerenkov-Strahlung. Deren Wellenlänge liegt im Bereich des sichtbaren und ultravioletten Lichtes. Die Mindestenergie

eines Beta-Teilchens zur Erzeugung von Čerenkov-Strahlung ist abhängig vom Brechungsindex des Mediums und beträgt in Wasser beispielsweise 263 keV. Anders als die Fluoreszenzstrahlung wird die Čerenkov-Strahlung nicht gleichmäßig in alle Richtungen, sondern innerhalb eines bestimmten Winkels entlang der Flugbahn des Teilchens ausgesandt. Da bei der Čerenkov-Zählung keine Energieübertragung vom ionisierenden Teilchen über das Lösungsmittel auf den Szintillator erfolgt, kann auch kein chemischer Quench auftreten, wohl aber Farbquench. Die Messung erfolgt mit einem handelsüblichen Flüssigszintillationsspektrometer direkt aus verdünnten salz- oder salpetersauren Lösungen.

3.3.2.2 Radiochemische Abtrennung des Yttriums

Wie bei der herkömmlichen Bestimmung von Sr-90 ist auch bei der direkten Messung von Y-90 eine radioanalytische Reinigung nötig. Die Pionierarbeiten zur Bestimmung von Sr-90 über die radiochemische Reinigung und Messung der Čerenkov-Strahlung von Y-90 stammen aus dem Jahr 1975 [72, 73]. Tabelle 3-5 zeigt einige jüngere Literaturbeispiele.

Tab. 3-5: Literaturbeispiele zur radiochemischen Bestimmung von Sr-90 über Čerenkov-Zählung von Y-90

Matrix	**Reinigung**	**Literatur**
Boden, Pflanzen, Lebensmittel	Extraktion von Y-90 aus HCl (pH 1,0 bis 1,2) mit 10 % HDEHP, Rückextraktion mit Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 3 mol/L), Hydroxid-Fällung, Lösen des Niederschlags in 1 mL 65 %iger HNO_3, Verdünnen mit 15 mL H_2O.	[74-76]
Milch	Fällen der Milchproteine mit 65 %iger HNO_3, Phosphat-Fällung, Extraktion von Yttrium mit TBP aus 65 %iger HNO_3, Hydroxid-Fällung, Oxalat-Fällung	[77]
Boden, Sediment	Extraktion mit TBP aus 65 %iger HNO_3, Fällung mit EtOH/NH_3, Oxalat-Fällung, Lösen des Niederschlags in 5 mL Salzsäure (c(HCl) = 6 mol/L), Verdünnen mit 20 mL H_2O.	[78, 79]

3.3.2.3 Kalibration des Flüssigszintillationsspektrometers

Die Kalibration des LSC erfolgt mit einer aus einem Sr-90-Aktivitätsnormal hergestellten salz- oder salpetersauren Lösung. Da die Čerenkov-Ausbeute von Sr-90 viel kleiner (< 3 %) ist als die von Y-90, kann der Beitrag von Sr-90 ggf. vernachlässigt werden, sollte jedoch bei der Abschätzung der Messunsicherheiten von Analysenergebnissen berücksichtigt werden. Im Falle eines Quantulus 1220 beträgt die Detektornachweiswahrscheinlichkeit für Y-90 über den gesamten Spektrenbereich ca. 70 %, im Bereich des besten FOM (4500 bis 5000) 58,5 %. Die Messung erfolgt im Low-energy-ß-Modus.

3.3.2.4 Anwendungsbeispiele

a) Bestimmung von Sr-90 in 1 kg Weizen

Die Sr-90-Aktivitätskonzentration von 98 Weizenproben (jeweils ca. 1 kg) wurde bestimmt. Die Proben wurden bei 600 ºC verascht, die Asche in 65 %iger HNO_3 aufgelöst, 10 mg Yttrium-Träger zugegeben und dreimal mit Tributylphosphat extrahiert. Das Extrakt wurde verworfen. Der salpetersauren Aufschluss-Lösung wurde erneut Träger zugegeben, drei Wochen gewartet und die Yttrium-Extraktion wiederholt. Nach einer Reinigung durch mehrmaliges Waschen des Extraktes mit 65 %iger HNO_3 wurde Y-90 durch Zugabe von Ammoniaklösung und Ethanol als Hydroxid gefällt

und der Niederschlag in 1 mL 65 %iger HNO_3 und 15 mL H_2O gelöst. Die Lösung wurde in ein 20 mL-PE-Messfläschchen überführt und die Čerenkov-Strahlung gemessen. Anschließend wurde die Yttrium-Ausbeute titrimetrisch bestimmt. Die Ausbeuten reichten von 81,1 % bis 98,8 % bei einer mittleren Ausbeute von (92,7 ± 4,6) % (n = 98).

b) Bestimmung von Sr-90 in Niederschlagsproben

Die Niederschlagsproben (nasse und trockene Deposition) wurden, wie von Rosner et.al. beschrieben, gesammelt, aufgeschlossen, mit Flusssäure und Salpetersäure abgeraucht und in Salzsäure (c(HCl) = 9 mol/L) aufgenommen [80-82]. Nach der Vereinigung zu Quartalsproben und dem Zusatz von Sr-85 als Ausbeutetracer wurde Plutonium durch Anionenaustauschchromatographie abgetrennt und Sr-90 zweimal als Oxalat gefällt. Die Ausbeute von Strontium betrug rund 99 %. Der Oxalat-Niederschlag wurde verascht, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen. Yttrium wurde wie unter a) beschrieben gereinigt. Die Ausbeuten reichten von 75,4 % bis 95,8 % bei einer mittleren Ausbeute von (90,6 ± 3,3) % (n = 46).

4 Dokumentation, Validierung und Bewertung

Die „Dokumentation“ umfasst alle Aufzeichnungen und Dokumente, die zur Qualitätssicherung (QS) der eingesetzten Methoden entsprechend den Vorgaben des laboreigenen Qualitätsmanagementsystems (QMS) dienen. Sie enthält also sowohl die Dokumente, die im Zuge der Validierung eines Verfahrens, d. h. zur Prüfung seiner Eignung und seiner Bewertung, erstellt wurden, sowie die Dokumente, die zum Nachweis der Zuverlässigkeit der mit diesem Verfahren erarbeiteten Analyseergebnisse notwendig sind (siehe DIN EN ISO 17025).

Ein „Dokument“ kann jede Information oder Anleitung sein, einschließlich Grundsatzerklärungen, Verfahrensbeschreibungen, Spezifikationen, Kalibriertabellen, Diagrammen, Fachbüchern, Poster, Anzeigen, Aktennotizen, Software, Zeichnungen, Konzepten, usw. Diese können auf unterschiedlichen Medien festgehalten sein, auf Papier oder elektronisch, und sie können in digitaler, analoger, fotografischer oder schriftlicher Form vorliegen.

„Aufzeichnungen“ sind Sammlungen von Daten und Angaben, die sich aus den Ergebnissen der durchgeführten Analysen, Prüfungen oder Kalibrierungen ergeben und zeigen, ob festgelegte Qualitäts- oder Prozesskennwerte erreicht wurden. Aufzeichnungen können Formulare, Verträge, Arbeitsblätter, Arbeitsbücher, Kontrollblätter, Arbeitsvermerke, Regelungsdiagramme, externe und interne Prüfberichte, Kalibrierberichte/-scheine, Mitteilungen von Kunden, Papiere und Informationsrückfluss (z. B. Telefonnotizen) sein.

Im Kapitel 4.1 wird zunächst die Dokumentation der analytischen Arbeiten behandelt, die in der Laborpraxis meist vor der Erstellung des eigentlichen Ergebnisberichts abgeschlossen wird.

Im Kapitel 4.2 werden zusammenfassend die Arbeiten beschrieben, die in den Laboratorien der Autoren zur Validierung der vorgestellten Analyse- und Messverfahren an ausgewählten Umweltproben durchgeführt wurden. Ergänzend zu den Ergebnissen dieser Arbeiten werden Resultate von Vergleichsanalysen zur externen Qualitätskontrolle präsentiert. Kapitel 4.3 beschreibt wesentliche Qualitätssicherungsmaßnahmen, die speziell bei der Durchführung radiochemischer Analysen wichtig und meist auch Bestandteile der Vorgaben des laboreigenen QMS sind. Abschließend erfolgt im Kapitel 4.4 eine Bewertung der vorgestellten Verfahren hinsichtlich ihrer radiochemischen Anwendbarkeit unter Einbeziehung der verschiedenen möglichen Aktivitätsmessverfahren.

4.1 Dokumentation

Die folgende Zusammenstellung soll Anhaltspunkte nennen, welche Informationen notwendig oder hilfreich sind, um das später erhaltene Analysenergebnis umfassend und richtig bewerten zu können. Die Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sollte vom Anwender entsprechend seiner QM-Vorgaben bzw. seiner „Kundenforderungen“ optimiert werden.

Probenentnahme-Protokolle

Entnahmeort:	geografische Koordinaten, Ortslagen/Flurbezeichnungen, Ortsbeschreibung (ggf. Karte), Abstand zur nächstgelegenen Bebauung oder zum nächstgelegenen Waldrand
Probenkennzeichnung:	Entnahme-Vorschrift, zugrunde liegendes Messprogramm bzw. Auftraggeber
Matrix:	Masse, Zustand, ggf. Vor-Ort-Homogenisierung oder -Aliquotierung, Pflanzenart bzw. Pflanzenteil, Vegetationszustand, Bodenart, Feuchtegrad, Entnahmetiefe, ggf. Bodenhorizonte
Entnahmezeitpunkt:	Datum und Uhrzeit
Verwendete Geräte:	Bohrstock, Spaten, Behälter, Verpackungsmaterial

Personal:	Name des/der Probenentnehmers/in, ggf. des Unterauftragnehmers

Probenbegleitzettel

Probeneingang:	Datum und Uhrzeit, Zustand der Verpackung, Probenzustand Lagerung: Z. B. vom Probeneingang bis zum Beginn der Probenvorbehandlung, Rückstellproben, Trockenlagerung, Kühl- oder Gefrierlagerung
Probenvorbehandlung:	Art und Umfang, zugrunde liegendes Messprogramm bzw. Wünsche des Auftraggebers, angewendete Arbeitsanweisungen
Analysengang:	Ablaufplan, ggf. vorab festgelegte Abweichungen vom Routineverfahren mit den Ursachen, ggf. incl. der Vereinbarungen mit dem Auftraggeber
Durchführung:	Datum und Uhrzeit des Beginns und des Abschlusses wesentlicher Teilschritte, ausführendes Personal, eingesetzte Geräte, angewendete Software und ggf. deren Version, aufgetretene Abweichungen von Routineabläufen und Auffälligkeiten im chemischen Verhalten einer Probe („Matrixeffekte“)

Laborprotokolle

In den meisten Fällen sind heute Vorgaben gemäß der jeweils hauseigenen QMS umzusetzen, die sich an den Forderungen der einschlägigen QM-Normen orientieren. Art und Umfang der Protokollierung können auch durch das den Analysen zu Grunde liegende Messprogramm vorgegeben werden. Gravierende Abweichungen von Routineabläufen, die im Verlauf der Arbeiten auftreten, sollten als solche explizit aufgenommen und archiviert werden.

Ergebnisbericht

Die Berichterstattung erfolgt nach „Kundenforderung“ oder entsprechend den Vorgaben des jeweiligen Messprogramms. Falls nicht anders vereinbart, sollte der Ergebnisbericht folgende Angaben enthalten:

- (Anzahl der) Messwert(e), ggf. Anzahl der Einzelbestimmungen bzw. Aliquote pro Messwert,
- Messunsicherheit(en),
- Erweiterungsfaktor,
- Mittelwert, Median, Vertrauensbereich,
- erreichte NWG, evtl. auch die im Messprogramm geforderte NWG und/oder EG.

Aufbewahrungsfristen

Abschließend sei auf die Einhaltung von Aufbewahrungsfristen von Rückstellproben und Dokumenten hingewiesen, die je nach den Vorgaben der Messprogramme, der Auftraggeber oder der hauseigenen QMS unterschiedlich sein können.

4.2 Qualitätssicherung

In den vergangenen Jahren hat es sich mehr und mehr durchgesetzt, dass chemisch-analytische Laboratorien ein Qualitätsmanagementsystem (QMS) nach einer internationalen Norm betreiben. Aus den ursprünglich separaten Normenwerken der ISO 9000 und der EN 45000 wurde die aktuelle Norm DIN EN ISO/IEC 17 025 geschaffen, die sowohl für produzierende Betriebe als auch für Dienstleister wie Analyse- und Forschungslaboratorien Anwendung findet. Sie enthält neben den technisch-fachlichen Anforderungen für die Herstellung von Produkten oder die Erbringung von Dienstleistungen auch darüber hinausgehende Forderungen an das Management des Betriebs, z. B. hinsichtlich des QM-Handbuches, der organisatorischen Abläufe innerhalb des Betriebs, der technisch-fachlichen Verfahren bis hin zum Nachweis der Qualifizierung und der Weiterbildung des Personals.

Wichtig ist an dieser Stelle der Hinweis, dass die umfangreichen Norm-Forderungen (bei Redaktionsschluss neueste Ausgabe DIN EN ISO/IEC 17 025:2005-08) von keinem Betrieb in allen Einzelheiten erfüllt werden müssen. Im Gegenteil: Jeder Betrieb soll sich nur die Erfüllung derjenigen Forderungen auferlegen, die für seine Produkte bzw. für seine Dienstleistungen relevant sind. Dadurch kann der Aufwand für die Einrichtung und die Pflege des QMS sowie für eine Akkreditierung eines Produktes oder einer Dienstleistung auf ein vernünftiges Maß beschränkt werden.

Vor diesem Hintergrund ist es allerdings unmöglich, in dieser Broschüre umfassend alle denkbaren Anforderungen an radioanalytische Laboratorien mit geeigneten Empfehlungen zu erfassen. Daher enthält der nachfolgende Text lediglich Hinweise, welche wesentlichen Qualitätssicherungs-Maßnahmen erforderlich sind und dokumentiert werden sollten.

Probenentnahme:	s. Kapitel 4.1 „Probenentnahme-Protokolle“
Probenvorbehandlung:	s. Kapitel 4.1 „Probenbegleitzettel“
Radiochemische Trennung:	s. Kapitel 4.1 „Probenbegleitzettel“
Aktivitätsmessungen:	s. Kapitel 4.1 „Probenbegleitzettel“

Laborgeräte und Messeinrichtungen

Bei allen Messgeräten, mit denen Größen bestimmt werden, die einen unmittelbaren Einfluss auf das Analysenergebnis haben, muss zur Sicherstellung der korrekten Funktion des Gerätes eine regelmäßige Qualitätskontrolle durchgeführt werden. Das gilt auch für Messgeräte, die Umgebungsbedingungen (z. B. Lufttemperatur, Luftdruck, Luftfeuchte, Vibrationen („Mikrophonie“) oder elektromagnetische Einflüsse) messen, wenn diese einen Einfluss auf eine für das Analysenergebnis relevante Messgröße haben. Beispiele typischer Aufzeichnungen zur Dokumentation der QS-Maßnahmen sind:

- Kalibrier- und Rekalibrierprotokolle: Waagen, Aktivitätsmessgeräte, Volumen-Messgeräte (Art und Umfang gemäß hauseigener QMS-Vorgaben)
- Kalibrierscheine: Aktivitätsnormale, Massestücke („Kalibriergewichte“) usw.
- Validierungsunterlagen (Verfahren): Validierung hauseigener oder von anerkannten Verfahren abweichender radiochemischer Analyse- oder Aktivitätsmessverfahren
- Validierungsunterlagen (Software): Validierung hauseigener Software, die einen wesentlichen Einfluss auf das Messergebnis hat. Kommerzielle Software ist vom Lieferanten bzw. Hersteller zu validieren, was möglichst schon bei der Beschaffung gefordert werden sollte.
- Ergebnisse von Vergleichsanalysen: Anschluss hauseigener Verfahren oder von anerkannten Verfahren abweichende Verfahren an bereits validierte Verfahren oder zum Nachweis der Rückführbarkeit der Messergebnisse auf ein staatliches Primärnormal („Traceability“)
- Ergebnisse interner QS-Maßnahmen: Funktionskontrollen, z. B. bei γ-Spektrometern (Sr-85) zur Konstanzprüfung der Detektornachweiswahrscheinlichkeit, der Auflösung und der Energieverstärkung, Nulleffektkontrollen an Aktivitätsmessgeräten, Kontrollanalysen zur Überprüfung möglicher radiochemischer

Untergrundbeiträge (Blindwerte), Tracer- und Träger-Kontrollanalysen

- QM-Regelkarten oder -Dateien: zur Erkennung langfristiger, sich langsam aufbauender Abweichungen (z. B. auf Grund von Alterung, Verschleiß, Änderung von Umgebungsbedingungen)
- Ergebnisse externer QS-Maßnahmen: Teilnahme an und Ergebnisberichte von nationalen und internationalen Vergleichsanalysen (z. B. Leitstellen, IRMM), Analysenergebnisse von Untersuchungen zertifizierter Referenzmaterialien (z. B. NIST, IAEA), Ergebnisberichte interner und externer Begutachtungen, wie z. B. Auditberichte, Akkreditierungen bzw. Zertifizierungen

Abschließend sei an dieser Stelle die Empfehlung gegeben, dass ein Labor, das eine Akkreditierung nach der Norm DIN EN ISO/IEC 17 025 anstrebt, sich bereits sehr früh im Zuge der Vorbereitung eines QMS einen anerkannten „Akkreditierer“ sucht. Gemeinsam mit diesem sollten so früh wie möglich Art und Umfang des geplanten QMS festlegt werden, damit im Nachhinein unnötige Kosten und überflüssiger Personaleinsatz vermieden werden.

4.3 Validierung

Zur Validierung der in der vorliegenden Broschüre diskutierten radiochemischen Abtrenn- und Reinigungsverfahren sowie der daran anschließenden Aktivitätsmessverfahren bieten sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten an:

1) Ergebnisse von Vergleichsanalysen zur externen Qualitätskontrolle, an denen in den letzten Jahren erfolgreich teilgenommen wurde.
2) Durchführung von Analysen mit realen Umweltproben, denen vor Beginn der radiochemischen Arbeiten genau bekannte Aktivitäten von Strontium-Isotopen zugesetzt werden. Dieses Vorgehen ermöglicht es, evtl. auftretende Matrixeffekte zu erkennen und diese bei der Formulierung von Trennungsgang-Empfehlungen zu berücksichtigen.

Eine umfassende Validierung sowohl aller beschriebenen Module als auch aller damit möglichen Kombinationen matrix-spezifischer Trennungsgang-Varianten war nicht möglich. Deshalb wurden exemplarisch nur einige typische Matrices ausgewählt, die in den Laboratorien der Autoren regelmäßig analysiert werden.

Tabelle 4-1 zeigt eine Übersicht über Ergebnisse aus der Teilnahme an Vergleichsanalysen der letzten Jahre. Bei den Messunsicherheiten handelt es sich um die mit dem Erweiterungsfaktor (k=2) erweiterten Standardmessunsicherheiten. Die Messunsicherheiten der Labormittelwerte, die zu den Vergleichsanalysen des BfS genannt sind, stellen die Streuung der Messwerte der Teilnehmer dar. Die radiochemischen Trenn- und Reinigungsschritte erfolgten mit den in dieser Broschüre vorgestellten Verfahren. Zur Aktivitätsmessung wurden PZR, LSC und Čerenkov-Zählung eingesetzt.

Tab. 4-1: Übersicht über Vergleichsanalysen zur externen Qualitätssicherung

Vergleichsanalyse (VA)	**Matrix, Teilnehmer**	**Messgröße, Einheit**	**Labor-Mittelwert, Sr-90**	**Referenz- bzw. VA-Mittelwert, Sr-90**	**Labor-Mittelwert, Sr-89**	**Referenz- bzw. VA-Mittelwert, Sr-89**
BfS, Freiburg, 2003	Aerosolfilter Labor 1	*A*, in Bq	6,75 ± 0,52	6,89 ± 0,28	nicht zu bestimmen	nicht zu bestimmen
BfS, Freiburg, 2005	Aerosolfilter Labor 1 Labor 2	*A*, in Bq	1,06 ± 0,06 1,04 ± 0,05	1,04 ± 0,05 1,11 ± 0,03	2,55 ± 0,39 nicht bestimmt	2,62 ±0,13
BfS, Berlin, 2004	Modellwasser Labor 1 Labor 2 Labor 3 Labor 4	*a*, in Bq/L	2,60 ± 0,23 2,60 ± 0,20 2,50 ± 0,14 2,90 ± 0[4]	2,73[2]	1,26 ± 0,15 1,70 ± 0,30 1,55 ± 0,21 1,85 ± 0,07	1,48[2]
BfS, Berlin, 2005	Modellwasser Labor 1, SrR[1] Labor 1, Nit[1] Labor 2 Labor 3 Labor 4 Labor 5	*a*, in Bq/L	1,62 ± 0,04 1,55 ± 0,06 1,98 ± 0,07 2,00 ± 0,20 1,83 ± 0,03 1,78 ± 0,08	2,03[2]	nicht bestimmt nicht bestimmt 2,79 ± 0,21 2,80 ± 0,40 2,86 ± 0,06 nicht bestimmt	2,81[2]
BfS, Berlin, 2006	Modellwasser Labor 1 Labor 2 Labor 3 Labor 4 Labor 5	*a*, in Bq/L	3,0 ± 0,1 2,89 ± 0,17 2,75 ± 0,07 2,87 ± 0,15 3,02 ± 0,06	3,00[2]	5,1 ± 0,5 4,5 ± 0,7 5,30 ± 0[4] nicht bestimmt 1,46 ± 0,06	4,79[2]
BfS, Berlin, 2004	Realwasser Labor 1 Labor 2 Labor 3 Labor 4	*a*, in Bq/L	nicht bestimmt 1,08 ± 0,10 1,30 ± 0[4] 1,25 ± 0,10	*1,15*[2, 3]	nicht bestimmt nicht bestimmt <1,1 nicht bestimmt	nicht zu bestimmen
BfS, Berlin, 2005	Realwasser Labor 1 Labor 2 Labor 3, SrR[1] Labor 3, Nit[1] Labor 4	*a*, in Bq/L	0,25 ± 0,01 0,21 ± 0,01 0,46 ± 0,05 0,38 ± 0,03 0,25 ± 0,02	*0,30*[2, 3]	0,24 ± 0,02 nicht bestimmt nicht bestimmt <1,2 nicht bestimmt	*0,24*[2, 3]
BfS, Berlin, 2006	Realwasser Labor 1 Labor 2 Labor 3 Labor 4 Labor 5	*a*, in Bq/L	0,5 ± 0,1 0,49 ± 0,03 0,55 ± 0,07 0,45 ± 0,03 0,35 ± 0[4]	*0,49* [2, 3]	<0,3 0,19 ± 0,08[4] <2 nicht bestimmt nicht bestimmt	*0,17* [2, 3]

Tab. 4-1: Übersicht über Vergleichsanalysen zur externen Qualitätssicherung (Fortsetzung)

Vergleichsanalyse (VA)	**Matrix, Teilnehmer**	**Messgröße, Einheit**	**Labor-Mittelwert, Sr-90**	**Referenz- bzw. VA-Mittelwert, Sr-90**	**Labor-Mittelwert, Sr-89**	**Referenz- bzw. VA-Mittelwert, Sr-89**
NPL, London, 2005	Modellwasser Labor 1	*a*, in Bq/L	13,6 ± 1,5	12,8[(2)]	10,2 ± 0,8	10,2[(2)]
BFEL, Kiel, 2005	Babynahrung Labor 1 Labor 2 Labor 3 Labor 4	*a*, in Bq/kg	 81,2 ± 1,6 74,0 ± 3,0 73,0 ± 0,7 67,3 ± 2,3	74 ± 3	nicht bestimmt	nicht zu bestimmen

[(1)] *Das Labor hat bei der Vergleichsanalyse 2005 zwei radiochemische Verfahren angewendet. Das Ergebnis auf der Basis der Trennung über eine Sr Resin-Säule hat den Index „SrR" und das auf der Basis der klassischen Nitrat-Methode den Index „Nit".*

[(2)] *Im Ergebnisbericht zur Vergleichsanalyse ist keine Messunsicherheit des Referenzwertes genannt.*

[(3)] *Bei den Vergleichsanalysen des BfS, Berlin, mit realem Abwasser gibt es keine zertifizierten Referenzwerte. Als Bezugswerte zur Qualitätsbeurteilung werden hier a) der Mittelwert aus den Analysenergebnissen der Vergleichsanalyse-Teilnehmer (in der Tabelle kursiv) herangezogen sowie b) das Ergebnis der PTB, das an einer zufällig aus der Gesamtmenge aller Ringvergleichsproben entnommenen Proben entnommen wird. Daher können, besonders bei den Analysenergebnissen für Sr-89, bedingt durch die oft großen Streubereiche der VA-Ergebnisse, beträchtliche individuelle Abweichungen zwischen den in der Tabelle gezeigten Labormittelwerten und dem VA-Mittelwert auftreten. Deshalb sind diese Abweichungen i. A. von untergeordneter Bedeutung. Sie verdeutlichen die Grenzen des aktuellen Stands der radiochemischen Analytik.*

[(4)] *In den Berichten des BfS Berlin über die Vergleichsanalysen mit Modellwasser und realem Abwasser wird an Stelle der Unsicherheit des Mittelwertes der halbe Wert des Streubereiches der Teilnehmerergebnisse angegeben, der den Wert „0" annehmen kann, wenn die Werte der beiden zu meldenden Ergebnisse numerisch identisch sind.*

Die Ergebnisse der von der Arbeitsgruppe der Autoren durchgeführten Arbeiten zur Methodenvalidierung werden im Folgenden zusammenfassend beschrieben.

Von der PTB wurden zwei Aktivitätsnormal-Lösungen „A" und „B" bereitgestellt, deren Nuklid-Zusammensetzung vorab in der Arbeitsgruppe abgestimmt wurde. Die zur Anwendung kommenden Aktivitätskonzentrationen der Strontium-Isotope sollten in einem für Umweltproben typischen Bereich liegen, und auch unter realistischen Randbedingungen (z. B. Matrixeffekte, schlechte Ausbeuten, Störnuklide usw.) noch hinreichend große Zählraten liefern, um aus den Ergebnissen der Validierungsanalysen fundierte Schussfolgerungen ableiten zu können.

Die Ziele der Validierung der radiochemischen Trennungsgänge mit der Aktivitätsnormal-Lösung A waren

- die Überprüfung der Vollständigkeit der radiochemischen Abtrennung und die Feststellung der erreichbaren radiochemischen Reinheiten der Messpräparate,
- die Erarbeitung von Empfehlungen zur Optimierung von Trenn- und Reinigungsschritten,
- die Optimierung der radiochemischen Ausbeuten,
- die Feststellung problematischer Matrixeffekte,
- die Erarbeitung von Empfehlungen zur Behebung problematischer Matrixeffekte,
- der Vergleich der Analysenergebnisse mit den vorgelegten Sollaktivitäten.

Die Bewertung der radiochemischen Trennungsgänge sollte unabhängig von den zur Aktivitätsbestimmung eingesetzten Messverfahren erfolgen (s. Kap. 4.4).

In Ergänzung zur Aktivitätsnormal-Lösung A wurde die Aktivitätsnormal-Lösung B zusammen mit den zugehörigen Kalibrierscheinen von einigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe mit den Zielen gewünscht:

- LSC-Messgeräte zu kalibrieren,
- Verfahren zur Auswertung von LSC-Spektren zu prüfen oder zu optimieren,
- die Analysenergebnisse mit vorgelegten Sollaktivitäten zu vergleichen.

Zur optimalen Einstellung der Energiefenster der gleichzeitig vorliegenden Radionuklide Sr-85, Sr-89 und Sr-90/Y-90 ist eine sehr sorgfältige Kalibrierung des LSC-Spektrometers unabdingbar, um eine quantitative Auswertung der LSC-Spektren zu gewährleisten.

Die Aktivitätsnormal-Lösung B enthielt Sr-85, Sr-89 und Sr-90/Y-90 in HCl (c(HCl) = 0,1 mol/L). Die eingesetzten Trägerkonzentrationen waren $c(SrCl_2)$ = 30 mg/L und $c(YCl_3 \bullet 6\ H_20)$ = 30 mg/L.

4.3.1 Validierung der radiochemischen Abtrennung- und Reinigungsverfahren mit Hilfe der Aktivitätsnormal-Lösung A

Die Aktivitätsnormal-Lösung A wurde zur Validierung matrix-spezifischer radiochemischer Trennungsgänge eingesetzt, die aus einzelnen im vorliegenden Werk beschriebenen Modulen zusammenstellt wurden. Dazu wurde ein Aliquot der Aktivitätsnormal-Lösung A den realen Umweltproben zu Beginn der radiochemischen Arbeiten zugesetzt, um die Trennleistung und die radiochemischen Ausbeuten im Analysengang zu prüfen und zu optimieren. Es wurden folgende Umweltmedien an den in Klammern genannten Instituten bearbeitet: Luftstaub/Aerosole (DWD, PTB), Niederschlag (DWD), Flusswasser (BfG) und Trinkwasser (PSI). Teilnehmer, die eine Low-level-Umweltprobe bearbeiteten, in der messbare Beiträge von Sr-90 aus dem globalen Fallout zu erwarten waren (z. B. Flusswasser oder Luftstaub), wurden darauf hingewiesen, ihre Sr-90-Sollaktivitäten so abzuschätzen, dass die auf Grund vorliegender Routine-Messergebnisse zu erwartenden Eigenbeiträge der Probe im Prozentbereich der Sollaktivität lagen und deshalb vernachlässigt werden konnten. Die Aktivitätsnormal-Lösung A enthielt die Radionuklide Sr-89, Sr-90/Y-90 und zusätzlich Ba-133 und Pb-210, mit deren Hilfe die Vollständigkeit der Abtrennung dieser Störnuklide von Strontium und Yttrium überprüft werden sollte. Alle Radionuklide lagen inaktiv geträgert in salpetersaurer Lösung $c(HNO_3)$ = 1,2 mol/L) vor.

Die Trägerkonzentrationen betrugen $c(SrCl_2)$ = 30 mg/L, $c(YCl_3 \cdot 6\ H_2O)$ = 30 mg/L, $c(BaCl_2)$ = 30 mg/L, $c(Pb(NO_3)_2$ = 30 mg/L und $c(Bi(NO_3)_3)$ = 30 mg/L. Die genauen Aktivitätskonzentrationen der Aktivitätsnormal-Lösung A wurden erst nach der Mitteilung der Analysenergebnisse bekannt gegeben.

Ergebnis

Wie erwartet, hat sich bestätigt, wie wichtig die Herstellung wirklich radiochemisch reiner Messpräparate ist. Das ist dann gewährleistet, wenn die Trennwirkung der Sr Resin-Säule - möglichst matrixspezifisch - überprüft und durch eigene Elutionskurven gesichert ist. Dabei ist es unerheblich, ob die anschließenden Aktivitätsmessungen mit LSC oder mit PZR erfolgen. In beiden Fällen muss sichergestellt sein, dass keine Spuren störender β–Teilchen emittierender Radionuklide in der Messprobe vorliegen. Besondere Sorgfalt ist angebracht, wenn für radioökologische Untersuchungen oder Trendbeobachtungen sehr kleine Aktivitäten über längere Zeiträume zuverlässig bestimmt werden müssen.

Deshalb wurden in der PTB die wichtigsten im Verlauf des Trennungsganges zur Bearbeitung von Luftstaubproben anfallenden Trennfraktionen und schließlich die Messpräparate für die PZR-Messung γ-spektrometrisch auf das Vorliegen der Störnuklide Pb-210 und Ba-133 untersucht. Es zeigte sich, dass Pb-210 immer vollständig abgetrennt wurde.

Jedoch wurde Ba-133 trotz vorheriger Optimierung der Strontium-Abtrennung in allen Kontrollmessungen im Verlauf des Trennungsganges immer in Spuren beim gereinigten Strontium gefunden. Es war auch in allen Strontiumcarbonat-Messpräparaten der PZR-Messung messbar:

- Präp. 1: 230 mBq Ba-133 (= 1,1 % von 20,4 Bq Anfangsaktivität der Probe)
- Präp. 2: 719 mBq Ba-133 (= 3,4 % von 21,4 Bq Anfangsaktivität der Probe)
- Präp. 3: 667 mBq Ba-133 (= 3,3 % von 20,4 Bq Anfangsaktivität der Probe)

In allen Yttrium-Fraktionen war Ba-133 wie erwartet nicht nachweisbar.

Die Sollaktivitäten von Sr-89 und Sr-90 wurden innerhalb der Messunsicherheiten richtig gemessen, weil die Störaktivitäten von Ba-133 so gering waren. Eines der drei Ergebnisse für Sr-90 zeigte jedoch eine etwas größere, im Rahmen von Routine-Umweltanalysen tolerierbare Abweichung, die größer als die Messunsicherheit war. Vor dem Hintergrund der Methoden-Validierung wurde der Grund für diese Abweichung näher untersucht. Die γ-spektrometrischen Messungen, die zur Überprüfung der radiochemischen Reinheit der Strontiumcarbonat-Messpräparate durchgeführt wurden, zeigten in diesem Fall schwach, aber signifikant über der erreichten Nachweisgrenze, einige der stärksten Gammalinien von Radionukliden aus den natürlichen Zerfallsreihen. Der Verdacht, dass Radon- und möglicherweise Thoron-Tochternuklide in Spuren vorliegen könnten, wurde durch den Befund eines ca. 10-fach über der erreichten Nachweisgrenze liegenden Probenbeitrages im Alpha-Kanal des PZR gestützt. Vermutlich wurden die Radon- bzw. Thoron-Tochternuklide beim Abfiltrieren des Strontiumcarbonat -Niederschlages im Filterkuchen deponiert. Eine Korrektion um die daraus zu erwartenden Beiträge zur Probenzählrate führte zur Verringerung der Abweichung von +8 % auf +4 %, die im Rahmen der Messunsicherheit des Ergebnisses liegt.

Auch bei Aktivitätsmessungen mit LSC zeigten sich teilweise deutliche Abweichungen der ermittelten Aktivitäten der Strontium-Isotope von den Sollwerten, was auf eine unzureichende radiochemische Reinheit der Messpräparate hinweist. In Folge dessen sind im Rahmen der Auswertung der Zählraten in den drei benutzten Energiefenstern die Zerfallskorrekturformeln und die einzelnen Detektornachweiswahrscheinlichkeiten nur eingeschränkt anwendbar.

Die aus den Ergebnissen der Validierung abgeleiteten allgemeinen Empfehlungen sind in Kap. 4.4 zusammengefasst.

4.3.2 Validierung der LSC-spektrometrischen Aktivitätsmessung mit Hilfe der Aktivitätsnormal-Lösung B

Die Aktivitätsnormal-Lösung B wurde zur Validierung der Aktivitätsbestimmung durch LSC-Messungen eingesetzt. Sie enthielt die Radionuklide Sr-85, Sr-89 und Sr-90/Y-90 in Salzsäure der Konzentration $c(\mathrm{HCl}) = 0{,}1$ mol/L. Die Trägerkonzentrationen betrugen $c(\mathrm{SrCl_2}) = 30$ mg/L, $c(\mathrm{YCl_3 \cdot 6\ H_2O}) = 30$ mg/L.

Die Aktivitätsnormal-Lösung B war zur Optimierung der Festlegung von Energiefenstern in LSC-Spektren vorgesehen. Da einige Labors die Aktivitätsnormal-Lösung B jedoch auch zur Überprüfung ihrer LSC-Messungen in Analogie zu einer Vergleichsanalyse einsetzten, während andere

Labors sie für die Erstkalibrierung ihres LSC-Gerätes benötigten, wurden einige der Kalibrierscheine auf Wunsch schon zu Beginn der Arbeiten versandt.

Die im Kap. 4.3.1 bereits diskutierte Grundvorrausetzung für zuverlässige Aktivitätsbestimmungen, nämlich die radiochemische Reinheit der Messpräparate, war nicht in allen Fällen sicher gestellt. Dann sind für die Auswertung der Zählraten in den Energiefenstern der LSC-Spektren die Zerfallskorrekturformeln und die einkalibrierten Detektornachweiswahrscheinlichkeiten nur eingeschränkt anwendbar.

Die weitere Grundvoraussetzung für eine korrekte Berechnung der Aktivitäten ist die exakte Kenntnis der Detektornachweiswahrscheinlichkeiten aller relevanten Nuklide in allen Energiefenstern. Diese Voraussetzung war bei der beabsichtigten Erstkalibrierung eines LSC-Gerätes für Sr-89 und Sr-85 nicht erfüllt, da bisher nur die Detektornachweiswahrscheinlichkeit für Sr-90 vorlag. Die Aktivitätsnormal-Lösung B sollte daher eingesetzt werden, um diese fehlenden Detektornachweiswahrscheinlichkeiten mit Hilfe der Zielwertsuche- und Solver-Werkzeuge von Excel zu ermitteln. Dies gelang jedoch wegen der gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Detektornachweiswahrscheinlichkeiten in den Energiefenstern nicht.

Kalibrierungen von nuklidspezifischen Detektornachweiswahrscheinlichkeiten sollten also möglichst mit Einzelnuklid-Kalibrierquellen durchgeführt werden, auch wenn die Herstellung dieser Quellen in der erforderlichen radiochemischen Reinheit einen beträchtlichen Aufwand bedeutet. Die Labors, die zur Validierung ihrer Auswerteverfahren ein mit Einzelnuklid-Kalibrierquellen kalibriertes LSC-Gerät einsetzten, haben keine signifikanten Abweichungen von den Referenzaktivitäten beobachtet. Optimierungen der bisher eingesetzten, hauseigenen Auswerteverfahren waren nicht erforderlich.

Tab. 4-2: Ergebnisvergleich mit mehreren Berechnungsprogrammen (Aktivitäten in Bq/kg)

Probe / Anzahl ROI	**Berechnet mit Programm**	***a*(Sr-89)**	***U*(a_{Sr-89})**	**Varianz**	***a*(Sr-90)**	***U*(a_{Sr-90})**	**Varianz**
Probe 1	A	1608	7,2 %		545,5	7,3 %	
	B	1640	1,4 %		532,0	5,6 %	
2 ROI	D	1611	-		533,0	-	
	Mittelwert	1620		1,1 %	536,8		1,4 %
Probe 1	A	1563	6,6 %		436,5	6,8 %	
	B	1580	1,4 %		426,1	6,4 %	
2 ROI	D	1569	-		424,0	-	
	Mittelwert	1571		0,5 %	428,9		1,6 %
Probe 3	A	2025	3,2 %		531,7	3,5 %	
	C	1662	1,3 %		597,4	6,8 %	
3 ROI	**Mittelwert**	1843,5		14 %	564,6		8,2 %

U = Messunsicherheit, hier nur die statistischen Unsicherheiten der LSC-Messungen

Ergänzend wurden LSC-Spektren von Flusswasserproben der BfG, die bei den Arbeiten mit der Aktivitätsnormal-Lösung A gemessen wurden, mit den verschiedenen Auswerteprogrammen der Autoren ausgewertet und die erhaltenen Ergebnisse verglichen (Tab. 4-2).

Der Vergleich der aus den gegebenen LSC-Spektren mit den in den Anhängen A 3-2 bis A 3-4 im Detail beschriebenen Auswerteverfahren A, B und C ermittelten Nettoaktivitäten zeigt, dass die Auswerteverfahren keine signifikanten Unterschiede zeigen und die ermittelten Aktivitäten innerhalb der Grenzen der Messunsicherheiten übereinstimmen.

4.4 Bewertung der Verfahren

Bewertet werden die neueren der in dieser Broschüre behandelten Verfahren. Die „traditionellen" Verfahren, die z. B. in der AKU-LBS und den BMU-MA enthalten sind, sind hinreichend bekannt und durch langjährige Teilnahme ihrer Anwender an den einschlägigen Vergleichsanalysen zur externen Qualitätskontrolle validiert. Die Bewertung der neueren Verfahren erfolgt allerdings im Vergleich mit den traditionellen Verfahren, deren Anwendbarkeit hier ausdrücklich nicht in Frage gestellt werden soll.

Aus den Ergebnissen der Vergleichsanalysen (s. Tab. 4-1) und der Methodenvalidierung lässt sich ableiten, dass die in dieser Broschüre vorgestellten radiochemischen Abtrenn- und Reinigungsverfahren grundsätzlich zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in Umweltproben geeignet sind. Trotz der Vielzahl der Umweltmedien, die in der Routine zur Anlagenüberwachung oder der Umweltüberwachung zu bearbeiten sind, ist eine ausreichend saubere Abtrennung der zur Aktivitätsmessung gelangenden Radionuklide möglich. Es ist allerdings unmöglich, eine detaillierte Trennungsgangempfehlung auszusprechen. Je nach Messprogramm, Messzweck oder den geforderten Nachweisgrenzen, werden die verschiedensten Kombinationen von Modulen zur Probenentnahme und Probenvorbehandlung letztlich zu der im Idealfall klaren Analysenlösung führen, aus der die Abtrennung des Strontiums von der inaktiven Probenmatrix und von störenden Radionukliden erfolgt. Bei der Strontium-Abtrennung mit Hilfe des Sr Resin können die vorgepackten Trennsäulen des Anbieters meist problemlos (d. h. zu erwartende Wiederfindungsraten von mindestens 80 %) eingesetzt werden, wenn die Strontium-Aktivitäten relativ hoch (d. h. mindestens 10 Bq) und die Probeneinwaagen recht gering (d. h. die Kapazität des Sr Resin bezüglich des jeweiligen Matrixelements maximal zu 40 % erschöpft ist) sind, z. B. im Störfall oder bei einer frischen Kontamination der Umwelt. Bei der Routineüberwachung der Umgebung einer kerntechnischen Anlage oder bei Messungen der allgemeinen Umweltradioaktivität nach dem StrVG ist das jedoch nicht gegeben.

Größere Mengen von Calcium in der Analysenlösung schränken die Aufnahmekapazität für Strontium ein und beeinträchtigen die Trennleistung der Sr Resin-Trennsäulen. Deshalb wird auf Grund der bei der Validierung der radiochemischen Verfahren beobachteten Verschleppung von wenigen Prozent der Ba-133 Aktivitäten in Strontiumcarbonat-Messpräparate dringend empfohlen, dass ein Anwender die Eignung der vom Hersteller angebotenen vorgepackten Trennsäulen für seine Proben überprüft und ggf. sich seine optimalen Trennsäulen selbst herstellt. Unabdingbar ist immer die Ermittlung der exakten Elutionskurve zur Bestimmung der Trennwirksamkeit in der zu analysierenden Matrix.

Vorschläge für radiochemische Verfahren, die in den verschiedenen denkbaren Analyseszenarien anwendbar sind, werden im Kap. 4.4.1 „Anwendungsempfehlungen" genannt.

Zur Aktivitätsbestimmung sind sowohl die bewährte Aktivitätsmessung mit dem PZR als auch die neueren LSC-spektrometrischen Verfahren zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 geeignet. Vor der Anwendung einer der Methoden sollten grundsätzliche Überlegungen berücksichtigt werden, die immer bei Aktivitätsmessungen der bei Strontium-Analysen relevanten Radionuklide zu beachten sind:

Allgemein:

- Die Kalibrierung des Aktivitätsmessgerätes sollte soweit als möglich mit isotopenreinen Einzelnuklid-Aktivitätsnormalen durchgeführt werden.
- Bei LL-Bestimmungen von Sr-90 ist besonders darauf zu achten, dass die Messproben radiochemisch rein sind und möglichst weder Radon und Thoron bzw. deren Folgeprodukte aus der Laborluft z. B. in einen Filterkuchen gelangen, die später Beiträge zur β-Zählrate des Y-90 liefern können. Hier empfiehlt es sich, nach dem Abklingen der Y-90-Aktivität die verbliebene β−Zählrate des Präparates zu bestimmen und diese als radiochemischen Untergrundbeitrag bei der Berechnung der $R_{n,Y\text{-}90}$ zu berücksichtigen. Beiträge von Radon- und Thoron-Folgeprodukten können so jedoch auch nicht erfasst werden.

Bei PZR-Messungen:

- Strontium-Messpräparate sollten möglichst schnell nach der Sr/Y-Abtrennung gemessen werden, damit möglichst wenig Y-90 einwächst. Wenn lange Messzeiten nötig sind, müssen die Beiträge des eingewachsenen Y-90 zur β−Zählrate rechnerisch in Abzug gebracht werden.

Bei LSC- bzw. Čerenkov-Messungen:

- Vergleich der Detektornachweiswahrscheinlichkeiten eines LSC-Gerätes aus den Einzelnuklid-Kalibrierungen mit den Detektornachweiswahrscheinlichkeiten, die aus einer evtl. bereits vorliegenden Kalibrierung mit Mehrnuklid-Aktivitätsnormalen ermittelt wurden.
- Die Quenchbedingungen sollten immer identisch sein. Ein Vergleich der Form der LSC-Kalibrierspektren mit der Form der realen LSC-Probenspektren ist prinzipiell möglich. Bei LL-Messungen ist die Erkennung einer abweichenden Spektrenform jedoch sehr schwierig.
- Im Fall der gleichzeitigen Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 sollte die Čerenkov-Messung des Sr-89 möglichst schnell nach der Sr/Y-Abtrennung erfolgen, damit möglichst wenig Y-90 einwächst. Wenn lange Messzeiten nötig sind, müssen die Beiträge des eingewachsenen Y-90 separat ermittelt und rechnerisch in Abzug gebracht werden.
- Es ist je nach Auswerteverfahren für LSC-Spektren zu prüfen, ob nachwachsendes Y-90 stört oder sogar von Vorteil ist.

Im Zuge der Validierung der LSC-Mess- und Auswerteverfahren wurden verschiedene in den Labors der Autoren angefertigte Auswerteprogramme überprüft und miteinander verglichen. Der Vergleich der aus den jeweils gegebenen LSC-Spektren mit den verschiedenen Auswerteverfahren ermittelten Nettoaktivitäten zeigt, dass die Auswerteverfahren keine signifikanten Unterschiede aufweisen und die Ergebnisse innerhalb der Grenzen der Messunsicherheiten übereinstimmen.

Ein detaillierter Vergleich der Aktivitätsmessverfahren erfolgt in Kapitel 3.1 „Kernphysikalische und radiometrische Aspekte zur Messung des Sr-90 und des Sr-89“. Dort geben dieTabellen 3-2 und 3-3 eine Übersicht über anwendbare Messstrategien für verschiedene denkbare Szenarien.

Einige spezielle Aspekte zur Bewertung der Verfahren werden im Folgenden behandelt.

Vergleich der Sr Resin-Methode mit der klassischen Nitrat-Methode

Einer der wichtigsten Vorteile der modernen radiochemischen Trennverfahren liegt in der deutlichen Reduzierung des Gefahrenpotentials und damit einem sichereren Arbeiten in der täglichen Praxis.

Bei der klassischen Methode für die Bestimmung des Radiostrontiums wird Strontium von Calcium auf der Basis der unterschiedlichen Löslichkeiten der Nitrate in Salpetersäure voneinander getrennt.

Dabei wird rauchende Salpetersäure in relativ großen Mengen (etwa 300 mL bis 350 mL pro Analyse) benutzt. Rauchende Salpetersäure ist ein stark brandfördernder und ätzender Gefahrstoff, der schwere Verätzungswirkungen auf Haut und Schleimhäuten verursacht. Der Kontakt mit vielen laborüblichen organischen Stoffen (z. B. Ethanol, Aceton) kann u. U. zu heftigen explosionsartigen Reaktionen führen. Die rauchende Salpetersäure enthält ein Gemisch aus verschiedenen Stickstoffoxiden, die bei Raumtemperatur gasförmig sind. Der Dampfdruck der Säure beträgt 56 hPa bei 20 °C. Die subjektive Reizwirkung (Warnwirkung) der Dämpfe ist gering. Die Einatmung der Dämpfe jedoch bewirkt Erstickungsgefühl und es besteht je nach Konzentration sofort oder erst nach einem beschwerdefreien Intervall (bis 24 h) die Gefahr eines Lungenödems. Zum Schutz des Laborpersonals müssen daher die im Merkblatt M 014 (Salpetersäure, Stickstoffoxide) der Berufsgenossenschaft Chemie beschriebenen Arbeitsschutzmassnahmen streng beachtet werden.

Das Strontiumnitrat wird üblicherweise nach längerem Rühren (etwa 1 h) aus der kalten rauchenden Salpetersäure durch Zentrifugieren abgetrennt. Wegen der geringen Effizienz der Strontium/Calcium-Abtrennung muss die Prozedur bei vielen Probenarten mehrmals wiederholt werden. Daher ist das gesamte Verfahren zeitaufwändig und arbeitsintensiv. Die hochkonzentrierten Salpetersäure-Abfälle sind ebenfalls gefährlich und müssen zur Entsorgung entweder verdünnt und neutralisiert, oder bis zur Abnahme durch einen professionellen Entsorger sicher gelagert werden. Darüber hinaus ist auch die Haltbarkeit der rauchenden Salpetersäure begrenzt. Nach der Öffnung des Behälters verliert das Reagenz bereits nach einigen Stunden deutlich an Wirksamkeit.

Tab. 4-3: Die wichtigsten Vor- und Nachteile der Sr Resin-Methode und der klassischen Nitrat-Methode

	Nitrat-Methode mit PZR-Messung	**Sr Resin-Methode mit LSC-Messung**
Vorteile	• bewährte Standardmethode	• teilweise automatisierbar • reduziertes Gefahrenpotential • zeitsparend • geringere Mengen Gefahrstoffabfall • geringere Entsorgungskosten
Nachteile	• zeitaufwändig • arbeitsintensiv • hohes Gefahrenpotential durch Umgang mit großen Mengen rauchender Salpetersäure • relativ große Mengen Gefahrstoffabfall • relativ hohe Entsorgungskosten	• technisch aufwändig, wenn Einsatz einer HPLC-Anlage • Trennharz relativ teuer • Falls Beladungskapazität des Harzes bzgl. Strontium oder Matrixelementen (Ca, Pb) erschöpft, tritt eine deutliche Verschlechterung der chemischen Strontium-Ausbeute ein.

Die hier vorgestellten Methoden vermeiden das Arbeiten mit rauchender Salpetersäure. Sie erfordern einen merklich geringeren Aufwand für Arbeitssicherheit und Abfallentsorgung und sind deshalb auch in chemisch-analytischen Laboratorien mit herkömmlicher Ausstattung durchführbar. Sie ergeben deutlich größere chemische Ausbeuten des Sr-90 bzw. des Y-90, sie sind weniger arbeitsintensiv und in einigen Fällen wesentlich schneller als das sog. klassische Verfahren. Die Abtrennung mit Hilfe der Sr Resin-Säulen ist durch Einsatz einer MPLC-Anlage möglich und damit teilweise automatisierbar. Generell ist der Chemikalienverbrauch bei der Sr Resin-Methode geringer als bei der klassischen Nitrat-Methode. In Labors mit einem hohen Probendurchsatz ergibt sich auch der Vorteil, dass weniger Chemikalienabfall anfällt und damit die Entsorgungskosten geringer sind.

Dadurch werden die relativ hohen Anschaffungskosten für das Sr Resin relativ schnell kompensiert. In Tabelle 4-3 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile der Sr Resin-Methode am Beispiel des klassischen Nitratverfahrens gegenübergestellt.

Eignung der Sr Resin-Methode bei verschiedenen Szenarien

Am Beispiel der Umstellung der Analysenmethoden von der klassischen Nitrat-Methode auf die Sr Resin-Methode und gleichzeitiger Umstellung von der PZR-Messung auf eine LSC-spektrometrische Aktivitätsbestimmung bei der BfG wird das Ergebnis eines systematischen Methodenvergleichs für Oberflächenwasser dargestellt und eine Abschätzung für die Anwendbarkeit im IMIS-Routine und -Intensivbetrieb gegeben.

a) IMIS-Routine-Messungen, Oberflächenwasser

Im Rahmen des IMIS-Routinemessprogramms (IMIS-RMP) analysiert die BfG vierteljährlich Monatsmischproben von 40 Messstellen des Warnstellenmessnetzes an den Bundeswasserstraßen. Nach Abschluss der Analysen des 4. Quartals 2006 wurde die klassische Nitratmethode mit PZR-Messung eingestellt und durch die Sr Resin-Methode mit anschließender LSC-Messung ersetzt. Die Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse wurde durch Parallelbestimmungen mit den beiden Methoden über einen Zeitraum von zwei Jahren nachgewiesen. Abb. 4-1 zeigt die Ergebnisse dieses Methodenvergleichs. Unter Berücksichtigung der relativ großen Streuung der 252 Messergebnisse, die überwiegend im Bereich der Nachweisgrenze liegen, sind die Ergebnisse vergleichbar. Bei beiden Methoden betragen die kombinierten Messunsicherheiten zwischen 25 % und 40 %.

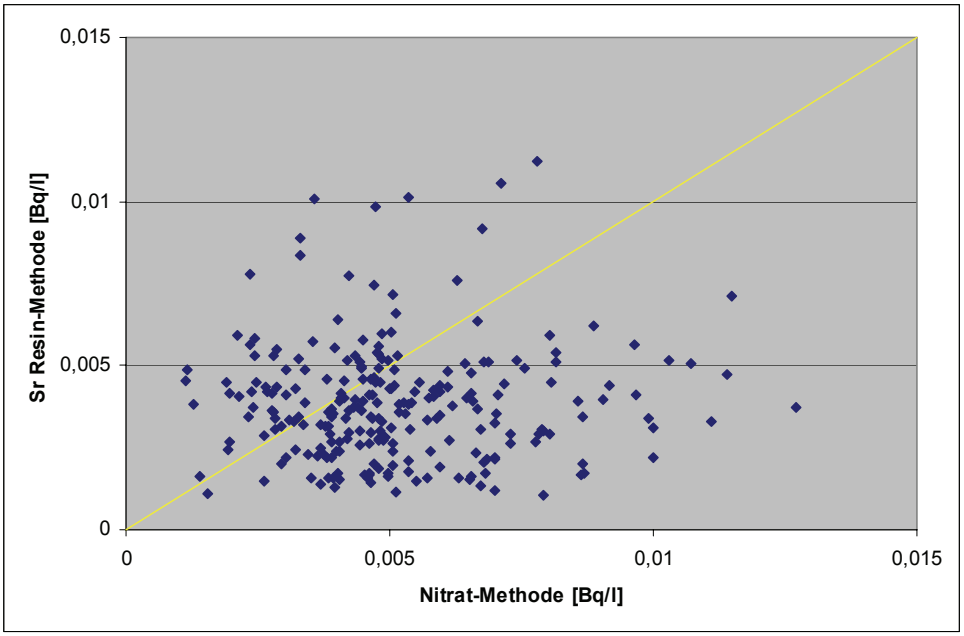


Abb. 4-1: Methodenvergleich für die Sr-90-Bestimmung in Oberflächenwasser

Die derzeit niedrigen Sr-90-Aktivitäten im Oberflächenwasser erfordern Messzeiten von 600 min, so dass pro Arbeitstag jeweils eine Probe je LSC-Gerät gemessen werden kann.

b) IMIS-Intensiv-Messungen, Oberflächen- und Niederschlagswasser

Im Rahmen des IMIS-Intensivmessprogramms (IMIS-IMP) besteht die Möglichkeit, durch einen automatisierten Betrieb drei Proben parallel auf drei Trennsäulen aufzubringen und anschließend innerhalb eines Zeitraumes von ca. 2 h nacheinander zu eluieren und für die LSC-Messung aufzu-

bereiten. In Abhängigkeit von den vorliegenden Aktivitäten und den davon abhängigen erforderlichen Messzeiten können bis zu 9 Analysen pro Arbeitstag durchgeführt werden.

4.4.1 Anwendungsempfehlungen

Die folgenden radiochemischen Trenn- und Reinigungsverfahren sind auf der Basis der hier vorgestellten Methodenvalidierung und der praktischen Erfahrungen aus den Laboratorien der Autoren für die Anwendung in den weiter unten näher beschriebenen Szenarien empfehlenswert.

1) Sr Resin entsprechend der Kapitel 2.2.1 (alle Matrizes) und Bestimmung der radiochemischen Ausbeuten mit allen beschriebenen Verfahren entsprechend Kapitel 2.3.
2) Cryptand 2.2.2 Festphasen-Extraktion entsprechend Kapitel 2.2.2 (flüssige Milch)
3) Dowex Ionenaustauscherharz entsprechend AKU-LB 3.1.9 [39] (beschrieben für Milchasche, prinzipiell jedoch auch für andere Probenaschen anwendbar). Dieses Trennverfahren ist zur Radiostrontiumbestimmung unmittelbar nach einem nuklearen Ereignis aufgrund der zu langen Analysedauer nicht geeignet.
4) Flüssig-flüssig-Extraktion mit Kronenether DC18-C-6 entsprechend Kapitel 2.2.3 (Gras, Futter-, Lebensmittel)

Die Vorgaben hinsichtlich der Probenentnahme und der anzuwendenden Verfahren für die Probenvorbehandlung sind durch die jeweiligen Messprogramme gegeben und werden deshalb hier nicht näher erläutert.

Szenario 1:
Routinemessungen zur Überwachung kerntechnischer Anlagen im bestimmungsgemäßen Betrieb
Je nach überwachtem Medium und Messprogramm nach REI sind Sr-89 und Sr-90 oder nur Sr-90 zu bestimmen. Die Vorgaben hinsichtlich der geforderten Nachweisgrenzen und damit die einzusetzenden Analyseneinwaagen sind bekannt. Es werden i. A. keine über die üblichen Anforderungen an die Labor- und Messorganisation hinausgehenden Randbedingungen zu beachten sein. Anpassungen können jedoch erforderlich werden, wenn auf der Basis der Routineverfahren radioökologische Studien erfolgen, bei denen empfindlichere Messungen notwendig sind.
Wenn nur Sr-90 zu bestimmen ist, kann alternativ Y-90 direkt isoliert und gemessen werden (s. Kap. 3.3.2).

Szenario 2:
Normalbetrieb zur Überwachung der Umweltradioaktivität nach StrVG
Die im IMIS-RMP genannten Umweltmedien sind auf Sr-90 zu überwachen. Die Vorgaben hinsichtlich der geforderten Nachweisgrenzen und damit die einzusetzenden Analyseneinwaagen sind bekannt. Es werden i. A. keine über die üblichen Anforderungen an die Labor- und Messorganisation hinausgehenden Randbedingungen zu beachten sein.
Wenn nur Sr-90 zu bestimmen ist, kann alternativ Y-90 direkt isoliert und gemessen werden (s. Kap. 3.3.2).

Szenario 3:
Störfallmessungen zur Überwachung kerntechnischer Anlagen
Je nach überwachtem Medium und Messprogramm sind Sr-89 und Sr-90 zu bestimmen. Die Vorgaben hinsichtlich der geforderten Nachweisgrenzen sind bekannt, die einzusetzenden Analyseneinwaagen sind zunächst nicht bekannt und müssen evtl. der Lageentwicklung entsprechend immer wieder angepasst werden. Es können daher erheblich über die üblichen Anforderungen an die Labor- und Messorganisation hinausgehende Randbedingungen zu beachten sein.

Szenario 4:
Intensivbetrieb zur Überwachung der Umweltradioaktivität nach StrVG
Die im IMIS-IMP genannten Umweltmedien sind auf Sr-89 und auf Sr-90 zu überwachen, falls eine Kontamination z. B. nach einem Stör- oder Unfall in einer kerntechnischen Anlage vorliegt. Denkbar ist jedoch der ggf. regionale Intensivbetrieb des IMIS nach einem nuklearterroristischen Anschlag bei dem nur Sr-90 eingesetzt wurde, so dass wahrscheinlich keine radiochemischen Störungen durch frische Spaltprodukte zu erwarten sind. Die Vorgaben hinsichtlich der geforderten Nachweisgrenzen sind bekannt. Die einzusetzenden Analyseneinwaagen sind in beiden Szenarien zunächst nicht oder nur unzulänglich bekannt. Sie müssen evtl. entsprechend der Lageentwicklung häufig angepasst werden. Es können daher erheblich über die üblichen Anforderungen an die Labor- und Messorganisation hinausgehende Randbedingungen zu beachten sein.
Das Trennverfahren 3 ist zur Radiostrontiumbestimmung unmittelbar nach einem nuklearen Ereignis aufgrund der zu langen Analysedauer nicht geeignet.

Bestimmung der radiochemischen Ausbeute

Die einzusetzenden Verfahren sind u. a. auch von der gerätetechnischen Ausstattung des jeweiligen Labors abhängig. Hinweise zur Anwendung der verschiedenen Verfahren werden nachfolgend gegeben:

Bestimmung über Sr-85

- Die Bestimmung der Ausbeute ist unabhängig vom natürlichen Strontium-Gehalt der Probe.
- Sr-85 ist kurzlebig ($T_{1/2}$=64,9 d); muss alle 1 bis 2 Jahre neu beschafft werden, kann aber problemlos entsorgt werden.
- Die radiochemische Reinheit der Messpräparate oder die Trennwirkung von Reinigungsschritten (z. B zur Methodenentwicklung) können überprüft werden.
- Herstellungs- und Reinheitszertifikate des Lieferanten sind zu prüfen, um eine mögliche Verunreinigung mit Sr-90 auszuschließen.
- Erhöhung der NWG für Sr-89 und Sr-90 bei Anwesenheit von Sr-85 im Präparat ab ca. 25 Bq.

a) bei Bestimmung durch LSC-Spektrometrie:
   Die Kalibrierung (Drei-Fenster-Methode) ist aufwändig und die Ergebnisberechnungen sind komplex.
b) bei Bestimmung mit γ-Spektrometrie:
   Bei LL-Analysen mit typischen Traceraktivitäten um 10 Bq sind Messzeiten von 2 h bis 4 h erforderlich, die sich bei Strontium-Ausbeuten unter ca. 20 % auf 1 d erhöhen können.

Bestimmung mit Atomabsorptions-Spektrometrie oder Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie

- Beide Verfahren sind elementspezifisch. Die Strontium-Ausbeute muss gegebenenfalls um Eigenanteile an inaktivem Strontium aus der Analysenprobe korrigiert werden.
- Bei Anwendung der Atomabsorptions-Spektrometrie ist eine Gasmischung aus Acetylen und Distickstoffoxid (N_2O) erforderlich.
- Da beide Geräte einen gewissen Mindestaufwand von Personal und Sachmitteln für den Messbetrieb, die Kalibrierung, sowie für Wartung und Pflege erfordern, dürfte die Anschaffung eines Röntgenfluoreszenzgerätes oder der Atomabsorptions-Spektrometrie ausschließlich für die Zwecke der Sr-90-Analytik nur in Ausnahmefällen sinnvoll sein.

Bestimmung durch komplexometrische Titration

- Dieses Verfahren wird nur zur Yttrium-Bestimmung eingesetzt.

- Die komplexometrische Titration mit visueller Endpunktbestimmung erfordert keinen besonderen apparativen Aufwand. Bei der Durchführung vieler Titrationen in Serie kann jedoch eine Ermüdung der Augen die Genauigkeit der Endpunktbestimmung beeinträchtigen.
- Falls die titrierte Menge an Yttrium zu gering ist, um einen scharfen Endpunkt zu erhalten, ist es zweckmäßig, den Endpunkt entweder graphisch oder automatisch zu bestimmen.

Bestimmung durch Gravimetrie

- Die Stöchiometrie der Wägeformen muss sichergestellt sein. Eigenanteile an inaktivem Strontium und Yttrium aus der Matrix, Feuchte-Adsorption bei der Wägung, Wasseranteile (besonders im Yttriumoxalat) können zu fehlerhaften Ergebnissen führen.

Hinweis: Für alle Verfahren zur Bestimmung der chemischen Ausbeute des Yttriums sind bei Lieferanten von Standardlösungen zur Kalibrierung von AAS-Geräten auf Anfrage auch rückführbare Yttrium-Standards in geeigneter Konzentration erhältlich.

4.4.2 Aktivitätsmess- und Auswerteverfahren

Da die Mehrzahl der zur Bestimmung der radiochemischen Ausbeuten einsetzbaren Verfahren auf nicht-radiometrischen Messprinzipien beruht, wird auch die Ausbeutebestimmung mit Sr-85 im Kapitel 4.4.1 unter dem Punkt „Ermittlung der radiochemischen Ausbeuten“ behandelt.

Nachstehend erfolgt eine Bewertung der vorgestellten Aktivitätsmessverfahren für Sr-89, Sr-90 und Y-90. Hinweise zur Eignung eines Verfahrens als „Schnellverfahren“ für Störfälle bzw. das IMIS-IMP werden gegeben und die dann zu beachtenden Randbedingungen werden skizziert.

PZR-Zählung

Bei der Messung mit einem PZR hat man keinerlei Information über die Energien der registrierten β-Teilchen, während an der Peakform eines LSC-Spektrums evtl. noch Rückschlüsse auf die radiochemische Reinheit des gemessenen Analysepräparates gezogen werden können. Daher ist die Sicherstellung der radiochemischen Reinheit der Strontium- und Yttrium-Präparate unabdingbare Vorrausetzung für eine zuverlässige Aktivitätsbestimmung. Besondere Aufmerksamkeit ist der radiochemischen Reinheit des Strontium-Präparates zu widmen, wenn Sr-89 zu bestimmen ist, weil die $R_{n,Sr\text{-}89}$ durch Abzug aller bekannten Beiträge (Detektornulleffekt, nachgewachsenes Y-90, Sr-90, radiochemische Untergrundbeiträge) von der Bruttozählrate des Präparates ermittelt wird. Bei LL-Bestimmungen von Sr-90 ist besonders darauf zu achten, dass während der Filtration des Niederschlages evtl. Radon und Thoron oder deren Folgeprodukte aus der Laborluft in den Filterkuchen gelangen und Beiträge zur β–Zählrate des Y-90 liefern können.

Weitere, detaillierte Hinweise zur Herstellung einer Messprobe für die Aktivitätsbestimmung mit einem PZR finden sich im Kapitel 3.1.3, während die physikalisch-messtechnischen Aspekte der Messung im Kapitel 3.1.4 behandelt werden. Die Auswertung der Messung ist im Kapitel 3.1.5 beschrieben.

LSC-Spektrometrie

Die LSC-Spektrometrie ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung von mehreren Nukliden, z.B. Sr-89 und Sr-90 oder sogar Sr-85, Sr-89 und Sr-90 in einem Messpräparat. Im letzteren Fall entfallen die Arbeitsschritte zur Bestimmung der chemischen Ausbeute des Strontiums. Diese Aspekte sind im Ereignisfall mit Freisetzung von frischem, Sr-89 und Sr-90-haltigen Kernspaltmaterial besonders wichtig. Die Einstellung der optimalen Messbedingungen (z. B. insbesondere die Einstellung der Energiefenster) und die Kalibrierung sind jedoch relativ aufwändig und müssen im Voraus durchgeführt werden. Die Richtigkeit der Auswertung kann dann mit Hilfe von zusammengestellten Mischnuklidstandards (z.B. Sr-89, Sr-90 und Y-90) geprüft werden. Hier ist es wichtig, unter-

schiedliche Aktivitätsverhältnisse des Sr-89 und Sr-90 zu prüfen und die Nachweisgrenze des Sr-90 bei verschiedenen Sr-89-Aktivitätszugaben zu bestimmen. Im Allgemeinen nimmt die Unsicherheit der Bestimmung des Sr-90 (das dosisrelevantere Nuklid) mit steigendem Anteil an Sr-89 zu. Diese Zusammenhänge werden durch die Messbedingungen beeinflusst und müssen vom Anwender untersucht werden. Als Anhaltsspunkt zeigt die Tabelle einige Ergebnisse der Aktivitätsbestimmungen von Szintillatorcocktails mit unterschiedlichen Sr-89/Sr-90 Aktivitätsgemischen. Um die Bedeutung der Festlegung der Energiefenster zu verdeutlichen, werden in Tabelle A 4-4 die Auswertungsergebnisse bei zwei unterschiedlichen Energiefenstereinstellungen gezeigt.

Tab. 4-4: Auswertungen[1)] der LSC-Spektren von Szintillatorcocktails mit unterschiedlichen Sr-89/Sr-90 Aktivitätsgemischen bei zwei verschiedenen Einstellungen der Energiefenster

***A*(Sr-89) / *A*(Sr-90) im Szintillatorcocktail (alle Angaben in Bq)**		
Sollwerte	**LSC-Spektrumauswertung bei**	
	Fenstereinstellungen 1 A 30 bis 220 keV B 220 bis 670 keV C 670 bis 1040 keV	**Fenstereinstellungen 2** A 10 bis 155 keV B 155 bis 560 keV C 560 bis 990 keV
20,0 / 50,0	18,7 / 47,8	23,4 / 45,5
21,8 / 18,4	23,0 / 17,8	23,2 / 17,6
20,0 / 8,0	22,1 / 6,8	21,6 / 6,9
20,0 / 4,0	21,7 / 2,7	20,7 / 3,1
20,0 / 2,0	21,8 / 1,2	20,8 / 1,6
20,0 / 1,0	21,8 / 0,6	19,8 / 0,9
20,0 / 0,8	21,0 / 0,7	20,1 / 0,8
20,0 / 0,7	22,1 / 0,1	20,8 / 0,5
20,0 / 0,5	19,6 / < 0,05	18,5 / 0,3

[1)] *Auswertungsverfahren des BFEL, Standort Kiel. LSC-Gerät: TriCarb 3170 TR. Szintillatorcocktail wie im Anhang A 4-1 beschrieben. Keine Sr-85 Zugabe. Sr-90 im Gleichgewicht mit Y-90. Messzeit 16 h.*

Weitere, detaillierte Hinweise zur Herstellung von Messproben für die LSC-spektrometrische Aktivitätsbestimmung finden sich im Kapitel 3.3.1.4, während die physikalisch-messtechnischen Aspekte im Kapitel 3.3.1.5 behandelt werden. Die ausführlichen Auswerteprogramme zur Auswertung von LSC-Spektren nach der „Zwei-Fenster-Methode“ und der „Drei-Fenster-Methode“ befinden sich im technischen Anhang in den Kapiteln A.3.2 bis A.3.4.

5 Schlusswort

Aus den Ergebnissen der Vergleichsanalysen und der Methodenvalidierung lässt sich ableiten, dass die in dieser Broschüre vorgestellten radiochemischen und Aktivitätsmessverfahren grundsätzlich gut zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in Umweltproben geeignet sind. In den meisten Fällen wird es für einen Anwender jedoch erforderlich sein, sich einen an eigene Anforderungen angepassten Trennungsgang aus den Modulen zusammenzustellen.

6 Literatur

Die Literaturstellen sind nach der Reihenfolge ihres Auftretens im Text referenziert. Die Arbeiten aus der AKU-LBS sind auf der Webseite des Fachverbandes für Strahlenschutz (www.fs-ev.de) unter Arbeitskreise > Umweltüberwachung > Publikationen > Loseblattsammlung publiziert (siehe [1]), die Arbeiten aus den BMU-MA sind im Internet auf der Homepage der Leitstellen (siehe [18]) im Aufbau begriffen.

Weiterführende Literatur, die nicht im Text genannt wurde, ist mit [A] gekennzeichnet.

[1] Empfehlungen zur Überwachung der Umweltradioaktivität. Lose-Blatt-Sammlung des AKU im Fachverband für Strahlenschutz, FS-78-15, http://www.fs-ev.de.

[2] K. Heinemann, W. Kukla, T. Steinkopff, H. Wershofen: Überwachung der Radioaktivität der Aerosole durch Gamma-Spektrometrie. LB 3.1.4 (2001) in [1].

[3] S. Allers, E. Frenzel, J. Narrog, T. Steinkopff, R. Winkler, M. Winter: Repräsentative Aerosolsammlung zur Erfassung radioaktiver Immissionen. LB 3.4.6 (1992) in [1].

[4] Guide to Meteorological Instrumentation and Methods of Observation. WMO Nr. 8 (1983).

[5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Richtlinie zur Emissions und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (23 März 2006). GMBl 2006, S. 254-336.

[6] D. Klockow: Zum gegenwärtigen Stand der Probenahme von Spurenstoffen in der freien Atmosphäre. Fresenius Z. Anal. Chem. (326) (1987) S. 5-24.

[7] Messen der Massenkonzentration (Immission) Filterverfahren Automatisiertes Filtergerät FH 62. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, VDI-Verlag GmbH. Band 4 (1987)

[8] DIN EN 1822-1: Schwebstofffilter (HEPA und ULPA). DIN, Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Kerntechnik (Juli 1998)

[9] D. Lux, M. Iwatschenko, T. Steinkopff, H. Wershofen, R. Winkler: Einfluß von "Heißen Teilchen" auf Meßverfahren zur Überwachung der Umweltradioaktivität. LB 3.4.8 (1996) in [1].

[10] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS) – Anhang I: Routinemessprogramm (RMP), BAnz 58, Nr. 244a, (29.12.2006), 80 S., ISSN 0720-6100.

[11] DVWK: Niederschlag - Empfehlung für Betreiber von Niederschlagsmeßstationen. Merkblätter zur Wasserwirtschaft 230/1994.

[12] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS) – Anhang II: Intensivmessprogramm (IMP), BAnz 58, Nr. 244a, (29.12.2006), 80 S., ISSN 0720-6100.

[13] T. Steinkopff, E. Voelz, H. Völkle, H. Wershofen: Überwachung der Radioaktivität des Niederschlags. LB 3.1.6 (1994) in [1].

[14] Messen von Regeninhaltsstoffen, Kriterien für Aufbau, Aufstellung und Betrieb von Regensammlern. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, VDI-Verlag GmbH. Band 4 (1985).

[15] H. Mundschenk: Zur Gewinnung repräsentativer Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben in Binnengewässern. In Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

(Hrsg.): 2. Fachliches Kolloquium zum Integrierten Mess- und Informationssystem (IMIS) zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt - Anwendung des Routinemessprogrammes in den fünf neuen Ländern, Berlin, 12.-14.10.1992.

[16]: DIN 38402 Teil 12: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A). Probenahme aus stehenden Gewässern (A 12). DIN, Deutsches Institut für Normung e.V. (Juni 1985).

[17] DIN 38402 Teil 15: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A). Probenahme aus Fließgewässern (A 15). DIN, Deutsches Institut für Normung e.V. (Juli 1986).

[18] Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung der Ableitung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen
- bis Ende 2006: Elvsevier Urban&Fischer Verlag München Germany
- ab 2007: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, http://www.bmu.de/strahlenschutz/ueberwachung_der_umweltradioaktivitaet/leitstellen/doc/38038.php

[19] DIN 38402 Teil 14: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A). Probenahme Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser (A 14). DIN, Deutsches Institut für Normung e.V. 1 (März 1986).

[20] W. J. Krause, H. Mundschenk, T. Steinkopff: Überwachung der Strontium-89 und Strontium-90-Aktivität im Wasser nach der sog. Nitratmethode (Niederschlag, Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser). LB 3.1.12.4 (2003) in [1].

[21] K. Aurand, H. Behrens: Gewinnung repräsentativer Mischproben von Leitungswasser mit einem einfachen und kontinuierlichen Sammelgerät. Gesundheits-Ingenieur 86 (1965) S. 246-248.

[22] K. Aurand, H. Behrens: Der Eindampfsammler, ein einfaches Gerät zur kontinuierlichen Probenahme unter gleichzeitiger Konzentrierung der Probe. Atomkernenergie 10-51 (1965) S. 304-306.

[23] DIN 38402 Teil 11: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A). Probenahme Probenahme von Abwasser (A 11). DIN, Deutsches Institut für Normung e.V. (Dezember 1995).

[24] H. Völkle, R. Otto: Überwachung der Radioaktivität von Boden und Bewuchs. LB 3.1.7 (2007) in [1].

[25] H. Mundschenk: Über das Austauschverhalten von Radionukliden an Schwebstoff/Sediment des Rheins. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, DGM 29 (1985) S. 4-13.

[26] H. Mundschenk, P. Wengler: Der Unfall im Kernkraftwerk Tschernobyl und seine Aus- und Nachwirkungen in deutschen Oberflächengewässern. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz (September 1987)

[27] H. Mundschenk: Über Nachwirkungen des Reaktorunfalls in Tschernobyl im Bereich der "alten" Bundeswasserstraßen. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, DGM 36 (1992) S. 7-19.

[28] A. Neu, L. Goll, H. Völkle, M. Winter: Strontiummeßergebnisse aus der Bundesrepublik Deutschland und aus der Schweiz nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl – eine Zusammenstellung des Arbeitskreises Umweltüberwachung, Schriftenreihe des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V.: FS-87-43-AKU (1987), 61 S.

[29] DIN 38414 Teil 11: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Probenahme von Sedimenten (S 11). DIN, Deutsches Institut für Normung e.V. (August 1987).

[30] H. Mundschenk, W. Tolksdorf: Methodische Untersuchungen zur Sedimentation mit Hilfe radioaktiver Leitstoffe am Beispiel eines Kleinhafens am Mittelrhein. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, DGM 32 (1988) S. 110-119.

[31] T. Bünger, H. Viertel: Probenentnahme von Trink-, Grund- und Abwasser sowie von Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen. In Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): 2. Fachliches Kolloquium zum Integrierten Mess- und Informationssystem (IMIS) zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt - Anwendung des Routinemessprogrammes in den fünf neuen Ländern, Berlin, 12.-14.10.1992.

[32] R. Schelenz: Essentielle und toxische Inhaltsstoffe in der täglichen Gesamtnahrung. Berichte der Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Bundesforschungsanstalt für Ernährung (1983).

[33] H. Müller: Spezielle Fragen der Probeentnahme bei der Überwachung der Radioaktivität in Lebensmitteln nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz. In Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): 1. Fachliches Kolloquium zum Integrierten Mess- und Informationssystem (IMIS) zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt, Neuherberg, 19.-20.04.1989.

[34] Verordnung für die amtliche Futtermittelüberwachung vom 21.03.1978 zuletzt geändert am 14.03.2007. Bundesgesetzblatt (BGBl.) Teil I 2007.

[35] Gesetz über den Übergang auf das neue Lebensmittel- und Futtermittelrecht vom 1. September 2005, neugefasst durch Bek. v. 26.4.2006 Bundesgesetzblatt (BGBl.) Teil I Nr. 20, 2006, S. 945 "Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch".

[36] G. Kanisch, A. Krüger, U. Rieth: Analytical Methods Used For Biological Samples for the HELCOM/MORS Group Document 4/4 In HELSINKI COMMISSION (Hrsg.): HELCOM MORS-PRO 11/2006 Project Group for Monitoring of Radioactive Substances in the Baltic Sea (MORS), Eleventh Meeting, Monaco, 30 May - 2 June 2006.

[37] F. Bruchertseifer, S. Frenzel, J. J. Geering, U. Gerstmann, R. Otto, S. Schmid, T. Steinkopff, D. Tait, A. Vetter, H. Wershofen: Mikrowellengeräte im radioanalytischen Labor. LB 3.4.10 (2007) in [1].

[38] VDLUFA: Methodenbuch I: Die Untersuchung von Böden; inkl. 2. bis 5. Teillieferungen: 1997/2002/2004/2007. (1991)

[39] R. Ahlfänger, R. Diehl, J. J. Geering, H. Völkle: Überwachung der Sr-90-Aktivität von Kuhmilch. LB 3.1.9 (2003) in [1].

[40] B. Vaney, C. Friedli, J. J. Geering, P. Lerch: Rapid Trace Determination of Radiostrontium in Milk and drinking Water. J. Radioanal. and Nucl. Chem. 134 (1989).S. 87ff

[41] D. Tait, G. Haase, A. Wiechen: A fast method for the determination of Sr-90 in liquid milk by solid phase extraction with cryptand 222 on cation exchange resin. Kerntechnik 62 (1997) S. 96-98.

[42] A. Vetter: Schnelle und präzise Strontium-89/90 Bestimmung mittels SR RESIN®, Landesamt für Umweltschutz, NRW (1990).

[43] Environmental Measurements Laboratory (EML) procedures manual, HASL-300-Ed.27, Vol. 1, U.S. Department of Energy (1990), Kap. 4.5, S. 199,
siehe http://www.eml.st.dhs.gov/publications/procman/

[44] K. Hübel, J. Litzke: Überwachung der Strontium-90-Aktivität von Fisch. LB 3.1.17 (2004) in [1].

[45] S. W. Souci, W. Fachmann, H. Kraut: Die Zusammensetzung der Lebensmittel, Nährwert Tabellen 1989/90. Wissenschaftliche Verlagsges. und medpharm. Scientific Publishers, Stuttgart (2000).

[46] B. Heseker, H. Heseker: Nährstoffe in Lebensmitteln, Die große Energie- und Nährwerttabelle 1999, Umschau Zeitschriftenverlag Breidenstein GmbH, Frankfurt am Main (1999).

[47] B. Boppel: Schnelle Trockenveraschung von Lebensmitteln. Z. Anal. Chem. 266 (1973) S. 257-263.

[48] R. Ritter, C. Doerfel: Zur Sr 90 und Cs 137 Bestimmung erforderliche Lebensmittelmengen und deren Veraschung. Atompraxis 11 (1965) S. 397-400.

[49] B. Boppel, E. Fischer, O. Frindik, W. Kalus, H. Müller, R. Schelenz: Verfahren zur Bestimmung von Radionukliden aus der Umweltradioaktivität in Lebensmitteln. Berichte der Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Bundesforschungsanstalt für Ernährung (1984).

[50] M. Heilgeist: Anmerkungen zur Probenaufbereitung von Lebensmitteln: Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft und Gesamtnahrung. In Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): 1. Fachliches Kolloquium zum Integrierten Mess- und Informationssystem (IMIS) zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt, Neuherberg, 19.-20.04.1989.

[51] J. Eikenberg: Arbeitsanweisung „Sr 90-Analyse von Gras- und Bodenproben“ des PSI (2001).

[52] E. P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz: A Novel Strontium-selective Extraction Chromatographic Resin. Solvent Extr. and Ion Exch. 10 (2) (1992) S. 313-336.

[53] A. Ramer, F.-J. Maringer, R. Tesch: Methodik, Erfahrungen und Ergebnisse der Bestimmung von Sr-90 in Donausedimenten der Jahre 1990 bis 1999. EICHROM-Users‘ Meeting, Berlin (2000).

[54] A. Vetter: Bestimmung von Sr 89/90 in Umweltproben unter Verwendung von Sr Resin und Flüssigkeitsszintillationsspektrometrie (2 Fenster Methode). EICHROM-Users‘ Meeting, Düsseldorf (2005).

[55] U. Schötzig, H. Schrader: Halbwertszeiten und Photonen-Emissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden. PTB-Bericht. Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Mai 2000).

[56] M. D. Lechner (Hrsg.): D’Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. 4. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, Göttingen (1992).

[57] H. Remy: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1973).

[58] Fa. E. Merck: Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex®. Fa. E. Merck. Darmstadt, Ausgabe 10/1270/5/877 R

[59] D. Bachner, H.-G. Friedrichs, G. Haider, G. Morlock, W. Ullrich: Ermittlungen der Spaltproduktfreisetzung. Deutsche Risikostudie Kernkraftwerke. TÜV Rheinland, Köln, Fachband 6 (1980) S. 8-22.

[60] Environmental Health Criteria 25. Selected Radionuclides. Geneva, World Health Organisation (1983) S. 68-89.

[61] Bekanntmachungen der Dosiskoeffizienten zur Berechnung der Strahlenexposition, Band 1. Bundesanzeiger Nr. 160a 53 (1) vom Juli 2001.

[62] Richtlinie 96/29/EURATOM DES RATES vom 13. Mai 1996. ABl. Nr L. 159 vom 29. Juni 1996

[63] H. Mundschenk: Zur Anreicherung und Bestimmung geringer Gehalte von Sr-90/Y-90 in Wasserproben. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, DGM 23 (1979) S. 64-72.

[64] DIN 1319: Grundlagen der Meßtechnik - Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Meßgröße, Meßunsicherheit. DIN, Deutsches Institut für Normung e.V. , Normenausschuss Einheiten und Formelgrößen (AEF) im DIN und Ausschuss Qualitätssicherung und angewandte Statistik (AQS) im DIN (Mai 1996).

[65] ISO/BIPM: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. I. O. f. Standardization. Geneva, Switzerland (1995).

[66] DIN 25482: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen - Teil 1: Zählende Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses. DIN, Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Kerntechnik (NKe) im DIN (April 1989).

Hinweis: Derzeit ist eine internationale Norm ISO 11929 in Vorbereitung, die als Ersatz der auslaufenden nationalen Norm erwartet wird.

[67] PerkinElmer LAS (Germany) GmbH: Messung von Filtern und Membranen im Szintillationszähler. LSC Applikationsnote 2. Rodgau-Jügesheim (Juli 2004).

[68] PerkinElmer LAS (Germany) GmbH: LSC Probenvorbereitung durch Auflösen der Probe. LSC Applikationsnote 3. Rodgau-Jügesheim (Juli 2004).

[69] PerkinElmer LAS (Germany) GmbH: LSC Probenvorbereitung für Umweltproben. LSC Applikationsnote 4. Rodgau-Jügesheim (Juli 2004).

[70] PerkinElmer LAS (Germany) GmbH: Cocktails für die Messungen im Szintillationszähler. LSC Applikationsnote 16. Rodgau-Jügesheim (Februar 2006).

[71] R. C. Klein, E. L. Gershey: Biodegradable Liquid Scintillation Counting Cocktails. Health Physics 59 (4) (1990) S. 461-470.

[72] K. Buchtela, M. Tschurlovits: Eine Methode zur Bestimmung von Sr-89, Sr-90 und Y-90 (in wässriger Lösung mittels Flüssigszintillation). Int. J. Appl. Rad. Isot. 26 (1975) S. 333-338.

[73] R. B. Randolph: Determination of strontium-90 and strontium-89 by Cerenkov and liquid-scintillation counting. Int. J. Appl. Rad. Isot. 26 (1975) S. 9-16.

[74] J. M. Torres, M. Llauradó, G. Rauret: Microwave-assisted digestion of soils for the determination of ^{90}Sr. Anal. Chim. Acta 355 (1997) S 283-291.

[75] J. Suomela, L. Wallberg, J. Melin: Methods for determination of strontium-90 in food and environmental samples by Cerenkov counting. SSI 93-11 (1993).

[76] J. M. Torres, et al.: A rapid method for ^{90}Sr determination in the presence of ^{137}Cs in environmental samples. J. Environ. Radioact. 59 (2002) S. 113-125.

[77] E. R. Mercer, et al.: The evaluation of a rapid solvent extraction method for the determination of strontium-90 in milk. Health Phys. 11 (1965) S. 37-40.

[78] R. A. Tinker, J. D. Smith, M. B. Cooper: Determination of strontium-90 in environmental samples containing thorium. Analyst 122 (1997) S. 183-209.

[79] J. J. LaRosa, et al.: Radiochemical methods used by the IAEA´s laboratories at Seibersdorf for the determination of ^{90}Sr, ^{144}Ce and Pu radionuclides in environmental samples collected for the international Chernobyl project. J. Environ. Radioact. 17 (1992) S. 183-209.

[80] G. Rosner, H. Hötzl, R. Winkler: Simultaneous radiochemical determination of plutonium, strontium, uranium, and iron nuclides and application to atmospheric deposition and aerosol samples. Fesenius J. Anal. Chem. 338 (1990) S. 606-609.

[81] G. Rosner, H. Hötzl, R. Winkler: Continous wet-only and dry-only deposition measurements of ^{137}Cs and ^{7}Be: An indicator of their origin. Appl. Radiat. Isot. 47 (1996).

[82] G. Rosner, R. Winkler: Long-term variation (1986-1998) of post-Chernobyl ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{238}Pu and ^{239,240}Pu concentrations in air, depositions to ground, resuspension factors and resuspension rates in south germany. Sci. Total Environm. 273 (2001) S. 11-25.

[83] R. Denig, N. Trautmann, G. Herrmann: Schnelle Extraktion durch quasi-feste Extraktionsmittel. Z. Anal. Chem. 216 (1966) S. 41-50.

[84] J. A. Partridge, R. C. Jensen: Purification of Di-(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid by Precipitation of Copper(II)-Di-(2-Ethylhexyl)Phosphate. J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) S. 2587-2589.

[85] D. Tait, A. Wiechen: Use of liquid scintillation counting for fast determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in milk. The Science of the Total Environment 130/131 (1993) S. 447-457.

[86] K. Weise, K. Hübel, E. Rose, M. Schläger, D. Schrammel, M. Täschner, R. Michel: Bayesian decision threshold, detection limit and confidence limits in ionizing radiation measurements. Radiation Protection Dosimetry 121 (1) (2006) S. 52-63.

[A] M. F. L. L'Annunziata: Handbook of radioactivity analysis, Academic Press, Oxford (2003).

[A] G. F. Knoll: Radiation detection and measurement, John Wiley & Sons, New York (2000).

[A] B. Kahn: Radioanalytical Chemistry, Springer, New York (2007).

[A] G. R. Choppin, J.-O. Liljenzin, J. Rydberg: Radiochemistry and nuclear chemistry, Butterworth-Heinemann (2002).

[A] R. Bock: Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden, Wiley-VCH, Weinheim (2001)

[A] J. Korkisch: Modern methods for the separation of rarer metal ions, Pergamon Press, Oxford (1969)

[A] IAEA: Measurement of Radionuclides in Food and the Environment, IAEA-TEDOC-295, Wien (1989).

[A] IAEA: Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements, IAEA-TEDOC-1401, Wien (2004).

[A] D. N. Sunderman, C. W. Townley: The radiochemistry of barium, calcium, and strontium. National Academy of Sciences, Bericht NAS-NS 3010 (1960).

[A] Environmental Measurements Laboratory (EML) procedures manual, HASL-300-Ed.28, National Academy of Sciences, Bericht NAS-NS 3010 (1997),
siehe http://www.eml.st.dhs.gov/publications/procman/

[A] P. C. Stevenson, W. E. Nervik: The radiochemistry of the rare earths, scandium, yttrium, and actinium. National Academy of Sciences, Bericht NAS-NS 3020 (1961).

[A] United States Nuclear Regulatory Commission (US NRC): Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP). NUREG-1576 (2004).

7 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AED	Aerodynamischer Äquivalentdurchmesser (engl. aerodynamic equivalent diameter)
AKU	Arbeitskreis Umweltüberwachung im Fachverband für Strahlenschutz.
AKU-LB	Loses Blatt in der Lose-Blatt-Sammlung des Arbeitskreises Umweltüberwachung im Fachverband für Strahlenschutz
AKU-LBS	Lose-Blatt-Sammlung des Arbeitskreises Umweltüberwachung im Fachverband für Strahlenschutz
AVV-IMIS	Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Informationssystem
BFEL	Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel
BfG	Bundesanstalt für Gewässerkunde
BfS	Bundesamt für Strahlenschutz
BGO	Bismut/Germanium-Oxid
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BMU-MA	BMU-Messanleitung; IMIS-Messanleitung zur Überwachung der Umweltradioaktivität
BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
cpm	counts per minute
DEHP	Di-iso-Octylhydrogenphosphat (=HDEHP)
dest.	destilliert
DIN	Deutsches Institut für Normung
dpm	disintegrations per minute
DWD	Deutscher Wetterdienst
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EG	Erkennungsgrenze
EN	Europäische Norm
EtOH	Ethanol
FCV	Free Column Volume - Porenvolumen einer Chromatographie-Säule
FM	Frischmasse bzw. Feuchtmasse
FOM	figure of merit
HDEHP	Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat (=DEHP)
HETP	Height Equivalent to one Theoretical Plate - Trennstufenhöhe in der Chromatographie
IAEA	International Atomic Energy Agency
IMIS	Integriertes Mess- und Informationssystem (zur Überwachung der Umweltradioaktivität)
IMIS-IMP	IMIS-Intensivmessprogramm
IMIS-RMP	IMIS-Routinemessprogramm
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements (der Europäischen Kommission, Geel)
ISO	International Organization for Standardization (früher International Standardization Organisation
KKW	Kernkraftwerk
konz.	konzentriert
KTA	Kerntechnische Anlage

LBS	Loseblattsammlung des Arbeitskreises Umweltüberwachung im Fachverband für Strahlenschutz
LL-	low-level
LSC	Liquid Scintillation Counting, bzw. Liquid Scintillation Counter
MW	Mikrowelle
MPLC	Medium pressure liquid chromatography (Mitteldruck-Flüssigchromatographie)
NIST	National Institute of Standards and Technology
NWG	Nachweisgrenze
PE	Polyethylen
PSI	Paul-Scherrer-Institut, Villigen, Schweiz
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
PZR	Proportionalzählrohr
QK	Qualitätskontrolle
QM	Qualitätsmanagement
QS	Qualitätssicherung
REI	Richtline Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen
ROI	region of interest = Energiefenster in einem LSC-Spektrum
StrlSchV	Strahlenschutzverordnung
StrVG	Strahlenschutzvorsorgegesetz
TBP	Tri-Butylphosphat
TM	Trockenmasse
TSA	toluene sulfonic acid, Toluolsulfonsäure
tSIE	Transformed Spectral Index of the External Standard
UTC	Universal Time Coordinated
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VDLUFA	Verband der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten
verd.	verdünnt
WMO	World Meteorological Organisation
ZdB	Zentralstelle des Bundes für die Überwachung der Umweltradioaktivität

8 Technische Anhänge

Die technischen Anhänge enthalten detaillierte Tabellen, Beschreibungen von Berechnungsverfahren, Rechenbeispiele und sonstige Beiträge, deren Umfang die Lesbarkeit des Fließtextes eingeschränkt hätte oder die systematisch nicht schlüssig einzugliedern waren. Die Texte wurden teilweise von den Autoren als eigenständige Beiträge verfasst und weisen ein vom Gesamtkonzept abweichendes Layout auf, das nicht mehr angeglichen wurde.

Die Nummerierung der einzelnen Anhänge lehnt sich aus Gründen der besseren thematischen Zuordnung an die Kapitelgliederung im Haupttext an. Die zweite Ziffer (nach dem Bindestrich) ist die laufende Nummer des Anhangs zum jeweiligen Kapitel. Die darin befindlichen Grafiken und Tabellen sind nach der hier dargestellten Anhangsbezeichnung wiederum fortlaufend pro Anhang nummeriert. Zum Kapitel 1 im Haupttext sind keine Anhänge vorhanden, deshalb beginnt die Nummerierung mit A 2-1.

A 2-1 Übersicht „mikrowellenunterstützte Verfahren und wesentliche Betriebsparameter“

Die Tabellen A 2-1a und A 2-1b zeigen wesentliche Betriebsparameter, die für die in [37] beschriebenen mikrowellenunterstützten Verfahren charakteristisch sind. Für Aufschlussverfahren ist zum Vergleich mit den klassischen Verfahren auch der Zeitbedarf genannt. Leere Felder bedeuten, dass im betreffenden Institut ein grundsätzlich mögliches Verfahren zum Zeitpunkt der Erstellung von [37] nicht eingesetzt wurde.

Tab. A 2-1a: Mikrowellen-Anwendungen, Teil 1

Matrix	**Umweltproben**						
	Aerosole Kap. 3.1				**Nieder-schlag** Kap. 3.2	**Boden** Kap. 3.3	
Institut	**DWD**	**BfS**	**GSF**	**PTB**	**DWD**	**IRA**	**BFEL**
Eindampfen / Trocknung		möglich			möglich		
typische Einwaagen					mehrere g Rückstand		
Veraschung	500 °C, offen		550 °C, offen			600 °C	
typische Einwaagen	1/2 Großflächen-Filter		150 g			10 g - 20 g	
Druck-Extraktion	230 °C, 165 bar					170 °C, 120 bar	170 °C, 10 bar
typische Einwaagen	10 g Asche					15 g Asche	100 g (bis 200 g) Asche
Bemerkungen	max. 3 Proben / Tag					max. 6 Proben / Charge	max. 3 Proben / Tag
Aufschluss		100 bar		offen	230 °C 165 bar		10 bar
typische Einwaagen		1 g - 5 g Asche		10 g - 25 g Asche	meist ca. 0,5 g Rückstand	15 g Asche (entspr. 20 g - 30 g Boden)	100 g (bis 200 g) Asche
Bemerkungen		max. 10 Proben / Charge		Zeiten ~ Einwaage	max. 3 Proben / Tag	max. 6 Proben / Charge	
Zeitbedarf, für Personal		1 h		1,5 h	0,5 h		
Zeitbedarf, Gerät (incl. Abkühlzeiten)		1,5 h		4 h - 5 h	2,5	3 h	3 h
Gerät	4 bzw. 5	1	2	3	5	5	1

Gerät 1 = MLS, Ethos Plus 2
Gerät 2 = CEM; Phoenix/MIV
Gerät 3 = Prolabo, Microdigest 401 ("offenes" Gerät, Nachfolgemodell bei CEM erhältlich)
Gerät 4 = MLS, Pyro1200, ("geschlossenes" Gerät)
Gerät 5 = MLS, Ultra Clave
Gerät 6 = CEM Mars5, mit XP-1500 Hochdruckbehältern

Tab. A 2-1b: Mikrowellen-Anwendungen, Teil 2

Matrix	**Umweltproben**				**Sonstige**		
	Gras, Heu, Futtermittel Kap. 3.4		**Kar-toffeln** Kap. 3.5	**Klär-schlamm** Kap. 3.6	**Oxalat-Filterkuchen** Kap. 3.7		
Institut	**IRA**	**BFEL**	**IRA**	**LAFA**	**IRA**	**BFEL**	**GSF**
Eindampfen / Trocknung							möglich
typische Einwaagen							Proben- bzw. Matrix-abhängig
Veraschung	600 °C		600 °C	150 °C, 20 bar			
typische Einwaagen	Proben-abhängig		Proben-abhängig	3 g - 5 g			
Druck-Extraktion	170 °C, 10 bar (Gerät 1)	170 °C, 10 bar					
typische Einwaagen	5 g Asche	10 g - 20 g Asche					
Bemerkungen	max. 6 Proben / Charge	max. 3 Proben / Tag					
Aufschluss	170 °C, 120 bar (Gerät 5)	10 bar	170 °C, 120 bar	220 °C, 50 bar	170 °C, 120 bar	170 °C, 10 bar	550 °C, offen
typische Einwaagen	5 g Asche	10 g - 20 g Asche	5 g - 15 g Asche	Asche aus 3 g - 5 g Klärschlamm	Proben- bzw. Matrix-abhängig		
Bemerkungen	max. 6 Proben / Charge		max. 6 Proben / Charge	max. 12 Proben / Charge	6 Proben / Charge	max. 3 Proben / Tag	Zeiten ~ Einwaage
Zeitbedarf, für Personal	0,5 h	0,5 h	0,5 h	0,5 h	0,5 h	0,5 h	0,5 h
Zeitbedarf, Gerät (incl. Abkühlzeiten)	3 h	3 h - 4 h	3 h	4 h - 7 h	3 h	3 h	1 h - 2 h
Gerät	1 bzw. 5	1	5	6	5	1	2

BFEL = Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Standort Kiel
BfS = Bundesamt für Strahlenschutz, Freiburg
DWD = Deutscher Wetterdienst, Offenbach
IRA = Institut de Radiophysique Appliquée, Lausanne
GSF = Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg
LAFA = Landesanstalt für Arbeitsschutz Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
LUFA-ITL = Landwirtschaftl. Untersuchungs- und Forschungsanstalt, Inst. f. Tiergesundheit und Lebensmittelqualität, Kiel
PTB = Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig

A 2-2 Detaillierte Übersicht typischer radiochemischer Ausbeuten und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90

Die vier Tabellen A 2-2a bis A 2-2d zeigen zur Ergänzung der Angaben im Kapitel 2 auch Ausbeuten und Nachweisgrenzen von Verfahren, die in den Rechenbeispielen der BMU-MA [18] oder der AKU-LBS [1] (Stand Dezember 2006) publiziert sind, jedoch in der vorliegenden Broschüre nicht oder nur in Auszügen beschrieben sind.

Tab. A 2-2a: Radiochemische Ausbeuten und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90, (Ausbeuten, Teil 1)

Probenmatrix	**Proben-charakteristik**		**Messpräparate: $Sr(CO_3)$, LSC-Cocktail, bzw. Y-Oxalat**		**Messung**
	Menge	**Hinweise und Bemerkungen**	**Sr - Ausbeute, in %**	**Y - Ausbeute, in %**	**Proben-messzeit, in min**
Luft (Aerosolpartikeln)	52.000 m^3		87	96	100
Fortluft kerntechnischer Anlagen, KTA 1503.1 (2002)	2.000 m^3		90	84	1000
Oberflächenwasser, Routinebetrieb	50 L		80	90	100
Oberflächenwasser, Intensivbetrieb	1 L		80		100
Wasser, Ereignisfall	1 L		80		
Wasser	50 L		80	90	100
	50 mL		70	95	60
Trinkwasser	1 L bis 2 L		86	97	1100
	120 L		86	97	1100
Grundwasser	120 L		86	97	1100
Meerwasser	50 L			85	8 x 360
Abwasser	0,5 L		83 bis 90	95 bis 96	1000
Abwasser, Schnellverfahren	0,1 L		84	95	120
Wasser, Niederschlag	z. B. 50 L	Eindampf-rückstand	80	90	100
Niederschlag	75,6 L		87	96	100
Nahrungsmittel pflanzl. Herkunft	0,8 kg		70	98	1000
Nahrungsmittel tierischer Herkunft	0,8 kg		70	98	1000
Gesamtnahrung	0,8 kg		70	98	1000
Säuglings- und Kleinkindernahrung	0,8 kg		70	98	1000
Nahrungsmittel; Schnellmethode	0,5 kg		88		1000 (10)
Nahrungsmittel; nur Sr-90	0,8 kg			98	1000

Tab. A 2-2b: Radiochemische Ausbeuten und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90, (Ausbeuten, Teil 2)

Probenmatrix	Proben-charakteristik		Messpräparate: $Sr(CO_3)$, LSC-Cocktail, bzw. Y-Oxalat		Messung
	Menge	Hinweise und Bemerkungen	Sr - Ausbeute, in %	Y - Ausbeute, in %	Proben-messzeit, in min
Milch	50 g		70	95	60
	1 L	60 g bis 120 g Trockenmilch	98	98	240
Milch- und Milchprodukte	0,1 L		85	98	360, (Y) 100, (Sr)
	0,1 L		98		720
Milch- und Milchprodukte; nur Sr-90	1 L		85	98	360
	1 L			90	360
	1 L		85		1000
Futtermittel	10 g Asche	typisch: 80 g Asche/kg	51	95	360
	10 g Asche	typisch: 80 g Asche/kg	50	95	360
Bewuchs	50 g		70	95	60
Boden	0,1 kg	Glührück-stand	50	95	200
Boden, Sediment	5 g		70	95	60
Klärschlamm	0,037 kg TM		53	93	1100, (Y) 60, (Sr)
Süßwasserfisch	1 kg FM (Fleisch)	typisch: 75 g Asche/kg		85 bis 90	600
	1 kg FM (Fleisch)	typisch: 75 g Asche/kg	25	85	600
Meerwasserfisch	1 kg FM (Fleisch)	typisch: 75 g Asche/kg		85 bis 90	600
	1 kg FM (Fleisch)	typisch: 75 g Asche/kg	25	85	600
Garnelen	1 kg FM (Fleisch)	typisch: 75 g Asche/kg		75	600
	1 kg FM (Fleisch)	typisch: 75 g Asche/kg	50	75	600
Miesmuscheln	1 kg FM (Fleisch)	typisch: 75 g Asche/kg	50	85	600
Fisch	1 kg (Gesamtfisch) 2 kg bis 5 kg FM (Fleisch)	Aschegehalt in Fleisch: 1 % bis 1,5 %		98	600

Abkürzungen: FM = Frischmasse, TM = Trockenmasse

Tab. A 2-2c: Radiochemische Ausbeuten und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90, (Nachweisgrenzen, Teil 1)

Probenmatrix	typische erreichbare Nachweisgrenzen[(1)]		Literatur	
	Sr-89	Sr-90	BMU-Messanleitung bzw. Loses Blatt des AKU	Stand
Luft (Aerosolpartikeln)	1,6 µBq/m^3	0,64 µBq/m^3	A-Sr-89/Sr-90-AEROS-01	1.10.2000
Fortluft kerntechnischer Anlagen, KTA 1503.1 (2002)	60 mBq/m^3	6,0 mBq/m^3	J-Sr-89/Sr-90-ALUFT-01	März 2006
Oberflächenwasser, Routinebetrieb	3,9 mBq/L	0,62 mBq/L	C-Sr-89/Sr-90-OWASS-01 (Nitrat-Verfahren)	1.12.1994
Oberflächenwasser, Intensivbetrieb	0,16 Bq/L	0,16 Bq/L	C-Sr-89/Sr-90-OWASS-02 (Nitrat-Verfahren)	1.12.1994
Wasser, Ereignisfall	0,2 Bq/L	0,2 Bq/L	AKU-LB, Blatt 3.2.8 (verkürztes Nitrat-Verfahren)	Sept. 2003
Wasser	1,6 mBq/L	0,44 mBq/L bis 0,12 mBq/L	AKU-LB, Blatt 3.1.12.4 (Nitrat-Verfahren)	Sept. 2001
		15 Bq/L	AKU-LB, Blatt 3.3.5 (verkürztes Nitrat-Verfahren)	März 1991
Trinkwasser	0,1 Bq/L	0,01 Bq/L	H-Sr-89/Sr-90-TWASS, H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01	1.9.1992 1.9.1992
		0,1 mBq/L	H-Sr90-TWASS-01, H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01	30.5.1997 1.9.1992
Grundwasser		0,1 mBq/L	H-Sr-90-TWASS-01, H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01	30.5.1997 1.9.1992
Meerwasser		ca. 0,1 mBq/L	D-Sr-90-MWASS-01	Apr 2005
Abwasser	0,4 Bq/L	0,04 Bq/L	H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01	1.9.1992
Abwasser, Schnellverfahren	4,3 Bq/L	1,6 Bq/L	H-Sr-89/90-AWASS-02	1.12.1994
Wasser, Niederschlag	1,6 mBq/L	0,44 mBq/L bis 0,12 mBq/L	AKU-LB, Blatt 3.1.12.4 (Nitrat-Verfahren)	Sept. 2001
Niederschlag	1,3 mBq/L	0,5 mBq/L	A-Sr-89/Sr-90-NIEDE-01	1.10.2000
Nahrungsmittel pflanzl. Herkunft	0,103 Bq/kg FM	0,024 Bq/kg FM	E-Sr-89/Sr-90-LEBM-01	1.9.1992
Nahrungsmittel tierischer Herkunft	0,103 Bq/kg FM	0,024 Bq/kg FM	E-Sr-89/Sr-90-LEBM-01	1.9.1992
Gesamtnahrung	0,103 Bq/kg FM	0,024 Bq/kg FM	E-Sr-89/Sr-90-LEBM-01	1.9.1992
Säuglings- und Kleinkindernahrung	0,103 Bq/kg FM	0,024 Bq/kg FM	E-Sr-89/Sr-90-LEBM-01	1.9.1992
Nahrungsmittel; Schnellmethode	0,17 Bq/kg (1,5 Bq/kg)	0,22 Bq/kg (0,85 Bq/kg)	E-Sr-89/Sr-90-LEBM-02	1.10.2000
Nahrungsmittel; nur Sr-90		0,024 Bq/kg FM	E-Sr-90-LEBM-02 (Nitrat-Verfahren)	1.9.1992

[(1)] Die angegebenen Nachweisgrenzen wurden mit unterschiedlichen Berechnungsverfahren ermittelt.
Abkürzungen: FM = Frischmasse, TM = Trockenmasse

Tab. A 2-2d: Radiochemische Ausbeuten und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90, (Nachweisgrenzen, Teil 2)

Probenmatrix	typische erreichbare Nachweisgrenzen[(1)]		Literatur	
	Sr-89	Sr-90	BMU-Messanleitung bzw. Loses Blatt des AKU	Stand
Milch		15 Bq/L	AKU-LB, Blatt 3.3.5 (verkürztes Nitrat-Verfahren)	März 1991
		0,007 Bq/L	AKU-LB, Blatt 3.1.9	Aug. 2003
Milch- und Milchprodukte	0,400 Bq/L	0,060 Bq/L	F-Sr-89/Sr-90-MILCH-01 (verkürztes Nitrat-Verfahren)	1.10.2000
	0,018 Bq/L	0,014 Bq/L	F-Sr-89/Sr-90-MILCH-02 (Chelite/Kronenether-Verfahren)	1.9.1992
Milch- und Milchprodukte; nur Sr-90		0,004 Bq/L	F-Sr-90-MILCH-01 (Nitrat-Verfahren)	1.9.1992
		0,004 Bq/L	F-Sr-90-MILCH-02 (Tributylphosphat-Verfahren)	1.9.1992
		0,024 Bq/L	F-Sr-90-MILCH-03 (Chelite/Kronenether-Verfahren)	1.9.1992
Futtermittel		ca. 0,1 Bq/kg	F-Sr-90-FUMI-01 (Nitrat-Verfahren)	1.9.1992
		ca. 0,05 Bq/kg	F-Sr-90-FUMI-01 (Tributylphosphat-Verfahren)	1.9.1992
Bewuchs		150 Bq/kg	AKU-LB, Blatt 3.3.5 (verkürztes Nitrat-Verfahren)	März 1991
Boden		ca. 0,1 Bq/kg TM	F-Sr-90-BODEN-01 (Nitrat-Verfahren)	1.9.1992
Boden, Sediment		150 Bq/kg	AKU-LB, Blatt 3.3.5 (verkürztes Nitrat-Verfahren)	März 1991
Klärschlamm	2 Bq/kg TM	0,1 Bq/kg TM	H-Sr-89/Sr-90-KLAER-01	1.9.1992
Süßwasserfisch		13 mBq/kg FM	G-Sr-90-FISCH-01 (HDEHP-Verfahren, Sr-Bestimmung)	1.9.1992
		53 mBq/kg FM	G-Sr-90-FISCH-02 (HDEHP-Verfahren, Sr- und Pu-Bestimmung)	März 2006
Meerwasserfisch		13 mBq/kg FM	G-Sr-90-FISCH-01 (HDEHP-Verfahren, Sr-Bestimmung)	1.9.1992
		53 mBq/kg FM	G-Sr-90-FISCH-02 (HDEHP-Verfahren, Sr- und Pu-Bestimmung)	März 2006
Garnelen		15 mBq/kg FM	G-Sr-90-KRUST-01, G-Sr-90-FISCH-01	1.9.1992
		30 mBq/kg FM	G-Sr-90-KRUST-01, G-Sr-90-FISCH-02	1.9.1992
Miesmuscheln		27 mBq/kg FM	G-Sr-90-SCHAL-01, G-Sr-90-FISCH-02	1.9.1992
Fisch		0,013 Bq/kg FM 0,003 Bq/kg FM	AKU-LB, Blatt 3.1.17	April 2004

(1) Die angegebenen Nachweisgrenzen wurden mit unterschiedlichen Berechnungsverfahren ermittelt.
Abkürzungen: FM = Frischmasse, TM = Trockenmasse

A 3-1 Herstellung von HDEHP-imprägnierten Filterböden und Abtrennung von Y-90

Die Abtrennung von Y-90 an mit HDEHP imprägnierten Filterböden ist der Extraktion im Flüssig/ Flüssig-Zweiphasensystem (Salzsäure (c(HCl) = 0,1mol/l) und HDEHP in Petrolether) insoweit überlegen, als bereits bei Kontaktzeiten von weniger als einer Sekunde hohe Abscheidungsquoten erzielt werden. Vorteilhaft ist weiterhin, dass der Filterboden mehrfach verwendet werden kann und das einmal imprägnierte Filterbodenmaterial in fester Form nahezu unbegrenzt lagerfähig ist [63, 83]. Das Extraktionsverhalten von Strontium und Yttrium im Zweiphasensystem Salzsäure/HDEHP kann einer Auftragung der Verteilungs-koeffizienten K_D im Konzentrationsbereich von 0,1 mol/L bis 10 mol/L aus der Abb. A 3-1-1 entnommen werden. Die Messungen wurden unter Verwendung der beiden Radioisotope Sr-85 und Y-88 als Tracer durchgeführt [63]. Hieraus kann entnommen werden, dass die höchsten Trennfaktoren von ca. 10^6 und damit die günstigsten Trennbedingungen für Strontium/Yttrium bei einer Säurekonzentration von (c(HCl) = 0,1 mol/L) zu erwarten sind.

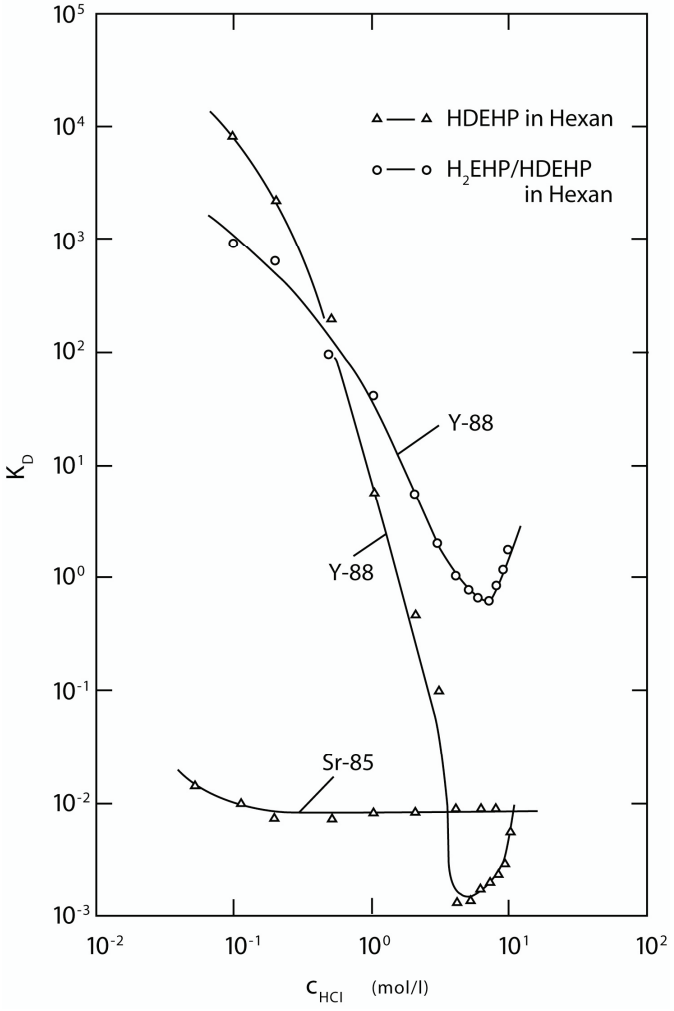


Abb. A 3-1-1: Verteilungskoeffizienten K_D von Y-88 und Sr-85 im Zweiphasensystem Salzsäure/HDEH bzw. H_2DEHP in Abhängigkeit von der Säurekonzentration c(HCl) [63]

Zur Präparation des HDEHP-Filterbodenmaterials werden 3 Gewichtsteile Voltalef 300 (Polyfluorchlor-ethylen) mit 1 Gewichtsteil HDEHP (in Aceton gelöst) unter kräftigem Rühren in einer Porzellanschale versetzt und im Abzug an der Luft getrocknet. Anstelle von Voltalef 300 kann auch das chemisch identische Produkt Voltalef 302 verwendet werden, das jedoch zuvor in einer Kugelmühle auf die für Filterböden geeignete Korngröße zerkleinert werden muss.

Zur Herstellung des eigentlichen Filterbodens wird das derart imprägnierte Filterbodenmaterial in dest. Wasser aufgeschlämmt und auf einer Hahn'schen Nutsche über Glasfaserfilter abgesaugt. Die optimale Flächenbelegung liegt bei 1 bis 1,5 g/cm^2.Um Verluste beim Durchsaugen der eigentlichen Lösungen infolge Aufwirbelung zu vermeiden, wird der Filterboden mit einem Glasfaserfilter abgedeckt. Auf dichte Packung des Filterbodenmaterials ist zu achten. Zur Abtrennung von Y-90 von Sr-90 wird die schwach salzsaure Lösung (pH 1,5) mit maximaler Sauggeschwindigkeit durch den Filterboden hindurchgesaugt. Die unter praxisnahen Bedingungen erreichbaren Extraktionsausbeuten liegen über 90 %. Ein Filterboden kann nach der Extraktion des Y-90 mit konzentrierter Salzsäure (c(HCl) = 10 mol/L) und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure (c(HCl) = 0,1mol/L) erneut verwendet werden [63].

Hinweis: In handelsüblichen Produkten von HDEHP sind bisweilen erhebliche Anteile von Mono-(2-ethylhexyl)-phosphat (H_2DEHP) enthalten, die die Abtrennung von Y-90 erheblich stören können. Diese Produkte sind für den vorgesehenen Zweck nicht geeignet. Eine Reinigung kann ggf. mit $CuSO_4$ erfolgen [84].

A 3-2 Sr-89/90-Bestimmung mittels LSC in zwei Energieregionen A und B (DWD)

Berechnung der Aktivitätskonzentrationen

Die Zählrate des Strontium-Präparats wie auch der Nulleffekt werden in zwei Energiebereichen bestimmt. Diese Energiebereiche werden aufgrund von Messungen eines Sr-90- und eines Sr-89-Präparates ausgewählt. Sie sind für jede Zählgeometrie und das verwendete Messgerät verschieden und müssen daher von jedem Anwender selbst ermittelt werden. Bereich A wird nach oben durch das Ende des Sr-90-Spektrums begrenzt. Bereich B reicht vom Ende des Bereichs A bis zum Ende des Sr-89-Spektrums.

Für die Zählraten des Strontium Messpräparates der i-ten Messung von n Wiederholungen gelten die Gleichungen (1) bis (3):

$$(1) \quad R_A(i) = f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(A)\,A_{Sr-90} + f_2(i)\,\varepsilon_{Y-90}(A)\,A_{Sr-90} + f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(A)\,A_{Sr-89} + f_6(i)\,\varepsilon_{Y-90}(A)\,A_{Y-90}$$

$$(2) \quad R_B(i) = f_2(i)\,\varepsilon_{Y-90}(B)\,A_{Sr-90} + f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)\,A_{Sr-89} + f_6(i)\,\varepsilon_{Y-90}(B)\,A_{Y-90}$$

Mit Gleichung (3) wird das Anwachsen des Y-90 zwischen Yttrium-Abtrennung und Beginn der ersten Messung berücksichtigt. Dagegen beschreiben die Terme mit $f_2(i)$ das Anwachsen während der einzelnen Messungen.

$$(3) \quad A_{Y-90} = f_0 A_{Sr-90}(0) = f_0 f_4 A_{Sr-90}$$

Das Einsetzen von Gleichung (3) in die Gleichungen (1) und (2) ergibt:

$$(4) \quad R_A(i) = f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(A)\,A_{Sr-90} + \left[f_0 f_4 f_6(i) + f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A)\,A_{Sr-90} + f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(A)\,A_{Sr-89}$$

$$(5) \quad R_B(i) = \left[f_0 f_4 f_6(i) + f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B)\,A_{Sr-90} + f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)\,A_{Sr-89}$$

mit

- $R_A(i)$ = Nettozählrate der i-ten Wiederholungsmessung des Strontiumpräparates im Kanalbereich A in s^{-1} zum Zeitpunkt des Beginns der ersten Messung
- $R_B(i)$ = Nettozählrate der i-ten Wiederholungsmessung des Strontiumpräparates im Kanalbereich B in s^{-1} zum Zeitpunkt des Beginns der ersten Messung
- $\varepsilon_{Y-90}(A)$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich A für die Messung des Y–90 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
- $\varepsilon_{Y-90}(B)$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich B für die Messung des Y–90 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
- $\varepsilon_{Sr-90}(A)$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich A für die Messung des Sr–90 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
- $\varepsilon_{Sr-90}(B)$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich B für die Messung des Sr–90 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
- $\varepsilon_{Sr-89}(A)$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich A für die Messung des Sr–89 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
- $\varepsilon_{Sr-89}(B)$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich B für die Messung des Sr–89 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
- A_{Sr-90} = Aktivität des Sr-90 am Anfang der 1.Messung in Bq
- A_{Sr-89} = Aktivität des Sr-89 am Anfang der 1.Messung in Bq
- A_{Y-90} = Aktivität des Y-90 am Anfang der 1.Messung in Bq
- $A_{Sr-90}(0)$ = Aktivität des Sr-90 zum Zeitpunkt der Yttrium-Abtrennung in Bq

Die einzelnen Zerfallskorrekionsfaktoren wurden aus einem bereits existierenden Berechnungsprogramm für die Aktivitätskonzentrationen entnommen, womit die nicht fortlaufende Nummerierung der Indizes zu erklären ist. Zur ausführlichen Herleitung der komplexeren Faktoren sei auf Seite 152 verwiesen. Die in den Gleichungen (1) bis (5) verwendeten Zerfallskorrektionsfaktoren werden berechnet nach:

(6) $$f_0 = \frac{\lambda_{Y-90}}{\lambda_{Y-90} - \lambda_{Sr-90}} \cdot \left(e^{-\lambda_{Sr-90} \cdot t_{A'}} - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_{A'}} \right)$$

(7) $$f_4 = e^{\lambda_{Sr-90} \cdot t_{A'}}$$

(8) $$f_1(i) = \frac{1 - e^{-\lambda_{Sr-90} \cdot t_m}}{\lambda_{Sr-90}\ t_m\ e^{\lambda_{Sr-90} \cdot t_1}}$$

(9) $$f_2(i) = \frac{\lambda_{Y-90}}{t_m(\lambda_{Y-90} - \lambda_{Sr-90})} \cdot \left[\frac{-e^{-\lambda_{Sr-90} \cdot t_1}}{\lambda_{Sr-90}} \left(e^{-\lambda_{Sr-90} \cdot t_m} - 1 \right) + \frac{e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_1}}{\lambda_{Y-90}} \left(e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_m} - 1 \right) \right]$$

(10) $$f_3(i) = \frac{1 - e^{-\lambda_{Sr-89} \cdot t_m}}{\lambda_{Sr-89}\ t_m\ e^{\lambda_{Sr-89} \cdot t_1}}$$

(11) $$f_6(i) = \frac{1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_m}}{\lambda_{Y-90}\ t_m\ e^{\lambda_{Y-90} \cdot t_1}}$$

mit $t_1 = (t_m + t_R + t_{QIP}) \cdot (i - 1)$ und $t_{A'} = t_A + t_D$

$\lambda_{Sr\text{-}89}$ = Zerfallskonstante des Sr–89 in s^{-1}
$\lambda_{Sr\text{-}90}$ = Zerfallskonstante des Sr–90 in s^{-1}
$\lambda_{Y\text{-}90}$ = Zerfallskonstante des Y–90 in s^{-1}
t_A = Zeitspanne zwischen Yttrium-Abtrennung und Beginn der ersten Messung in s
t_m = Messzeit einer Wiederholungsmessung in s
t_R = Rechenzeit des LSC zwischen zwei Wiederholungsmessungen in s
t_D = Zeitverzögerung des Messbeginns, Precount Delay, in s
t_{QIP} = Zeitverzögerung des Messbeginns aufgrund der Messung des externen Standards zur Ermittlung des Quenchgrades in s

Die Lösung des Gleichungssystems (4) bis (5) liefert für jede Wiederholungsmessung einen Schätzwert für die Aktivitätskonzentration des Sr-90 und Sr-89 zum Zeitpunkt des Beginns der ersten Messung. Als Endergebnis wird der Mittelwert aus n Wiederholungsmessungen zum Zeitpunkt der Probeentnahme angegeben (12, 13):

(12) $$c_{Sr-90} = \frac{e^{\lambda_{Sr-90} t_{B'}}}{n} \sum_{i=1}^{n} c_{Sr-90}(i) = f_4' \overline{c_{Sr-90}(i)}\ ; \qquad t_{B'} = t_B + t_D$$ t_B = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der ersten Messung in s

(13) $$c_{Sr-89} = \frac{e^{\lambda_{Sr-89} \cdot t_{B'}}}{n} \sum_{i=1}^{n} c_{Sr-89}(i) = f_5 \overline{c_{Sr-89}(i)}$$

Berechnung der kombinierten Messunsicherheiten der Aktivitätskonzentrationen und der erweiterten Messunsicherheiten

Die zur Berechnung der statistischen Messunsicherheit notwendigen Standardmessunsicherheiten der Aktivitätskonzentrationen der beiden Strontiumisotope sowie der mittleren Wiederfindungsrate sind im Folgenden dargestellt. Systematische Messunsicherheitseinflüsse des Typs B sind für dieses Verfahren nicht numerisch bekannt. Solche Parameter können im Rahmen der Bayes-Statistik als Zufallsvariablen mit subjektiven Wahrscheinlichkeitsverteilungen behandelt werden, wobei für die Parameterschätzung konkrete Beobachtungsdaten und a-priori-Verteilungen verwendet werden. Nur wenn die systematischen Messunsicherheitseinflüsse auf diese Weise erfasst werden, dürfen sie zusammen mit jenen des Typs A subsumiert werden. Andernfalls sind sie getrennt zusammen zu fassen, da sich systematische Abweichungen linear anstatt quadratisch fortpflanzen.
Die Standardmessunsicherheiten der Aktivitätskonzentrationen der beiden Strontiumisotope lauten:

(14) $$u(c_{Sr-90}) = f_4' \, u\left(\overline{c_{Sr-90}(i)}\right)$$

(15) $$u(c_{Sr-89}) = f_5 \, u\left(\overline{c_{Sr-89}(i)}\right)$$

Für jene Terme in den Gleichungen (14) und (15), die die Nachweiswahrscheinlichkeiten in den beiden Kanalbereichen enthalten, müssen die Kovarianzen berücksichtigt werden. Die Berechnung der entsprechenden Korrelationsmatrizen und die Berechnung bzw. Abschätzung der einzelnen Standardmessunsicherheiten sind ab Seite 154 nachzulesen. Zur Abschätzung der Standardmessunsicherheiten der Probeneinwaage wird eine Dreiecksverteilung angenommen. Sie liege innerhalb eines Bereichs von ± 1 % des entsprechenden Wertes. Dadurch erhält man:

(16) $$u(m) = \frac{0{,}01\, m}{\sqrt{6}}$$

Die erweiterten Messunsicherheiten $U(y)$ werden durch Multiplikation der kombinierten Messunsicherheiten mit dem Erweiterungsfaktor (Überdeckungsfaktor) k erhalten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass k für Einflussgrößen des Typs A dem jeweiligen Quantil der t-Verteilung entspricht. Abhängig vom effektiven Freiheitsgrad der Messgröße kann näherungsweise die Normalverteilung angenommen werden. Der effektive Freiheitsgrad f_{eff} wird gemäß Welch-Satterthwaite-Formel abgeschätzt:

(17) $$f_{eff} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^{n} \frac{u_i^4(y)}{f_i}}$$

mit

$u(y)$ = kombinierte Standardmessunsicherheit der Messgröße
$u_i(y)$ = Messunsicherheitsbeitrag der jeweiligen Eingangsgröße zur kombinierten Standardmessunsicherheit
f_i = Freiheitsgrad des jeweiligen Messunsicherheitsbeitrages

Fließen in die kombinierte Standardmessunsicherheit auch Einflussgrößen des Typs B mit ein, kann nicht mehr von einer Normalverteilung der Faltungsverteilung der normalverteilten Typ A- und der gleichverteilten Typ B-Einflussgrößen ausgegangen werden. Solche Faltungsverteilungen weichen erheblich von der Normalverteilung ab und müssen individuell durch aufwändige Integrationsrechnungen bestimmt werden. In solchen Fällen ist es daher nicht mehr zulässig, eine erweiterte Messunsicherheit anzugeben. Der Freiheitsgrad für Verteilungen von Typ B-Einflussgrößen kann in erster Näherung mittels folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$(18) \quad f_i = 0{,}5\left(\frac{u(y)}{u(x_i)}\right)^2$$

mit

$u(x_i)$ = Messunsicherheit der jeweiligen Eingangsgröße X_i

Abschätzung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen

Die Herleitung der Gleichungen zur Berechnung der charakteristischen Grenzen des Verfahrens wird gemäß DIN 25482 Teil 10 [66] durchgeführt. Näheres dazu siehe im Text zur 3-Fenstermethode im Abschnitt A 3-3 ab Seite 164.

Die Erkennungsgrenze ist definiert als:

$$(19) \quad y^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0)$$

Die Gleichung zur Abschätzung der Nachweisgrenze lautet:

$$(20) \quad \xi^* = a + \sqrt{a^2 + \left(k_{1-\beta}^2 - k_{1-\alpha}^2\right)\tilde{u}^2(0)}$$

mit

$$(21) \quad a = k_{1-\alpha}\,\tilde{u}(0) + \frac{1}{2}\frac{k_{1-\beta}^2}{y}\left(u^2(y) - \tilde{u}^2(0)\right)$$

Abschätzung des Vertrauensbereichs und des besten Schätzwertes der Messgröße

Der Vertrauensbereich der Aktivitätskonzentration wird mit Hilfe der unteren ξ_U und oberen Vertrauensgrenze ξ_O erhalten:

$$(22) \quad \xi_U = y - k_p \cdot u(y); \qquad \xi_O = y + k_q \cdot u(y),$$

wobei die Quantile der Standardnormalverteilung mit Hilfe der tabellierten Fehlerfunktion $\Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right)$ berechnet werden:

mit

$$(23) \quad p = \Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right) \cdot \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)$$

$$(24) \quad q = 1 - \Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right) \cdot \frac{\gamma}{2}$$

(25) $$\Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\frac{y}{u(y)}} e^{\left(-\frac{t^2}{2}\right)}dt$$

(26) $$z=y+\frac{u(y)e^{\left(-\frac{y^2}{2u^2(y)}\right)}}{\Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right)\sqrt{2\pi}}$$

Die Standardmessunsicherheit des besten Schätzwertes *z* für die Messgröße *Y* wird mittels Gleichung (27) berechnet:

(27) $$u(z)=\sqrt{u^2(y)-(z-y)z}$$

Erläuterungen der im Anhang A 3-2 verwendeten Zerfallskorrektionsfaktoren sowie der Ausdrücke für die einzelnen Aktivitätskonzentrationen und der dazu gehörenden Messunsicherheiten

Zerfallskorrektionsfaktoren zu Gleichungen (8) bis (11), Seite 149

Die Zerfallskorrektionsfaktoren, als Funktion der Anzahl *i* der Wiederholungsmessungen, werden mit

$$t_1=(t_m+t_R+t_{QIP})\cdot(i-1) \qquad \text{und} \qquad t_2=t_1+t_m$$

wie folgt berechnet:

1. $$f_1(i)=\frac{1}{t_m}\int_{t_1}^{t_2}\left[e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t}\right]dt \Leftrightarrow f_1(i)=-\frac{1}{\lambda_{Sr-90}t_m}\left[e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_2}-e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_1}\right]$$

$$\Leftrightarrow f_1(i)=\frac{1}{\lambda_{Sr-90}\ t_m}\left[e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_1}-e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot(t_1+t_m)}\right]\Leftrightarrow f_1(i)=\frac{1-e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_m}}{\lambda_{Sr-90}\ t_m\ e^{\lambda_{Sr-90}\cdot t_1}}$$

2. $$f_2(i)=\frac{1}{t_m}\int_{t_1}^{t_2}\left[\frac{\lambda_{Y-90}}{(\lambda_{Y-90}-\lambda_{Sr-90})}\cdot\left(e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t}-e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t}\right)\right]dt\Leftrightarrow$$

$$f_2(i)=\frac{1}{t_m}\cdot\frac{\lambda_{Y-90}}{(\lambda_{Y-90}-\lambda_{Sr-90})}\cdot\left[\frac{1}{\lambda_{Sr-90}}\left(e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_1}-e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_2}\right)-\frac{1}{\lambda_{Y-90}}\left(e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_1}-e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_2}\right)\right]$$

$$f_2(i)=\frac{\lambda_{Y-90}}{t_m(\lambda_{Y-90}-\lambda_{Sr-90})}\cdot\left[\frac{-e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_1}}{\lambda_{Sr-90}}\left(e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_m}-1\right)+\frac{e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_1}}{\lambda_{Y-90}}\left(e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_m}-1\right)\right]$$

3. $$f_3(i)=\frac{1}{t_m}\int_{t_1}^{t_2}\left[e^{-\lambda_{Sr-89}\cdot t}\right]dt \Leftrightarrow f_3(i)=-\frac{1}{\lambda_{Sr-89}\,t_m}\left[e^{-\lambda_{Sr-89}\cdot t_2}-e^{-\lambda_{Sr-89}\cdot t_1}\right]$$

$$\Leftrightarrow f_3(i)=\frac{1}{\lambda_{Sr-89}\,t_m}\left[e^{-\lambda_{Sr-89}\cdot t_1}-e^{-\lambda_{Sr-89}\cdot(t_1+t_m)}\right]\Leftrightarrow f_3(i)=\frac{1-e^{-\lambda_{Sr-89}\cdot t_m}}{\lambda_{Sr-89}\,t_m\,e^{\lambda_{Sr-89}\cdot t_1}}$$

4. $$f_6(i)=\frac{1}{t_m}\int_{t_1}^{t_2}\left[e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t}\right]dt \Leftrightarrow f_6(i)=-\frac{1}{\lambda_{Y-90}\,t_m}\left[e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_2}-e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_1}\right]$$

$$\Leftrightarrow f_6(i)=\frac{1}{\lambda_{Y-90}\,t_m}\left[e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_1}-e^{-\lambda_{Y-90}\cdot(t_1+t_m)}\right]\Leftrightarrow f_6(i)=\frac{1-e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_m}}{\lambda_{Y-90}\,t_m\,e^{\lambda_{Y-90}\cdot t_1}}$$

Aktivitätskonzentrationen zu Gleichungen (12) und (13), Seite 149

5. $$A_{Sr-90}(i)=\frac{detA_{Sr-90}}{detA}=\frac{\begin{vmatrix} R_A(i) & f_3(i)\,\varepsilon_{Sr\text{-}89}(A) \\ R_B(i) & f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A) & f_3(i)\,\varepsilon_{Sr\text{-}89}(A) \\ \left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B) & f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)\end{vmatrix}}$$

$$\Leftrightarrow A_{Sr-90}(i)=\frac{f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)\,R_A(i)-f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(A)\,R_B(i)}{\left[f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A)\right]f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)-\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B)f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(A)}$$

$$\Leftrightarrow A_{Sr-90}(i)=\frac{\varepsilon_{Sr-89}(B)\,R_A(i)-\varepsilon_{Sr-89}(A)\,R_B(i)}{\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]\left[\varepsilon_{Y-90}(A)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)-\varepsilon_{Y-90}(B)\,\varepsilon_{Sr-89}(A)\right]+f_1(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)}$$

$$\Leftrightarrow A_{Sr-90}(i)=\frac{\varepsilon_{Sr-89}(B)\,R_A(i)}{F_{Sr-90}}-\frac{\varepsilon_{Sr-89}(A)\,R_B(i)}{F_{Sr-90}}$$

6. $$c_{Sr-90}(i)=\frac{A_{Sr-90}(i)}{m\cdot\eta}=\varphi_1R_A(i)+\varphi_2R_B(i)$$

mit

φ_1 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-90 bezüglich der Nettozählrate im Kanalbereich A in $Bq\cdot s\cdot kg^{-1}$, aus j Kalibriermessungen erhalten

φ_2 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-90 bezüglich der Nettozählrate im Kanalbereich B in $Bq\cdot s\cdot kg^{-1}$, aus j Kalibriermessungen erhalten

m = Einwaage der Probe in kg

η = chemische Wiederfindungsrate des Strontiums

$F_{Sr\text{-}90}$ = zusammengefasster Nennerterm aus Gleichung (5.) in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$

7. $$A_{Sr-89}(i)=\frac{detA_{Sr-89}}{detA}=\frac{\begin{vmatrix} f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A) & R_A(i) \\ \left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B) & R_B(i) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A) & f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(A) \\ \left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B) & f_3(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(B) \end{vmatrix}} \Leftrightarrow A_{Sr-89}(i)=$$

$$\frac{\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A)R_B(i)+f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(A)R_B(i)-\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B)R_A(i)}{\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]f_3(i)\varepsilon_{Y-90}(A)\varepsilon_{Sr-89}(B)+f_1(i)f_3(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)\varepsilon_{Sr-89}(B)-\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]f_3(i)\varepsilon_{Y-90}(B)\varepsilon_{Sr-89}(A)}$$

$$\Leftrightarrow A_{Sr-89}(i)=\frac{\varepsilon_{Y-90}(A)R_B(i)+\dfrac{f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(A)}{\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]}R_B(i)-\varepsilon_{Y-90}(B)\,R_A(i)}{f_3(i)\,\varepsilon_{Y-90}(A)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)+\dfrac{f_1(i)f_3(i)}{\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]}\,\varepsilon_{Sr-90}(A)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)-f_3(i)\,\varepsilon_{Y-90}(B)\,\varepsilon_{Sr-89}(A)}$$

$$\Leftrightarrow A_{Sr-89}(i)=-\frac{\varepsilon_{Y-90}(B)\,R_A(i)}{F_{Sr-89}}+\frac{\left(\varepsilon_{Y-90}(A)+\dfrac{f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(A)}{\left[f_0f_4f_6(i)+f_2(i)\right]}\right)R_B(i)}{F_{Sr-89}}$$

8. $$c_{Sr-89}(i)=\frac{A_{Sr-89}(i)}{m\cdot\eta}=\varphi_3R_A(i)+\varphi_4R_B(i)$$

mit

φ_3 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-89 bezüglich der Nettozählrate im-Kanalbereich A in Bq·s·kg^{-1}, aus j Kalibriermessungen erhalten

φ_4 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-89 bezüglich der Nettozählrate im Kanalbereich B in Bq·s·kg^{-1}, aus j Kalibriermessungen erhalten

F_{Sr-89} = zusammengefasster Nennerterm aus Gleichung (7.) in Bq^{-1}·s^{-1}

Herleitung der kombinierten Standardmessunsicherheiten

Allgemein lautet der Ausdruck für die kombinierte Standardmessunsicherheit einer eindimensionalen Messgröße Y in Abhängigkeit von korrelierten Einflussgrößen X_i:

9. $$u(Y)=\sqrt{\boldsymbol{A}(X_i)\cdot\boldsymbol{U}(X_i)\cdot\boldsymbol{A}^{\boldsymbol{T}}(X_i)}$$

Darin sind $\boldsymbol{U}(X_i)$ die Korrelationsmatrix, $\boldsymbol{A}(X_i)$ die Funktionalmatrix der Sensitivitätskoeffizienten, auch Jacobi-Matrix genannt, und $\boldsymbol{A}^{\boldsymbol{T}}(X_i)$ die transponierte Funktionalmatrix.

Sr-90-Korrelationsmatrix

10. $$U(c_{Sr-90}(i))=\begin{pmatrix} u^2(\varphi_1) & 0 & u(\varphi_1)\,u(\varphi_2)\,r_{1,2} & 0 \\ 0 & u^2(R_A(i)) & 0 & 0 \\ u(\varphi_1)\,u(\varphi_2)\,r_{1,2} & 0 & u^2(\varphi_2) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u^2(R_B(i)) \end{pmatrix}$$

Der Korrelationskoeffizient $r_{1,2}$ wird berechnet aus:

11. $$r_{1,2} = \frac{\sum_{j=1}^{n}[\varphi_1(j)\varphi_2(j)] - \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\varphi_1(j)\sum_{j=1}^{n}\varphi_2(j)}{\sqrt{\left[\sum_{j=1}^{n}\varphi_1^2(j) - \frac{1}{n}\left(\sum_{j=1}^{n}\varphi_1(j)\right)^2\right]\cdot\left[\sum_{j=1}^{n}\varphi_2^2(j) - \frac{1}{n}\left(\sum_{j=1}^{n}\varphi_2(j)\right)^2\right]}}$$

Für die Ablehnung der Nullhypothese $r_{1,2} = 0$ (lineare, stochastische Unabhängigkeit) muss die Testgröße t mindestens so groß wie das Quantil der t-Verteilung sein, wobei eine Unsicherheit von 5 % toleriert wird:

12. $$|t| \geq t_{0,05,n-2} \;;\quad t = \frac{r_{1,2}\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{1,2}^2}}$$

Sr-89-Korrelationsmatrix

Aus Gleichung 7. ergibt sich die folgende Korrelationsmatrix, worin ausschließlich normalverteilte Zufallsgrößen angenommen werden:

13. $$U(c_{Sr-89}(i)) = \begin{pmatrix} u^2(\varphi_3) & 0 & u(\varphi_3)\,u(\varphi_4)\,r_{3,4} & 0 \\ 0 & u^2(R_A(i)) & 0 & 0 \\ u(\varphi_3)\,u(\varphi_4)\,r_{3,4} & 0 & u^2(\varphi_4) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u^2(R_B(i)) \end{pmatrix}$$

Sr-90-Funktionalmatrix

14. $$\boldsymbol{A}(c_{Sr-90}(i)) = (\mathbf{c}(\varphi_1) \quad \mathbf{c}(R_A(i)) \quad \mathbf{c}(\varphi_2) \quad \mathbf{c}(R_B(i)))$$

Transponierte Sr-90-Funktionalmatrix

15. $$\boldsymbol{A}^{\boldsymbol{T}}(c_{Sr-90}(i)) = \begin{pmatrix} \mathbf{c}(\varphi_1) \\ \mathbf{c}(R_A(i)) \\ \mathbf{c}(\varphi_2) \\ \mathbf{c}(R_B(i)) \end{pmatrix}$$

Sr-89-Funktionalmatrix

16. $$\boldsymbol{A}(c_{Sr-89}(i)) = (\mathbf{c}(\varphi_3) \quad \mathbf{c}(R_A(i)) \quad \mathbf{c}(\varphi_4) \quad \mathbf{c}(R_B(i)))$$

Transponierte Sr-89-Funktionalmatrix

17. $$\boldsymbol{A}^{\boldsymbol{T}}\left(c_{Sr-89}(i)\right)=\begin{pmatrix}\mathbf{c}(\varphi_3)\\ \mathbf{c}(R_A(i))\\ \mathbf{c}(\varphi_4)\\ \mathbf{c}(R_B(i))\end{pmatrix}$$

Die Matrizenmultiplikation ergibt einen Skalar für die zwei Varianzen bezüglich Sr-90 und Sr-89. Dessen Wurzel entspricht dann der gesuchten kombinierten Messunsicherheit.

Sr-90

18. $$u\left(\overline{c_{Sr-90}(i)}\right)=\sqrt{\frac{1}{n^2}\cdot\sum_{i=1}^{n}\left[\mathbf{c}(\varphi_1)\,\Phi_1+\mathbf{c}^{\mathbf{2}}(R_A(i))u^2(R_A(i))+\mathbf{c}(\varphi_2)\,\Phi_2+\mathbf{c}^{\mathbf{2}}(R_B(i))u^2(R_B(i))\right]}$$

$$\Phi_{\mathbf{1}}=\mathbf{c}(\varphi_1)u^2(\varphi_1)+\mathbf{c}(\varphi_2)u(\varphi_1)u(\varphi_2)r_{1,2}$$

$$\Phi_{\mathbf{2}}=\mathbf{c}(\varphi_2)u^2(\varphi_2)+\mathbf{c}(\varphi_1)u(\varphi_1)u(\varphi_2)r_{1,2}$$

Die Standardmessunsicherheiten der Nettozählraten lauten:

19. $$u(R_A(i))=\frac{R_A(i)}{t_m}+R_{0,A}(i)\left(\frac{1}{t_0}+\frac{1}{t_m}\right)$$

20. $$u(R_B(i))=\frac{R_B(i)}{t_m}+R_{0,B}(i)\left(\frac{1}{t_0}+\frac{1}{t_m}\right)$$

mit:

$R_{0,A}$ = Nulleffektzählrate der i-ten Messung im Kanalbereich A in s^{-1}

$R_{0,B}$ = Nulleffektzählrate der i-ten Messung im Kanalbereich B in s^{-1}

Sr-89

21. $$u\left(\overline{c_{Sr-89}(i)}\right)=\sqrt{\frac{1}{n^2}\cdot\sum_{i=1}^{n}\left[\mathbf{c}(\varphi_3)\,\Phi_3+\mathbf{c}^{\mathbf{2}}(R_A(i))\,u^2(R_A(i))+\mathbf{c}(\varphi_4)\,\Phi_4+\mathbf{c}^{\mathbf{2}}(R_B(i))\,u^2(R_B(i))\right]}$$

$$\Phi_{\mathbf{3}}=\mathbf{c}(\varphi_3)u^2(\varphi_3)+\mathbf{c}(\varphi_4)u(\varphi_3)u(\varphi_4)r_{3,4}$$

$$\Phi_{\mathbf{4}}=\mathbf{c}(\varphi_4)u^2(\varphi_4)+\mathbf{c}(\varphi_3)u(\varphi_3)u(\varphi_4)r_{3,4}$$

Die Standardmessunsicherheiten der mittleren verfahrensbezogenen Kalibrierfaktoren der *j* Kalibriermessungen lauten allgemein:

22. $$u(\varphi_i)=\sqrt{\frac{1}{n^2}\sum_{j=1}^{n}u^2(\varphi_i(j))};\qquad i=1;2;...;4$$

mit den Definitionen der einzelnen Kalibrierfaktorunsicherheiten gemäß den Gleichungen 23, 24; 26 und 28. Die Standardmessunsicherheiten für die zusammengefassten Terme $F_{\text{Sr-90}}$ und $F_{\text{Sr-89}}$ aus den Gleichungen 5. und 7. sind in 25. und 27. definiert.

23. $$u(\varphi_1(j)) = \sqrt{\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(B))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B)) + \mathbf{c^2}(F_{Sr-90})\, u^2(F_{Sr-90}) + \mathbf{c^2}(m) u^2(m) + \mathbf{c^2}(\eta) u^2(\eta)}$$

$$\Leftrightarrow \quad u(\varphi_1(j)) = \varphi_1(j) \sqrt{\frac{u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B))}{\varepsilon^2_{Sr-89}(B)} + \frac{u^2(F_{Sr-90})}{F^2_{Sr-90}} + \frac{u^2(m)}{m^2} + \frac{u^2(\eta)}{\eta^2}}$$

24. $$u(\varphi_2(j)) = \sqrt{\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(A)) u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) + \mathbf{c^2}(F_{Sr-90}) u^2(F_{Sr-90}) + \mathbf{c^2}(m) u^2(m) + \mathbf{c^2}(\eta) u^2(\eta)}$$

$$\Leftrightarrow \quad u(\varphi_2(j)) = \varphi_2(j) \sqrt{\frac{u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A))}{\varepsilon^2_{Sr-89}(A)} + \frac{u^2(F_{Sr-90})}{F^2_{Sr-90}} + \frac{u^2(m)}{m^2} + \frac{u^2(\eta)}{\eta^2}}$$

25. $$u(F_{Sr-90}) = \sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-90}(A))\, u^2(\varepsilon_{Sr-90}(A)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(A))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) \\ + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(B))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Y-90}(A))\, u^2(\varepsilon_{Y-90}(A)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Y-90}(B))\, u^2(\varepsilon_{Y-90}(B))\end{array}}$$

$$\Leftrightarrow u(F_{Sr-90}) = \sqrt{\begin{array}{l}\varepsilon^2_{Sr-89}(B)\, u^2(\varepsilon_{Sr-90}(A)) + [f_0 f_4 f_6(i) + f_2(i)]^2 \varepsilon^2_{Y-90}(B)\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) \\ + [(f_0 f_4 f_6(i) + f_2(i))\varepsilon_{Y-90}(A) + \varepsilon_{Sr-90}(A)]^2\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B)) + [f_0 f_4 f_6(i) + f_2(i)]^2\, \varepsilon^2_{Sr-89}(B) u^2(\varepsilon_{Y-90}(A)) \\ + [f_0 f_4 f_6(i) + f_2(i)]^2\, \varepsilon^2_{Sr-89}(A) u^2(\varepsilon_{Y-90}(B))\end{array}}$$

26. $$u(\varphi_3(j)) = \sqrt{\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Y-90}(B)) u^2(\varepsilon_{Y-90}(B)) + \mathbf{c^2}(F_{Sr-89}) u^2(F_{Sr-89}) + \mathbf{c^2}(m) u^2(m) + \mathbf{c^2}(\eta) u^2(\eta)}$$

$$\Leftrightarrow \quad u(\varphi_3(j)) = \varphi_3(j) \sqrt{\frac{u^2(\varepsilon_{Y-90}(B))}{\varepsilon^2_{Y-90}(B)} + \frac{u^2(F_{Sr-89})}{F^2_{Sr-89}} + \frac{u^2(m)}{m^2} + \frac{u^2(\eta)}{\eta^2}}$$

27. $$u(F_{\text{Sr-89}}) = \sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c^2}(\varepsilon_{\text{Sr-90}}(\text{A}))\, u^2(\varepsilon_{\text{Sr-90}}(\text{A})) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{\text{Sr-89}}(\text{A}))\, u^2(\varepsilon_{\text{Sr-89}}(\text{A})) \\ + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{\text{Sr-89}}(\text{B}))\, u^2(\varepsilon_{\text{Sr-89}}(\text{B})) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{\text{Y-90}}(\text{A}))\, u^2(\varepsilon_{\text{Y-90}}(\text{A})) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{\text{Y-90}}(\text{B}))\, u^2(\varepsilon_{\text{Y-90}}(\text{B}))\end{array}}$$

$$\Leftrightarrow \quad u(F_{\text{Sr-89}}) = \sqrt{\begin{array}{l}\dfrac{f_3^2(i)}{[f_0 f_4 f_6(i) + f_2(i)]^2} \varepsilon^2_{\text{Sr-89}}(\text{B}) u^2(\varepsilon_{\text{Sr-90}}(\text{A})) + f_3^2(i) \varepsilon^2_{\text{Y-90}}(\text{B})\, u^2(\varepsilon_{\text{Sr-89}}(\text{A})) \\ + \left[f_3(i) \varepsilon_{\text{Y-90}}(\text{A}) + \dfrac{f_3(i)}{f_0 f_4 f_6(i) + f_2(i)} \varepsilon_{\text{Sr-90}}(\text{A}) \right]^2 u^2(\varepsilon_{\text{Sr-89}}(\text{B})) \\ + f_3^2(i) \varepsilon^2_{\text{Sr-89}}(\text{B})\, u^2(\varepsilon_{\text{Y-90}}(\text{A})) + f_3^2(i) \varepsilon^2_{\text{Sr-89}}(\text{A})\, u^2(\varepsilon_{\text{Y-90}}(\text{B}))\end{array}}$$

28. $$u(\varphi_4(j)) = \sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c^2}(\varepsilon_{\mathrm{Y-90}}(\mathrm{A}))u^2(\varepsilon_{\mathrm{Y-90}}(\mathrm{A})) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{\mathrm{Sr-90}}(\mathrm{A}))u^2(\varepsilon_{\mathrm{Sr-90}}(\mathrm{A})) \\ + \mathbf{c^2}(F_{\mathrm{Sr-89}})u^2(F_{\mathrm{Sr-89}}) + \mathbf{c^2}(m)u^2(m) + \mathbf{c^2}(\eta)u^2(\eta)\end{array}}$$

$$\Leftrightarrow u(\varphi_4(j)) =$$

$$\varphi_4(j)\sqrt{\frac{u^2(\varepsilon_{\mathrm{Y-90}}(\mathrm{A}))}{\left(\varepsilon_{\mathrm{Y-90}}(\mathrm{A}) + \frac{\varepsilon_{\mathrm{Sr-90}}(\mathrm{A})}{f_0 f_4 f_6(i) + f_2(i)}\right)^2} + \frac{u^2(\varepsilon_{\mathrm{Sr-90}}(\mathrm{A}))}{\left(\varepsilon_{\mathrm{Y-90}}(\mathrm{A}) + \frac{\varepsilon_{\mathrm{Sr-90}}(\mathrm{A})}{f_0 f_4 f_6(i) + f_2(i)}\right)^2 [f_0 f_4 f_6(i) + f_2(i)]^2} + \frac{u^2(F_{\mathrm{Sr-89}})}{F_{\mathrm{Sr-89}}^2} + \frac{u^2(m)}{m^2} + \frac{u^2(\eta)}{\eta^2}}$$

Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen

In den folgenden Textabschnitten werden griechische Buchstaben für die Kennzeichnung der Schätzwerte der Eingangsgröße Nettozählrate sowie der Messgrößen Sr-90/Sr-89-Aktivitätskonzentration verwendet. Für die Erkennungsgrenzen werden kleine, für die Nachweisgrenzen große Buchstaben benutzt.

Sr-90-Erkennungsgrenze

Zur Berechnung der Erkennungsgrenze sind in Gleichung 18., Seite 156, sämtliche Nettozählraten durch die Schätzwerte der entsprechenden Nulleffektzählraten, $\rho_{A,B}(i)$ zu ersetzen, wodurch folgender Ausdruck für die Standardmessunsicherheit des Schätzwertes der mittleren Sr-90-Aktivitätskonzentration, $\tilde{u}\left(\overline{\chi_{\mathrm{Sr-90}}(i)}\right)$, erhalten wird:

29. $$\tilde{u}\left(\overline{\chi_{Sr-90}(i)}\right) = \sqrt{\frac{1}{n^2} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left[\mathbf{c}(\varphi_1)\Phi_1 + \mathbf{c^2}(\rho_A(i))u^2(\rho_A) + \mathbf{c}(\varphi_2)\Phi_2 + \mathbf{c^2}(\rho_B(i))u^2(\rho_B)\right]}$$

$$\Phi_{\mathbf{1}} = \mathbf{c}(\varphi_1)u^2(\varphi_1) + \mathbf{c}(\varphi_2)u(\varphi_1)u(\varphi_2)r_{1,2}$$

$$\Phi_{\mathbf{2}} = \mathbf{c}(\varphi_2)u^2(\varphi_2) + \mathbf{c}(\varphi_1)u(\varphi_1)u(\varphi_2)r_{1,2}$$

Nach der Berechnung der Differentialkoeffizienten und Einsetzen der Nulleffektzählraten $R_{0,A}$ und $R_{0,B}$ als Schätzwerte der einzelnen Nulleffekte gilt dann gemäß Gleichung (19), Seite 151, für die Erkennungsgrenze:

30. $$\chi_{Sr-90}{}^{*} = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) = k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_0^2} \cdot \sum_{i=1}^{n_0} \left[R_{0,A}(i)\Phi_1^{*} + \varphi_1^2 u^2(R_{0,A}(i)) + R_{0,B}(i)\Phi_2^{*} + \varphi_2^2 u^2(R_{0,B}(i))\right]}$$

$$\Phi_1^{*} = R_{0,A}(i)u^2(\varphi_1) + R_{0,B}(i)u(\varphi_1)u(\varphi_2)r_{1,2}$$

$$\Phi_2^{*} = R_{0,B}(i)u^2(\varphi_2) + R_{0,A}(i)u(\varphi_1)u(\varphi_2)r_{1,2}$$

mit

31. $$u^2(R_{0,A}(i)) = R_{0,A}(i)\left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right)$$

32. $$u^2(R_{0,B}(i)) = R_{0,B}(i)\left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right)$$

und mit

$R_{0,A}(i)$ = Nulleffektzählrate der i-ten Messung im Kanalbereich A in s^{-1}

$R_{0,B}(i)$ = Nulleffektzählrate der i-ten Messung im Kanalbereich B in s^{-1}

$k_{1-\alpha}$ = Quantil der Normalverteilung, $\alpha = 0{,}05$

n_0 = Anzahl der Nulleffektmessungen

Sr-90-Nachweisgrenze

Gemäß den Gleichungen (20) und (21) auf Seite 151 erhält man für die Nachweisgrenze den folgenden Ausdruck:

33.
$$X_{Sr-90}^{*} = \chi_{Sr-90}^{*} + \frac{1}{2}\frac{k_{1-\beta}^2}{\overline{c_{Sr-90}(i)}}\left(u^2\left(\overline{c_{Sr-90}(i)}\right) - \left(\frac{\chi_{Sr-90}^{*}}{k_{1-\alpha}}\right)^2\right) + \sqrt{\left[\chi_{Sr-90}^{*} + \frac{1}{2}\frac{k_{1-\beta}^2}{\overline{c_{Sr-90}(i)}}\left(u^2\left(\overline{c_{Sr-90}(i)}\right) - \left(\frac{\chi_{Sr-90}^{*}}{k_{1-\alpha}}\right)^2\right)\right]^2 + \left(k_{1-\beta}^2 - k_{1-\alpha}^2\right)\left(\frac{\chi_{Sr-90}^{*}}{k_{1-\alpha}}\right)^2}$$

Sr-89-Erkennungsgrenze

Mit Hilfe der Gleichungen (19) Seite 151 und 21., Seite 156, erhält man für die Erkennungsgrenze:

34.
$$\chi_{Sr-89}^{*} = k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_0^2} \cdot \sum_{i=1}^{n_0}\left[R_{0,A}(i)\,\Phi_3^{*} + \varphi_3^2\,u^2\left(R_{0,A}(i)\right) + R_{0,B}(i)\,\Phi_4^{*} + \varphi_4^2\,u^2\left(R_{0,B}(i)\right)\right]}$$

$$\Phi_3^{*} = R_{0,A}(i)\;u^2(\varphi_3) + R_{0,B}(i)\,u(\varphi_3)\,u(\varphi_4)\;r_{3,4}$$

$$\Phi_4^{*} = R_{0,B}(i)\;u^2(\varphi_4) + R_{0,A}(i)\,u(\varphi_3)\,u(\varphi_4)\;r_{3,4}$$

Sr-89-Nachweisgrenze

Analog zum Ausdruck für Sr-90 gilt für die Nachweisgrenze des Sr-89:

35.
$$X_{Sr-89}^{*} = \chi_{Sr-89}^{*} + \frac{1}{2}\frac{k_{1-\beta}^2}{\overline{c_{Sr-89}(i)}}\left(u^2\left(\overline{c_{Sr-89}(i)}\right) - \left(\frac{\chi_{Sr-89}^{*}}{k_{1-\alpha}}\right)^2\right) + \sqrt{\left[\chi_{Sr-89}^{*} + \frac{1}{2}\frac{k_{1-\beta}^2}{\overline{c_{Sr-89}(i)}}\left(u^2\left(\overline{c_{Sr-89}(i)}\right) - \left(\frac{\chi_{Sr-89}^{*}}{k_{1-\alpha}}\right)^2\right)\right]^2 + \left(k_{1-\beta}^2 - k_{1-\alpha}^2\right)\left(\frac{\chi_{Sr-89}^{*}}{k_{1-\alpha}}\right)^2}$$

A 3-3 Sr-89/90-Bestimmung mittels LSC in drei Energieregionen A, B und C inklusive Bestimmung der Wiederfindungsrate mittels Sr-85 (DWD)

Die Zählrate des Strontium-Präparats wie auch der Nulleffekt werden in drei Energiebereichen bestimmt. Diese Energiebereiche werden aufgrund von Messungen eines Sr-85-, eines Sr-90- und eines Y-90-Präparates ausgewählt. Sie sind für jede Zählgeometrie und das verwendete Messgerät verschieden und müssen daher von jedem Anwender selbst ermittelt werden. Bereich A wird nach oben durch das Ende des Sr-85-Spektrums begrenzt, wobei die Komponente, die auf die Emission von Konversionselektronen zurückgeführt werden kann, abgeschnitten wird. Bereich B reicht vom Ende des Bereichs A bis zum Ende des Sr-90-Spektrums. Bereich C verläuft vom Ende des Sr-90-Spektrums bis zum Ende des Y-90-Spektrums. Es wird empfohlen, die Kanalbereichsgrenzen mithilfe des FOM-Wertes zu optimieren. Beispielsweise lauten die Grenzen für Low-Level-Messungen mit 20 mL PE-Messfläschchens, 2 mL Toluolsulfonsäure, 19 mL Ultima Gold AB und Perkin Elmer Modell Tri-Carb 3170TR/ SL: Bereich A von 1 keV bis 9 keV, B von 9 keV bis 225 keV und C von 225 keV bis 1050 keV.
Nach einer Yttrium-Abtrennung gelten für die Nettozählraten des Strontium-Präparates der Messung *i* von *n* Wiederholungen die Gleichungen (1) bis (4).

(1) $$R_A(i) = f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-85}(A)\,A_{Sr-85} + f_2(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(A)\,A_{Sr-90} + f_3(i)\,\varepsilon_{Y-90}(A)\,A_{Sr-90} + f_4(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(A)\,A_{Sr-89} + f_8(i)\,\varepsilon_{Y-90}(A)\,A_{Y-90}$$

(2) $$R_B(i) = f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-85}(B)\,A_{Sr-85} + f_2(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(B)\,A_{Sr-90} + f_3(i)\,\varepsilon_{Y-90}(B)\,A_{Sr-90} + f_4(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)\,A_{Sr-89} + f_8(i)\,\varepsilon_{Y-90}(B)\,A_{Y-90}$$

(3) $$R_C(i) = f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-85}(C)\,A_{Sr-85} + f_2(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(C)\,A_{Sr-90} + f_3(i)\,\varepsilon_{Y-90}(C)\,A_{Sr-90} + f_4(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(C)\,A_{Sr-89} + f_8(i)\,\varepsilon_{Y-90}(C)\,A_{Y-90}$$

(4) $$A_{Y-90} = f_0 A_{Sr-90}(0) = f_0 f_5 A_{Sr-90}$$

Mit Gleichung (4) wird das Anwachsen des Y-90 zwischen Yttrium-Abtrennung und Beginn der ersten Messung berücksichtigt. Hingegen beschreiben die Terme mit $f_3(i)$ das Anwachsen während der einzelnen Messungen.
Das Einsetzen von Gleichung (4) in die Gleichungen (1) bis (3) ergibt:

(5) $$R_A(i) = f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-85}(A)\,A_{Sr-85} + f_2(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(A)\,A_{Sr-90} + \left[f_0 f_5 f_8(i) + f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A)\,A_{Sr-90} + f_4(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(A)\,A_{Sr-89}$$

(6) $$R_B(i) = f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-85}(B)\,A_{Sr-85} + f_2(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(B)\,A_{Sr-90} + \left[f_0 f_5 f_8(i) + f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B)\,A_{Sr-90} + f_4(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)\,A_{Sr-89}$$

(7) $$R_C(i) = f_1(i)\,\varepsilon_{Sr-85}(C)\,A_{Sr-85} + f_2(i)\,\varepsilon_{Sr-90}(C)\,A_{Sr-90} + \left[f_0 f_5 f_8(i) + f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(C)\,A_{Sr-90} + f_4(i)\,\varepsilon_{Sr-89}(C)\,A_{Sr-89}$$

mit

$R_A(i)$ = Nettozählrate der i-ten Wiederholungsmessung des Strontiumpräparates im Kanalbereich A in s^{-1} zum Zeitpunkt des Beginns der ersten Messung

$R_B(i)$ = Nettozählrate der i-ten Wiederholungsmessung des Strontiumpräparates im Kanalbereich B in s^{-1} zum Zeitpunkt des Beginns der ersten Messung

$R_C(i)$ = Nettozählrate der i-ten Wiederholungsmessung des Strontiumpräparates im Kanalbereich C in s^{-1} zum Zeitpunkt des Beginns der ersten Messung

$\varepsilon_{Sr\text{-}85(A)}$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich A für die Messung des Sr-85 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
$\varepsilon_{Sr\text{-}85(B)}$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich B für die Messung des Sr-85 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
$\varepsilon_{Sr\text{-}90(A)}$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich A für die Messung des Sr-90 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
$\varepsilon_{Sr\text{-}90(B)}$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich B für die Messung des Sr-90 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
$\varepsilon_{Sr\text{-}90(C)}$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich C für die Messung des Sr-90 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
$\varepsilon_{Sr\text{-}89(A)}$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich A für die Messung des Sr-89 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
$\varepsilon_{Sr\text{-}89(B)}$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich B für die Messung des Sr-89 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
$\varepsilon_{Sr\text{-}89(C)}$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich C für die Messung des Sr-89 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
$\varepsilon_{Y\text{-}90(A)}$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich A für die Messung des Y-90 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
$\varepsilon_{Y\text{-}90(B)}$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich B für die Messung des Y-90 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
$\varepsilon_{Y\text{-}90(C)}$ = Nachweiswahrscheinlichkeit im Kanalbereich C für die Messung des Y-90 in $Bq^{-1}\cdot s^{-1}$
$A_{Sr\text{-}85}$ = Aktivität des Sr-85 am Anfang der 1. Messung in Bq
$A_{Sr\text{-}90}$ = Aktivität des Sr-90 am Anfang der 1. Messung in Bq
$A_{Sr\text{-}89}$ = Aktivität des Sr-89 am Anfang der 1. Messung in Bq
$A_{Y\text{-}90}$ = Aktivität des aus Sr-90 angewachsenen Y-90 am Anfang der 1. Messung in Bq
$A_{Sr\text{-}90(0)}$ = Aktivität des Sr-90 zum Zeitpunkt der Yttrium-Abtrennung in Bq

Die einzelnen Zerfallskorrekturfaktoren wurden aus einem bereits existierenden Berechnungsprogramm für die Aktivitätskonzentrationen entnommen, womit die nicht fortlaufende Nummerierung der Indizes zu erklären ist. Zur ausführlichen Herleitung der komplexeren Faktoren sei auf Seite 152, A 3-2, verwiesen. Die in den Gleichungen (1) bis (7) verwendeten Zerfallskorrekturfaktoren lauten:

(8) $$f_0 = \frac{\lambda_{Y-90}}{\lambda_{Y-90} - \lambda_{Sr-90}} \cdot \left(e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_{A'}} - e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_{A'}} \right)$$

(9) $$f_1(i) = \frac{1 - e^{-\lambda_{Sr-85}\cdot t_m}}{\lambda_{Sr-85}\ t_m\ e^{\lambda_{Sr-85}\cdot t_1}}$$

(10) $$f_2(i) = \frac{1 - e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_m}}{\lambda_{Sr-90}\ t_m\ e^{\lambda_{Sr-90}\cdot t_1}}$$

(11) $$f_3(i) = \frac{\lambda_{Y-90}}{t_m\left(\lambda_{Y-90} - \lambda_{Sr-90}\right)} \cdot \left[\frac{-e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_1}}{\lambda_{Sr-90}} \left(e^{-\lambda_{Sr-90}\cdot t_m} - 1 \right) + \frac{e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_1}}{\lambda_{Y-90}} \left(e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_m} - 1 \right) \right]$$

(12) $$f_4(i) = \frac{1 - e^{-\lambda_{Sr-89}\cdot t_m}}{\lambda_{Sr-89}\ t_m\ e^{\lambda_{Sr-89}\cdot t_1}}$$

(13) $$f_5 = e^{\lambda_{Sr-90}\cdot t_{A'}}$$

(14) $$f_8(i) = \frac{1 - e^{-\lambda_{Y-90}\cdot t_m}}{\lambda_{Y-90}\ t_m\ e^{\lambda_{Y-90}\cdot t_1}}$$

mit $t_1 = \left(t_m + t_R + t_{QIP}\right) \cdot (i-1)$ und $t_{A'} = t_A + t_D$ und

$\lambda_{Sr\text{-}85}$ = Zerfallskonstante des Sr-85 in s^{-1}
$\lambda_{Sr\text{-}90}$ = Zerfallskonstante des Sr-90 in s^{-1}
$\lambda_{Sr\text{-}89}$ = Zerfallskonstante des Sr-89 in s^{-1}
$\lambda_{Y\text{-}90}$ = Zerfallskonstante des Y-90 in s^{-1}
t_A = Zeitspanne zwischen Yttrium-Abtrennung und Beginn der ersten Messung in s
t_m = Messzeit einer Wiederholungsmessung in s
t_R = Rechenzeit des LSC zwischen zwei Wiederholungsmessungen in s
t_D = Zeitverzögerung des Messbeginns, Precount Delay, in s
t_{QIP} = Zeitverzögerung des Messbeginns aufgrund der Messung des externen Standards zur Ermittlung des Quenchgrades in s

Die Lösung des Gleichungssystems (5) bis (7) liefert für jede Wiederholungsmessung einen Schätzwert für die Aktivitätskonzentration des Sr-85, Sr-90 und Sr-89 zum Zeitpunkt des Beginns der ersten Messung (siehe ab Seite 167). Als Endergebnis wird der Mittelwert aus *n* Wiederholungsmessungen zum Zeitpunkt der Probeentnahme angegeben:

(15) $$c_{Sr-90} = \frac{e^{\lambda_{Sr-90}\, t_{B'}}}{n} \sum_{i=1}^{n} c_{Sr-90}(i) = f_5' \, \overline{c_{Sr-90}(i)}; \qquad t_{B'} = t_B + t_D$$

t_B = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der ersten Messung in s
$c_{Sr\text{-}90}$ = Schätzwert für die mittlere Aktivitätskonzentration des Sr-90 in $Bq \cdot kg^{-1}$

(16) $$c_{Sr-89} = \frac{e^{\lambda_{Sr-89} \cdot t_{B'}}}{n} \sum_{i=1}^{n} c_{Sr-89}(i) = f_6 \, \overline{c_{Sr-89}(i)}$$

t_B = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der ersten Messung in s
$c_{Sr\text{-}89}$ = Schätzwert für die mittlere Aktivitätskonzentration des Sr-89 in $Bq \cdot kg^{-1}$

Die mittlere Wiederfindungsrate wird definiert als:

(17) $$\eta = \frac{1}{m_{Sr-85} \cdot c_{Sr-85}} \cdot \frac{e^{\lambda_{Sr-85} \cdot t_{C'}}}{n} \sum_{i=1}^{n} A_{Sr-85}(i) = \frac{f_7 \, \overline{A_{Sr-85}(i)}}{A_{Sr-85}(0)}; \qquad t_{C'} = t_C + t_D$$

$m_{Sr\text{-}85}$ = Einwaage der Sr-85-Standardlösung in g
$c_{Sr\text{-}85}$ = Konzentration der Sr-85-Standardlösung in $Bq \cdot g^{-1}$
t_C = Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt der Sr-85-Einwaage und dem Beginn der 1. Messung in s

Die mittlere Sr-85-Aktivität wird mithilfe der Gleichung 6., Seite 168, berechnet. Die mittleren Aktivitätskonzentrationen des Sr-90 und Sr-89 sind unter Zuhilfenahme der Gleichungen 10. und 14. auf Seite 169 zu berechnen.

Berechnung der kombinierten Standardmessunsicherheiten der Aktivitätskonzentrationen und der erweiterten Messunsicherheiten

Die zur Berechnung der statistischen Messunsicherheit notwendigen Standardmessunsicherheiten der Aktivitätskonzentrationen der beiden Strontiumisotope sowie der mittleren Wiederfindungsrate

sind im Folgenden dargestellt. Systematische Messunsicherheitseinflüsse des Typs B sind für dieses Verfahren nicht numerisch bekannt. Solche Parameter können im Rahmen der Bayes-Statistik als Zufallsvariablen mit subjektiven Wahrscheinlichkeitsverteilungen behandelt werden, wobei für die Parameterschätzung konkrete Beobachtungsdaten und a-priori-Verteilungen verwendet werden. Nur wenn die systematischen Messunsicherheitsbeiträge auf diese Weise erfasst werden, dürfen sie zusammen mit jenen des Typs A subsumiert werden. Andernfalls sind sie getrennt zusammenzufassen, da sich systematische Abweichungen linear anstatt quadratisch fortpflanzen.
Die Standardmessunsicherheit für Sr-90 lautet:

$$(18) \qquad u(c_{Sr-90}) = \sqrt{\left[\frac{\partial(c_{Sr-90})}{\partial(f_5')}\right]^2 u^2(f_5') + \left[\frac{\partial(c_{Sr-90})}{\partial(\overline{c_{Sr-90}(i)})}\right]^2 u^2(\overline{c_{Sr-90}(i)})}$$

Die partiellen Ableitungen der Aktivitätskonzentration als Messgröße nach den einzelnen Eingangsgrößen, d. h. die Sensitivitätskoeffizienten, werden im folgenden Text nach dem Muster **c**(*Eingangsgröße*) abgekürzt. Somit wird aus Gleichung (18) die folgende:

$$(19) \qquad u(c_{Sr-90}) = \sqrt{\mathbf{c}^2(f_5')\, u^2(f_5') + \mathbf{c}^2(\overline{c_{Sr-90}(i)})\, u^2(\overline{c_{Sr-90}(i)})}$$

Mit $\mathbf{c}^2(f_5') = (\overline{c_{Sr-90}(i)})^2$; $\mathbf{c}^2(\overline{c_{Sr-90}(i)}) = (f_5')^2$ *und* $u^2(f_5') = 0$ folgt

$$(20) \qquad u(c_{Sr-90}) = f_5'\, u(\overline{c_{Sr-90}(i)})$$

Analoges Vorgehen ergibt für Sr-89:

$$(21) \qquad u(c_{Sr-89}) = f_6\, u(\overline{c_{Sr-89}(i)})$$

Für die chemische Wiederfindungsrate erhält man mit

$$\left(\frac{\partial(\eta)}{\partial(m_{Sr-85})}\right)^2 = \mathbf{c}^2(m_{Sr\text{-}85}) = \left(-\frac{f_7(\overline{A_{Sr-85}(i)})}{m_{Sr-85}^2\, c_{Sr-85}}\right)^2;\ \mathbf{c}^2(c_{Sr\text{-}85}) = \left(-\frac{f_7(\overline{A_{Sr-85}(i)})}{c_{Sr-85}^2\, m_{Sr-85}}\right)^2,$$

$$u^2(f_7) = 0,\ \mathbf{c}^2(\overline{A_{Sr-85}(i)}) = \left(\frac{f_7}{m_{Sr-85}\, c_{Sr-85}}\right)^2$$

den folgenden Ausdruck:

$$(22) \qquad u(\eta) = \eta \sqrt{\frac{u^2(m_{Sr\text{-}85})}{m_{Sr-85}^2} + \frac{u^2(c_{Sr\text{-}85})}{c_{Sr-85}^2} + \frac{u^2(\overline{A_{Sr-85}(i)})}{(\overline{A_{Sr-85}(i)})^2}}$$

Für jene Terme in den Gleichungen (20) bis (22), die die Nachweiswahrscheinlichkeiten in den drei Kanalbereichen enthalten, müssen die Kovarianzen berücksichtigt werden. Die Nettozählraten in den einzelnen Kanalbereichen werden hingegen als linear unabhängig von einander betrachtet.

Die Berechnung der entsprechenden Korrelationsmatrizen und die Berechnung bzw. Abschätzung der einzelnen Standardmessunsicherheiten sind ab Seite 170 nachzulesen. Zur Abschätzung der Standardmessunsicherheiten der Sr-85-Konzentration und dessen Einwaage wird eine Dreiecksverteilung angenommen. Die Sr-85-Konzentration liege innerhalb eines Bereichs von ± 2 % des entsprechenden Wertes. Für die Einwaage gilt das Gleiche. Dadurch erhält man:

(23) $$u(m_{Sr-85}) = \frac{0{,}02\, m_{Sr-85}}{\sqrt{6}} \;;\quad u(c_{Sr-85}) = \frac{0{,}02\, c_{Sr-85}}{\sqrt{6}}$$

Die erweiterten Messunsicherheiten $U(y)$ werden durch Multiplikation der kombinierten Standardmessunsicherheiten mit dem Erweiterungsfaktor (Überdeckungsfaktor) k erhalten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass k für Einflussgrößen des Typs A dem jeweiligen Quantil der t-Verteilung entspricht. Abhängig vom effektiven Freiheitsgrad der Messgröße kann näherungsweise die Normalverteilung angenommen werden. Der effektive Freiheitsgrad f_{eff} wird gemäß Welch-Satterthwaite-Formel abgeschätzt:

(24) $$f_{eff} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^{n} \frac{u_i^4(y)}{f_i}}$$

mit

$u(y)$ = kombinierte Standardmessunsicherheit der Messgröße
$u_i(y)$ = Messunsicherheitsbeitrag der jeweiligen Einflussgröße
f_i = Freiheitsgrad des jeweiligen Messunsicherheitsbeitrages

Fließen in die kombinierte Standardmessunsicherheit auch Einflussgrößen des Typs B mit ein, kann nicht mehr von einer Normalverteilung der Faltungsverteilung der normalverteilten Typ A- und der gleichverteilten Typ B-Einflussgrößen ausgegangen werden. Solche Faltungsverteilungen weichen erheblich von der Normalverteilung ab und müssen individuell durch aufwändige Integrationsrechnungen bestimmt werden. In solchen Fällen ist es daher nicht mehr zulässig, eine erweiterte Messunsicherheit anzugeben.
Der Freiheitsgrad für Verteilungen von Typ B-Einflussgrößen kann in erster Näherung mittels folgender Gleichung abgeschätzt werden:

(25) $$f_{\mathrm{i}} = 0{,}5 \left(\frac{u(y)}{u(x_i)} \right)^2$$

mit

$u(x_i)$ = Messunsicherheitsbeitrag der Eingangsgröße X_i

Abschätzung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen

Die Herleitung der Gleichungen zur Berechnung der charakteristischen Grenzen des Verfahrens wird gemäß DIN 25482 Teil 10 [66] durchgeführt. Die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenze erfolgt auf der Basis der Bayes-Statistik, wodurch sich das Problem der Berechnung der charakteristischen Grenzen auf die Bestimmung der Standardmessunsicherheit $\tilde{u}(\xi)$ als Funktion des wahren Wertes der Messgröße Y reduziert. Diese Funktion muss entweder berechnet oder experimentell ermittelt werden. Sie dient als Grundlage zur Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenze.

Die Gleichungen der Standardmessunsicherheiten dienen als Grundlage für die Erstellung der Funktionen $\tilde{u}_i(\xi_i)$, die entweder exakt oder iterativ berechnet werden können. Die notwendige Bedingung für die exakte Lösung ist die Existenz einer Funktion, die die Standardmessunsicherheit der mittleren Zählrate dieser Zählrate zuordnet. Diese Funktion wird in die Gleichung von $u(y)$ anstelle der Standardmessunsicherheit der Zählrate eingesetzt. Das primäre Messergebnis y der Messgröße Y folgt mit Hilfe der Modellfunktion aus den Schätzwerten x_i der gemessenen Eingangsgrößen X_i.

Danach muss die Zählrate mit Hilfe der umgeformten Modellfunktion durch einen Ausdruck von y substituiert werden, sodass nach dem Ersetzen von y durch ξ die Funktion $\tilde{u}(\xi)$ erhalten wird.

Setzt man in dieser Funktion den wahren Wert ξ gleich Null oder liegen die Standardmessunsicherheiten *u(0)* von mehreren Blindwert- oder Nulleffektmessungen vor, lässt sich daraus die Erkennungsgrenze berechnen:

$$(26) \qquad y^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \Leftrightarrow y^* = k_{1-\alpha} \sqrt{s_0^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n_0} \right)} \Leftrightarrow y^* = k_{1-\alpha} \sqrt{R_0 \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)}$$

mit

$$(27) \qquad s_0^2 = \frac{1}{n_0 - 1} \sum_{i=1}^{n_0} \left(R_{0,i} - \overline{R_0} \right)^2$$

Die Nachweisgrenze wird als die kleinste Lösung der folgenden Gleichung definiert:

$$(28) \qquad \xi^* = y^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}\left(\xi^* \right)$$

Diese implizite Gleichung lässt sich iterativ lösen, wenn mindestens zwei Messergebnisse y_i und deren Standardmessunsicherheiten $u(y_i)$ vorliegen. Dazu wird mit der ersten Näherung $\xi_0 = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{k_{1-\alpha}} y^*$ mittels Gleichung (28) ξ_1 berechnet. Anschließend können ξ_0 und ξ_1 verwendet werden, um mit Hilfe des Sekantennäherungsverfahrens bessere Schätzwerte ξ_{i+1} für ξ^* zu erhalten.

$$(29) \qquad \xi_{i+1} = \frac{y^* + k_{1-\beta} \cdot \frac{\left(\xi_i \tilde{u}\left(\xi_j \right) - \xi_j \tilde{u}\left(\xi_i \right) \right)}{\xi_i - \xi_j}}{1 - k_{1-\beta} \cdot \frac{\left(\tilde{u}\left(\xi_i \right) - \tilde{u}\left(\xi_j \right) \right)}{\xi_i - \xi_j}}$$

Es sollte mit $j < i, j = 0$ gesetzt oder j nach einigen Iterationsschritten festgelegt werden. Ist die vorher festzulegende Genauigkeit einer bestimmten Anzahl von Stellen erreicht, wird die Iteration abgebrochen.
Grafisch gesehen entspricht die so ermittelte Nachweisgrenze dem Schnittpunkt der Funktion $y = \xi$ mit der Funktion $y = y^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(\xi)$ im (ξ, y)-Diagramm.
Alternativ zur Iteration kann in den meisten Fällen, in denen $\tilde{u}(\xi)$ nur eine langsam ansteigende Funktion ist oder eine Funktion $\tilde{u}(\xi)$ nicht formuliert werden kann, die folgende lineare Interpolation verwendet werden:

$$(30) \qquad \tilde{u}^2(\xi) = \tilde{u}(0) \left(1 - \frac{\xi}{y} \right) + \tilde{u}^2(y) \frac{\xi}{y}$$

Damit gilt dann für die Nachweisgrenze:

$$(31) \qquad \xi^* = a + \sqrt{a^2 + \left(k_{1-\beta}^2 - k_{1-\alpha}^2 \right) \tilde{u}^2(0)}$$

mit

$$a = k_{1-\alpha}\,\tilde{u}(0) + \frac{1}{2}\frac{k_{1-\beta}^2}{y}\left(u^2(y) - \tilde{u}^2(0)\right) \tag{32}$$

Abschätzung des Vertrauensbereichs und des besten Schätzwertes der Messgröße

Unter der Voraussetzung, dass die Messgröße einer normalverteilten Zufallsvariable entspricht, wird der Vertrauensbereich der Aktivitätskonzentration mit Hilfe der unteren ξ_U und oberen Vertrauensgrenze ξ_O erhalten:

$$\xi_U = y - k_p \cdot u(y); \qquad \xi_O = y + k_q \cdot u(y) \tag{33}$$

Die Quantile der Standardnormalverteilung werden mit Hilfe der tabellierten Fehlerfunktion $\Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right)$ (Gaußsches Fehlerintegral) berechnet:

$$p = \Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right) \cdot \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right) \tag{34}$$

$$q = 1 - \Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right) \cdot \frac{\gamma}{2} \tag{35}$$

$$\Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{y}{u(y)}} e^{\left(-\frac{t^2}{2}\right)} dt \tag{36}$$

$$z = y + \frac{u(y)\,e^{\left(-\frac{y^2}{2u^2(y)}\right)}}{\Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right)\sqrt{2\pi}} \tag{37}$$

Die Standardmessunsicherheit des besten Schätzwertes *z* für die Messgröße *Y* wird mittels Gleichung (38) berechnet:

$$u(z) = \sqrt{u^2(y) - (z - y)z} \tag{38}$$

Erläuterungen der im Anhang A 3-3 verwendeten Ausdrücke für Aktivitätskonzentrationen und deren Messunsicherheiten

Sr-85

1. $$A_{Sr-85}(i)=\frac{detA_{Sr-85}}{detA}=\frac{\begin{vmatrix} R_A(i) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A) & f_4(i)\varepsilon_{Sr-89}(A) \\ R_B(i) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B) & f_4(i)\varepsilon_{Sr-89}(B) \\ R_C(i) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(C) & f_4(i)\varepsilon_{Sr-89}(C) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} f_1(i)\varepsilon_{Sr-85}(A) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A) & f_4(i)\varepsilon_{Sr-89}(A) \\ f_1(i)\varepsilon_{Sr-85}(B) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B) & f_4(i)\varepsilon_{Sr-89}(B) \\ f_1(i)\varepsilon_{Sr-85}(C) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(C) & f_4(i)\varepsilon_{Sr-89}(C) \end{vmatrix}}$$

2. $$det\,A_{Sr-85}=f_4(i)\cdot\begin{vmatrix} R_A(i) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A) & \varepsilon_{Sr-89}(A) \\ R_B(i) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B) & \varepsilon_{Sr-89}(B) \\ R_C(i) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(C) & \varepsilon_{Sr-89}(C) \end{vmatrix}$$

3. $$detA=f_1(i)f_4(i)\cdot\begin{vmatrix} \varepsilon_{Sr-85}(A) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A) & \varepsilon_{Sr-89}(A) \\ \varepsilon_{Sr-85}(B) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B) & \varepsilon_{Sr-89}(B) \\ \varepsilon_{Sr-85}(C) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(C) & \varepsilon_{Sr-89}(C) \end{vmatrix}$$

Nach dem Lösen der Determinanten werden folgende Ausdrücke erhalten:

4. $$\begin{aligned} detA_{Sr-85}=f_4(i)\cdot\{&\varepsilon_{Sr-89}(C)R_A(i)\cdot\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B)\right]+\\ &\varepsilon_{Sr-89}(B)R_C(i)\cdot\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A)\right]+\\ &\varepsilon_{Sr-89}(A)R_B(i)\cdot\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(C)\right]-\\ &\varepsilon_{Sr-89}(C)R_B(i)\cdot\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A)\right]-\varepsilon_{Sr-89}(B)R_A(i)\cdot\\ &\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(C)\right]-\varepsilon_{Sr-89}(A)R_C(i)\cdot\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B)\right]\}\Leftrightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} detA_{Sr-85}=f_4(i)\cdot\{&\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A)\right]\cdot\left[\varepsilon_{Sr-89}(B)R_C(i)-\varepsilon_{Sr-89}(C)R_B(i)\right]+\\ &\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B)\right]\cdot\left[\varepsilon_{Sr-89}(C)R_A(i)-\varepsilon_{Sr-89}(A)R_C(i)\right]+\\ &\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(C)\right]\cdot\left[\varepsilon_{Sr-89}(A)R_B(i)-\varepsilon_{Sr-89}(B)R_A(i)\right]\}\Leftrightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} detA_{Sr-85}=f_4(i)\cdot\{&\left[\left(\varepsilon_{Sr-89}(C)\cdot E_B\right)-\left(\varepsilon_{Sr-89}(B)\cdot E_C\right)\right]R_A(i)+\left[\left(\varepsilon_{Sr-89}(A)\cdot E_C\right)-\left(\varepsilon_{Sr-89}(C)\cdot E_A\right)\right]R_B(i)+\\ &\left[\left(\varepsilon_{Sr-89}(B)\cdot E_A\right)-\left(\varepsilon_{Sr-89}(A)\cdot E_B\right)\right]R_C(i)\} \end{aligned}$$

5. $$\begin{aligned} detA=f_1(i)f_4(i)\cdot\{&\varepsilon_{Sr-85}(A)\varepsilon_{Sr-89}(C)\cdot\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B)\right]+\\ &\varepsilon_{Sr-85}(C)\varepsilon_{Sr-89}(B)\cdot\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A)\right]+\\ &\varepsilon_{Sr-85}(B)\varepsilon_{Sr-89}(A)\cdot\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(C)\right]-\\ &\varepsilon_{Sr-85}(B)\varepsilon_{Sr-89}(C)\cdot\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A)\right]-\\ &\varepsilon_{Sr-85}(A)\varepsilon_{Sr-89}(B)\cdot\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(C)\right]-\\ &\varepsilon_{Sr-85}(C)\varepsilon_{Sr-89}(A)\cdot\left[f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B)\right] \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$\begin{aligned} detA=f_1(i)f_4(i)\cdot\{&\left[\varepsilon_{Sr-85}(C)\varepsilon_{Sr-89}(B)-\varepsilon_{Sr-85}(B)\varepsilon_{Sr-89}(C)\right]\cdot E_A+\left[\varepsilon_{Sr-85}(A)\varepsilon_{Sr-89}(C)-\varepsilon_{Sr-85}(C)\varepsilon_{Sr-89}(A)\right]\cdot E_B+\\ &\left[\varepsilon_{Sr-85}(B)\varepsilon_{Sr-89}(A)-\varepsilon_{Sr-85}(A)\varepsilon_{Sr-89}(B)\right]\cdot E_C\} \end{aligned}$$

6. $$A_{Sr-85}(i)=\frac{\left[\left(\varepsilon_{Sr-89}(C)\cdot E_B\right)-\left(\varepsilon_{Sr-89}(B)\cdot E_C\right)\right]\cdot R_A(i)}{f_1(i)}\cdot$$

$$\frac{1}{\left.\begin{array}{l}\left[\varepsilon_{Sr-85}(C)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)-\varepsilon_{Sr-85}(B)\,\varepsilon_{Sr-89}(C)\right]\cdot E_A+\left[\varepsilon_{Sr-85}(A)\,\varepsilon_{Sr-89}(C)-\varepsilon_{Sr-85}(C)\,\varepsilon_{Sr-89}(A)\right]\cdot E_B+\\ \left[\varepsilon_{Sr-85}(B)\,\varepsilon_{Sr-89}(A)-\varepsilon_{Sr-85}(A)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)\right]\cdot E_C\end{array}\right\}F}+$$

$$\frac{\left[\left(\varepsilon_{Sr-89}(A)\cdot E_C\right)-\left(\varepsilon_{Sr-89}(C)\cdot E_A\right)\right]\cdot R_B(i)}{f_1(i)}\cdot\frac{1}{F}+\frac{\left[\left(\varepsilon_{Sr-89}(B)\cdot E_A\right)-\left(\varepsilon_{Sr-89}(A)\cdot E_B\right)\right]\cdot R_C(i)}{f_1(i)}\cdot\frac{1}{F}$$

$$\Leftrightarrow\quad A_{Sr-85}(i)=\varphi_1 R_A(i)+\varphi_2 R_B(i)+\varphi_3 R_C(i)$$

mit

φ_1 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-85 bezüglich der Nettozählrate im Kanalbereich A in Bq·s, erhalten aus *j* Kalibriermessungen

φ_2 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-85 bezüglich der Nettozählrate im Kanalbereich B in Bq·s, erhalten aus *j* Kalibriermessungen

φ_3 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-85 bezüglich der Nettozählrate im Kanalbereich C in Bq·s, erhalten aus *j* Kalibriermessungen

F = zusammengefasster Term im Nenner der drei Brüche

Analoge Ausdrücke können für $A_{\mathrm{Sr-90}}, A_{\mathrm{Sr-89}}, A_{\mathrm{Y-90}}$ aufgestellt werden. Dabei ist zu beachten, dass im Gegensatz zum Sr-85 in die jeweiligen verfahrensbezogenen Kalibrierfaktoren noch die Einwaage und die chemische Wiederfindungsrate mit einbezogen werden.

Sr-90

7. $$A_{Sr-90}(i)=\frac{detA_{Sr-90}}{detA}=\frac{f_1(i)f_4(i)\cdot\begin{vmatrix}\varepsilon_{Sr-85}(A) & R_A(i) & \varepsilon_{Sr-89}(A)\\ \varepsilon_{Sr-85}(B) & R_B(i) & \varepsilon_{Sr-89}(B)\\ \varepsilon_{Sr-85}(C) & R_C(i) & \varepsilon_{Sr-89}(C)\end{vmatrix}}{f_1(i)f_4(i)\cdot\begin{vmatrix}\varepsilon_{Sr-85}(A) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(A) & \varepsilon_{Sr-89}(A)\\ \varepsilon_{Sr-85}(B) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(B) & \varepsilon_{Sr-89}(B)\\ \varepsilon_{Sr-85}(C) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+\left[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)\right]\varepsilon_{Y-90}(C) & \varepsilon_{Sr-89}(C)\end{vmatrix}}$$

8. $$detA_{Sr-90}=f_1(i)f_4(i)\cdot\begin{bmatrix}\varepsilon_{Sr-85}(A)\varepsilon_{Sr-89}(C)R_B(i)+\varepsilon_{Sr-85}(C)\varepsilon_{Sr-89}(B)R_A(i)+\varepsilon_{Sr-85}(B)\varepsilon_{Sr-89}(A)R_C(i)\\ -\varepsilon_{Sr-85}(B)\varepsilon_{Sr-89}(C)R_A(i)-\varepsilon_{Sr-85}(A)\varepsilon_{Sr-89}(B)R_C(i)-\varepsilon_{Sr-85}(C)\varepsilon_{Sr-89}(A)R_B(i)\end{bmatrix}\quad\Leftrightarrow$$

$$detA_{Sr-90}=f_1(i)f_4(i)\cdot\begin{bmatrix}\left[\varepsilon_{Sr-85}(C)\varepsilon_{Sr-89}(B)-\varepsilon_{Sr-85}(B)\varepsilon_{Sr-89}(C)\right]R_A(i)+\left[\varepsilon_{Sr-85}(A)\varepsilon_{Sr-89}(C)-\varepsilon_{Sr-85}(C)\varepsilon_{Sr-89}(A)\right]R_B(i)\\ +\left[\varepsilon_{Sr-85}(B)\varepsilon_{Sr-89}(A)-\varepsilon_{Sr-85}(A)\varepsilon_{Sr-89}(B)\right]R_C(i)\end{bmatrix}$$

9. $$A_{Sr-90}(i)=\frac{\left[\varepsilon_{Sr-85}(C)\varepsilon_{Sr-89}(B)-\varepsilon_{Sr-85}(B)\varepsilon_{Sr-89}(C)\right]\cdot R_A(i)}{F}+\frac{\left[\varepsilon_{Sr-85}(A)\varepsilon_{Sr-89}(C)\right]-\varepsilon_{Sr-85}(C)\varepsilon_{Sr-89}(A)\cdot R_B(i)}{F}+$$
$$\frac{\left[\varepsilon_{Sr-85}(B)\varepsilon_{Sr-89}(A)-\varepsilon_{Sr-85}(A)\varepsilon_{Sr-89}(B)\right]\cdot R_C(i)}{F}$$

10. $$c_{Sr-90}(i)=\frac{A_{Sr-90}(i)}{m\cdot\eta}=\varphi_4 R_A(i)+\varphi_5 R_B(i)+\varphi_6 R_C(i)$$

mit

m = Einwaage der Probe in kg

η = mittlere Wiederfindungsrate

φ_4 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-90 bezüglich der Nettozählrate im mitKanalbereich A in Bq·s·kg^{-1}, erhalten aus j Kalibriermessungen

φ_5 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-90 bezüglich der Nettozählrate im Kanalbereich B in Bq·s·kg^{-1}, erhalten aus j Kalibriermessungen

φ_6 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-90 bezüglich der Nettozählrate im Kanalbereich C in Bq·s·kg^{-1}, erhalten aus j Kalibriermessungen

Sr-89

11. $$A_{Sr-89}(i)=\frac{detA_{Sr-89}}{detA}=\frac{f_1(i)\cdot\begin{vmatrix}\varepsilon_{Sr-85}(A) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)]\varepsilon_{Y-90}(A) & R_A(i)\\ \varepsilon_{Sr-85}(B) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)]\varepsilon_{Y-90}(B) & R_B(i)\\ \varepsilon_{Sr-85}(C) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)]\varepsilon_{Y-90}(C) & R_C(i)\end{vmatrix}}{f_1(i)f_4(i)\cdot\begin{vmatrix}\varepsilon_{Sr-85}(A) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(A)+[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)]\varepsilon_{Y-90}(A) & \varepsilon_{Sr-89}(A)\\ \varepsilon_{Sr-85}(B) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(B)+[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)]\varepsilon_{Y-90}(B) & \varepsilon_{Sr-89}(B)\\ \varepsilon_{Sr-85}(C) & f_2(i)\varepsilon_{Sr-90}(C)+[f_0f_5f_8(i)+f_3(i)]\varepsilon_{Y-90}(C) & \varepsilon_{Sr-89}(C)\end{vmatrix}}$$

12. $$detA_{Sr-89}=f_1(i)\begin{bmatrix}\varepsilon_{Sr-85}(A)\cdot E_B\cdot R_C(i)+\varepsilon_{Sr-85}(C)\cdot E_A\cdot R_B(i)+\varepsilon_{Sr-85}(B)\cdot E_C\cdot R_A(i)-\\ \varepsilon_{Sr-85}(B)\cdot E_A\cdot R_C(i)-\varepsilon_{Sr-85}(A)\cdot E_C\cdot R_B(i)-\varepsilon_{Sr-85}(C)\cdot E_B\cdot R_A(i)\end{bmatrix}\Leftrightarrow$$

$$detA_{Sr-89}=f_1(i)\begin{Bmatrix}[\varepsilon_{Sr-85}(B)\cdot E_C-\varepsilon_{Sr-85}(C)\cdot E_B]\cdot R_A(i)+[\varepsilon_{Sr-85}(C)\cdot E_A-\varepsilon_{Sr-85}(A)\cdot E_C]\cdot R_B(i)+\\ [\varepsilon_{Sr-85}(A)\cdot E_B-\varepsilon_{Sr-85}(B)\cdot E_A]\cdot R_C(i)\end{Bmatrix}$$

13. $$A_{Sr-89}(i)=\frac{[\varepsilon_{Sr-85}(B)\cdot E_C-\varepsilon_{Sr-85}(C)\cdot E_B]\cdot R_A(i)}{f_4(i)\cdot F}+\frac{[\varepsilon_{Sr-85}(C)\cdot E_A-\varepsilon_{Sr-85}(A)\cdot E_C]\cdot R_B(i)}{f_4(i)\cdot F}+\frac{[\varepsilon_{Sr-85}(A)\cdot E_B-\varepsilon_{Sr-85}(B)\cdot E_A]\cdot R_C(i)}{f_4(i)\cdot F}$$

14. $$c_{Sr-89}(i)=\frac{A_{Sr-89}(i)}{m\cdot\eta}=\varphi_7 R_A(i)+\varphi_8 R_B(i)+\varphi_9 R_C(i)$$

mit:

φ_7 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-89 bezüglich der Nettozählrate im Kanalbereich A in Bq·s·kg^{-1}, erhalten aus j Kalibriermessungen

φ_8 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-89 bezüglich der Nettozählrate im Kanalbereich B in Bq·s·kg^{-1}, erhalten aus j Kalibriermessungen

φ_9 = mittlerer verfahrensbezogener Kalibrierfaktor für Sr-89 bezüglich der Nettozählrate im Kanalbereich C in Bq·s·kg^{-1}, erhalten aus j Kalibriermessungen

Herleitung der kombinierten Messunsicherheiten

Allgemein lautet der Ausdruck für die kombinierte Messunsicherheit einer eindimensionalen Messgröße Y in Abhängigkeit von korrelierten Einflussgrößen X_i:

15. $$u(Y) = \sqrt{\boldsymbol{A}(X_i) \cdot \boldsymbol{U}(X_i) \cdot \boldsymbol{A}^{\boldsymbol{T}}(X_i)}$$

Darin sind $\boldsymbol{U}(X_i)$ die Korrelationsmatrix, $\boldsymbol{A}(X_i)$ die Funktionalmatrix der Sensitivitätskoeffizienten, auch Jacobi-Matrix genannt, und $\boldsymbol{A}^{\boldsymbol{T}}(X_i)$ die transponierte Funktionalmatrix.

Sr-85-Korrelationsmatrix

Aus Gleichung 6. ergibt sich die folgende Korrelationsmatrix, wofür angenommen wird, dass darin ausschließlich normalverteilte Zufallsgrößen enthalten sind:

16. $$U(A_{Sr-85}(i)) = \begin{pmatrix} u^2(\varphi_1) & 0 & u(\varphi_1)u(\varphi_2)r_{1,2} & 0 & u(\varphi_1)u(\varphi_3)r_{1,3} & 0 \\ 0 & u^2(R_A(i)) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ u(\varphi_1)u(\varphi_2)r_{1,2} & 0 & u^2(\varphi_2) & 0 & u(\varphi_2)u(\varphi_3)r_{2,3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u^2(R_B(i)) & 0 & 0 \\ u(\varphi_1)u(\varphi_3)r_{1,3} & 0 & u(\varphi_2)u(\varphi_3)r_{2,3} & 0 & u^2(\varphi_3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & u^2(R_C(i)) \end{pmatrix}$$

Der Ausdruck für den Korrelationskoeffizienten $r_{1,2}$ ist in Gleichung 17. dargestellt, die beiden anderen Koeffizienten sind analog zu formulieren:

17. $$r_{1,2} = \frac{\sum_{j=1}^{n}[\varphi_1(j)\,\varphi_2(j)] - \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\varphi_1(j)\sum_{j=1}^{n}\varphi_2(j)}{\sqrt{\left[\sum_{j=1}^{n}\varphi_1^2(j) - \frac{1}{n}\left(\sum_{j=1}^{n}\varphi_1(j)\right)^2\right]\cdot\left[\sum_{j=1}^{n}\varphi_2^2(j) - \frac{1}{n}\left(\sum_{j=1}^{n}\varphi_2(j)\right)^2\right]}}$$

Der Test auf jeweilige lineare, stochastische Unabhängigkeit beruht auf der Überprüfung der drei Nullhypothesen $r_{1,2} = 0$, $r_{1,3} = 0$ bzw. $r_{2,3} = 0$. Die Testgröße t muss mindestens so groß wie das Quantil der t-Verteilung sein, wobei eine Unsicherheit von 5 % toleriert wird:

18. $$|t| \geq t_{0,05,n-2} \;;\quad t = \frac{r_{1,2}\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{1,2}^2}};\quad t = \frac{r_{1,3}\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{1,3}^2}};\quad t = \frac{r_{2,3}\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{2,3}^2}}$$

Sr-90-Korrelationsmatrix

Aus Gleichung 10., Seite 169, ergibt sich die folgende Korrelationsmatrix, wofür angenommen wird, dass darin ausschließlich normalverteilte Zufallsgrößen enthalten sind:

19. $$U(c_{Sr-90}(i)) = \begin{pmatrix} u^2(\varphi_4) & 0 & u(\varphi_4)u(\varphi_5)r_{4,5} & 0 & u(\varphi_4)u(\varphi_6)r_{4,6} & 0 \\ 0 & u^2(R_A(i)) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ u(\varphi_4)u(\varphi_5)r_{4,5} & 0 & u^2(\varphi_5) & 0 & u(\varphi_5)u(\varphi_6)r_{5,6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u^2(R_B(i)) & 0 & 0 \\ u(\varphi_4)u(\varphi_6)r_{4,6} & 0 & u(\varphi_5)u(\varphi_6)r_{5,6} & 0 & u^2(\varphi_6) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & u^2(R_C(i)) \end{pmatrix}$$

Sr-89-Korrelationsmatrix

Aus Gleichung 14., Seite 169, ergibt sich die folgende Korrelationsmatrix, wofür angenommen wird, dass darin ausschließlich normalverteilte Zufallsgrößen enthalten sind:

20. $$U(c_{Sr-89}(i)) = \begin{pmatrix} u^2(\varphi_7) & 0 & u(\varphi_7)u(\varphi_8)r_{7,8} & 0 & u(\varphi_7)u(\varphi_9)r_{7,9} & 0 \\ 0 & u^2(R_A(i)) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ u(\varphi_7)u(\varphi_8)r_{7,8} & 0 & u^2(\varphi_8) & 0 & u(\varphi_8)u(\varphi_9)r_{8,9} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u^2(R_B(i)) & 0 & 0 \\ u(\varphi_7)u(\varphi_9)r_{7,9} & 0 & u(\varphi_8)u(\varphi_9)r_{8,9} & 0 & u^2(\varphi_9) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & u^2(R_C(i)) \end{pmatrix}$$

Sr-85-Funktionalmatrix

21. $$A(A_{Sr-85}(i)) = (\mathbf{c}(\varphi_1) \quad \mathbf{c}(R_A(i)) \quad \mathbf{c}(\varphi_2) \quad \mathbf{c}(R_B(i)) \quad \mathbf{c}(\varphi_3) \quad \mathbf{c}(R_C(i)))$$

Transponierte Sr-85-Funktionalmatrix

22. $$A^T(A_{Sr-85}(i)) = \begin{pmatrix} \mathbf{c}(\varphi_1) \\ \mathbf{c}(R_A(i)) \\ \mathbf{c}(\varphi_2) \\ \mathbf{c}(R_B(i)) \\ \mathbf{c}(\varphi_3) \\ \mathbf{c}(R_C(i)) \end{pmatrix}$$

Sr-90-Funktionalmatrix

23. $$A(c_{Sr-90}(i)) = (\mathbf{c}(\varphi_4) \quad \mathbf{c}(R_A(i)) \quad \mathbf{c}(\varphi_5) \quad \mathbf{c}(R_B(i)) \quad \mathbf{c}(\varphi_6) \quad \mathbf{c}(R_C(i)))$$

Transponierte Sr-90-Funktionalmatrix

24. $$\boldsymbol{A}^{\boldsymbol{T}}\left(c_{Sr-90}(i)\right)=\begin{pmatrix}\mathbf{c}(\varphi_4)\\ \mathbf{c}(R_A(i))\\ \mathbf{c}(\varphi_5)\\ \mathbf{c}(R_B(i))\\ \mathbf{c}(\varphi_6)\\ \mathbf{c}(R_C(i))\end{pmatrix}$$

Sr-89-Funktionalmatrix

25. $$\boldsymbol{A}\left(c_{Sr-89}(i)\right)=\left(\mathbf{c}(\varphi_7)\quad \mathbf{c}(R_A(i))\quad \mathbf{c}(\varphi_8)\quad \mathbf{c}(R_B(i))\quad \mathbf{c}(\varphi_9)\quad \mathbf{c}(R_C(i))\right)$$

Transponierte Sr-89-Funktionalmatrix

26. $$\boldsymbol{A}^{\boldsymbol{T}}\left(c_{Sr-89}(i)\right)=\begin{pmatrix}\mathbf{c}(\varphi_7)\\ \mathbf{c}(R_A(i))\\ \mathbf{c}(\varphi_8)\\ \mathbf{c}(R_B(i))\\ \mathbf{c}(\varphi_9)\\ \mathbf{c}(R_C(i))\end{pmatrix}$$

Die Matrizenmultiplikation ergibt letzten Endes einen Skalar für die drei Varianzen bezüglich Sr-85, Sr-90 und Sr-89. Dessen Wurzel entspricht dann der gesuchten kombinierten Messunsicherheit.

Sr-85

27. $$u\left(\overline{A_{Sr-85}(i)}\right)=\sqrt{\frac{1}{n^2}\cdot\sum_{i=1}^{n}\left[\begin{array}{l}\mathbf{c}(\varphi_1)\,\Phi_{\mathbf{1}}+\mathbf{c}^{\mathbf{2}}(R_A(i))\,u^2(R_A(i))+\mathbf{c}(\varphi_2)\,\Phi_{\mathbf{2}}+\mathbf{c}^{\mathbf{2}}(R_B(i))\,u^2(R_B(i))\\ +\mathbf{c}(\varphi_3)\,\Phi_{\mathbf{3}}+\mathbf{c}^{\mathbf{2}}(R_C(i))\,u^2(R_C(i))\end{array}\right]}$$

mit

$$\Phi_{\mathbf{1}}=\mathbf{c}(\varphi_1)\,u^2(\varphi_1)+\mathbf{c}(\varphi_2)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_2)\,r_{1,2}+\mathbf{c}(\varphi_3)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_3)\,r_{1,3}$$

$$\Phi_{\mathbf{2}}=\mathbf{c}(\varphi_2)\,u^2(\varphi_2)+\mathbf{c}(\varphi_1)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_2)\,r_{1,2}+\mathbf{c}(\varphi_3)\,u(\varphi_2)\,u(\varphi_3)\,r_{2,3}$$

$$\Phi_{\mathbf{3}}=\mathbf{c}(\varphi_3)\,u^2(\varphi_3)+\mathbf{c}(\varphi_1)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_3)\,r_{1,3}+\mathbf{c}(\varphi_2)\,u(\varphi_2)\,u(\varphi_3)\,r_{2,3}$$

Die Standardmessunsicherheiten der Nettozählraten lauten:

28. $$u(R_A(i))=\frac{R_A(i)}{t_m}+R_{0,A}(i)\left(\frac{1}{t_0}+\frac{1}{t_m}\right)$$

29. $$u(R_B(i))=\frac{R_B(i)}{t_m}+R_{0,B}(i)\left(\frac{1}{t_0}+\frac{1}{t_m}\right)$$

30. $$u(R_C(i))=\frac{R_C(i)}{t_m}+R_{0,C}(i)\left(\frac{1}{t_0}+\frac{1}{t_m}\right)$$

mit:

$R_{0,A}$ = Nulleffektzählrate der i-ten Messung im Kanalbereich A in s^{-1}

$R_{0,B}$ = Nulleffektzählrate der i-ten Messung im Kanalbereich B in s^{-1}

$R_{0,C}$ = Nulleffektzählrate der i-ten Messung im Kanalbereich C in s^{-1}

Sr-90

31. $$u\left(\overline{c_{Sr-90}(i)}\right)=\sqrt{\frac{1}{n^2}\cdot\sum_{i=1}^{n}\left[\begin{array}{l}\mathbf{c}(\varphi_4)\,\Phi_4+\mathbf{c}^2\left(R_A(i)\right)u^2\left(R_A(i)\right)+\mathbf{c}(\varphi_5)\,\Phi_5+\mathbf{c}^2\left(R_B(i)\right)u^2\left(R_B(i)\right)\\+\mathbf{c}(\varphi_6)\,\Phi_6+\mathbf{c}^2\left(R_C(i)\right)u^2\left(R_C(i)\right)\end{array}\right]}$$

Sr-89

32. $$u\left(\overline{c_{Sr-89}(i)}\right)=\sqrt{\frac{1}{n^2}\cdot\sum_{i=1}^{n}\left[\begin{array}{l}\mathbf{c}(\varphi_7)\,\Phi_7+\mathbf{c}^2\left(R_A(i)\right)u^2\left(R_A(i)\right)+\mathbf{c}(\varphi_7)\,\Phi_8+\mathbf{c}^2\left(R_B(i)\right)u^2\left(R_B(i)\right)\\+\mathbf{c}(\varphi_7)\,\Phi_9+\mathbf{c}^2\left(R_C(i)\right)u^2\left(R_C(i)\right)\end{array}\right]}$$

Die Standardmessunsicherheiten der mittleren verfahrensbezogenen Kalibrierfaktoren der *j* Kalibriermessungen lauten allgemein:

33. $$u(\varphi_i)=\sqrt{\frac{1}{n^2}\sum_{j=1}^{n}u^2\left(\varphi_i(j)\right)};\quad i=1;2;...;9$$

mit den Definitionen der einzelnen Kalibrierfaktorenunsicherheiten gemäß den Gleichungen 34, 39, 40, 41 und 43 bis 47.

34. $$u(\varphi_1(j))=\sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c}^2(\varepsilon_{Sr-89}(B))\;u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B))+\mathbf{c}^2(\varepsilon_{Sr-89}(C))\;u^2(\varepsilon_{Sr-89}(C))+\mathbf{c}^2(E_B)\;u^2(E_B)+\mathbf{c}^2(E_C)\;u^2(E_C)\\+\mathbf{c}^2(F)\;u^2(F)\end{array}}$$

$$\Leftrightarrow\quad u(\varphi_1(j))=\varphi_1(j)\sqrt{\begin{array}{l}\left[E_C^2\;u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B))+E_B^2\;u^2(\varepsilon_{Sr-89}(C))+(\varepsilon_{Sr-89}(C))^2\;u^2(E_B)+(\varepsilon_{Sr-89}(B))^2\;u^2(E_C)\right]\\\cdot\left[\varepsilon_{Sr-89}(C)\,E_B-\varepsilon_{Sr-89}(B)\,E_C\right]^{-2}+\dfrac{u^2(F)}{F^2}\end{array}}$$

mit

35. $$u^2(E_A)=f_2^2(i)\,u^2\left(\varepsilon_{Sr-90(A)}\right)+\left[f_0 f_5 f_8(i)+f_3(i)\right]^2\,u^2\left(\varepsilon_{Y-90(A)}\right)$$

36. $$u^2(E_B)=f_2^2(i)\,u^2\left(\varepsilon_{Sr-90(B)}\right)+\left[f_0 f_5 f_8(i)+f_3(i)\right]^2\,u^2\left(\varepsilon_{Y-90(B)}\right)$$

37. $$u^2(E_C)=f_2^2(i)\,u^2\left(\varepsilon_{Sr-90(C)}\right)+\left[f_0 f_5 f_8(i)+f_3(i)\right]^2\,u^2\left(\varepsilon_{Y-90(C)}\right)$$

38.
$$u^2(F) = \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(A))\, u^2(\varepsilon_{Sr-85}(A)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(B))\, u^2(\varepsilon_{Sr-85}(B)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(C))\, u^2(\varepsilon_{Sr-85}(C))$$
$$+ \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(A))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(B))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(C))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(C))$$
$$+ \mathbf{c^2}(E_A)\, u^2(E_A) + \mathbf{c^2}(E_B)\, u^2(E_B) + \mathbf{c^2}(E_C)\, u^2(E_C)$$

$\Leftrightarrow$

$$u^2(F) = [\varepsilon_{Sr-89}(C)\, E_B - \varepsilon_{Sr-89}(B)\, E_C]^2\, u^2(\varepsilon_{Sr-85}(A)) + [\varepsilon_{Sr-89}(A)\, E_C - \varepsilon_{Sr-89}(C)\, E_A]^2\, u^2(\varepsilon_{Sr-85}(B))$$
$$+ [\varepsilon_{Sr-89}(B)\, E_A - \varepsilon_{Sr-89}(A)\, E_B]^2\, u^2(\varepsilon_{Sr-85}(C)) + [\varepsilon_{Sr-85}(B)\, E_C - \varepsilon_{Sr-85}(C)\, E_B]^2\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A))$$
$$+ [\varepsilon_{Sr-85}(C)\, E_A - \varepsilon_{Sr-85}(A)\, E_C]^2\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B)) + [\varepsilon_{Sr-85}(A)\, E_B - \varepsilon_{Sr-85}(B)\, E_A]^2\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(C))$$
$$+ [\varepsilon_{Sr-85}(C)\, \varepsilon_{Sr-89}(B) - \varepsilon_{Sr-85}(B)\, \varepsilon_{Sr-89}(C)]^2\, u^2(E_A)$$
$$+ [\varepsilon_{Sr-85}(A)\, \varepsilon_{Sr-89}(C) - \varepsilon_{Sr-85}(C)\, \varepsilon_{Sr-89}(A)]^2\, u^2(E_B)$$
$$+ [\varepsilon_{Sr-85}(B)\, \varepsilon_{Sr-89}(A) - \varepsilon_{Sr-85}(A)\, \varepsilon_{Sr-89}(B)]^2\, u^2(E_C)$$

39.
$$u(\varphi_2(j)) = \sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(A))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(C))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(C)) + \mathbf{c^2}(E_A)\, u^2(E_A) + \mathbf{c^2}(E_C)\, u^2(E_C) \\ + \mathbf{c^2}(F)\, u^2(F)\end{array}}$$

$\Leftrightarrow$

$$u(\varphi_2(j)) = \varphi_2(j) \sqrt{\begin{array}{l}\left[E_C^2\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) + E_A^2\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(C)) + \varepsilon_{Sr-89}^2(C)\, u^2(E_A) + \varepsilon_{Sr-89}^2(A)\, u^2(E_C)\right] \\ \cdot [\varepsilon_{Sr-89}(A)\, E_C - \varepsilon_{Sr-89}(C)\, E_A]^{-2} + \dfrac{u^2(F)}{F^2}\end{array}}$$

40.
$$u(\varphi_3(j)) = \sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(A))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(B))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B)) + \mathbf{c^2}(E_A)\, u^2(E_A) + \mathbf{c^2}(E_B)\, u^2(E_B) \\ + \mathbf{c^2}(F)\, u^2(F)\end{array}}$$

$\Leftrightarrow$

$$u(\varphi_3(j)) = \varphi_3(j) \sqrt{\begin{array}{l}\left[E_B^2\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) + E_A^2\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B)) + \varepsilon_{Sr-89}^2(B)\, u^2(E_A) + \varepsilon_{Sr-89}^2(A)\, u^2(E_B)\right] \\ \cdot [\varepsilon_{Sr-89}(B)\, E_A - \varepsilon_{Sr-89}(A)\, E_B]^{-2} + \dfrac{u^2(F)}{F^2}\end{array}}$$

41.
$$u(\varphi_4(j)) = \sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(B))\, u^2(\varepsilon_{Sr-85}(B)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(C))\, u^2(\varepsilon_{Sr-85}(C)) \\ + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(B))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(C))\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(C)) \\ + \mathbf{c^2}(F)\, u^2(F) + \mathbf{c^2}(m)\, u^2(m) + \mathbf{c^2}(\eta)\, u^2(\eta)\end{array}}$$

$\Leftrightarrow$

$$u(\varphi_4(j)) = \varphi_4(j) \sqrt{\begin{array}{l}\left[\varepsilon_{Sr-89}^2(C)\, u^2(\varepsilon_{Sr-85}(B)) + \varepsilon_{Sr-89}^2(B)\, u^2(\varepsilon_{Sr-85}(C)) + \varepsilon_{Sr-85}^2(C)\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B)) + \varepsilon_{Sr-85}^2(B)\, u^2(\varepsilon_{Sr-89}(C))\right] \\ \cdot [\varepsilon_{Sr-85}(C)\, \varepsilon_{Sr-89}(B) - \varepsilon_{Sr-85}(B)\, \varepsilon_{Sr-89}(C)]^{-2} + \dfrac{u^2(F)}{F^2} + \dfrac{u^2(m)}{m^2} + \dfrac{u^2(\eta)}{\eta^2}\end{array}}$$

Für die Probeneinwaage m wird eine Dreiecksverteilung im Bereich ± 1 % der Einwaage angenommen, so dass gilt:

42.
$$u(m) = \frac{0{,}01\, m}{\sqrt{6}}$$

43. $$u(\varphi_5(j)) = \sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(A))\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(A)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(C))\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(C)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(A))\,u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) \\ + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(C))\,u^2(\varepsilon_{Sr-89}(C)) + \mathbf{c^2}(F)\,u^2(F) + \mathbf{c^2}(m)\,u^2(m) + \mathbf{c^2}(\eta)\,u^2(\eta)\end{array}}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$u(\varphi_5(j)) = \varphi_5(j)\sqrt{\begin{array}{l}\left[\varepsilon^2_{Sr-89}(C)\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(A)) + \varepsilon^2_{Sr-89}(A)\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(C)) + \varepsilon^2_{Sr-85}(C)\,u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) + \varepsilon^2_{Sr-85}(A)\,u^2(\varepsilon_{Sr-89}(C))\right] \\ \cdot\left[\varepsilon_{Sr-85}(A)\,\varepsilon_{Sr-89}(C) - \varepsilon_{Sr-85}(C)\,\varepsilon_{Sr-89}(A)\right]^{-2} + \dfrac{u^2(F)}{F^2} + \dfrac{u^2(m)}{m^2} + \dfrac{u^2(\eta)}{\eta^2}\end{array}}$$

44. $$u(\varphi_6(j)) = \sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(A))u^2(\varepsilon_{Sr-85}(A)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(B))u^2(\varepsilon_{Sr-85}(B)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(A))u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) \\ + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-89}(B))u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B)) + \mathbf{c^2}(F)\,u^2(F) + \mathbf{c^2}(m)\,u^2(m) + \mathbf{c^2}(\eta)\,u^2(\eta)\end{array}}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$u(\varphi_6(j)) = \varphi_6(j)\sqrt{\begin{array}{l}\left[\varepsilon^2_{Sr-89}(B)u^2(\varepsilon_{Sr-85}(A)) + \varepsilon^2_{Sr-89}(A)u^2(\varepsilon_{Sr-85}(B)) + \varepsilon^2_{Sr-85}(B)u^2(\varepsilon_{Sr-89}(A)) + \varepsilon^2_{Sr-85}(A)u^2(\varepsilon_{Sr-89}(B))\right] \\ \cdot\left[\varepsilon_{Sr-85}(B)\,\varepsilon_{Sr-89}(A) - \varepsilon_{Sr-85}(A)\,\varepsilon_{Sr-89}(B)\right]^{-2} + \dfrac{u^2(F)}{F^2} + \dfrac{u^2(m)}{m^2} + \dfrac{u^2(\eta)}{\eta^2}\end{array}}$$

45. $$u(\varphi_7(j)) = \sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(B))\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(B)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(C))\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(C)) + \mathbf{c^2}(E_B)\,u^2(E_B) \\ + \mathbf{c^2}(E_C)\,u^2(E_C) + \mathbf{c^2}(F)\,u^2(F) + \mathbf{c^2}(m)\,u^2(m) + \mathbf{c^2}(\eta)\,u^2(\eta)\end{array}}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$u(\varphi_7(j)) = \varphi_7(j)\sqrt{\begin{array}{l}\left[E_C^2\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(B)) + E_B^2\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(C)) + \varepsilon^2_{Sr-85}(C)u^2(E_B) + \varepsilon^2_{Sr-85}(B)u^2(E_C)\right] \\ \cdot\left[\varepsilon_{Sr-85}(B)\,E_C - \varepsilon_{Sr-85}(C)\,E_B\right]^{-2} + \dfrac{u^2(F)}{F^2} + \dfrac{u^2(m)}{m^2} + \dfrac{u^2(\eta)}{\eta^2}\end{array}}$$

46. $$u(\varphi_8(j)) = \sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(A))u^2(\varepsilon_{Sr-85}(A)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(C))u^2(\varepsilon_{Sr-85}(C)) + \mathbf{c^2}(E_A)u^2(E_A) \\ + \mathbf{c^2}(E_C)u^2(E_C) + \mathbf{c^2}(F)u^2(F) + \mathbf{c^2}(m)u^2(m) + \mathbf{c^2}(\eta)u^2(\eta)\end{array}}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$u(\varphi_8(j)) = \varphi_8(j)\sqrt{\begin{array}{l}\left[E_C^2\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(A)) + E_A^2\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(C)) + \varepsilon^2_{Sr-85}(C)u^2(E_A) + \varepsilon^2_{Sr-85}(A)u^2(E_C)\right] \\ \cdot\left[\varepsilon_{Sr-85}(C)\,E_A - \varepsilon_{Sr-85}(A)\,E_C\right]^{-2} + \dfrac{u^2(F)}{F^2} + \dfrac{u^2(m)}{m^2} + \dfrac{u^2(\eta)}{\eta^2}\end{array}}$$

47. $$u(\varphi_9(j)) = \sqrt{\begin{array}{l}\mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(A))u^2(\varepsilon_{Sr-85}(A)) + \mathbf{c^2}(\varepsilon_{Sr-85}(B))u^2(\varepsilon_{Sr-85}(B)) + \mathbf{c^2}(E_A)u^2(E_A) \\ + \mathbf{c^2}(E_B)u^2(E_B) + \mathbf{c^2}(F)u^2(F) + \mathbf{c^2}(m)u^2(m) + \mathbf{c^2}(\eta)u^2(\eta)\end{array}}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$u(\varphi_9(j)) = \varphi_9(j)\sqrt{\begin{array}{l}\left[E_B^2\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(A)) + E_A^2\,u^2(\varepsilon_{Sr-85}(B)) + \varepsilon^2_{Sr-85}(B)u^2(E_A) + \varepsilon^2_{Sr-85}(A)u^2(E_B)\right] \\ \cdot\left[\varepsilon_{Sr-85}(A)\,E_B - \varepsilon_{Sr-85}(B)\,E_A\right]^{-2} + \dfrac{u^2(F)}{F^2} + \dfrac{u^2(m)}{m^2} + \dfrac{u^2(\eta)}{\eta^2}\end{array}}$$

Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen

In den folgenden Textabschnitten werden griechische Buchstaben für die Kennzeichnung der Schätzwerte der Eingangsgröße Nettozählrate sowie der Messgrößen Sr-85-Aktivität, Sr-90/Sr-89-Aktivitätskonzentration verwendet. Für die Erkennungsgrenzen werden kleine, für die Nachweisgrenzen große Buchstaben benutzt.

Sr-85-Erkennungsgrenze

Zur Berechnung der Erkennungsgrenze sind in Gleichung 27., Seite 172, sämtliche Nettozählraten durch die Schätzwerte der entsprechenden Nulleffektzählraten, $\rho_{A,B,C}(i)$ zu ersetzen, wodurch folgender Ausdruck für die Standardmessunsicherheit des Schätzwertes der mittleren Sr-85-Aktivität, $\tilde{u}\left(\overline{\alpha_{\mathrm{Sr-85}}(i)}\right)$, erhalten wird:

48. $$\tilde{u}\left(\overline{\alpha_{Sr-85}(i)}\right)=\sqrt{\frac{1}{n^2}\cdot\sum_{i=1}^{n}\begin{bmatrix}\mathbf{c}(\varphi_1)\,\Phi_{\mathbf{1}}+\mathbf{c^2}(\rho_A(i))u^2(\rho_A(i))+\mathbf{c}(\varphi_2)\,\Phi_{\mathbf{2}}+\mathbf{c^2}(\rho_B(i))u^2(\rho_B(i))\\+\mathbf{c}(\varphi_3)\,\Phi_{\mathbf{3}}+\mathbf{c^2}(\rho_C(i))u^2(\rho_C(i))\end{bmatrix}}$$

mit

$$\Phi_{\mathbf{1}}=\mathbf{c}(\varphi_1)\,u^2(\varphi_1)+\mathbf{c}(\varphi_2)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_2)\,r_{1,2}+\mathbf{c}(\varphi_3)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_3)\,r_{1,3}$$
$$\Phi_{\mathbf{2}}=\mathbf{c}(\varphi_2)\,u^2(\varphi_2)+\mathbf{c}(\varphi_1)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_2)\,r_{1,2}+\mathbf{c}(\varphi_3)\,u(\varphi_2)\,u(\varphi_3)\,r_{2,3}$$
$$\Phi_{\mathbf{3}}=\mathbf{c}(\varphi_3)\,u^2(\varphi_3)+\mathbf{c}(\varphi_1)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_3)\,r_{1,3}+\mathbf{c}(\varphi_2)\,u(\varphi_2)\,u(\varphi_3)\,r_{2,3}$$

Nach der Berechnung der Differentialkoeffizienten und Einsetzen der Nulleffektzählraten $R_{0,A}$, $R_{0,B}$ und $R_{0,C}$ als Schätzwerte der einzelnen Nulleffekte gilt dann gemäß Gleichung (26), Seite 165, für die Erkennungsgrenze:

49. $$\alpha_{Sr-85}{}^{*}=k_{1-\alpha}\cdot\tilde{u}(0)=k_{1-\alpha}\cdot\sqrt{\frac{1}{n_0^2}\cdot\sum_{i=1}^{n_0}\begin{bmatrix}R_{0,A}(i)\,\Phi_1^{*}+\varphi_1^2\,u^2\left(R_{0,A}(i)\right)+R_{0,B}(i)\,\Phi_2^{*}+\varphi_2^2\,u^2\left(R_{0,B}(i)\right)\\+R_{0,C}(i)\,\Phi_3^{*}+\varphi_3^2\,u^2\left(R_{0,C}(i)\right)\end{bmatrix}}$$

mit

$$\Phi_1^{*}=R_{0,A}(i)\,u^2(\varphi_1)+R_{0,B}(i)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_2)\,r_{1,2}+R_{0,C}(i)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_3)\,r_{1,3}$$
$$\Phi_2^{*}=R_{0,B}(i)\,u^2(\varphi_2)+R_{0,A}(i)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_2)\,r_{1,2}+R_{0,C}(i)\,u(\varphi_2)\,u(\varphi_3)\,r_{2,3}$$
$$\Phi_3^{*}=R_{0,C}(i)\,u^2(\varphi_3)+R_{0,A}(i)\,u(\varphi_1)\,u(\varphi_3)\,r_{1,3}+R_{0,B}(i)\,u(\varphi_2)\,u(\varphi_3)\,r_{2,3}$$

und

50. $$u^2\left(R_{0,A}(i)\right)=R_{0,A}(i)\left(\frac{1}{t_0}+\frac{1}{t_m}\right)$$

51. $$u^2\left(R_{0,B}(i)\right)=R_{0,B}(i)\left(\frac{1}{t_0}+\frac{1}{t_m}\right)$$

52. $$u^2\left(R_{0,C}(i)\right)=R_{0,C}(i)\left(\frac{1}{t_0}+\frac{1}{t_m}\right)$$

mit

$R_{0,A}(i)$ = Nulleffektzählrate der i-ten Messung im Kanalbereich A in s^{-1}
$R_{0,B}(i)$ = Nulleffektzählrate der i-ten Messung im Kanalbereich B in s^{-1}
$R_{0,C}(i)$ = Nulleffektzählrate der i-ten Messung im Kanalbereich C in s^{-1}
$k_{1-\alpha}$ = Quantil der Normalverteilung, $\alpha = 0{,}05$
n_0 = Anzahl der Nulleffektmessungen.

Sr-85-Nachweisgrenze

Gemäß den Gleichungen (31) und (32), ab Seite 165, erhält man für die Nachweisgrenze den folgenden Ausdruck:

53. $$A_{Sr-85}{}^{*} = \alpha^{*}_{Sr-85} + \frac{1}{2}\frac{k^2_{1-\beta}}{\overline{A_{Sr-85}(i)}}\left(u^2\left(\overline{A_{Sr-85}(i)}\right) - \left(\frac{\alpha^{*}_{Sr-85}}{k_{1-\alpha}}\right)^2\right) + \sqrt{\left[\alpha^{*}_{Sr-85} + \frac{1}{2}\frac{k^2_{1-\beta}}{\overline{A_{Sr-85}(i)}}\left(u^2\left(\overline{A_{Sr-85}(i)}\right) - \left(\frac{\alpha^{*}_{Sr-85}}{k_{1-\alpha}}\right)^2\right)\right]^2 + \left(k^2_{1-\beta} - k^2_{1-\alpha}\right)\left(\frac{\alpha^{*}_{Sr-85}}{k_{1-\alpha}}\right)^2}$$

mit $k_{1-\beta}$ = Quantil der Normalverteilung, $\beta = 0{,}05$

Sr-90-Erkennungsgrenze

Mit Hilfe der Gleichung 31., Seite 173, ergibt sich folgender Ausdruck für die Standardmessunsicherheit des Schätzwertes der mittleren Sr-90-Aktivitätskonzentration, $\tilde{u}\left(\overline{\chi_{Sr-90}(i)}\right)$:

54. $$\tilde{u}\left(\overline{\chi_{Sr-90}(i)}\right) = \sqrt{\frac{1}{n^2}\cdot\sum_{i=1}^{n}\left[\begin{array}{l}\mathbf{c}(\varphi_4)\,\Phi_{\mathbf{4}} + \mathbf{c}^{\mathbf{2}}(\rho_A(i))\,u^2(\rho_A(i)) + \mathbf{c}(\varphi_5)\,\Phi_{\mathbf{5}} + \mathbf{c}^{\mathbf{2}}(\rho_B(i))u^2(\rho_B(i)) \\ + \mathbf{c}(\varphi_6)\,\Phi_{\mathbf{6}} + \mathbf{c}^{\mathbf{2}}(\rho_C(i))u^2(\rho_C(i))\end{array}\right]}$$

mit

$$\Phi_{\mathbf{4}} = \mathbf{c}(\varphi_4)u^2(\varphi_4) + \mathbf{c}(\varphi_5)u(\varphi_4)u(\varphi_5)r_{4,5} + \mathbf{c}(\varphi_6)u(\varphi_4)u(\varphi_6)r_{4,6}$$
$$\Phi_{\mathbf{5}} = \mathbf{c}(\varphi_5)u^2(\varphi_5) + \mathbf{c}(\varphi_4)u(\varphi_4)u(\varphi_5)r_{4,5} + \mathbf{c}(\varphi_6)u(\varphi_5)u(\varphi_6)r_{5,6}$$
$$\Phi_{\mathbf{6}} = \mathbf{c}(\varphi_6)u^2(\varphi_6) + \mathbf{c}(\varphi_4)u(\varphi_4)u(\varphi_6)r_{4,6} + \mathbf{c}(\varphi_5)u(\varphi_5)u(\varphi_6)r_{5,6}$$

Die Bildung von $\tilde{u}(0)$ führt zur Erkennungsgrenze:

55. $$\chi_{Sr-90}{}^{*} = k_{1-\alpha}\cdot\sqrt{\frac{1}{n_0^2}\cdot\sum_{i=1}^{n_0}\left[\begin{array}{l}R_{0,A}(i)\,\Phi^{*}_4 + \varphi^2_4\,u^2(R_{0,A}(i)) + R_{0,B}(i)\,\Phi^{*}_5 + \varphi^2_5\,u^2(R_{0,B}(i)) \\ + R_{0,C}(i)\,\Phi^{*}_6 + \varphi^2_6\,u^2(R_{0,C}(i))\end{array}\right]}$$

mit

$$\Phi^{*}_4 = R_{0,A}(i)u^2(\varphi_4) + R_{0,B}(i)u(\varphi_4)u(\varphi_5)r_{4,5} + R_{0,C}(i)u(\varphi_4)u(\varphi_6)r_{4,6}$$
$$\Phi^{*}_5 = R_{0,B}(i)u^2(\varphi_5) + R_{0,A}(i)u(\varphi_4)u(\varphi_5)r_{4,5} + R_{0,C}(i)u(\varphi_5)u(\varphi_6)r_{5,6}$$
$$\Phi^{*}_6 = R_{0,C}(i)u^2(\varphi_6) + R_{0,A}(i)u(\varphi_4)u(\varphi_6)r_{4,6} + R_{0,B}(i)u(\varphi_5)u(\varphi_6)r_{5,6}$$

Sr-90-Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze entspricht dem folgenden Ausdruck:

$$56.\qquad X_{Sr-90}{}^{*} = \chi^{*}_{Sr-90} + \frac{1}{2}\frac{k^2_{1-\beta}}{c_{Sr-90}(i)}\left(u^2\left(\overline{c_{Sr-90}(i)}\right) - \left(\frac{\chi^{*}_{Sr-90}}{k_{1-\alpha}}\right)^2\right) + \sqrt{\left[\chi^{*}_{Sr-90} + \frac{1}{2}\frac{k^2_{1-\beta}}{c_{Sr-90}(i)}\left(u^2\left(\overline{c_{Sr-90}(i)}\right) - \left(\frac{\chi^{*}_{Sr-90}}{k_{1-\alpha}}\right)^2\right)\right]^2 + \left(k^2_{1-\beta} - k^2_{1-\alpha}\right)\left(\frac{\chi^{*}_{Sr-90}}{k_{1-\alpha}}\right)^2}$$

Sr-89-Erkennungsgrenze

Mit Hilfe der Gleichung 32., Seite 173, ergibt sich folgender Ausdruck für die Standardmessunsicherheit des Schätzwertes der mittleren Sr-89-Aktivitätskonzentration, $\tilde{u}\left(\overline{\chi_{Sr-89}(i)}\right)$:

$$57.\qquad \tilde{u}\left(\overline{\chi_{Sr-89}(i)}\right) = \sqrt{\frac{1}{n^2}\cdot\sum_{i=1}^{n}\left[\begin{array}{l}\mathbf{c}(\varphi_7)\,\Phi_7 + \mathbf{c^2}(\rho_A(i))u^2(\rho_A(i)) + \mathbf{c}(\varphi_8)\,\Phi_8 + \mathbf{c^2}(\rho_B(i))\,u^2(\rho_B(i)) \\ + \mathbf{c}(\varphi_9)\,\Phi_9 + \mathbf{c^2}(\rho_C(i))u^2(\rho_C(i))\end{array}\right]}$$

mit

$$\Phi_7 = \mathbf{c}(\varphi_7)\,u^2(\varphi_7) + \mathbf{c}(\varphi_8)\,u(\varphi_7)\,u(\varphi_8)\,r_{7,8} + \mathbf{c}(\varphi_9)\,u(\varphi_7)\,u(\varphi_9)\,r_{7,9}$$
$$\Phi_8 = \mathbf{c}(\varphi_8)\,u^2(\varphi_8) + \mathbf{c}(\varphi_7)\,u(\varphi_7)\,u(\varphi_8)\,r_{7,8} + \mathbf{c}(\varphi_9)\,u(\varphi_8)\,u(\varphi_9)\,r_{8,9}$$
$$\Phi_9 = \mathbf{c}(\varphi_9)\,u^2(\varphi_9) + \mathbf{c}(\varphi_7)\,u(\varphi_7)\,u(\varphi_9)\,r_{7,9} + \mathbf{c}(\varphi_8)\,u(\varphi_8)\,u(\varphi_9)\,r_{8,9}$$

Die Bildung von $\tilde{u}(0)$ führt zur Erkennungsgrenze:

$$58.\qquad \chi_{Sr-89}{}^{*} = k_{1-\alpha}\cdot\sqrt{\frac{1}{n_0^2}\cdot\sum_{i=1}^{n_0}\left[\begin{array}{l}R_{0,A}(i)\,\Phi_7^{*} + \varphi_7^2\,u^2(R_{0,A}(i)) + R_{0,B}(i)\,\Phi_8^{*} + \varphi_8^2\,u^2(R_{0,B}(i)) \\ + R_{0,C}(i)\,\Phi_9^{*} + \varphi_9^2\,u^2(R_{0,C}(i))\end{array}\right]}$$

mit

$$\Phi_7^{*} = R_{0,A}(i)u^2(\varphi_7) + R_{0,B}(i)u(\varphi_7)u(\varphi_8)\,r_{7,8} + R_{0,C}(i)u(\varphi_7)u(\varphi_9)\,r_{7,9}$$
$$\Phi_8^{*} = R_{0,B}(i)u^2(\varphi_8) + R_{0,A}(i)u(\varphi_7)u(\varphi_8)\,r_{7,8} + R_{0,C}(i)u(\varphi_8)u(\varphi_9)\,r_{8,9}$$
$$\Phi_9^{*} = R_{0,C}(i)u^2(\varphi_9) + R_{0,A}(i)u(\varphi_7)u(\varphi_9)\,r_{7,9} + R_{0,B}(i)u(\varphi_8)u(\varphi_9)\,r_{8,9}$$

Sr-89-Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze entspricht dem folgenden Ausdruck:

$$59.\qquad X_{Sr-89}{}^{*} = \chi^{*}_{Sr-89} + \frac{1}{2}\frac{k^2_{1-\beta}}{c_{Sr-89}(i)}\left(u^2\left(\overline{c_{Sr-89}(i)}\right) - \left(\frac{\chi^{*}_{Sr-89}}{k_{1-\alpha}}\right)^2\right) + \sqrt{\left[\chi^{*}_{Sr-89} + \frac{1}{2}\frac{k^2_{1-\beta}}{c_{Sr-89}(i)}\left(u^2\left(\overline{c_{Sr-89}(i)}\right) - \left(\frac{\chi^{*}_{Sr-89}}{k_{1-\alpha}}\right)^2\right)\right]^2 + \left(k^2_{1-\beta} - k^2_{1-\alpha}\right)\left(\frac{\chi^{*}_{Sr-89}}{k_{1-\alpha}}\right)^2}$$

A 3-4 Bestimmung von Sr-89 und Sr-90/Y-90 mit der LSC 3-Fenster-Methode (PSI)

Wahl der Messfenster: gültig für Messgeräte LS-Spektrometer der TriCarb-Serie

Fenster A: 0-12 keV:
Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute von Sr-85. In dieser Region werden folgende Isotope gemessen: Sr-85 mit ca. 50% Detektornachweiswahrscheinlichkeit und Sr-90 mit ca. 10%. Dazu kommt ein nahezu vernachlässigbarer Beitrag der hochenergetischen Radionuklide Sr-89 und Y-90 (weniger als 2%).

Fenster B: 12-300 keV:
Wahl des Messfensters bis zur Endpunktenergie der β-Emission von Sr-90. In dieser Region werden alle relevanten Isotope gemessen, d.h. Sr-90 (ca. 90% Detektornachweiswahrscheinlichkeit), Y-90 (ca. 40%), Sr-89 (ca. 50%) und Sr-85 (ca. 10%).

Fenster C: 300-1200 keV:
Messregion für die hoch energetischen Isotope Sr-89 und Y-90. Nur diese beiden Isotope werden in dieser Region gezählt, Sr-89 (ca. 50% Detektornachweiswahrscheinlichkeit) and Y-90 (ca. 60%):

Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Sr-89 und Sr-90

Der folgende Parametersatz gilt für die Aktivitäts-Bestimmung von Sr-85, Sr-89 und Sr-90:

$t(0)$: = Zeitpunkt der Sr-90/Y-90 Trennung auf der Sr Resin-Säule und Elution der Sr-Fraktion.
$t(m)$: = Zeitpunkt der Messung
Δt_m: = Zeitdifferenz zwischen der Messung und t(0)
Δt_{ref}: = Zeitdifferenz zwischen t(0) und dem Referenz-Datum
$A(0)_{Sr\text{-}90}$: = Aktivität von Sr-90 im Szintillatorcocktail bei t(0)
$A(t)_{Y\text{-}90}$: = Aktivität von Y-90 im Szintillatorcocktail bei t(m)
$A(t)_{Sr\text{-}89}$: = Aktivität von Sr-89 im Szintillatorcocktail bei t(m)
$A(0)_{Sr\text{-}89}$: = Aktivität von Sr-89 im Szintillatorcocktail bei t(0)
$A(t)_{Sr\text{-}85}$: = Aktivität des zugesetzten Sr-85-Tracers im Szintillatorcocktail bei t(m)
$A(0)_{Sr\text{-}85}$: = Aktivität des zugesetzten Sr-85-Tracers im Szintillatorcocktail bei t(0)
$R(t)_m$: = gemessene Netto-Zählrate bei t(m) im jeweiligen Zählfenster (A, B oder C)
$\varepsilon_{Sr\text{-}90}$: = Detektornachweiswahrscheinlichkeit von Sr-90 im jeweiligen Zählfenster (A, B oder C)
$\varepsilon_{Y\text{-}90}$: = Detektornachweiswahrscheinlichkeit von Y-90 im jeweiligen Zählfenster (A, B oder C)
$\varepsilon_{Sr\text{-}89}$: = Detektornachweiswahrscheinlichkeit von Sr-89 im jeweiligen Zählfenster (A, B oder C)
$\varepsilon_{Sr\text{-}85}$: = Detektornachweiswahrscheinlichkeit von Sr-85 im jeweiligen Zählfenster (A, B oder C)
λ_i: = Zerfallskonstante des jeweiligen Radionuklides (i), gemäss Firestone and Shirley (1996)
$\lambda_{Sr\text{-}90} = 6{,}550 \cdot 10^{-5}$/d, $\lambda_{Sr\text{-}89} = 1{,}372 \cdot 10^{-2}$/d, $\lambda_{Sr\text{-}85} = 1{,}068 \cdot 10^{-2}$/d, $\lambda_{Y\text{-}90} = 2{,}599 \cdot 10^{-1}$/d
Y_{chem}: = Chemische Ausbeute (engl. „yield“)
V_{samp}: = Probenmenge, welche für die Analyse eingesetzt wurde (z. B. Bq/L, Bq/g)

Die folgenden allgemeinen Beziehungen gelten für die Netto-Zählraten (d. h. korrigiert für den Beitrag der Untergrund-Zählrate) in einem 3-Isotopen-Systems, welches aus den Komponenten Sr-85, Sr-89 und Sr-90 (inklusive einwachsendem Y-90) besteht und welches in drei Zählregionen (Messfenster A, B und C) gemessen wird.

$$R(t)_m^A = R(t)_{Sr-85}^A + R(t)_{Sr-89}^A + R(0)_{Sr-90}^A + R(t)_{Y-90}^A \quad (1)$$

$$R(t)_m^B = R(t)_{Sr-85}^B + R(t)_{Sr-89}^B + R(0)_{Sr-90}^B + R(t)_{Y-90}^B \quad (2)$$

$$R(t)_m^C = R(t)_{Sr-85}^C + R(t)_{Sr-89}^C + R(0)_{Sr-90}^C + R(t)_{Y-90}^C \quad (3)$$

Radioaktiver Zerfall von Sr-90 während der Messung kann vernachlässigt werden, da die typische Proben-Zähldauer von einigen Tagen nur kurz gegenüber der Halbwertszeit von Sr-90 (29 Jahre) ist (d. h. $T_{1/2\ (\mathrm{Sr\text{-}90})} >> \Delta t_m$). In derartigen Zeitintervallen ist der Zerfall von Sr-90 in der Grössenordnung von 1‰ oder weniger. Berücksichtigt man die Beziehung zwischen Aktivität, Zählrate und Detektornachweiswahrscheinlichkeit für ein β-emittierendes Isotop (i) in einem Flüssigszintillations-Spektrometer, d. h.,

$$A_i = R_i / \varepsilon_i \quad (4)$$

und berücksichtigt man ferner das Einwachsen von Y-90 im Messpräparat während der Messung gemäss der Beziehung zwischen langlebigen Ausgangsnuklid und kurzlebigen Zerfallsprodukt nach vollständiger Abtrennung von Y-90 bei *t(0)*, (d.h. für den Fall $\lambda_{Sr\text{-}90} << \lambda_{Y\text{-}90}$ und für die Randbedingung $A(0)_{Y\text{-}90}$ at $t(0) = 0$) so erhält man:

$$A(t)_{Y-90} = A(0)_{Sr-90} \cdot \left(1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot \Delta t_m}\right) \quad (5)$$

mit dem Aufbauterm

$$f_1 = \left(1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot \Delta t_m}\right) \quad (6)$$

Einsetzen von Ausdruck (4), (5) und (6) in Gleichungen (1), (2) and (3) liefert:

$$R(t)_m^A = A(t)_{Sr-85} \cdot \varepsilon_{Sr-85}^A + A(t)_{Sr-89} \cdot \varepsilon_{Sr-89}^A + A(0)_{Sr-90} \cdot \varepsilon_{Sr-90}^A + A(0)_{Sr-90} \cdot f_1 \cdot \varepsilon_{Y-90}^A \quad (7)$$

$$R(t)_m^B = A(t)_{Sr-85} \cdot \varepsilon_{Sr-85}^B + A(t)_{Sr-89} \cdot \varepsilon_{Sr-89}^B + A(0)_{Sr-90} \cdot \varepsilon_{Sr-90}^B + A(0)_{Sr-90} \cdot f_1 \cdot \varepsilon_{Y-90}^B \quad (8)$$

$$R(t)_m^C = A(t)_{Sr-89} \cdot \varepsilon_{Sr-89}^C + A(0)_{Sr-90} \cdot f_1 \cdot \varepsilon_{Y-90}^C \quad (9)$$

Die 3-Komponenten/9-Koeffizienten-Matrix reduziert sich im Messfenster C für hochenergetische β-Strahler (Gleichung 9) nur noch auf die Isotope Sr-89 und Y-90. Auflösen dieser Gleichung nach $A(t)_{Sr\text{-}89}$ ergibt:

$$A(t)_{Sr-89} = \frac{R(t)_m^C}{\varepsilon_{Sr-89}^C} + \frac{A(0)_{Sr-90} \cdot f_1 \cdot \varepsilon_{Y-90}^A}{\varepsilon_{Sr-89}^C} \quad (10)$$

Einsetzen von $A(t)_{Sr\text{-}89}$ in Ausdruck (7) und (8) ergibt:

$$R(t)_m^A = A(t)_{Sr-85}\cdot\varepsilon_{Sr-85}^A + R(t)_m^C\cdot\frac{\varepsilon_{Sr-89}^A}{\varepsilon_{Sr-89}^C} - A(0)_{Sr-90}\cdot f_1\cdot\varepsilon_{Y-90}^C\cdot\frac{\varepsilon_{Sr-89}^A}{\varepsilon_{Sr-89}^C} + A(0)_{Sr-90}\cdot\left(\varepsilon_{Sr-90}^A + f_1\cdot\varepsilon_{Y-90}^A\right) \tag{11}$$

$$R(t)_m^B = A(t)_{Sr-85}\cdot\varepsilon_{Sr-85}^B + R(t)_m^C\cdot\frac{\varepsilon_{Sr-89}^B}{\varepsilon_{Sr-89}^C} - A(0)_{Sr-90}\cdot f_1\cdot\varepsilon_{Y-90}^C\cdot\frac{\varepsilon_{Sr-89}^B}{\varepsilon_{Sr-89}^C} + A(0)_{Sr-90}\cdot\left(\varepsilon_{Sr-90}^B + f_1\cdot\varepsilon_{Y-90}^B\right) \tag{12}$$

Löst man diese Gleichungen nach $A(t)_{Sr\text{-}85}$ so erhält man folgende Ausdrücke:

$$A(t)_{Sr-85} = \frac{N(t)_m^A}{\varepsilon_{Sr-85}^A} + N(t)_m^C\cdot\frac{\varepsilon_{Sr-89}^A}{\varepsilon_{Sr-89}^C\cdot\varepsilon_{Sr-85}^A} + A(0)_{Sr-90}\cdot f_1\cdot\frac{\varepsilon_{Y-90}^C\cdot\varepsilon_{Sr-89}^A}{\varepsilon_{Sr-89}^C\cdot\varepsilon_{Sr-85}^A} - A(0)_{Sr-90}\cdot\frac{\left(\varepsilon_{Sr-90}^A + f_1\cdot\varepsilon_{Y-90}^A\right)}{\varepsilon_{Sr-85}^A} \tag{13}$$

$$A(t)_{Sr-85} = \frac{N(t)_m^B}{\varepsilon_{Sr-85}^B} + N(t)_m^C\cdot\frac{\varepsilon_{Sr-89}^B}{\varepsilon_{Sr-89}^C\cdot\varepsilon_{Sr-85}^B} + A(0)_{Sr-90}\cdot f_1\cdot\frac{\varepsilon_{Y-90}^C\cdot\varepsilon_{Sr-89}^B}{\varepsilon_{Sr-89}^C\cdot\varepsilon_{Sr-85}^B} - A(0)_{Sr-90}\cdot\frac{\left(\varepsilon_{Sr-90}^B + f_1\cdot\varepsilon_{Y-90}^B\right)}{\varepsilon_{Sr-85}^B} \tag{14}$$

In Beziehungen (13) und (14) können nun die Verhältnisse der Detektornachweiswahrscheinlichkeiten wie folgt vereinfacht dargestellt werden:

$$k_1 = \frac{\varepsilon_{Sr-89}^A}{\varepsilon_{Sr-89}^C\cdot\varepsilon_{Sr-85}^A}, \qquad l_1 = \frac{\varepsilon_{Y-90}^C\cdot\varepsilon_{Sr-89}^A}{\varepsilon_{Sr-89}^C\cdot\varepsilon_{Sr-85}^A}, \qquad m_1 = \frac{\left(\varepsilon_{Sr-90}^A + f_1\cdot\varepsilon_{Y-90}^A\right)}{\varepsilon_{Sr-85}^A} \tag{15}$$

$$k_2 = \frac{\varepsilon_{Sr-89}^B}{\varepsilon_{Sr-89}^C\cdot\varepsilon_{Sr-85}^B}, \qquad l_2 = \frac{\varepsilon_{Y-90}^C\cdot\varepsilon_{Sr-89}^B}{\varepsilon_{Sr-89}^C\cdot\varepsilon_{Sr-85}^B}, \qquad m_2 = \frac{\left(\varepsilon_{Sr-90}^B + f_1\cdot\varepsilon_{Y-90}^B\right)}{\varepsilon_{Sr-85}^B} \tag{16}$$

Durch Einsetzen der zusammengefassten Koeffizienten, d. h. die Faktoren (k), (l) and (m) in Gleichungen (13) und (14), Gleichsetzen und somit Eliminieren von $A(t)_{Sr\text{-}85}$ und Auflösen nach $A(0)_{Sr\text{-}90}$ ergibt folgende analytische Lösung für $A(0)_{Sr\text{-}90}$:

$$A(0)_{Sr-90}\cdot\left(f_1\cdot l_1 - m_1 - f_1\cdot l_2 + m_2\right) = \frac{R(t)_m^B}{\varepsilon_{Sr-85}^B} - \frac{R(t)_m^A}{\varepsilon_{Sr-85}^A} + R(t)_m^C\cdot\left(k_1 - k_2\right) \tag{17}$$

Nach Berechnung von $A(0)_{Sr\text{-}90}$ lässt sich diese Größe nun direkt in Gleichung (9) einsetzen und man erhält für $A(t)_{Sr\text{-}89}$ folgenden Ausdruck:

$$A(t)_{Sr-89} = \frac{R(t)_m^C - A(0)_{Sr-90}\cdot f_1\cdot\varepsilon_{Y-90}^C}{\varepsilon_{Sr-89}^C} \tag{18}$$

Einsetzen von $A(0)_{Sr\text{-}90}$ sowie $A(t)_{Sr\text{-}89}$ in Beziehung (7) und Umstellung nach $A(t)_{Sr\text{-}89}$ liefert schlussendlich:

$$A(t)_{Sr-85} = \frac{R(t)_m^A - A(t)_{Sr-89}\cdot\varepsilon_{Sr-89}^A - A(0)_{Sr-90}\cdot\left(\varepsilon_{Sr-90}^A + f_1\cdot\varepsilon_{Y-90}^A\right)}{\varepsilon_{Sr-85}^A} \tag{19}$$

Korrektur für den radioaktiven Zerfall von kurzlebigen Sr-85 and Sr-89 zum Zeitpunkt der Separation von Strontium auf dem Sr Resin ergibt für $A(0)_{Sr\text{-}85}$ und $A(0)_{Sr\text{-}89}$ bei $t(0)$:

$$A(0)_{Sr-85,Sr-89} = A(t)_{Sr-85,Sr-89}\cdot e^{\lambda_{Sr-85,Sr-89}\cdot\Delta t_m} \tag{20}$$

Mit der ermittelten Aktivität $A(0)_{Sr\text{-}85}$ lässt sich nun die chemische Ausbeute (Y_{chem}) durch Division mit der zugesetzten Aktivität des Sr-85-Ausbeutetracers $A(0)_{Sr\text{-}85,add}$ ermitteln, d. h. es gilt:

$$Y_{chem} = \frac{A(0)_{Sr-85}}{A(0)_{Sr-85,add}} \tag{21}$$

Korrigiert man ferner den radioaktiven Zerfall von Sr-89 und Sr-90 zum Referenz-Datum und normiert man zusätzlich auf die eingesetzte Probenmenge (V_{samp}), so erhält man abschließend das Analysenresultat für Sr-89 und Sr-90 bezogen auf den Referenzzeitpunkt.

$$A(ref)_{Sr-89,Sr-90} = A(0)_{Sr-89,Sr-90} \cdot e^{\lambda_{Sr-89,Sr-90} \cdot \Delta t_{ref}} \cdot \frac{1}{Y_{chem} \cdot V_{samp}} \tag{22}$$

Berechnung der Messunsicherheiten für die LSC-3-Fenster-Messmethode

Berechnung der zählstatistischen Messunsicherheiten

Allgemeines aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz

Zur Ermittlung der Messunsicherheit einer Grösse *F* (**Gesamtgröße**), welche eine Funktion verschiedener Einzelgrössen *A*, *B*, *C* ist, ist das **Fehlerfortpflanzungsgesetz** anzuwenden. Wenn die Einzelgrößen jeweils individuell fehlerbehaftet sind und ihre Messunsicherheiten mit Δa, Δb und Δc bezeichnet werden, so gelten folgende Beziehungen:

$$A = \overline{A} \pm \Delta a, B = \overline{B} \pm \Delta b, C = \overline{C} \pm \Delta c, \tag{23}$$

bzw. für die kombinierte Standardmessunsicherheit:

$$F = \overline{F} \pm \Delta f \tag{24}$$

Für die kombinierte Standardmessunsicherheit ergibt sich durch partielle Ableitung der Gesamtgröße ***F*** nach allen Einzelgrößen gemäss dem Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta f = \sqrt{(\frac{\delta F}{\delta A}\Delta a)^2 + (\frac{\delta F}{\delta B}\Delta b)^2 + (\frac{\delta F}{\delta C}\Delta c)^2} \tag{25}$$

Wie im Folgenden am Bespiel der Strontium-Isotopenbestimmung in drei Messfenstern gezeigt wird, ist das Fehlerfortpflanzungsgesetz auf Summen, Differenzen und Quotienten anzuwenden. Für die Fehlerfortpflanzung einer Summe F = A + B aus zwei Messungen (z. B. Probe- und Untergrundmessung) ergibt sich direkt durch partielles Ableiten für die kombinierte Standardmessunsicherheit:

$$\Delta f = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \tag{26}$$

bzw. für das Gesamtergebnis der Summe:

$$\overline{F} \pm \Delta f = (\overline{A} + \overline{B}) \pm \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \tag{27}$$

d. h. sind die relativen Messunsicherheit $\Delta a / \overline{A}$ und $\Delta b / \overline{B}$ ähnlich, so ändert sich der Gesamtfehler nur unwesentlich. Anders sieht es im Falle von Differenzen (vor allem bei Differenzen großer

Zahlen) aus. Hier gilt entsprechend gemäß Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes für die Gesamtunsicherheit:

$$\overline{F} \pm \Delta f = (\overline{A} - \overline{B}) \pm \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \tag{28}$$

was aber nun bei ähnlichen Messunsicherheitn und vergleichbaren Zahlengrössen von A und B zu einem drastischen Anstieg der relativen Gesamtunsicherheit $\Delta f / \overline{F}$ führt. Für den Quotienten aus zwei zweier Grössen ergibt sich nach partieller Ableitung:

$$\overline{F} \pm \Delta f = \frac{\overline{A}}{\overline{B}} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta a^2}{\overline{B}^2}\right) + \left(\frac{\overline{A}^2 \Delta b^2}{\overline{B}^4}\right)} \tag{29}$$

und durch Ausklammern der Grössen A und B

$$\overline{F} \pm \Delta f = \frac{\overline{A}}{\overline{B}} \pm \frac{\overline{A}}{\overline{B}} \sqrt{\left(\frac{\Delta a^2}{\overline{A}^2}\right) + \left(\frac{\Delta b^2}{\overline{B}^2}\right)} \tag{30}$$

und somit für die relative Unsicherheit der Gesamtmessgrösse $\Delta f / \overline{F}$:

$$\frac{\overline{\Delta f}}{F} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a^2}{\overline{A}^2}\right) + \left(\frac{\Delta b^2}{\overline{B}^2}\right)} \tag{31}$$

Berechnung zählstatistischer Unsicherheiten: In diesem Fall ergibt sich die Nettoimpulszählrate der Probe ($N_n/t = R_n$) aus der gemessenen Gesamt-Bruttoimpulszählrate (N_m/t = R_m), verringert um die Nullwert-Impulszählrate ($N_0/t = R_0$) (mit N = in einer Messzeit registrierten Gesamtimpulse) oder:

$$R_n = R_m - R_0 \tag{32}$$

Die zählstatistische Unsicherheit der Zählrate (z. B. der Brutto-Impulszählrate, R_m) ergibt sich gemäß der Poisson-Verteilung aus der Quadratwurzel der Gesamtzahl der registrierten Impulse, N_T in der Gesamt-Messzeit t_T:

$$R_m = \overline{R}_m \pm \Delta R_m = \frac{N_T}{t_T} \pm \frac{\sqrt{N_T}}{t_T} \tag{33}$$

Entsprechende Formeln gelten für die Nettozählrate R_n und Nullwertzählrate R_0, so dass sich unter Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes für Differenzen folgendes ergibt:

$$R_n = \overline{R}_n \pm \Delta R_n = (\overline{R}_m - \overline{R}_0) \pm \Delta R_n = \left(\frac{N_T}{t_T} - \frac{N_0}{t_0}\right) \pm \sqrt{\frac{N_T}{t_T^2} + \frac{N_0}{t_0^2}} \tag{34}$$

und durch Einsetzen von $I_T = R_m \cdot t_T$ in Gleichung 34 folgt:

$$R_n = \overline{R}_n + \Delta R_n = (\overline{R}_m - \overline{R}_0) \pm \Delta R_n = \left(\frac{N_T}{t_T} - \frac{N_0}{t_0}\right) \pm \sqrt{\frac{\overline{R}_m}{t_m} + \frac{\overline{R}_0}{t_0}} \tag{35}$$

Diese Formel gibt das Messergebnis und die Mess-Schwankung (1σ-Standard-Abweichung) der Probenaktivität aus gemessener und Untergrund-Impulszählrate wieder. Für den Fall dass die Nullwert- und Probenmessung eine identischer Messzeit $t_0 = t_T$ aufweisen, vereinfacht sich die Berechnung der Messunsicherheit einer Proben-Nettozählrate zu:

$$\Delta R_n = \frac{1}{t_T}\sqrt{N_T + N_0} \tag{36}$$

Anwendungen der allgemeingültigen Beziehungen auf die 3-Fenster Strontium-LSC-Messung

Im konkreten Beispiel setzt diese einfache Betrachtung der Messunsicherheiten voraus, dass alle Proben unter praktisch identischen Quenchparametern gemessen werden (d. h. dass die Detektornachweiswahrscheinlichkeiten in den jeweiligen Messfenstern für jede Probenmessung konstant bleiben). Dies ist eine realistische Annahme, weil in Folge der radiochemischen Trennungsgänge der Farbquench eliminiert wird und durch die Cocktailherstellung (Eindampfen der Strontium-Fraktion nach der Elution von der Sr Resin-Säule und Aufnahme in 2 mL Toluolsulfonsäure) die chemische Zusammensetzung aller Proben praktisch identisch ist (d.h. der chemische Quench bleibt unverändert). Im Folgenden wird nun die zählstatistische Messunsicherheit für jedes Isotop im Einzelnen berechnet.

Zählstatistische Messunsicherheit für Sr-85

Der Ausbeutetracer Sr-85 wird im Normal-Mode am empfindlichsten im Messfenster A (E^2/B = 490 für TriCarb Modell 2200, s. Tab. A 3-4-3) gemessen (im Vergleich E^2/B für Sr-85 im Summen-Messfenster A+B = 210, berechenbar aus Tab A 3-4-1 und A 3-4-2). Aus diesem Grund wird für die Unsicherheitsbetrachtung für Sr-85 nur Messfenster A verwendet (die Messunsicherheit würde sonst überschätzt). Des Weiteren können in der Messregion A die Beiträge von Y-90 und Sr-89 zur Unsicherheitsbetrachtung vernachlässigt werden, weil die Detektornachweiswahrscheinlichkeiten in dieser Region jeweils < 2 % sind und Y-90 während der Messung ohnehin nur teilweise eingewachsen ist. Somit gilt vereinfacht für die Sr-85-Zählrate bei der Messunsicherheitsbetrachtung:

$$R^{A}_{Sr-85} = R^{A}_{m} - R^{A}_{Sr-90} - R_0 \tag{37}$$

Aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz für Zählratenmessungen (s.o.) gilt somit vereinfacht für die Unsicherheit der Sr-85-Zählrate (d. h. für Summen und Differenzen, s. Gleichungen 27, 28 und 35)

$$\Delta R^{A}_{Sr-85} = \sqrt{\frac{R^{A}_{m}}{t_m} + \frac{R^{A}_{Sr-90}}{t_m} + \frac{R^{A}_{0}}{t_0}} \tag{38}$$

Vereinfachen und Ersetzen der Zählrate von Sr-90 durch die über die Gleichungen (1) bis (17) berechnete Aktivität von Sr-90 ergibt:

$$\Delta R^{A}_{Sr-85} = \sqrt{\frac{1}{t_m}\left(R^{A}_{m} + A_{Sr-90}\cdot\varepsilon^{A}_{Sr-90}\right) + \frac{R^{A}_{0}}{t_0}} \tag{39}$$

Die Berechnung von $\Delta R_{Sr\text{-}85}$ ist wichtig, weil diese Größe in die Berechnung der Unsicherheit der chemischen Ausbeute und somit in die kombinierte Standardmessunsicherheit eingeht (s. u.). Drückt man $\Delta R_{Sr\text{-}85}$ als relative Größe aus, so erhält man direkt die relative Unsicherheit für die Probenaktivität von Sr-85, d.h. $\Delta A_{Sr\text{-}85}/A_{Sr\text{-}85}$ zum Zeitpunkt der Messung, denn es gilt:

$$\frac{\Delta A_{Sr-85}}{A_{Sr-85}} = \frac{\Delta R^{A}_{Sr-85}\cdot\varepsilon^{A}_{Sr-85}}{\left(R^{A}_{m} - A_{Sr-90}\cdot\varepsilon^{A}_{Sr-90} - R_0\right)\cdot\varepsilon^{A}_{Sr-85}} = \frac{\Delta R^{A}_{Sr-85}}{R^{A}_{Sr-85}} \tag{40}$$

Zählstatistische Messunsicherheit für Sr-90

Dieses Isotop wird zwar praktisch nur in der Region B gemessen, aber weil Y-90 kontinuierlich im Messfenster C einwächst und somit stetig die zählstatistische Genauigkeit von Sr-90 erhöht, wird in diesem Fall die Summe der Zählraten im Messfenster B und C betrachtet. In analoger Weise zu Beziehung (37) gilt:

$$R_{Sr-90\,(+Y-90)}^{B+C} = R_m^{B+C} - R_{Sr-85}^{B+C} - R_{Sr-89}^{B+C} - R_0 \tag{41}$$

Für die Messunsicherheit von Sr-90 in der Messzeit t_m gilt analog zu Gleichung (39):

$$\Delta R_{Sr-90}^{B+C} = \sqrt{\frac{1}{t_m}\left(R_m^{B+C} + A_{Sr-85}\cdot\varepsilon_{Sr-85}^{B+C} + A_{Sr-89}\cdot\varepsilon_{Sr-89}^{B+C}\right) + \frac{R_0^{B+C}}{t_0}} \tag{42}$$

wobei sich die Aktivitäten von Sr-89 und Sr-85 wiederum über die Gleichungen (1) bis (17) berechnen lassen. Ausgedrückt als relative Messunsicherheit $\Delta R_{Sr\text{-}90}/R_{0Sr}$ beziehungsweise als statistische Unsicherheit der Aktivität des Messpräparates, $\Delta A_{Sr\text{-}85}/A_{85}$ gilt analog wie bei Beziehung (40)

$$\frac{\Delta A_{Sr-90}}{A_{Sr-90}} = \frac{\Delta R_{Sr-90}^{B+C}\cdot\varepsilon_{Sr-90}^{B+C}}{\left(R_m^{B+C} - A_{Sr-85}\cdot\varepsilon_{Sr-85}^{B+C} - A_{Sr-89}\cdot\varepsilon_{Sr-89}^{B+C} - R_0\right)\cdot\varepsilon_{Sr-90}^{B+C}} = \frac{\Delta R_{Sr-90}^{B+C}}{R_{Sr-90}^{B+C}} \tag{43}$$

Zählstatistische Messunsicherheit für Sr-89

Diese Berechnung kann ganz analog zu Gleichungen (41) und (42) durchgeführt werden, auch steckt der Aufbau von Y-90 in der Summenzählrate von Sr-90 in den Fenstern B+C, d.h.:

$$R_{Sr-89}^{B+C} = R_m^{B+C} - R_{Sr-85}^{B+C} - R_{Sr-90\,(+Y-90)}^{B+C} - R_0 \tag{44}$$

Für die Messunsicherheit von Sr-89 in der Messzeit t_m gilt analog zu Gleichung (42) und unter Verwendung der berechneten Summen-Zählrate von Sr-90 und Y-90 in den Messfenstern B+C (Gleichung (42):

$$\Delta R_{Sr-89}^{B+C} = \sqrt{\frac{1}{t_m}\left(R_m^{B+C} + A_{Sr-85}\cdot\varepsilon_{Sr-85}^{B+C} + R_{Sr-90(+Y-90)}^{B+C}\right) + \frac{R_0^{B+C}}{t_0}} \tag{45}$$

bzw. für die relative statistische Typ-A Messunsicherheit:

$$\frac{\Delta A_{Sr-89}}{A_{Sr-89}} = \frac{\Delta R_{Sr-89}^{B+C}\cdot\varepsilon_{Sr-89}^{B+C}}{\left(R_m^{B+C} - A_{Sr-85}\cdot\varepsilon_{Sr-85}^{B+C} - R_{Sr-90(+Y-90)}^{B+C} - R_0\right)\cdot\varepsilon_{Sr-89}^{B+C}} = \frac{\Delta R_{Sr-89}^{B+C}}{R_{Sr-89}^{B+C}} \tag{46}$$

Berechnung der kombinierten Standardmessunsicherheit

Messunsicherheit der chemischen Ausbeute ermittelt über den Sr-85-Tracer

Die chemische Ausbeute wird durch Division der berechneten Aktivität von Sr-85 zum Bezugszeitpunkt (hier Trennung auf der Chromatographiesäule) und der zu Beginn der Analyse zugesetzen Sr-85-Aktivität berechnet, d. h. $Y_{chem} = \frac{A(0)_{Sr-85}}{A(0)_{Sr-85,add}}$.

Somit berechnet sich die relative Unsicherheit für diesen Quotienten gemäss Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gleichung (31):

$$\frac{\Delta Y_{chem}}{Y_{chem}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A_{Sr-85,m}}{A_{Sr-85,m}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{Sr-85,add}}{A_{Sr-85,add}}\right)^2} \tag{47}$$

Hier kann nun die relative Messunsicherheit $\Delta A_{Sr\text{-}85,m}/A_{Sr\text{-}85,m}$ gemäss Gleichung (40) eingesetzt werden, während die Grösse $\Delta A_{Sr\text{-}85,add}/A_{Sr\text{-}85,add}$ des zugesetzten Sr-85-Tracers zunächst über das Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt werden muss. In letztere Grösse gehen folgende Parameter ein:

a) die Unsicherheit der zertifizierten Traceraktivität in der von einem Primärlabor erworbenen Referenznormal, ΔA_{Tracer},

b) die Pipettier- oder Wägeunsicherheit bei der Herstellung der Stammlösung aus der ein aliquoter Teil zur Analyse entnommen wird, $\Delta m1_{Tracer}$ und

c) die Unsicherheit der Masse der zur Analyse verwendeten Tracerquantität, $\Delta m2_{Tracer}$.

Die Grössen a) – c) sind unabhängig voneinander, d.h. nicht korreliert, weshalb sich die relative kombinierte Standardmessunsicherheit von $\Delta A_{Sr\text{-}85,add}/A_{Sr\text{-}85,add}$ einfach durch quadratische Addition berechnen lässt.

$$\frac{\Delta A_{Sr-85,add}}{A_{Sr-85,add}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A_{Tracer}}{A_{Tracer}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m1_{Tracer}}{m1_{Tracer}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m2_{Tracer}}{m1_{Tracer}}\right)^2} \tag{48}$$

Ermittlung der kombinierten Standardmessunsicherheit der Probenaktivität

Gemäss Gleichung (22) berechnet sich die Probenaktivität von z. B. Sr-89 zum Referenzdatum aus der berechneten Aktivität der Probenmessung normiert auf die chemische Ausbeute und diejenige Probenmenge, welche für die Analyse eingesetzt wurde:

$$A_{Sr-89}(ref) = \frac{A_{Sr-89} \cdot e^{\lambda_{Sr-89} \cdot t}}{Y_{chem} \cdot V_{samp}} \tag{49}$$

Gemäß Feherfortpflanzungsgesetz bei Anwendung auf Produkte und Quotienten ergibt bei partieller Ableitung analog zu Beziehung (30) (wobei der Term $e^{-\lambda\tau}$ dimensionslos ist, also nicht abgeleitet wird)

$$A_{Sr\text{-}89}(ref) \pm \Delta A_{Sr\text{-}89}(ref) = \frac{A_{Sr\text{-}89} \cdot e^{\lambda_{Sr\text{-}89} t}}{Y_{chem} \cdot V_{samp}} \pm \frac{A_{Sr\text{-}89} \cdot e^{\lambda_{Sr\text{-}89} t}}{Y_{chem} \cdot V_{samp}} \sqrt{\left(\frac{\Delta A_{Sr\text{-}89}}{A_{Sr\text{-}89}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Y_{chem}}{Y_{chem}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{samp}}{V_{samp}}\right)^2} \tag{50}$$

Und somit ergibt sich für die relative kombinierte Standardmessunsicherheit des Analysenergebnisses vereinfacht:

$$\frac{\Delta A_{Sr\text{-}89}(ref)}{A_{Sr\text{-}89}(ref)} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A_{Sr\text{-}89}}{A_{Sr\text{-}89}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Y_{chem}}{Y_{chem}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{samp}}{V_{samp}}\right)^2} \tag{51}$$

Beispiel einer Berechnung der kombinierten Standardmessunsicherheit der Probenaktivität von Sr-89 und Sr-90 anhand der PSI-Ergebnisse bei der BfS-Vergleichsanalyse 2004/2005 (Modellwasser)

Messunsicherheiten vom Typ A, Zählratenstatistik

Die Analyse auf radioaktive Strontium-Isotope von einem 200 mL-Aliquot des Modellwassers ergab am PSI folgende Ergebnisse für eine 60 min-Messung 10 h nach der chromatographischen Trennung von Strontium und Yttrium (d. h. Y-90 zu ca. 10% wieder eingewachsen):

Zählrate: Fenster(A): 68 min^{-1}, Fenster(B) 53 min^{-1}, Fenster(C): 10 min^{-1}.

Die Auswertung ergab folgende Aktivitäten im Spektrum bezogen auf den Elutionszeitpunkt:

Sr-85 = 1,71 Bq (ergibt eine chemische Ausbeute von 92 %),
Sr-89 = 0,10 Bq und
Sr-90 = 0,49 Bq.

Die statistischen Messunsicherheiten für alle drei Strontium-Radioisotope werden gemäss Gleichungen (38) – (46) berechnet. Einsetzen der Zählraten und Spektrenaktivitäten und der entsprechenden Detektornachweiswahrscheinlichkeiten ergibt folgende Resultate:

$$\frac{\Delta R^{A}_{Sr-85}}{R^{A}_{Sr-85}} = 0{,}02 \qquad \frac{\Delta R^{B+C}_{Sr-89}}{R^{B+C}_{Sr-89}} = 0{,}23 \qquad \frac{\Delta R^{B+C}_{Sr-90}}{R^{A}_{Sr-90}} = 0{,}04$$

Während die Unsicherheiten für Sr-85 und Sr-90 vergleichbar sind, ist die relative Unsicherheit für Sr-89 signifikant höher, weil der berechnete Zählratenanteil von Sr-90 bereits zu Messbeginn einen Faktor 5 höher ist als derjenige von Sr-89 (erhöhte zählstatistische Unsicherheit infolge der Differenz zweier ähnlicher Zahlen, d.h. die Gesamtzählrate im Fenster B+C verringert sich vor allem um die Anteile von Sr-90).

Kombinierte Messunsicherheit aus zählstatistischen Beiträgen (Typ A) und allen anderen, nicht-zählstatistischen Beiträgen (Typ B)

Für $\Delta Y_{chem}/Y_{chem}$ (Gleichung (47)) wurde vereinfachend eine Gesamtunsicherheit der zugesetzten Aktivität des Ausbeutetracers von 3% konservativ angenommen, wodurch sich über die quadratische Fortpflanzung eine Gesamtunsicherheit für $\Delta Y_{chem}/Y_{chem}$von 4% ergibt. Dadurch erhöht sich die 1-σ-Gesamtunsicherheit für Sr-90 etwas (5%), während die hohe Unsicherheit für Sr-89 nicht merklich beeinflusst wird (die Unsicherheit der chemischen Ausbeute ist im Beispiel vernachlässigbar gegenüber der grossen Differenzen im Messfenster B + C für R_{Sr-89}).

$$\frac{\Delta Y_{chem}}{Y_{chem}} = 0{,}04 \qquad \frac{\Delta A^{B+C}_{Sr-89}}{A^{B+C}_{Sr-89}} = 0{,}23 \qquad \frac{\Delta A^{B+C}_{Sr-90}}{A^{A}_{Sr-90}} = 0{,}05$$

Tab. A 3-4-1: LSC-Detektornachweiswahrscheinlichkeit für Sr-85, Sr-89, Sr-90 und Y-90 bei Messung im normalen und low-level Zählmodus für drei TriCarb-Spektrometer

Isotope	**Detektornachweis wahrscheinlichkeit [%] Fenster A 0-12 keV**			**Detektornachweis wahrscheinlichkeit [%] Fenster B 12-300 keV**			**Detektornachweis wahrscheinlichkeit [%] Fenster C 300-1200 keV**			**integral 0-1200 keV [%]**	**integral 0-1200 keV [%]**
	normal	low level		normal	low level		normal	low level		normal	low level
TriCarb2200											
Sr-85	57,0	43,1		7,8	1,9		0,0	0,0		64,8	45,0
Sr-89	1,6	1,4		53,5	21,8		45,2	26,6		100,3	49,8
Sr-90	7,1	5,9		91,3	46,8		0,0	0,0		98,8	52,7
Y-90	0,2			35,3			64,3			99,8	
TriCarb2550											
Sr-85	61,7	44,7		7,7	1,8		0,0	0,0		69,4	46,5
Sr-89	2,0	1,8		51,2	21,2		47,0	18,7		100,2	41,7
Sr-90	6,7	5,6		90,2	44,3		0,0	0,0		96,9	49,9
Y-90	0,3			33,4			66,5			99,9	
TriCarb2770											
Sr-85	27,8	21,1		2,6	0,5		0,0	0,0		30,4	21,6
Sr-89	2,0	1,6		53,1	21,7		42,8	13,3		97,9	36,6
Sr-90	6,8	5,5		89,9	40,2		0,0	0,0		96,7	45,7
Y-90	0,5			35,4			61,6			97,5	

Zusammensetzung des Cocktails: 2mL Toluolsulfonsäure (25%) + 18 mL Ultima Gold LLT™

Tab. A 3-4-2: Untergrundzählraten für drei TriCarb-Spektrometer

Messgerät	**Untergrundzählrate [min^{-1}] Fenster A 0-12 keV**			**Untergrundzählrate [min^{-1}] Fenster B 12-300 keV**			**Untergrundzählrate [min^{-1}] Fenster C 300-1200 keV**	
Zählmodus	normal	low level		normal	low level		normal	low level
TriCarb 2200	6,6	4,5		13,9	5,4		6,4	3,6
TriCarb 2550	6,2	3,7		12,9	4,8		7,2	1,6
TriCarb 2770	2,2	1,5		4,6	1,6		2,9	0,7

Tab. A 3-4-3: „Figure of merit" (E^2/B) für drei TriCarb-Spektrometer

Isotope		**TriCarb 2200**			**TriCarb 2550**			**TriCarb 2770**	
Zählmodus	Energie-fenster	normal	low level		normal	low level		normal	low level
Sr-85	A	490	410		610	540		360	290
Sr-89	B + C	480	150		520	190		1220	530
Sr-90	B	600	410		630	400		1760	1000
Y-90	B + C	490			500			1250	

A 3-5 Rechenbeispiel zu Kapitel 3.2.5

Die Berechnung der Strontium-Aktivitätskonzentrationen wird am Beispiel von Wasser in Kapitel 3.2.5 ab Seite 97 erläutert. und hier mit einem Zahlenmuster verdeutlicht. In einer Beispielrechnung werden folgende Daten eingesetzt:

$R_{Y\text{-}90}$	= 0,035 s^{-1}	t_A	= 3.382.500 s
R_C	= 0,115 s^{-1}	t_1	= 426.300 s
$\varphi_{Sr\text{-}89}$	= 2,597 Bq·s	t_2	= 15.000 s
$\varphi_{Sr\text{-}90}$	= 3,906 Bq·s	t_p	= 6.000 s
$\varphi_{Y\text{-}90}$	= 2,7 Bq·s	$f(t_A)$	= 1,712
η_{Sr}	= 0,87	$f(t_1)$	= 1,386
η_Y	= 0,96	$f(t_2)$	= 1,046
V	= 75,59 L	$f(t_p)$	= 1,009
$\lambda_{Y\text{-}90}$	= $3{,}00\cdot10^{-6}$ s^{-1}		
$\lambda_{Sr\text{-}89}$	= $1{,}59\cdot10^{-7}$ s^{-1}		

nach Gl. (3-4) ergibt sich für die Aktivitätskonzentration von Sr-90:

$$c_{Sr-90} = \frac{1{,}386 \cdot 1{,}046 \cdot 1{,}009 \cdot 2{,}7 \cdot 0{,}035}{0{,}96 \cdot 0{,}87 \cdot 75{,}59} = 2{,}19 \cdot 10^{-3}\, Bq \cdot L^{-1}$$

nach Gl. (3-5) ergibt sich für die Aktivitätskonzentration von Sr-89:

$$c_{Sr-89} = \left[\frac{0{,}115}{0{,}87 \cdot 75{,}59} - \frac{2{,}19 \cdot 10^{-3}}{3{,}906} \right] \cdot 2{,}597 \cdot 1{,}712 = 5{,}28 \cdot 10^{-3}\, Bq \cdot L^{-1}$$

Mit

$$s(R_C) = 4{,}56 \cdot 10^{-3} \quad s^{-1}$$

$$s(R_{Y-90}) = 2{,}74 \cdot 10^{-3} \quad s^{-1}$$

erhält man nach Gl. (3-17) für $\omega_{Sr\text{-}90}$:

$$\omega_{Sr-90} = \frac{0{,}87 \cdot 2{,}7 \cdot 1{,}386 \cdot 1{,}046 \cdot 1{,}009}{0{,}96 \cdot 3{,}906} = 0{,}916$$

Aus Gl. (3-14) ergibt sich für den zählstatistischen Anteil der Messunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Sr-90:

$$s[c_{Sr-90}] = \frac{1{,}386 \cdot 1{,}046 \cdot 1{,}009 \cdot 2{,}7 \cdot 2{,}74 \cdot 10^{-3}}{0{,}87 \cdot 0{,}96 \cdot 75{,}59} = 1{,}7 \cdot 10^{-4}\, Bq \cdot L^{-1}$$

und nach Gl. (3-16) für den zählstatistischen Anteil der Messunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Sr-89:

$$s[c_{Sr-89}] = \frac{1{,}712 \cdot 2{,}597}{0{,}87 \cdot 75{,}59} \cdot \sqrt{\left(4{,}56 \cdot 10^{-3}\right)^2 + \left[0{,}916 \cdot 2{,}74 \cdot 10^{-3}\right]^2} = 3{,}5 \cdot 10^{-4}\, Bq \cdot L^{-1}$$

Als Ergebnis für die Aktivitätskonzentrationen ist nach diesem Beispiel also anzugeben:

$$c_{Sr\text{-}90} = (2{,}2 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\ \ Bq \cdot L^{-1}$$
$$c_{Sr\text{-}89} = (5{,}3 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-3}\ \ Bq \cdot L^{-1}$$

A 4-1 LSC-Mess- und Berechnungsverfahren der BFEL, Standort Kiel

Die optimalen Kanalbereiche werden gemäß der Nuklidzusammensetzung und der zu bestimmenden Radionuklide eingeteilt. Das Verfahren der BFEL, Standort Kiel ist hauptsächlich für die Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in einem Gemisch mit nachwachsendem Y-90 ausgerichtet. Das für die chemische Ausbeutebestimmung eingesetzte Sr-85 wird gammaspektrometrisch gemessen. Daher wird die unterste Kanalgrenze des Messbereiches für Sr-89 und Sr-90 oberhalb der Endenergie des Sr-85-Spektrums gesetzt. Bei den o. g. Messbedingungen, insbesondere bei geringen Aktivitäten des Sr-85 (< 20 Bq), liegt diese Kanalgrenze bei mindestens 15 keV.

Die Kalibrierung ist in Kap. 3.3.1.3 detailliert beschrieben. Die erforderlichen Präparate für die Messung der dort beschriebenen Kalibrierstandardlösungen werden, wie nachfolgend beschrieben, hergestellt:

1) **Untergrund:** In ein 20 ml-Szintillationszählfläschchen aus kaliumarmem Glas werden 35 mg Strontiumcarbonat (entsprechend 20 mg Strontium) in 2,0 ml 12,5 %-iger Toluolsulfonsäure in Wasser gelöst, und die Lösung mit 19,0 ml Insta-Gel Plus gemischt.
2) **Sr-89-Standard:** 1 ml einer wäßrigen Sr-89-Standardlösung (entsprechend maximal 100 Bq), 35 mg Strontiumcarbonat (entsprechend 20 mg Sr-Träger) und 1,0 ml einer 25 %-igen Toluolsulfonsäurelösung in Wasser werden in ein 20 ml-Szintillationszählfläschchen aus kaliumarmem Glas gegeben. Die so erhaltene Lösung wird mit 19,0 ml InstaScintGel-Plus vermischt. Da die Sr-89-Standardlösung von signifikanten Aktivitäten an Sr-90 frei sein muss, wird es empfohlen, nur relativ frische Standardlösungen zu benutzen. Zur Kontrolle der Sr-90-Aktivität in der Sr-89-Standardlösung sollte im Zweifelsfall der Sr-90- Anteil durch Abtrennen und Messen des Y-90 bestimmt werden.
3) **Sr-90-Standard:** Ein Sr-90-Standard, der auch das Y-90 enthalten kann, wird aus einer Sr-90-Standardlösung analog wie der Sr-89-Standard hergestellt.
4) **Y-90-Standard:** Wässerige, Sr-90-freie Y-90-Lösungen sind von der Fa. PerkinElmer Life and Analytical Sciences erhältlich. Das Y-90-Messpräparat wird aus einer solchen Lösung, entsprechend verdünnt, analog wie der Sr-89-Standard hergestellt.

Für die Kalibrierung des Gerätes und die Auswertung der Szintillationsspektren der Proben wird ein Rechen- und Graphikprogramm verwendet, das im Prinzip nach einem Strippingverfahren arbeitet und annähernd gleiche Quenchverhältnisse in allen Mess- und Kalibrierpräparaten voraussetzt. Das Programm benötigt Spektren von Untergrund- und Standard-Präparaten, deren Herstellung oben beschrieben ist.

Zusätzlich müssen Energiegrenzen für die Unterteilung des gesamten Spektralbereiches in drei verschiedenen Regionen A, B, und C eingegeben werden (s. Abb. A 4-1-1).

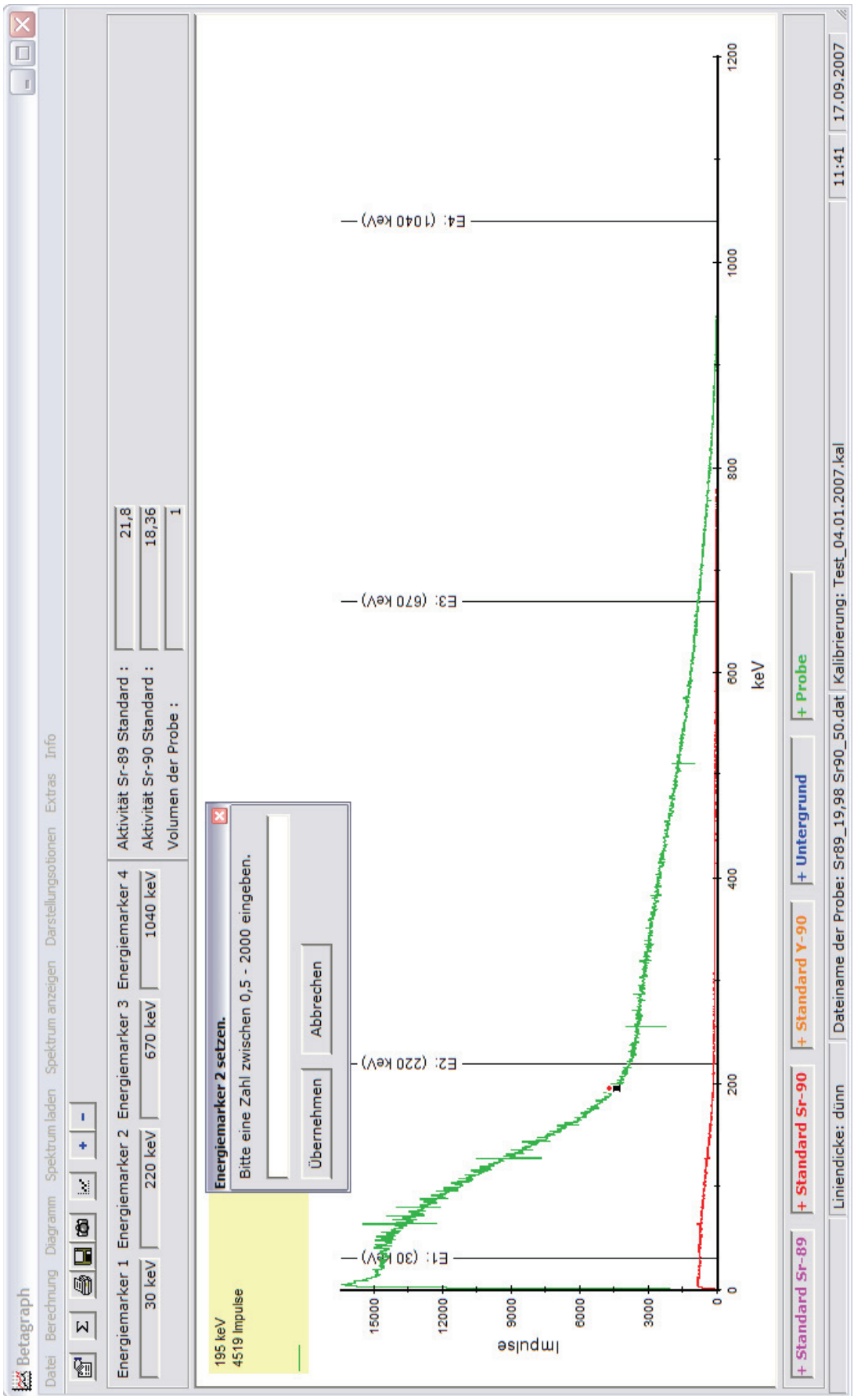


Abb. A 4-1-1: Benutzeroberfläche des Auswerte- und Graphikprogramms der BFEL, Standort Kiel, (mit Eingabefenster für die Energiefenstergrenzen)

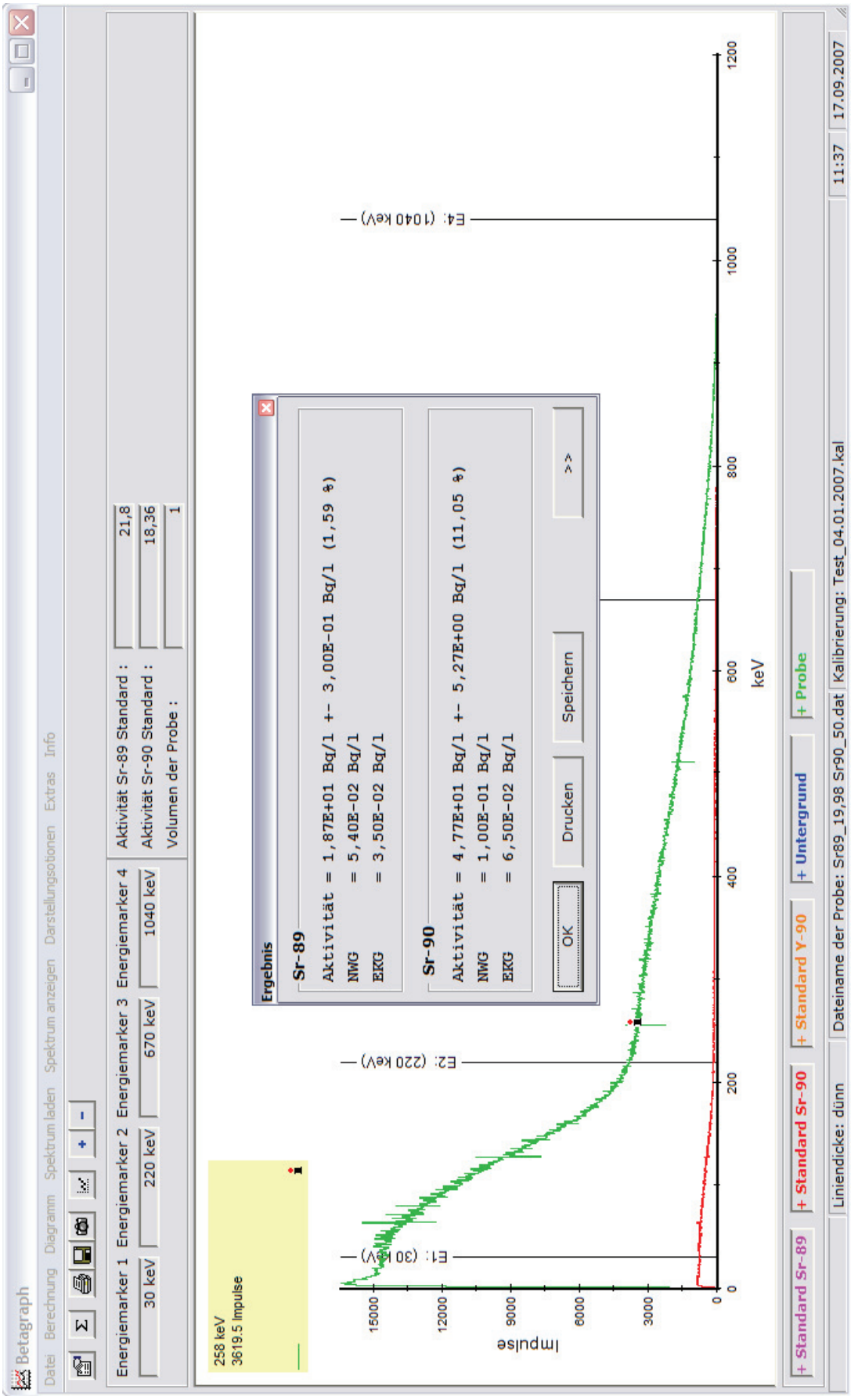


Abb. A 4-1-2: Ergebnisausgabe des Auswerte- und Graphikprogramms der BFEL, Standort Kiel

Die Energiefenster sind so zu setzen, dass in den Regionen nachfolgend aufgeführten Impulsanteile registriert werden (Energiefenster beispielhaft für TriCarb 2260 XL).

Region	Energiefenster (keV)	möglicher Ursprung der Impulse
A	10 bis 155	Untergrund, Y-90, Sr-89, Sr-90
B	155 bis 556	Untergrund, Y-90, Sr-89
C	556 bis 978	Untergrund, Y-90

Zuerst werden alle Regionen der Proben- und Standardspektren von Untergrundbeiträgen bereinigt. Anschließend werden mit Hilfe der Spektren, die mit reinen Y-90- bzw. Sr-89-Präparaten erhalten wurden, die Y-90-Anteile aus den Regionen A und B und der Sr-89-Anteil aus Region A eliminiert, so dass nur die Impulsanteile von Sr-90 bzw. Sr-89 übrigbleiben. Die entsprechenden Standardspektren werden auch benutzt, um die Detektornachweiswahrscheinlichkeiten für Sr-90 und Sr-89 in Regionen A bzw. B zu ermitteln. Sämtliche Parameter (Energiegrenzen, Kalibrierfaktoren und deren Zählfehler) werden nach der Kalibrierung in 2 Dateien gespeichert und für die Auswertung von Probenspektren bereitgehalten. Eine ausführliche Darstellung dieses Entfaltungs- und Auswertungsverfahrens ist in [85] wiedergegeben.

Das Auswerteprogramm berechnet neben den Probenaktivitätskonzentrationen beider Radionuklide auch die entsprechenden zählstatistischen Messunsicherheiten und die Erkennungs- und Nachweisgrenzen in Anlehnung an Kapitel IV der BMU-MA [18], wobei jedes Energiefenster als ein „Einkanalanalysator“ betrachtet wird (s. Abb. A 4-1-2).

Als Anhaltspunkte für die erreichbare Nachweisgrenzen können Werte von etwa 18 mBq/L für Sr-89 und von etwa 14 mBq/L für Sr-90 bei einer Messzeit von 12 h dienen. Diese Werte wurden aus dem Spektrum einer Blindprobe ermittelt, die weder Sr-89 noch Sr-90 und damit auch kein Y-90 enthielt. Das Spektrum wurde mit dem TriCarb 2260 XL gemessen. Moderne Low-Level LSC-Geräte weisen deutlich geringere Untergrundzählraten auf, so dass noch kleinere Nachweisgrenzen zu erwarten sind.
Das beschriebene Programm kann über die Leitstelle der BFEL, Standort Kiel zur Verfügung gestellt werden (Ansprechpartner: Dr. D. Tait).

A 4-2 Mehrfenstertechnik-Auswerteprogramme für LSC-Messungen

Die drei hier vorgestellten Auswerteprogramme erfordern vorab die Eingabe der Efficiency-Matrix (rot umrandet in den Abbildungen A 4-2-1 bis -5), d. h. die Detektornachweiswahrscheinlichkeit für jedes Strontium-Nuklid und Y-90 in jedem Messfenster.
Bei der Zweifenster-Methode sind dies 6 Werte, bei der Dreifenster-Methode 12 Werte die für jedes Messgerät (bei konstanter Einstellung) und für jedes verwendete Cocktail-Gemisch separat ermittelt werden müssen. Diese Werte können bei konstanten Untersuchungsbedingungen als feste Größen betrachtet, sollten aber von Zeit zu Zeit mit Hilfe eines festen Standards überprüft werden.

Für die konkrete Auswertung einer Messung sind dann jeweils folgende Angaben erforderlich:

- Probeneinwaage
- Zeitpunkt der Yttrium-Abtrennung
- Zeitpunkt des Messbeginns
- Bezugszeitpunkt für die Aktivitätsangabe
- Chemische Ausbeute (nur bei der 2-Fenster-Methode)
- Messdauer
- Zählrate für jedes Messfenster (grün umrandet in den Abbildungen A 4-2-1 bis -5)
- Nulleffekt für jedes Messfenster

Bei der 3-Fenster-Methode müssen zusätzlich noch Aktivität, Menge und Bezugsdatum des zugesetzten Sr-85- Tracers eingegeben werden.

Das **erste Programm** ist in VisualBasic geschrieben und nur für die Zwei-Fenster-Technik entwickelt. Zusätzlich ist hier die Eingabe der Nettozählraten erforderlich, die schon vorab berechnet werden müssen. Der Anwender erhält ein kleines Eingabefenster für die erforderlichen Angaben, nach Anklicken des Buttons 'Berechnen' werden sofort die berechneten Aktivitäten für Sr-89 und Sr-90 in Bq/g angezeigt (Abbildung A 4-2-1). Eine Unsicherheitsabschätzung ist in der verwendeten Version mit Stand zum Redaktionsschluss der Broschüre im Dezember 2006 nicht enthalten. Für diese Berechnung und zur Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen sind ergänzende Programme verfügbar
(Informationen zum Programm bei: A. Vetter, RECTORware, Mönchengladbach).

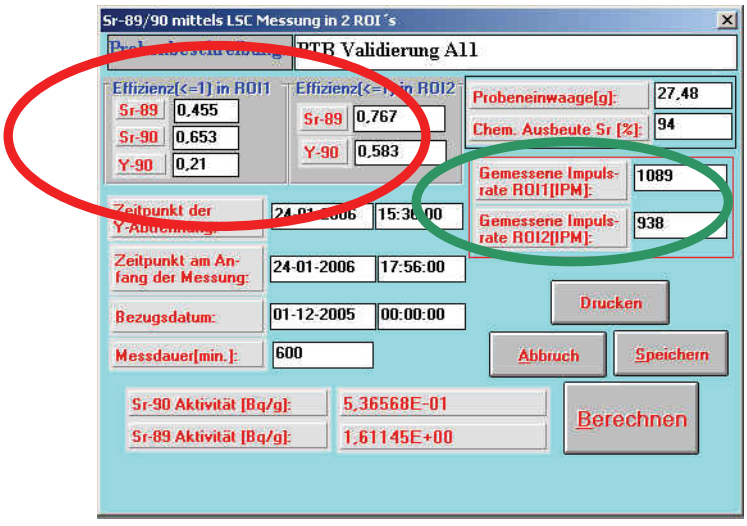
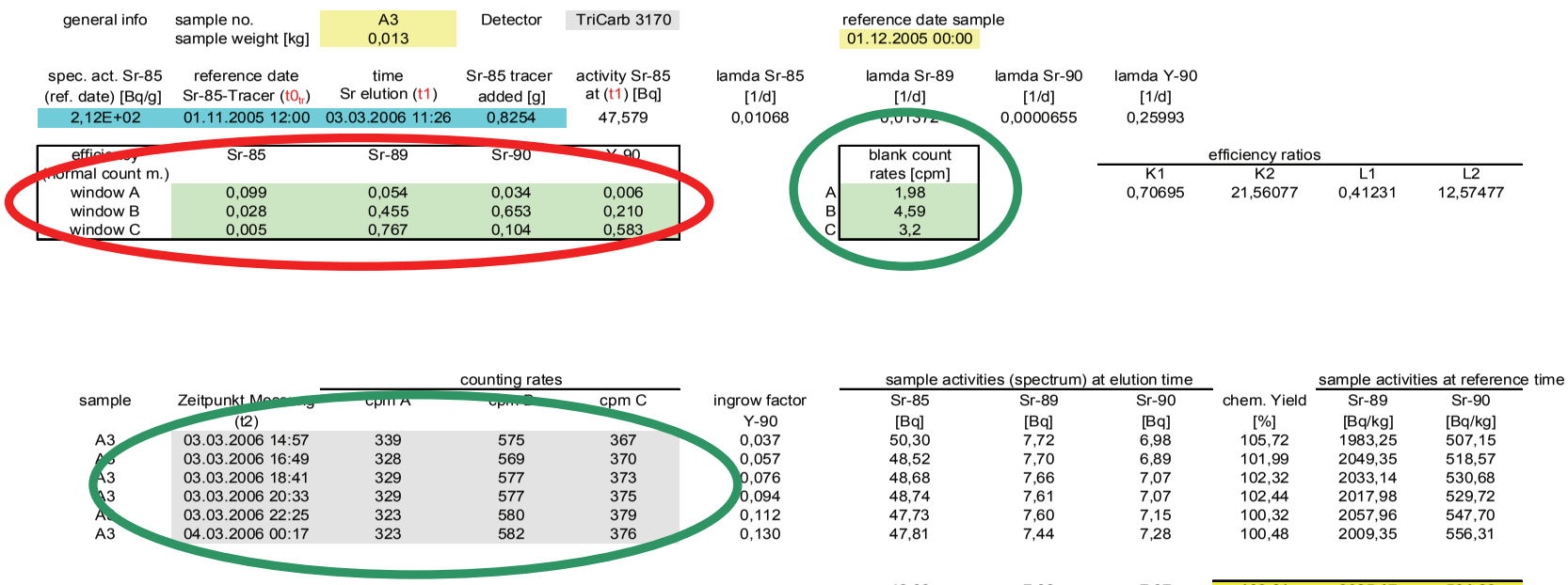


Abb. A 4-2-1: Programm zur Auswertung von LSC-Messungen mit Hilfe der Zwei-Fenster-Technik

Die beiden anderen Programme sind mit dem Tabellenkalkulationsprogramm Microsoft Excel erstellt und für die Dreifenster-Auswertemethode mit integrierter Ausbeuteermittlung auf Basis eines zugesetzten Sr-85-Tracers entwickelt. Beide Programme beinhalten eine Unsicherheitsbetrachtung. Sie unterscheiden sich durch die Komplexizität der Berechnungsverfahren, die Tiefe der Unsicherheitsabschätzung und die Form der Dateneingabe/-übernahme.

Das **einfachere zweite Programm** (Ansprechpartner: Dr. J. Eikenberg, PSI, Villingen, CH) besteht aus einem einzigen Excel-Arbeitsblatt, in dem alle Eingaben in vorgegebene Zellen erfolgen und das Ergebnis sofort sichtbar ist. Abbildung A 4-2-2 zeigt ein solches Arbeitsblatt mit eingetragenen realen Messwerten. Die Angaben zum Sr-85-Tracer stehen in den hellblau markierten Zellen, die Angaben zur Probe in den hellgelb markierten Zellen. Die gelb markierten Felder enthalten die berechneten Aktivitäten, die Ausbeuteangaben und die Unsicherheiten.



general info	sample no.	A3	Detector	TriCarb 3170		reference date sample
	sample weight [kg]	0,013				01.12.2005 00:00

spec. act. Sr-85 (ref. date) [Bq/g]	reference date Sr-85-Tracer ($t0_{tr}$)	time Sr elution (t1)	Sr-85 tracer added [g]	activity Sr-85 at (t1) [Bq]	lamda Sr-85 [1/d]	lamda Sr-89 [1/d]	lamda Sr-90 [1/d]	lamda Y-90 [1/d]
2,12E+02	01.11.2005 12:00	03.03.2006 11:26	0,8254	47,579	0,01068	0,01372	0,0000655	0,25993

efficiency (normal count m.)	Sr-85	Sr-89	Sr-90	Y-90
window A	0,099	0,054	0,034	0,006
window B	0,028	0,455	0,653	0,210
window C	0,005	0,767	0,104	0,583

	blank count rates [cpm]
A	1,98
B	4,59
C	3,2

efficiency ratios			
K1	K2	L1	L2
0,70695	21,56077	0,41231	12,57477

sample	Zeitpunkt Messung (t2)	counting rates cpm A	cpm B	cpm C	ingrow factor Y-90	sample activities (spectrum) at elution time Sr-85 [Bq]	Sr-89 [Bq]	Sr-90 [Bq]	chem. Yield [%]	sample activities at reference time Sr-89 [Bq/kg]	Sr-90 [Bq/kg]
A3	03.03.2006 14:57	339	575	367	0,037	50,30	7,72	6,98	105,72	1983,25	507,15
A3	03.03.2006 16:49	328	569	370	0,057	48,52	7,70	6,89	101,99	2049,35	518,57
A3	03.03.2006 18:41	329	577	373	0,076	48,68	7,66	7,07	102,32	2033,14	530,68
A3	03.03.2006 20:33	329	577	375	0,094	48,74	7,61	7,07	102,44	2017,98	529,72
A3	03.03.2006 22:25	323	580	379	0,112	47,73	7,60	7,15	100,32	2057,96	547,70
A3	04.03.2006 00:17	323	582	376	0,130	47,81	7,44	7,28	100,48	2009,35	556,31
						48,63	**7,62**	**7,07**	**102,21**	**2025,17**	**531,69**

relative activity uncertainty: calculated according to the law of error propagation

M1 Zwi-Rech	M2 ZwiRech	decay corr. Sr-85	decay corr. Sr-89	$\Delta A_{89Sr}/A_{89Sr}$	$\Delta A_{90Sr}/A_{90Sr}$	$\Delta N_{85Sr}(A)$ [cpm]	$N_{85Sr}(A)$ [cpm]	$\Delta N_{85Sr}(A)/N_{85Sr}(A)$	$\Delta N_{90Sr}(B+C)$ [cpm]	$N_{90Sr}(B+C)$ [cpm]	$\Delta N_{90Sr}(B+C)/N_{90Sr}(B+C)$	$\Delta N_{89Sr}(B+C)$ [cpm]	$N_{89Sr}(B+C)$ [cpm]	$\Delta N_{89Sr}(B+C)/N_{89Sr}(B+C)$	$\Delta Y_{chem}/Y_{chem}$
0,3448	24,0083	1,0016	1,0020	0,032	0,036	2,43	322,84	0,008	5,15	286,06	0,018	4,68	565,19	0,008	0,031
0,3460	24,1555	1,0024	1,0031	0,032	0,036	2,39	312,03	0,008	5,13	288,48	0,018	4,67	562,77	0,008	0,031
0,3472	24,2997	1,0032	1,0042	0,032	0,035	2,39	312,66	0,008	5,15	302,53	0,017	4,71	559,53	0,008	0,031
0,3484	24,4410	1,0041	1,0052	0,032	0,035	2,39	312,67	0,008	5,14	308,58	0,017	4,73	555,44	0,009	0,031
0,3495	24,5795	1,0049	1,0063	0,032	0,035	2,37	306,49	0,008	5,15	318,63	0,016	4,75	554,12	0,009	0,031
0,3506	24,7152	1,0057	1,0074	0,032	0,035	2,37	306,23	0,008	5,13	330,33	0,016	4,77	541,35	0,009	0,031
				0,032	**0,035**										

Abb. A 4-2-2: Programm zur Auswertung von LSC-Messungen mit Hilfe der Drei-Fenster-Technik

Das **komfortablere dritte Programm** (hier mit Radiostrontium LSC-Messung bezeichnet) besteht aus mehreren Tabellenblättern zur Datenspeicherung, Berechnung und Unsicherheitsabschätzung, einem Auswahlmenü zur Dateneingabe über Masken oder direktes Einlesen und Umformen von Messwert-Dateien aus LSC-Geräten und einem Ergebnisblatt mit der Ausgabe aller relevanten Messergebnisse. Das Programm kann bezogen werden von Radiochem-Consult Stefan Frenzel, Neu-Isenburg.

Das nachfolgend dargestellte Eingabefenster dient zur Erfassung der probenspezifischen Angaben und ermöglicht die automatisierte Erfassung von Zählraten aus messgerätespezifischen Dateien.

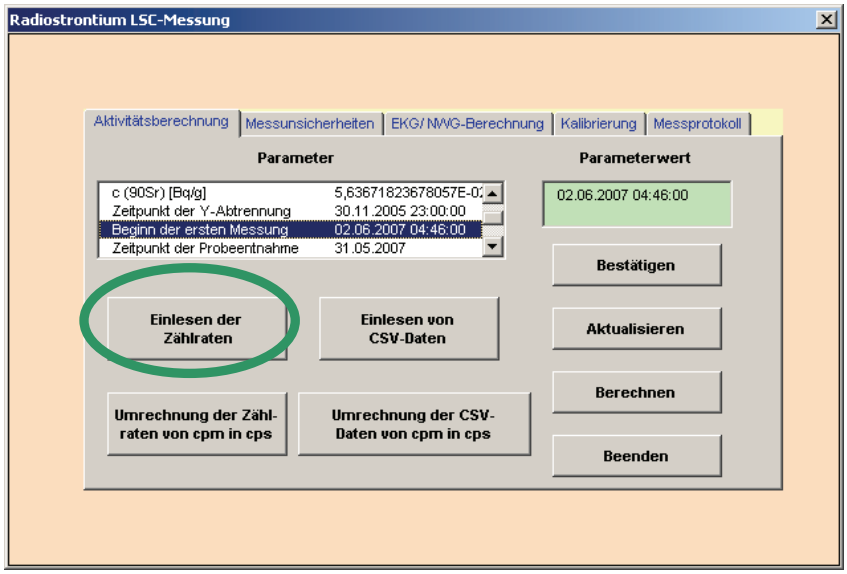


Abb. A 4-2-3: Radiostrontium LSC-Messung: Eingabefenster zur Erfassung probenspezifischer Angaben

Im Eingabefenster zur Erfassung der Kalibrierdaten wird die Detektornachweiswahrscheinlichkeit jedes Nuklids in jedem Zählfenster erfasst

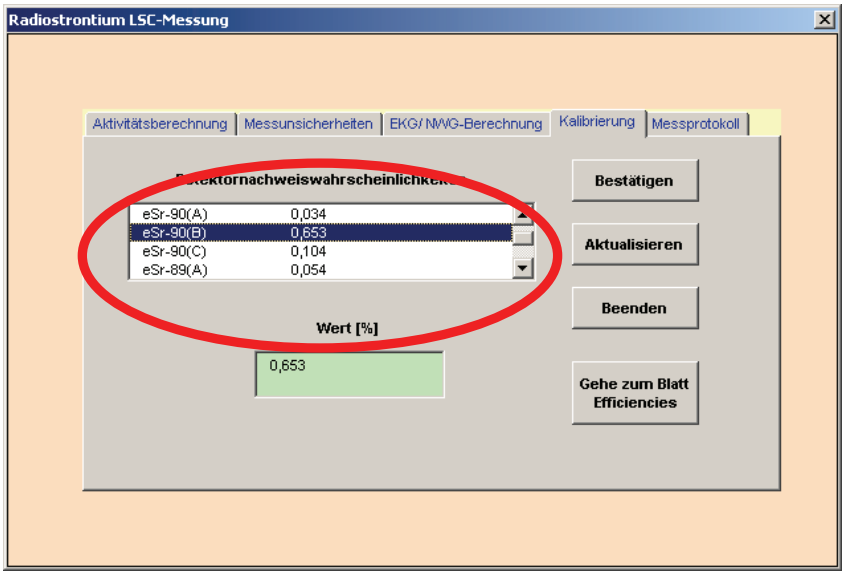


Abb. A 4-2-4: Radiostrontium LSC-Messung: Eingabefenster zur Erfassung von Detektornachweiswahrscheinlichkeiten

Die Berechnungen können für jedes Nuklid einzeln initialisiert und betrachtet werden, Erfassungs- und Nachweisgrenzen werden ermittelt.

Abbildung A 4-2-5 zeigt den Ausschnitt eines Berechnungsblattes nachdem die Daten aus den Erfassungsmasken übernommen wurden, Abbildung A 4-2-6 das Blatt mit den Ergebnissen der Berechnung.

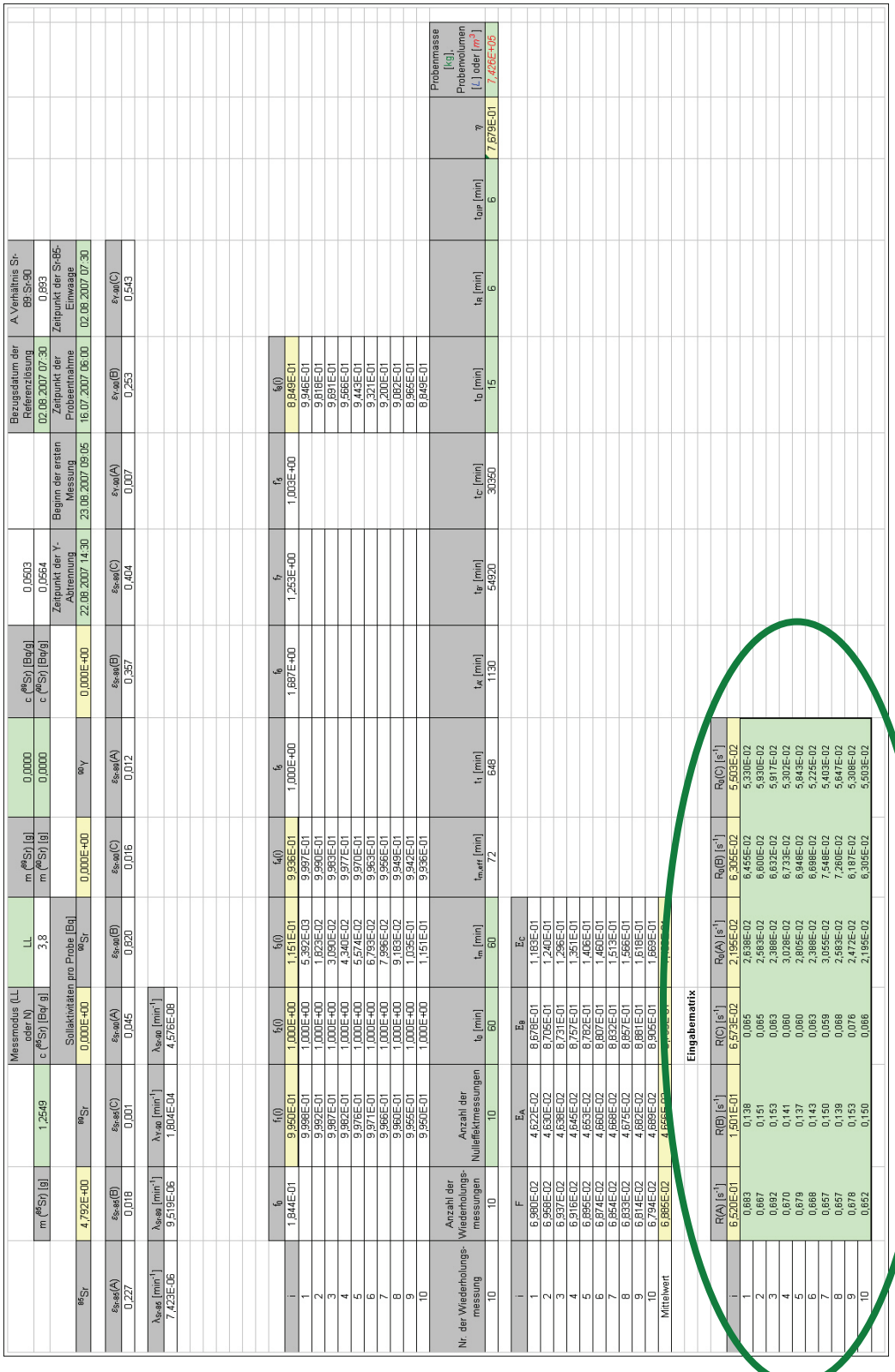


Abb. A 4-2-5: Radiostrontium LSC-Messung: Ausschnitt des Berechnungsblattes

Abb. A 4-2-6: Radiostrontium LSC-Messung: Ergebnisausgabe

Prüfbericht - Nr. 29 vom 18.07.2007

Nur die grünen Felder sind editierbar !

Prüflaboratorium	Deutscher Wetterdienst, Zentrallabor	Erstellt gemäß	GUM, DIN 25482-10	Messgröße	Aktivitätskonzentration	Richtwert [Bq/m3]	5

Wahrscheinlichkeit Fehler 1. Art, 1-α	0,990	Wahrscheinlichkeit Fehler 2. Art, 1-β	0,950	Wahrscheinlichkeit 1-γ/2	0,975	Probenvolumen [m3]	7,426E+05	LSC-Messmodus	N	Messzeit [s]	60	Anzahl der Wiederholungsmessungen	10

Parameter	Mittlere Aktivitätskonzentration	Gesamtunsicherheit, gemäß Messunsicherheitenbudget	Gesamtunsicherheit gemäß Blatt 'Standardunsicherheiten'	Gesamtunsicherheit, *korreliert*, gemäß Messunsicherheitenbudget	Gesamtunsicherheit *korreliert*, gemäß Blatt 'Standardunsicherheiten'	Effektiver Freiheitsgrad	Überdeckungsfaktor	Effektiver Freiheitsgrad, korreliert	Überdeckungsfaktor, korreliert	Erweiterte Messunsicherheit	Erweiterte Messunsicherheit, relativ [%]	Erweiterte Messunsicherheit, korreliert	Erweiterte Messunsicherheit, relativ, korreliert [%]
c<Sr-90> [Bq/m3]	1,02E-07	8,93E-09	8,41E-09	1,04E-08	9,91E-09	8,6E+00	2,306	8,2E+00	2,306	2,06E-08	20,18	2,39E-08	23,41
c<Sr-89> [Bq/m3]	3,72E-07	1,74E-08	1,59E-08	2,00E-08	1,87E-08	3,2E+02	1,967	4,1E+02	1,966	3,43E-08	9,23	3,92E-08	10,55

Parameter	Mittlere Aktivität	Gesamtunsicherheit, gemäß Messunsicherheitenbudget	Gesamtunsicherheit gemäß Blatt 'Standardunsicherheiten'	Gesamtunsicherheit, *korreliert*, gemäß Messunsicherheitenbudget	Gesamtunsicherheit *korreliert*, gemäß Blatt 'Standardunsicherheiten'	Effektiver Freiheitsgrad	Überdeckungsfaktor	Effektiver Freiheitsgrad, korreliert	Überdeckungsfaktor, korreliert	Erweiterte Messunsicherheit	Erweiterte Messunsicherheit, relativ [%]	Erweiterte Messunsicherheit, korreliert	Erweiterte Messunsicherheit, relativ, korreliert [%]
$A_{Sr\text{-}85}$ [Bq]	3,72	0,07	0,05	0,07	0,05	2,2E+01	2,074	2,2E+01	2,074	0,14	3,71	0,14	3,71

Parameter	Erkennungsgrenze	Nachweisgrenze	Nachweisgrenze, *korreliert*
c<Sr-90> [Bq/m3]	1,42E-08	2,00E-08	1,87E-08
c<Sr-89> [Bq/m3]	2,03E-08	3,26E-08	2,98E-08
$A_{Sr\text{-}85}$ [Bq]	7,70E-03	1,14E-02	1,14E-02

Chemische Ausbeute	Gesamtunsicherheit	Gesamtunsicherheit, *korreliert*
7,77E-01	1,18E-02	1,18E-02

Parameter	Untere Vertrauensgrenze	Obere Vertrauensgrenze
c<Sr-90> [Bq/m3]	8,18E-08	1,22E-07
c<Sr-89> [Bq/m3]	3,33E-07	4,11E-07
Physikalischer Effekt liegt vor für Sr-90		Ja
Abweichungen von der oben genannten Norm	Nein	

Parameter	Bester Schätzwert	Standardunsicherheit des Schätzwertes
c<Sr-90> [Bq/m3	1,02E-07	1,04E-08
c<Sr-89> [Bq/m3	3,72E-07	2,00E-08
Physikalischer Effekt liegt vor für Sr-89		Ja
Verfahren genügt den Anforderungen		Ja

Prüfer		Ort	
Datum		Unterschrift	

A 4-3 Messunsicherheitenbudgets nach GUM

Für eine Bestimmung von Sr-90 in Luftstaub zur Spurenanalyse radioaktiver Stoffe in Luft nach StrVG wurde beispielhaft ein Messunsicherheitsbudget erstellt (Erläuterung s. Kap. 3.1 und 3.2 in A 3-4). Hierbei erfolgte die radiochemische Trennung mit Sr Resin, die Strontiumausbeute wurde über Sr-85, die Yttriumausbeute über Y_2O_3 ermittelt. Für die β-Messung wurde ein 10-Kanal LL-PZR eingesetzt. Zur Berechnung dieses Budgets fand ein in Entwicklung befindliches Programmpaket Verwendung, das demnächst auch für die BMU-MA [18] eingesetzt werden soll.

Tab. A 4-2-1: Beispiel für ein GUM-konformes Messunsicherheiten-Budget

Unsicherheitsbeitrag	**Einheit**	**Werte**	**Standard-unsicherheit**	**Sensitivitätskoeffizient**	**relativer Beitrag, in %**
a(Sr-90) in Luft, am Bezugstag	Bq/m^3	6,06E-08	2,70E-09	0	100
Sammeleffizienz des Aerosolfilters		9,50E-01	2,38E-02	-6,38E-08	32,7
Luftvolumen der Probe	m^3	1,75E+06	3,87E+04	-3,46E-14	24,7
A(Y-90), netto, z. Zt. der Messung	Bq	4,62E-02	9,04E-04	1,42E-06	23,6
A(Sr-85) bei 1. Sr-Y-Trennung	Bq	1,49E+01	2,17E-01	-4,08E-09	11,1
Probenvorbehandlung		9,80E-01	9,80E-03	-6,18E-08	5,2
vorgelegte *A*(Sr-85)	Bq	2,31E+01	1,80E-01	2,63E-09	3,1
Y-90-Blindwert	Bq	3,64E-03	2,66E-04	-1,42E-06	2,0
Masse des Y_2O_3	g	2,39E-02	2,39E-06	-2,53E-06	5,2E-04
Y-Konzentration der Trägerlösung	g/g	1,42E-02	1,42E-06	4,26E-06	5,2E-04
Dauer der Y-90-Messung	s	9,00E+04	4,50E+01	8,69E-14	2,2E-04
Halbwertszeit des Y-90	s	2,31E+05	3,46E+02	-8,18E-15	1,1E-04
vorgelegte Masse Y-Träger	g	1,63E+00	6,40E-05	3,73E-08	8,1E-05
Halbwertszeit des Sr-90	s	9,09E+08	3,02E+06	-3,10E-19	1,3E-05
Zeit zw. 1. und 2. Sr-Y-Trennung	s	1,13E+06	1,13E+02	-6,36E-15	7,3E-06
Probenaliquotierung (Einwiegen)		1,01E+00	9,05E-06	6,02E-08	4,2E-06
Molmasse des Y_2O_3	g	2,26E+02	5,20E-04	2,68E-10	2,8E-07
Zeit zw. 2. Sr-Y-Trennung und Beginn Y-90-Messung	s	6,83E+03	6,83E-01	1,82E-13	2,2E-07
Zeit zw. Proben-Bezugszeit und 1. Sr-Y-Trennung	s	6,10E+06	6,10E+02	4,62E-17	1,1E-08
Atommasse des Yttriums	g	8,81E+01	2,00E-05	-6,81E-10	2,6E-09
Detektornachweiswahrscheinlichkeit für Y-90		5,33E-01	4,76E-03	2,48E-18	2,0E-21
Y-90-Nulleffekt*	Bq	9,91E-03	1,90E-04	0	0
Kovarianz($A(Y_{netto})$-$A(Y_{null})$		-7,53E-09	0	0	0
Kovarianz($A(Y_{blind})$-$A(Y_{null})$		-4,11E-08	0	0	0
Kovarianz($A(Y_{netto})$-$A(Y_{blind})$		5,74E-08	0	0	-3,31E+00

* *Der Y-90-Nulleffekt des PZR wird im vorliegenden Beispiel bereits vom Messgerät zur Berechnung der Y-90-Nettoaktivität der Probe und der Y-90-Aktivität der Blindwertprobe berücksichtigt. Im Unsicherheitenbudget erscheint daher der Wert „Null" für den Sensitivitätskoeffizienten und den relativen Beitrag zur Unsicherheit.*

Kovarianzen/Korrelationen:

Die im Beispiel berücksichtigten Korrelationen werden durch die Subtraktion der Nulleffekt- und der Blindwertaktivität von der Y-90-Aktivität der Messprobe verursacht.

Gesamtes Messergebnis für *a*(Sr-90):

Messwert:	**6,06E-08 Bq/m^3**
Erweiterte Messunsicherheit:	**5,30E-09 Bq/m^3 (8,8%)**
Erweiterungsfaktor:	2

Beste Schätzwerte nach Bayes:

Messwert:	**6,06E-08 Bq/m^3**
erweiterte Messunsicherheit:	**5,30E-09 Bq/m^3 (8,8%)**
untere Vertrauensgrenze:	5,53E-08 Bq/m^3
obere Vertrauensgrenze:	6,59E-08 Bq/m^3
Wahrscheinlichkeit (1-α):	0,95
Erkennungsgrenze:	2,54E-09 Bq/m^3; Iterationen: 1
Nachweisgrenze:	4,06E-09 Bq/m^3; Iterationen: 5
k_alpha=3,000, *k_beta*=1,645;	Methode: DIN25482, Teil 10, iterativ

Hinweis: Im Bayes'schen Ansatz [86] der hier angewendet wurde, werden keine Typ A und Typ B Unsicherheiten unterschieden. Die Unsicherheiten sind dabei nicht mit Freiheitsgraden behaftet.

A 4-4 Lieferanten von Kalibrierquellen und/oder Tracer-Nukliden (Auswahl)

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Bundesallee 100, 38116 Braunschweig
http://www.ptb.de/de/org/6/_index.htm

National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, Maryland, USA
http://ts.nist.gov/

National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK, TW11 0LW
http://www.npl.co.uk/measurement_services/ms_RR.html

Isotopendienst M. Blaseg GmbH, Am Schlossberg 27, 88289 Waldburg
Telefon: 07529 97 25 0, Fax: 07529 97 25 99

IAEA, AQCS
http://www.iaea.org/programmes/aqcs/database/database_search_start.htm

Eckert & Ziegler, Strahlen- und Medizintechnik AG, Robert-Rössle-Str.10, D-13125 Berlin
http://www.ezag.de/zentralkatalog/4_reference_calibration.pdf

QSA Global GmbH, Gieselweg, D-38110 Braunschweig
Tel +49 (0) 5307 932 555; Fax +49 (0) 5307 932 194
http://www.isotrak.de/products

Bezugsquelle für Y-90:
PerkinElmer LAS (Germany) GmbH, Ferdinand Porsche Ring 17, 63110 Rodgau - Jügesheim, Germany, Telefon Verkauf 0800 1 81 00 32, Telefon Service 0800 0 00 66 79, Fax 0800 1 81 00 31
Email cc.germany@perkinelmer.com
http://las.perkinelmer.com/Catalog/FamilyPage.htm?CategoryID=Y-90

Publikationen des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V.

*FS-05-138-AKE	**Leitfaden für die praktische Umsetzung des § 29 StrlSchV**, (Freigabeleitfaden), Ausgabe 3, Arbeitskreis Entsorgung, Hrsg.: A. Bertram-Berg u. a., Stand: 8. Dezember 2005, TÜV-Verlag GmbH, Köln, oder Download unter www.fs.de
*FS-05-139-T	**Strahlenschutz-Aspekte bei der Entsorgung radioaktiver Stoffe,** 37. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V., 5. Gemeinsame Jahrestagung mit dem Österreichischen Verband für Strahlenschutz, 20.–23. September 2005 in Basel, Bandhrsg.: A. Zuberbühler, M. Baggenstos, N. Zoubek, A. Janett, TÜV-Verlag GmbH, Köln
FS-06-140/CD	**Chronik 1966–2006 – Daten, Fakten und Notizen zur 40-jährigen Geschichte des FS,** Juni 2006, Redaktion: Dietrich E. Becker, Hans H. Brunner, Klaus Henrichs, Rupprecht Maushart
*FS-06-141-T	**Strahlenschutz-Aspekte bei natürlicher Radioaktivität,** 38. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V., 19.–22. September 2006 in Dresden, Bandhrsg.: E. Ettenhuber, R. Giessing, E. Beier, A. Bayer, TÜV Media GmbH, Köln
*FS-07-142-AKN	**Vorkehrungen und Maßnahmen bei radiologischen Ereignissen,** 5. Seminar des Arbeitskreises Notfallschutz, 25.–27. April 2007 in Augsburg, Hrsg.: A. Bayer, H. Faleschini, S. Krüger, Chr. Strobl, TÜV Media GmbH, Köln
*FS-07-143-AKNAT	**Optimierung der Auswahl von Messmethoden zur Bestimmung natürlicher Radionuklide,** Arbeitskreis natürliche Radioaktivität, Hrsg.: T. Heinrich, L. Funke, M. Köhler, U.-K. Schkade, F. Ullrich, W. Löbner, J. Höpner, D. Weiß, TÜV Media GmbH, Köln 2007
*FS-07-144-T	**Ion Beams in Biology and Medicine,** 39. Annual Conference of the German-Swiss Association for Radiation Protection and 11th Workshop of Heavy Charged Particles in Biology and Medicine, 26.–29. September 2007 in Heidelberg, Bandhrsg.: J. Debus, K. Henrichs, G. Kraft, TÜV Media GmbH, Köln
FS-07-145	**AKA-Prüfungskatalog** (in Vorbereitung)
*FS-08-146	**Fragen des radiologischen und nuklearen Notfallschutzes aus medizinischer Sicht,** gemeinsames Seminar des Arbeitskreises Notfallschutz und des Deutschen WHO REMPAN-Zentrums, 2.–4. April 2008 in Würzburg (in Vorbereitung)
*FS-08-147-AKU	**Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung**, Arbeitskreis Umweltüberwachung, TÜV Media GmbH, Köln 2008
FS-08-148-AKE	**Stilllegungsvarianten für Anlagen, die nach Atom- oder Strahlenschutzrecht genehmigt wurden** (zum Druck freigegeben)

Mit * oder ** bezeichnete Publikationen sind über den Buchhandel zu beziehen, die übrigen bei den im Sigel angegebenen Arbeitskreisen.

StrahlenschutzPRAXIS, die Vierteljahres-Fachzeitschrift des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V. – aktuell, interessant, informativ!
TÜV Media GmbH, Köln, www.tuev-media.de

=► Die vollständige Liste finden Sie unter unter www.fs-ev.de!