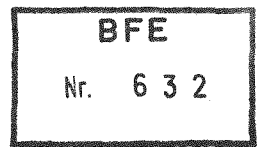


PPN 025060562



OF
OH

Berichte der Bundesforschungsanstalt für Ernährung
BFE-R--84-03

0490

VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON RADIONUKLIDEN
AUS DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT IN LEBENSMITTELN

von

Bertold Boppel, Erich Fischer, Otto Frindik, Werner Kalus,
Harald Müller, Rieder Schelenz

Zentrallaboratorium für Isotopentechnik

Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Karlsruhe
November 1984

MRI Max Rubner - Institut
Bibliothek Karlsruhe



Ka51\$00056839

Boppel, B.; Fischer, E.; Frindik, O.; Kalus, W.; Müller, H.; Schelenz, R.

Methods for the determination of radionuclides from the environmental radioactivity in foods

Reports of the Federal Research Centre for Nutrition

BFE-R--84-03

Karlsruhe 1984

Keywords: environmental radioactivity, radionuclide, food, contamination, radiochemical analysis, radioactivity measuring method, nuclear power plant, nuclear explosion, environmental surveillance

Summary

For the surveillance of radioactivity in foods, originating from natural and artificial sources, methods were combined, which are developed, tested and applied to routine analysis in the Federal Research Centre for Nutrition for 25 years. The methods, assigned for laboratory instruction and therefore described in details, cover not only the determination of total-alpha-activity, plutonium, uranium, tritium, carbon-14, strontium-89, strontium-90 and gamma-radionuclides, but also the sampling, sample preparation and ashing of foods. The calculation of the radionuclide contents from the measuring results is derived at full length in examples. The methods are suitable especially for the application in the field of low-level-activity.

Boppel, B.; Fischer, E.; Frindik, O.; Kalus, W.; Müller, H.;
Schelenz, R.

Verfahren zur Bestimmung von Radionukliden aus der
Umweltradioaktivität in Lebensmitteln

Berichte der Bundesforschungsanstalt für Ernährung
BFE-R--84-03
Karlsruhe 1984

Schlagworte: Umweltradioaktivität, Radionuklid, Lebensmittel,
Kontamination, Radiochemische Analyse, Radioak-
tivitätsmeßmethode, Kernkraftwerk, Kernexplosion,
Umweltüberwachung

Zusammenfassung

Zur Überwachung der Radioaktivität von Lebensmitteln, die aus natürlichen und künstlichen Quellen stammt, wurden Verfahren zusammengestellt, die in der Bundesforschungsanstalt für Ernährung seit 25 Jahren entwickelt, erprobt und für Routineuntersuchungen angewendet werden. Die als Laboratoriumsanleitungen vorgesehenen und daher in den Einzelheiten beschriebenen Methoden umfassen nicht nur die Bestimmung von Gesamt-Alpha-Aktivitäten, Plutonium, Uran, Tritium, Kohlenstoff-14, Strontium-89, Strontium-90 und Gamma-Radionukliden, sondern auch die Probenahme, Probenvorbereitung und Veraschung von Lebensmitteln. Die Berechnung der Radionuklidgehalte aus den Meßergebnissen wird ausführlich in Beispielen abgeleitet. Die Methoden eignen sich besonders zur Anwendung im Niedrigstaktivitätsbereich.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. E. Fischer Einleitung	7
2. E. Fischer Verfahren zur Probenahme und Probenvorbereitung für Lebensmittel	11
3. B. Boppel Verfahren zur Veraschung von Lebensmitteln	23
4. O. Frindik Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha- Aktivität in Lebensmitteln	32
5. O. Frindik Verfahren zur Bestimmung von Plutonium und Uran in Lebensmitteln	44
6. E. Fischer Verfahren zur Bestimmung von Tritium in Lebensmitteln	67
7. H. Müller Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff-14 in Lebensmitteln	86
8. W. Kalus, E. Fischer Verfahren zur Bestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 in Lebensmitteln	98
9. R. Schelenz Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Lebensmitteln	147
10. R. Schelenz Verfahren zur Bestimmung von Jod-131 in Blattgemüse	174

1. EINLEITUNG (E. Fischer)

Die Überwachung der Radioaktivität von Lebensmitteln dient ausschließlich dem Ziel, Kenntnisse über den Umfang der Ingestion von radioaktiven Stoffen durch den Menschen und die durch Inkorporation dieser Radionuklide verursachte Gefährdung zu gewinnen. Um dieser Aufgabe gerecht zu werden, müssen nicht nur erprobte Analysen- und Meßverfahren zur Ermittlung des Radionuklidgehaltes von Lebensmitteln vorhanden sein, sondern auch Kenntnisse über diejenigen landwirtschaftlichen Produkte, die als Bioindikatoren für Radionuklide gelten können. Da es unmöglich erscheint, alle landwirtschaftlich produzierten und im Handel befindlichen Lebensmittel kontinuierlich zu untersuchen, sollte eine Auswahl solcher Bioindikatoren als Untersuchungsobjekte die benötigten Hinweise über das Ausmaß einer Belastung von Lebensmitteln durch Radionuklide geben. Als Bioindikatoren werden hierbei solche pflanzlichen und tierischen Produkte angesehen, die nach langjähriger Erfahrung stärker als andere Produkte Radionuklide aus dem Fallout von Kernexplosionen, aus Emissionen von kerntechnischen Anlagen oder aus anderen Quellen über den Luft- oder Wasserpfad aufnehmen oder akkumulieren.

Bei den Gemüsen werden Blattgemüse, Sproßgemüse, Fruchtgemüse und Wurzelgemüse unterschieden. Die Kartoffel gehört im Prinzip zum Wurzelgemüse. Von diesen Gemüsesorten enthielten im allgemeinen bei vergleichbaren Bedingungen die auf dem Freiland wachsenden Blattgemüse die höchsten Radionuklidgehalte und von diesen wiederum diejenigen, die ein langes Wachstum aufweisen und große freie Blattoberflächen besitzen (z.B. Grünkohl). Pilze zeigen ein spezielles Verhalten, da sie Cs 137 speichern.

Unter den Sammelbegriff Obst sind diejenigen Sorten von Interesse, die große Oberflächen im Verhältnis zum Gesamtgewicht aufweisen. Hierzu gehört vor allem Beerenobst wie Johannisbeeren, Stachelbeeren, Himbeeren, Erdbeeren usw.

Obwohl bei der Immission von Radionukliden auf inländisches Getreide keine bemerkenswerten Unterschiede bestehen, so ist doch festzustellen, daß von Getreideprodukten Kleie und grob gemahlene Roggenmehle oftmals etwas höhere Radioaktivitätsgehalte aufweisen.

Bei Fleisch ist vor allem der Gehalt an Cs 137 leicht meßbar, während "Knochensucher" wie Sr 90 in wesentlich geringerem Umfang in das Fleisch transferiert werden. Bekannt ist der im Vergleich zu anderem Fleisch höhere Gehalt von Wildfleisch, vor allem von Haarwild an Cs 137.

Diese Erfahrungen bei der Überwachung von Lebensmitteln und landwirtschaftlichen Erzeugnissen beruhen im wesentlichen auf einer Kontamination durch den Fallout von Kernexplosionen, bei der die langlebigen Radionuklide Sr 90 und Cs 137 eine dominierende Rolle spielen. Ähnliche Erfahrungen über eine Kontamination aus anderen Quellen, wie aus Emissionen von kerntechnischen Anlagen, liegen nur begrenzt vor und erlauben keine pauschale Beurteilung.

Es ist hinreichend bekannt, daß bei der Zubereitung von Lebensmittelrohprodukten zum Verzehr Dekontaminationseffekte unterschiedlicher Größe auftreten. Dies trifft selbstverständlich auch für die industrielle Verarbeitung von Agrarprodukten zu. Dagegen ist bei Erzeugnissen, die mit stark vermindertem Wassergehalt in den Handel gelangen (z.B. Teesorten, Gewürze, Trockenprodukte), der Wasserentzug im allgemeinen mit einer Konzentrierung der Radionuklide verbunden. Bei der Auswahl der zu überwachenden Produkte wird man solche Anreicherungs- und Abreicherungsverhältnisse berücksichtigen. Lebensmittel, die zur Rohkost zählen, wie z.B. Salate, sollten bevorzugt werden, da sie ein größeres Gefährdungspotential enthalten als verarbeitete Lebensmittel. Unmittelbar zum Verzehr gelangende Rohprodukte sind daher als vorrangige Überwachungsobjekte anzusehen.

Aus der Untersuchung von Einzellebensmitteln allein ist keine realistische Beurteilung einer Belastung der Bevölkerung durch die Ingestion von Radionukliden möglich, da die Nahrung des Menschen aus einer Vielzahl von Einzellebensmitteln mit der unterschiedlichsten Zubereitung besteht. Es können deshalb Unsicherheiten über den Beitrag entstehen, den die nicht in Einzeluntersuchungen einbezogenen Lebensmittel zur Gesamtzufuhr leisten. Die Untersuchung der täglichen Gesamtnahrung in ausreichendem Umfang ist deshalb die Methode, um die Zufuhr von Radionukliden aus der allgemeinen Umweltradioaktivität über die Nahrung zu erfassen.

Die Untersuchung von Einzellebensmitteln soll dagegen Hinweise auf besondere Emissionsquellen liefern. Außerdem werden Informationen über den Beitrag einzelner Lebensmittel zur Gesamtzufuhr erhalten. Dieser Beitrag ist abhängig von den Kontaminationsbedingungen. Sowohl die Untersuchung wichtiger Einzellebensmittel als auch die Untersuchung der Gesamtnahrung weisen spezifische Vorteile auf, weshalb nur durch die Kombination beider Methoden die benötigten Kenntnisse gewonnen werden.

Die Kontamination von Lebensmitteln mit radioaktiven Stoffen kann auf folgenden Ursachen beruhen:

- 1) Weltweite Verbreitung von Fallout aus Kernexplosionen. Bei frischem Fallout vorzugsweise Messung von J 131 und Gamma-spektrometrie, bei älterem Fallout Sr 90 und Cs 137, zusätzlich Alphaspektrometrie und Messung von C 14 und Tritium wünschenswert.
- 2) Emission von kerntechnischen Anlagen.
Bevorzugt gammaspektrometrische Messungen von Spaltprodukten, bei Störfällen J 131 in Freilandgemüse.
- 3) Natürliche Radioaktivität.
Vor allem Radionuklide der Uran-Zerfallsreihen (Alpha-Spektrometrie), Gammaspektrometrie (z.B. K 40, Be 7)

Als weitere Quellen für eine Kontamination von Lebensmitteln können die Verwendung von kontaminiertem Wasser (z.B. Flußwasser) zur Berieselung landschaftlicher Flächen und die Aufbringung von kontaminierten Schlämmen aus Flüssen oder Kläranlagen auf landwirtschaftlichen Flächen in Betracht gezogen werden.

Für die geforderten Maßnahmen zur Überwachung von Lebensmitteln stehen Methoden mit ausreichender Empfindlichkeit für die Routineanalysen zur Verfügung, die sich alle in der Praxis bewährt haben.

2. VERFAHREN ZUR PROBENAHME UND PROBENVORBEREITUNG FÜR LEBENSMITTEL (E. Fischer)

1. Probenahme

Art der Proben, Umfang der Probenahme und die Auswahl der Probenahmeorte richten sich nach der "Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen" (GMB1 30 (1979) 668-683) und nach der im Entwurf vorliegenden "Richtlinie für die Überwachung der allgemeinen Umweltradioaktivität" des Bundesministers des Innern.

In der Umgebung kerntechnischer Anlagen sind mehrere Probenahmeorte in Abhängigkeit von den örtlichen Bedingungen einzuplanen, die sich an den ungünstigsten Einwirkungsstellen befinden. Ein von der Anlage möglichst unbeeinflusster Referenzort ist ebenfalls vorgesehen, um Unterschiede in den Radionuklidgehalten erkennen zu können. Die Orte sind so festzulegen, daß über längere Zeiträume gleichartige Proben entnommen werden können, um eine Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse zu gewährleisten. Die zu überwachenden pflanzlichen Lebensmittel sind so auszuwählen, daß möglichst über das Jahr verteilt verschiedene erntereife Produkte erfaßt werden. Vorrangig kommen landwirtschaftliche Erzeugnisse in Betracht, deren oberirdische Teile zum Verzehr bestimmt sind. Hier sind besonders Blattgemüse, Sproß- und Fruchtgemüse, Beerenobst und die verschiedenen Getreidesorten zu nennen.

Bei einem Programm für die Überwachung der allgemeinen Umweltradioaktivität ist zwischen großräumig verteilten und gezielten Probenahmen zu unterscheiden. Großräumige Überwachungsmaßnahmen setzen eine gleichmäßige Verteilung der Probenahmeorte für ein Produkt in einem vorgegebenen Gebiet voraus. Ein einmal festgelegtes Probenahmnetz sollte langfristig beibehalten werden.

Gezielte Probenahmen sind dort vorzusehen, wo Kontaminationen von landwirtschaftlichen Produkten und Lebensmitteln aus Gründen erwartet werden oder möglich sein können, die nicht auf den Betrieb von kerntechnischen Anlagen zurückzuführen sind. Der Anschluß an ein Programm zur Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen sollte bei der Art der zu wählenden Proben berücksichtigt werden, damit Vergleiche zwischen den Aktivitätswerten gleicher Produkte möglich sind. In ein Programm zur Überwachung der allgemeinen Umweltradioaktivität sind sowohl pflanzliche als auch tierische Lebensmittel einzubeziehen. Außerdem ist die Überwachung der Gesamtnahrung vorgesehen.

Üblicherweise ist von jedem Probenmaterial eine Doppelanalyse einzuplanen. Die Probenahme sollte deshalb in einem Umfang erfolgen, daß etwa die vier- bis fünffache Menge des für eine Doppelanalyse benötigten analysenfertigen Materials zur Verfügung steht. Bei fehlerhafter Analyse ist danach noch für eine weitere Doppelanalyse Probenmaterial vorhanden. Für die Analyse ist von einer Mischprobe aus verschiedenen Partien auszugehen, soweit ein begrenzter Probenahmeort oder die Art der Probe dies zulassen.

Es ist wichtig, daß Analysen nur auf botanisch oder zoologisch einheitliches Material bezogen werden dürfen. Mischproben von z.B. Äpfeln und Birnen, Kopfsalat und Endiviensalat oder Weizen und Roggen sind deshalb unzulässig. Auch eine Sortenvermischung muß abgelehnt werden, wie sie z.B. bei Äpfeln denkbar ist. Eine Probenahme sollte deshalb an einem einzigen Apfelbaum oder einem einzigen Kartoffelfeld vorgenommen werden. Es darf sich nur um erntereife Produkte handeln. Bei tierischen Produkten wird als Probenahmeort für Fleisch vornehmlich ein Schlachthaus infrage kommen. Die Probenahme ist auf ein einzelnes Tier zu beziehen, von dem die Herkunft und damit der ursprüngliche Standort bekannt ist. Die biologische Einheitlichkeit der Probe ist anzustreben.

Bei Probenahmen aus dem Lebensmittelhandel oder der Produktion ist auf die zugehörige Bezugsgesamtheit zu achten. Diese ist gegeben, wenn es sich um ein homogenes, unter gleichen Bedingungen und mit einheitlichen Rohstoffen hergestelltes Produkt handelt. Die Herkunft der Rohstoffe sollte ebenfalls bekannt sein. Proben von Importprodukten sind nur dann zu entnehmen, wenn das Ursprungsland bekannt ist.

Gesamtnahrungsproben sind primär aus der Gemeinschaftsverpflegung zu beziehen. Hierfür kommen nur solche Institutionen wie Krankenhäuser, Heime, Kasernen oder Gemeinschaftsküchen infrage, die den gesamten Tagesverzehr einer Person liefern. Eine Analyse soll die tägliche Verzehrsmenge einer Person umfassen, also Frühstück, Mittagessen, Abendessen, Zwischenmahlzeiten und zugehörige Getränke, soweit sie zum Speisenplan gehören. Die Probenahmen sind gleichmäßig auf die Wochen- und Feiertage zu verteilen. Mischproben von mehreren Tagen sind zu vermeiden. Die tägliche Verzehrsmenge einer Person beträgt etwa 1,8 - 2,3 kg. Diese Menge ist für alle erforderlichen Einzelanalysen ausreichend.

Von allen Proben ist das Probenahmedatum, der Probenahmeort, die Probenahmemenge und die Produktart (Sortenspezifikation) anzugeben. Für die Probenahme sind Folienbeutel oder verschließbare Gefäße aus Glas oder Kunststoff zu verwenden. Können die Proben nicht sofort nach der Probenahme analysiert werden, dann sind diese einzeln in verschlossenen Gefäßen bei einer Temperatur von mindestens -18°C in analysenfertigem Zustand aufzubewahren.

Unter analysenfertigem Zustand wird die im folgenden Abschnitt beschriebene Vorbereitung der Proben verstanden.

2. Probenvorbereitung

Es erweist sich als zweckmäßig, standardisierte Probenvorbereitungsverfahren wegen ihres oft erheblichen Einflusses auf die Untersuchungsergebnisse anzuwenden, wie sie auch für die Bestimmung von Schwermetallgehalten in und auf Lebensmitteln im Bundesgesundheitsblatt 22 (1979) 277-279 vorgeschlagen worden sind.

Grundsätzlich werden nur die zum Verzehr bestimmten Teile der landwirtschaftlichen Produkte und Lebensmittel in der Angebotsform untersucht und die Ergebnisse auf diese bezogen. Für die einzelnen Lebensmittel sind folgende Vorbehandlungsmaßnahmen vorzusehen:

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.

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.

Pilze

Wurzelansatz (Myzel), schadhafte Stellen entfernen und nach der Probeneinwaage normiert waschen.

Kartoffeln

Keime und eventuell anhaftende Erdkrusten entfernen, dann normiert waschen, 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: Stengel, Blütenreste und verdorbene Beeren sind zu entfernen. Verschmutzte oder nahe dem Erdboden wachsende Beeren (z.B. Erdbeeren) sind nach der Probeneinwaage normiert zu waschen.

Kernobst: Blütenansätze, Stiele und Kerne (soweit nicht mitverzehrt) sind zu entfernen.

Steinobst: Stiele und Steine sind zu entfernen.

Zitrusfrüchte, Bananen: Schalen und vorhandene Kerne sind zu entfernen.

Bei Obst vorhandene faulige Stellen sind auszuschneiden.

Schalenobst (Nüsse) Die Schalen sind zu entfernen.

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.

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 Salzgurken), dann ist nur das Füllgut zu untersuchen.

Normierte Wäsche

Das küchenfertig vorbereitete Produkt wird ca. 3 Minuten in stehendem Wasser gewaschen. Das Mengenverhältnis zwischen Produkt und Wasser sollte 1:10 betragen. Anschließend läßt man auf einem Kunststoffsieb ca. 2 Minuten 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.

Gesamtnahrung

Grobe Teile der gesamten Nahrung werden per Hand zerkleinert und anschließend die festen Bestandteile in einem elektrisch betriebenen Mixer mit einem Fassungsvermögen von etwa 2 1/2 - 3 Liter zu einem homogenen

Brei verarbeitet. Um das Absetzen von Fett zu vermeiden, werden max. 1 ml eines Emulgators (z.B. TWEN 80) zugesetzt. Zum Schluß werden die flüssigen Bestandteile zugegeben. Das Homogenisat kann nun insgesamt oder aliquote Teile hiervon der Analyse zugeführt werden. Das Homogenisat wird eingefroren, wenn es nicht gleich weiterverarbeitet wird.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Gesamtnahrung vor der hier beschriebenen Verarbeitung auszuwiegen ist.

Soweit die zur Analyse vorbereiteten Proben nicht sofort weiterverarbeitet werden, sind sie als Einzelproben tiefgekühlt zu lagern. Bei der Kühlung stark wasserhaltigen biologischen Materials besteht die Gefahr, daß sich Schweißwasser an den Wänden der zur Lagerung verwendeten Gefäße niederschlägt. Dieses muß nur dann quantitativ erfaßt werden, soweit die Proben noch nicht analysenfertig vorbereitet und ausgewogen worden sind. Ein Wasserverlust kann über die Wägung der entleerten Gefäße vor und nach Trocknung genau ermittelt werden. Bei der Berechnung eines Radionuklidgehaltes pro kg Feuchtmasse ist dieser Masseverlust der Probe gegebenenfalls zu berücksichtigen.

3. Probenauswahl und Probengröße

Zur Anreicherung der zu analysierenden Radionuklide werden die vorbereiteten Lebensmittelproben in den meisten Fällen trockenverascht. Für die Bestimmung dieser Radionuklide werden ausrei-

chende Aschenmengen benötigt. Die dieser Anleitung beigelegte Tabelle enthält mittlere Aschegehalte zahlreicher Lebensmittel. Mit folgender Formel läßt sich diejenige Menge an verzehrsfertig vorbereitetem Produkt errechnen, die gerade 10 g Asche ergibt:

$$\frac{10}{\text{Aschegehalt in \%}} = \text{Masse des Produkts in kg}$$

Da es sich um mittlere Aschewerte handelt, sind Abweichungen möglich. Man wird deshalb immer eine etwas größere Probenausswaage einsetzen, um die benötigte Aschenmenge zu erhalten.

Bei der Bestimmung von Sr 89/Sr 90 wird für eine Analyse üblicherweise entweder von 10 g Asche oder von einer Aschenmenge ausgegangen, die nicht mehr als 1 g Calcium enthält. Die Tabelle enthält entsprechende Zusammenhänge zwischen Calciumgehalten, Masse der Asche und Feuchtmasse von Lebensmitteln, nach denen die erforderliche Probengröße ermittelt werden kann.

Probenmenge im Verhältnis zur Masse der Asche und
zum Calciumgehalt

Produkt	Mittlere Wasser %	Zusammensetzung		Proben mit einem	
		Asche %	Calcium mg/100g	Gehalt von 1 g Ca Feucht- masse g	Masse der Asche g
Hammelfleisch ganze Hälften mittelfett	56,3	0,8	9	11111	88,9
Kalbfleisch ganze Hälften mittelfett	75,0	1,20	13	7692	92,3
Rindfleisch ganze Hälften mittelfett	60,0	0,9	9	11111	100,0
Schweinefleisch ganze Hälften mittelfett	42,0	0,6	8	12500	75,0
Kalbsleber	71,2	1,37	8,7	11494	157,5
Kalbsniere	75,0	1,10	10	10000	110,0
Rinderleber	69,9	1,4	7	14286	200,0
Rinderniere	76,1	1,17	11	9091	106,4
Schweineleber	71,8	1,25	10	10000	125,0
Schweineniere	76,3	1,20	7	14286	171,4
Suppenhuhn	60,0	0,93	11	9091	84,5
Hase	73,3	1,18	9	11111	131,1
Hirschfleisch	74,7	1,02	7	14286	145,7
Rehfleisch	73,9	1,10	15	6667	73,3
Hafer	13,0	2,85	80	1250	35,6
Mais	12,5	1,3	15	6667	86,7
Roggen	13,7	1,9	115	870	16,5
Gerste	11,7	2,25	38	2632	59,2

Produkt	Mittlere Wasser %	Zusammensetzung		Proben mit einem	
		Asche %	Calcium mg/100g	Gehalt von 1 g Ca Feucht- masse g	Masse der Asche g
Weizen	13,2	1,80	44	2273	40,9
Reis (unpoliert)	13,1	1,2	23	4348	52,2
Roggenmehl, Type 1800	14,3	1,8	23	4348	78,3
Weizenmehl, Type 2000	15,0	2,0	32	3125	62,5
Weizenmischbrot	37,6	1,54	17	5882	90,6
Möhren	88,2	0,86	41	2439	21,0
Kartoffel	77,8	1,02	9,5	10526	107,4
Kohlrabi	91,6	0,95	68	1471	14,0
Lauch	89,0	0,86	87	1149	9,9
Rettich	93,5	0,75	33	3030	22,7
Rote Rüben	88,8	1,0	29	3448	34,5
Schwarzwurzel	78,6	0,99	53	1887	18,7
Knollensellerie	88,6	0,94	68	1471	13,8
Spargel	93,6	0,62	21	4762	29,5
Zwiebel	87,6	0,59	31	3226	19,0
Blumenkohl	91,6	0,82	20	5000	41,0
Brunnenkresse	93,5	1,1	180	556	6,1
Chinakohl	95,4	0,65	40	2500	16,3
Endivie	94,3	0,9	54	1852	16,7
Feldsalat	93,4	0,8	35	2857	22,9
Grünkohl	86,3	1,7	212	472	8,0
Kopfsalat	95,0	0,72	37	2703	19,5
Rhabarber	94,5	0,64	52	1923	12,3
Rosenkohl	85,0	1,40	31	3226	45,2

Produkt	Mittlere Wasser %	Zusammensetzung Asche %	Calcium mg/100g	Proben mit einem Gehalt von 1 g Ca	
				Feucht- masse g	Masse der Asche g
Rotkohl	91,8	0,67	35	2857	19,1
Spinat	91,6	1,51	126	794	12,0
Weißkohl	92,1	0,59	46	2174	12,8
Wirsingkohl	90,0	1,1	47	2128	23,4
Gurke	96,8	0,6	15	6667	40,0
Kürbis	91,3	0,77	22	4545	35,0
Paprikafrüchte	91,0	0,57	11	9091	51,8
Tomate	94,2	0,61	14	7143	43,6
grüne Bohnen	90,3	0,72	57	1754	12,6
weiße Bohnen	11,6	3,9	106	943	36,8
Erbsen	77,3	0,92	24	4167	38,3
Linsen, getr.	11,8	3,2	74	1351	43,2
Champignon (Zucht)	90,7	1,02	8	12500	127,5
Pfifferling	91,5	0,77	8	12500	96,3
Steinpilz	88,6	0,81	9	11111	90,0
Apfel	85,3	0,32	7,1	14085	45,1
Birne	84,3	0,33	10	10000	33,0
Aprikosen	85,3	0,66	16	6250	41,3
Kirschen, süß	82,8	0,49	17	5882	28,8
Mirabellen	82,4	0,46	12	8333	38,3
Pfirsiche	87,5	0,45	7,8	12820	57,7
Pflaumen	83,7	0,49	14	7143	35,0
Brombeeren	84,7	0,51	29	3448	17,6
Erdbeeren	89,5	0,5	26	3846	19,2
Heidelbeeren	84,9	0,3	10	10000	30,0

Produkt	Mittlere Zusammensetzung			Proben mit einem	
	Wasser %	Asche %	Calcium mg/100g	Gehalt von 1 g Ca Feucht- masse g	Masse der Asche g
Himbeeren	84,5	0,51	40	2500	12,8
Johannisbeeren, rot	84,7	0,63	29	3448	21,7
Stachelbeeren	87,3	0,45	29	3448	15,5
Weintrauben	81,1	0,48	18	5556	26,7
Apfelsine	85,7	0,48	42	2381	11,4
Banane	73,9	0,83	8,7	11494	95,4
Mandarine	86,7	0,7	33	3030	21,1
Zitrone	90,2	0,5	11	9091	45,5
Haselnüsse	5,2	2,44	226	442	10,8
Walnüsse	4,38	1,98	87	1149	22,8
Honig (Blütenhonig)	18,6	0,22	4,5	22222	48,9
Weißwein (mittl. Qualität)	89,0	0,24	9	11111	26,7
Rotwein (leichte Qualität)	89,8	0,27	7	14286	38,6
Vollbier, hell	90,6	0,20	4	25000	50,0
Kaffee, geröstet	2,75	4,13	146	685	28,3
Tee (schwarzer Tee)	7,9	5,6	302	331	18,5
Hühnerei (Inhalt)	74,1	1,1	56	1786	19,6
Margarine	18,3	0,25	10	10000	25,0

3. VERFAHREN ZUR VERASCHUNG VON LEBENSMITTELN (B. Boppel)

1. Anwendbarkeit

Die Überwachung von Lebensmitteln auf Radionuklide anorganischer Natur erfordert häufig als ersten Schritt der Analyse 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 einer größeren Lebensmittelmenge für eine Routineanalyse nötig, um aus den entsprechenden Aschemengen statistisch gesicherte Meßwerte zu erhalten.

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 betrieben werden 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. Auch die Wahl des Ofentyps spielt eine entscheidende Rolle.

Die Bedingungen, unter denen eine optimale Veraschung zu erwarten ist, sind in der nachfolgend beschriebenen Methode enthalten. Die Grundlagen für diese Bedingungen sind in der Literatur (1) eingehend beschrieben worden. Die Methode ist für flüssige und feste Lebensmittel, landwirtschaftliche Produkte und anderes biologisches Material anwendbar. Hinweise sind bei den einzelnen Verfahren zur Bestimmung von Radionukliden in Lebensmitteln zu finden, wenn Abweichungen von dieser Veraschungsmethode einzuplanen sind.

2. Probenahme

Die Probenahme richtet sich nach den in Kapitel 2. beschriebenen Verfahren.

3. Probenvorbereitung

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

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

Breiige und flüssige Proben (Fruchtmus, Milch, Säfte, usw.) werden nicht vorbehandelt, sondern direkt verascht. Ein Vortrocknen oder Eindampfen von wasserhaltigen Produkten ist also nicht erforderlich. Die Einwaagen sind exakt zu ermitteln.

3.2 Die zur Veraschung dienenden Edelstahlschalen (Abbildung 3 und Abbildung 4, Nr.6) werden bis zum oberen Rand mit Transparentpapier (z.B. Schöllers-Hammer, hochtransparent, Nr. 205, $90-95 \text{ g/m}^2$) ausgelegt. Für feste Proben wird eine Lage, für breiige Proben zwei Lagen und für flüssige Proben drei Lagen Papier verwendet. Festes Probenmaterial (z.B. Blattgemüse) ist mit einem ungefähren Schüttgewicht von $40-50 \text{ g/dm}^2$ locker in die Schalen zu füllen. Bei Gesamtnahrungsproben, die meistens als Brei zur Veraschung vorliegen, sollte die Füllhöhe in den Veraschungsschalen von 1 cm nicht überschritten werden. Die Einwaage entspricht etwa 100 g/dm^2 . Bei Flüssigkeiten gilt eine Füllhöhe von 1-1,5 cm. Für Zucker, Honig und vergleichbare Produkte sind Schichtdicken von nur 0,3 cm vorzusehen, da sonst die Probe überschäumen kann.

Anmerkung:

Je größer die Schichtdicke ist, umso höher kann die Temperatur in der Probe ansteigen. Damit verbunden ist eine größere Zeitspanne, während der diese Temperatur anhält, eine längere Gesamtveraschungszeit und eine höhere Flüchtigkeitsrate einiger Radionuklide.

4. Veraschung

- 4.1 Der Veraschungs-ofen (Abbildung 1 und Abbildung 2, siehe auch Literatur (2)) wird auf die erforderliche Temperatur hochgeheizt. Die optimale Ofentemperatur beträgt 400°C. Es gilt die mit einem Thermoelement gemessene Temperatur am Ort der Veraschungsschale.

Anmerkung:

Ab einer Temperatur von 450°C ist bereits mit Verlusten an Cs 137 und anderen leichtflüchtigen Radionukliden zu rechnen. Allerdings verläuft dann die Veraschung auch schneller und vollständiger und der Kohlenstoffgehalt der Asche wird geringer. Soll bei höheren Temperaturen verascht werden, muß mit Testsubstanzen die Nichtflüchtigkeit der entsprechenden Radionuklide geprüft werden.

- 4.2 Ist die vorgewählte Ofentemperatur erreicht, dann werden die Edelstahlschalen mit dem Veraschungsgut in den Ofen eingefahren. Als Hilfswerkzeug kann ein Vierkantrohr mit eingesägtem Schlitz verwendet werden (Abbildung 3). Bei Ofentemperaturen über 400°C ist die Verwendung von Handschuhen anzuraten.

- 4.3 Die zur Messung der Temperatur im Veraschungsgut dienenden Thermoelemente (Nr.2 und 3 in Abbildung 4) werden bis zum Boden der Edelstahlschalen eingetaucht.

Anmerkung:

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

- 4.4 Die Frischluftzufuhr zum Ofen ist so einzustellen, daß die Temperatur während des Oxidationsprozesses nicht nur möglichst wenig ansteigt, sondern daß auch die Bildung von Schwelgasen und Kohlenstoffrückständen gering gehalten wird.

Anmerkung:

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

- 4.5 Für die Veraschung werden Zeiten von 2 Stunden (stark wasserhaltige Produkte z.B. Getränke) bis zu 4 Stunden (trockene Produkte) benötigt. Sie ist beendet, wenn die bei Abschnitt 4.3 genannten Thermoelemente wieder die Ofentemperatur erreicht haben. Danach werden die Eintauch-Thermoelemente wieder hochgezogen.

- 4.6 Die Edelstahlschalen werden mit Hilfe des Vierkantrohres dem heißen Ofen entnommen. Während des Herausziehens aus dem Hordengestell werden die Edelstahlschalen mit einem Edelstahlblech abgedeckt, damit nicht leichte Ascheteile durch Luftturbulenzen hochgewirbelt werden.

- 4.7 Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die Asche vorsichtig in eine gewogene Plastikflasche überführt und die in der Edelstahlschale noch lose anhaftenden Aschereste mit Hilfe eines feinen Haarpinsels hinzugefügt.

Anmerkung:

Die Ascheentnahme ist quantitativ, da das verwendete Transparentpapier ein "Anbacken" an der Edelstahlschale verhindert.

- 4.8 Die Asche wird ausgewogen und danach in einer Achat-Reibschale oder Kugelmühle pulverisiert und homogenisiert. Die Asche wird in einer Plastikflasche verschlossen bis zur Analyse aufbewahrt.

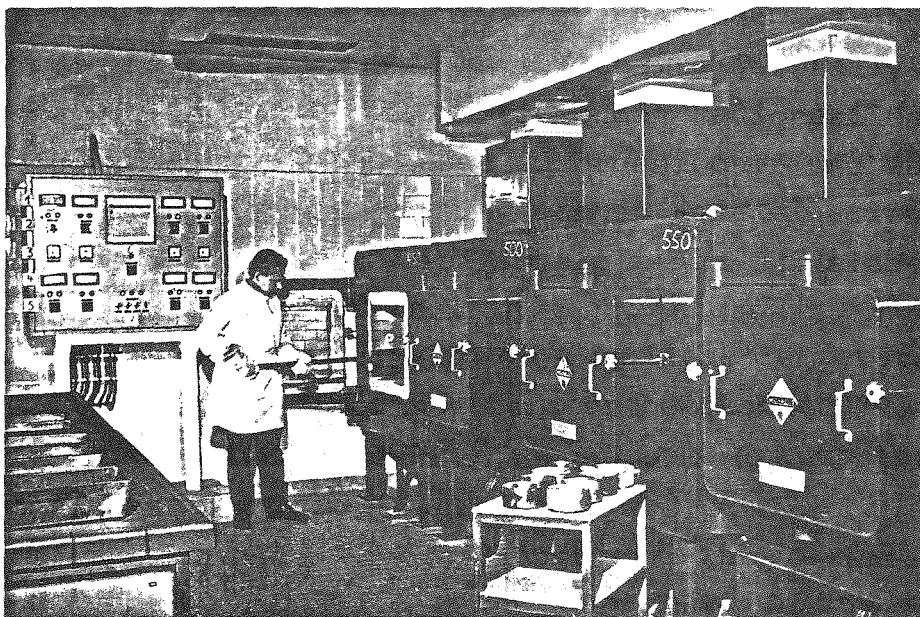
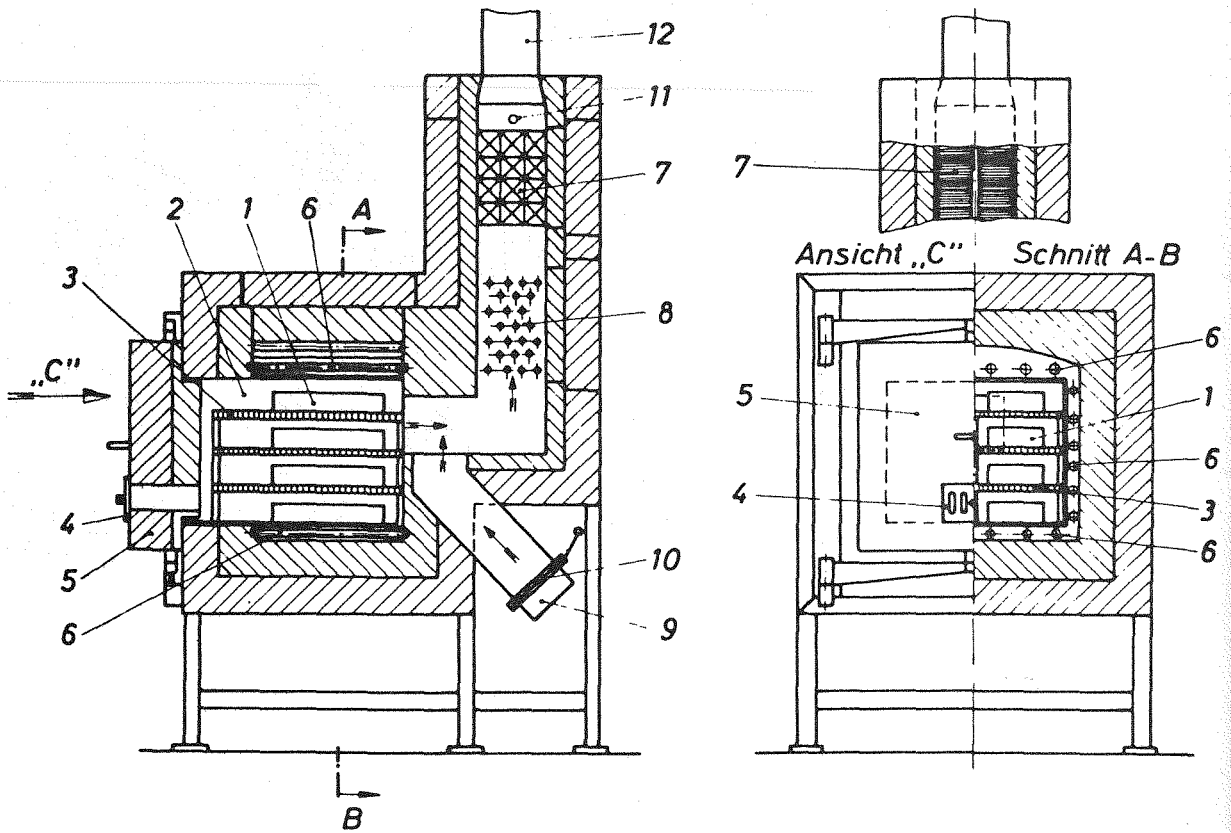


Abb. 1: Gesamtansicht der Veraschungsanlage

Vier Veraschungsöfen für Temperaturen bis 850°C mit katalytischer Nachverbrennung der entstehenden Rauchgase.

Im Hintergrund Schalttafel mit Temperaturanzeigen für jeden Veraschungsofenraum und für jede Nachverbrennung, einstellbare Uhren für die automatische An-, bzw. Abschaltung der Oefen, ein 12-Farben-Schreiber zur Registrierung der herrschenden Temperaturen, weitere Bedienungselemente und Kontroll-Lampen.



- | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1 Veraschungsschalen | 7 Thermokatalysatoren |
| 2 Veraschkammer | 8 Elektrisches Heizregister |
| 3 Hordengestell | 9 Frischlufteintritt |
| 4 Verstellbare Luftschlitze | 10 Rosette zur Frischluftregulierung |
| 5 Ofentür | 11 Temperaturfühler |
| 6 Elektrische Heizstäbe | 12 Abgaskanal zum Saugzuggebläse |

Abb.2: Veraschungsofen mit thermokatalytischer Rauchgasnachverbrennung

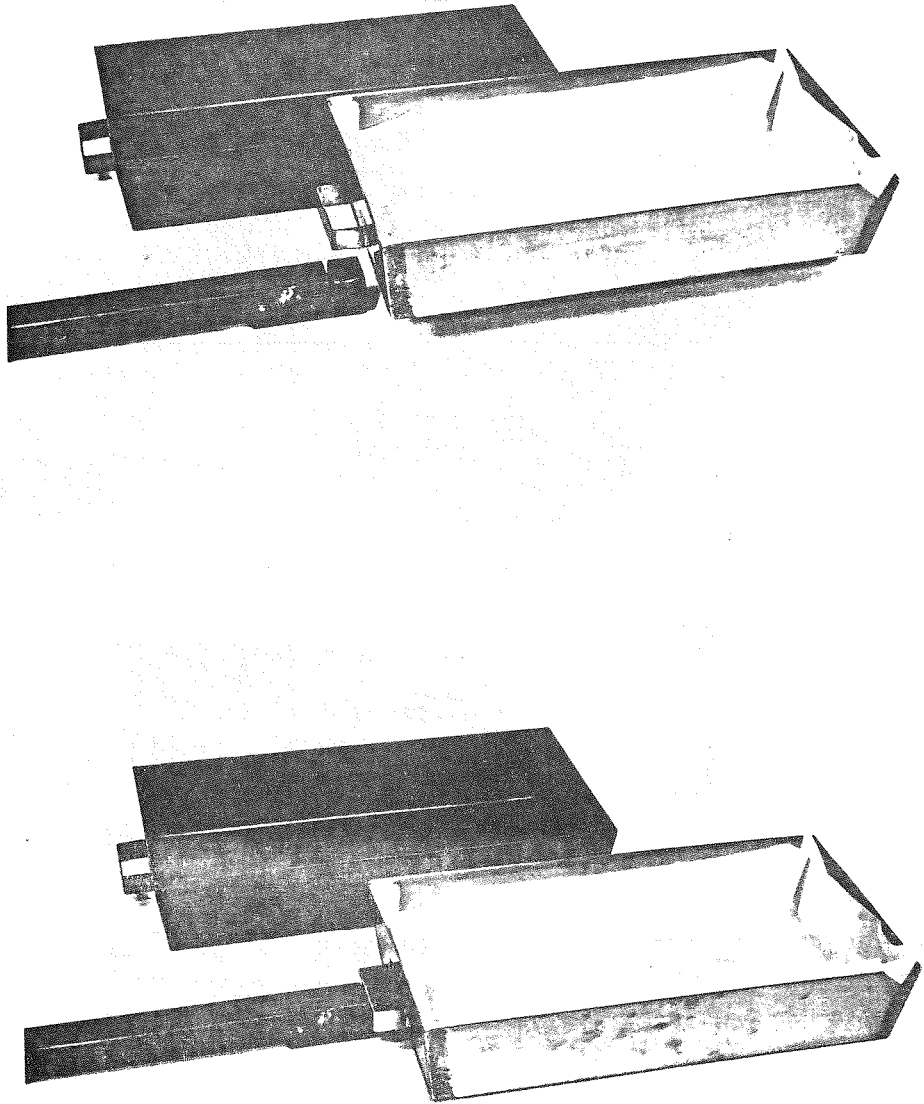


Abb. 3: Einfaches Hilfswerkzeug zum Ein- und Ausfahren von Veraschungsschalen bei hochgeheizten Veraschungsöfen (Handhabung vgl. Abbildung 1)

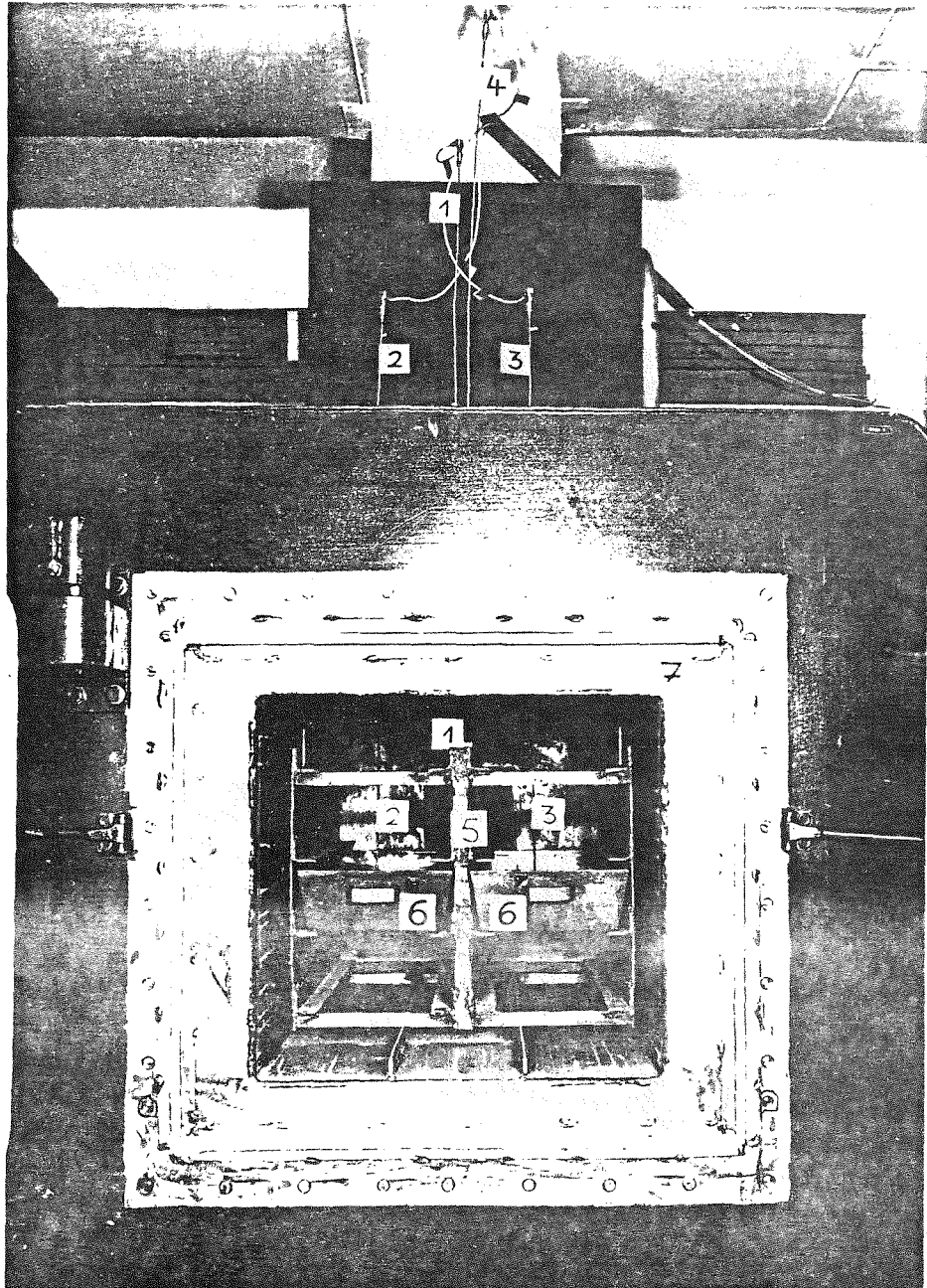


Abb. 4: Betriebs-Elemente eines Veraschungs-ofens

Erläuterungen zu Abbildung 4

- 1 Ofen-Thermoelement zur Steuerung der Ofen-Temperatur
- 2 und 3 Eintauch-Thermoelemente für die Veraschungsschalen zur Messung der Oxidationstemperatur im Veraschungsgut
- 4 Sicherheits-Thermoelement gegen Überhitzung der Heizspiralen, Grenzwert 1050°C
- 5 Hordengestell aus nichtzunderndem Edelstahl (Werkstoff-Nr. 4841) für die Veraschungsschalen
- 6 Nichtzundernde Edelstahlschalen (Remanit 1880 SST, Werkstoff-Nr. 4571), Bodenfläche 200x400 mm, Randhöhe 90 mm
- 7 Edelstahl-Muffel-Konstruktion aus 4 mm VA-Blech (Werkstoff-Nr. 4828) zum Schutz der unbedeckten Heizspiralen gegen Rauchgase, Höhe 500 mm, Breite 510 mm, Tiefe 750 mm

5. Literatur

- 1) B. BOPPEL
Schnelle Trockenveraschung von Lebensmitteln
Z.Anal.Chem. 266 (1973) 257-263
- 2) R. RITTER, Ch. DOERFEL
Zur ⁹⁰Sr- und ¹³⁷Cs-Bestimmung erforderliche Lebensmittel-
mengen und deren Veraschung
Atompraxis 11 (1965) 397-400

4. VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER GESAMT-ALPHA-AKTIVITÄT IN LEBENSMITTELN (O. Frindik)

1. Anwendbarkeit

Die Methode beruht auf der Veraschung biologischen Materials und der Messung der Gesamt- α -Aktivität der Asche im Methan-durchflußzähler. Sie ist anwendbar für alle Arten biologischen Materials, wie Gesamtnahrung, Einzellebensmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft sowie für Böden.

Da in Abhängigkeit von der Veraschungsmethode mit einem Verlust an flüchtigen Radionukliden gerechnet werden kann, ist eine Direktmessung der unveraschten Proben im entwässerten und pulverisierten Zustand ebenfalls möglich.

Die Gesamt- α -Aktivitätsmessung ist unspezifisch und wird im wesentlichen von den vorhandenen natürlichen α -Radionukliden beeinflusst. Generell steigt die α -Aktivität der Asche von unterschiedlichen Proben in folgender Reihenfolge an:
tierische Produkte < gereinigtes Gemüse < Getreide < ungereinigtes Gemüse < Gras, Laub < Boden.

Es ist deshalb zu fordern, daß die α -Aktivitätsmessungen an der gleichen Probenart unter gleichen Eich- und Meßbedingungen und bei gleicher Probenzubereitung durchzuführen sind. Zeigen die erhaltenen Meßwerte die Möglichkeit einer Kontamination an, dann sind die Untersuchungen auf die Bestimmung von Einzelradionukliden zu erweitern. Gesamt- α -Messungen sollten lediglich für eine Ja-Nein-Auswahlhilfe verwendet werden.

2. Probenahme

Bei der Probenahme ist nach dem in Kapitel 2. beschriebenen Verfahren vorzugehen.

3. Analytik

Eine radiochemische Trennung wird nicht durchgeführt.

3.1 Probenvorbereitung

Grundsätzlich gelangen nur die eßbaren Teile der Lebensmittelproben zur Messung. Es ist das in Kapitel 2. beschriebene Verfahren zu beachten. Bei der Low-Level-Routineüberwachung ist eine Anreicherung der Mineralstoffbestandteile der Proben durch Veraschung immer zu empfehlen, da sonst die Nachweisgrenze zu hoch ist. Die Veraschung erfolgt nach dem in Kapitel 3. beschriebenen Verfahren. Bei erhöhter Kontamination können (gefrier-) getrocknete und gemahlene Lebensmittelproben direkt gemessen werden.

3.2 Herstellung der Meßproben

Die Reichweite von α -Strahlen in festen Stoffen ist sehr gering, und die sättigungsdicke Schicht wird bereits mit 3 bis $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ erreicht. Da mit pulverförmigen Proben die Herstellung gleichmäßig dünner Präparate in der Praxis Schwierigkeiten bereitet, wird im Prinzip mit "unendlicher" Schichtdicke gearbeitet, und man mißt nur die spezifische Oberflächenaktivität der Ascheschicht. Für die Meßproben ist daher ein Flächengewicht von etwa $40 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ einzusetzen. Die Asche-Einwaage m_f beträgt somit:

$$m_f = 0,04 \cdot F \quad \text{g} \qquad \text{Gl. 1}$$

$$F = \text{Innenfläche des Meßschälchens in cm}^2$$

Die eingewogene Asche wird im Meßschälchen gleichmäßig verteilt und mit einem 45° abgewinkelten, teflonisierten Spatel niedergedrückt. Da die Aschen meistens hygroskopisch sind, soll das Meßpräparat bis zur Messung im Exsikkator aufbewahrt werden.

3.3 Herstellung der Nullproben

Als Nullpräparat dient das pulverförmige, gefällte CaCO_3 p.a., das in gleicher Art in die Meßschälchen gebracht wird wie die Aschen (siehe Abschnitt 3.2).

Um festzustellen, welche minimale Nulleffektzählrate mit einer gegebenen Meßanordnung zu erreichen ist, legt man eine sorgfältig dekontaminierte Polyethylenscheibe bzw. eine dickere -Folie in die Meßschale und mißt sie einige Tage lang. Diese Messung sollte auch zur Überprüfung der Meßanordnung auf eine möglicherweise vorhandene Kontamination öfters vorgenommen werden.

4. Messung der Aktivität

4.1 Meßanordnung

Die Meßproben in den Schälchen werden in fensterlosen Proportionalzählern (Methandurchfluß-Zähler) ausgemessen. Für die Bestimmungen von niedrigen Aktivitäten sollte das Zählrohr eine ausreichende Bleiabschirmung und eine Antikoinzidenz-Meßeinrichtung besitzen. Die Meßzeiten bewegen sich im Bereich von 10^4 bis $2 \cdot 10^5$ s (etwa 3 Stunden bis 2 Tage). Die Meßkammer muß vor der eigentlichen Messung mindestens 10^3 s (etwa 20 min) mit dem Zählgas (z.B. Methan) vorgespült werden. Die Herstellung und Ausmessung von zwei Meßpräparaten, die aus der gleichen Probe angefertigt wurden, sollte die Regel sein.

4.2 Kalibrierung

Als Kalibriernuklid ist aus Absorptionsgründen möglichst das gleiche wie das voraussichtlich vorkommende Radionuklid zu verwenden, d.h. natururanhaltige Proben sollten mit Uran kalibriert werden. Erwartet man Kontaminationen mit ganz bestimmten α -Radionukliden, so sind mit diesen auch die Eichpräparate herzustellen. Im Prinzip arbeitet man mit der Additionsmethode, d.h. man mischt die pulverförmige Asche mit feingepulvertem Uranoxid bekannter Aktivität und berechnet aus der durch Uranzugabe erhaltenen Aktivitätserhöhung die ursprüngliche Ascheaktivität.

Für die Kalibrierung hat sich gepulvertes Tri-Uranooctoxid (U_3O_8) als vorzüglich geeignet erwiesen. Es läßt sich gut mit der ebenfalls pulverförmigen Asche homogenisieren, und die Kalibrierung wird bei Verwendung von Natururanen mit zwei gleichaktiven Nukliden (U 234:4,7 MeV und U 238:4,1 MeV) durchgeführt. Außerdem ist die spezifische Aktivität nicht zu hoch, so daß die Einwaage mit einer Analysenwaage vorgenommen werden kann.

Die praktische Durchführung der Kalibrierung beginnt mit der Herstellung der Ausgangsmischung aus $CaCO_3$ und Uranoxid (Tabelle 1, Flasche-Bez.: Fl.1). Zu diesem Zweck werden 9,88 g Calciumcarbonat und 0,118 g Tri-Uranooctoxid (U_3O_8 , entspr. 0,100 g Uran) in einer Weithals-(Pulver-)Flasche aus Polyethylen mit einer Sinterkorund-Mahlkugel ca. 20 Minuten in der Schüttelmaschine homogenisiert. Nach absetzen der Staubwolke in der Flasche wird die Mahlkugel mit einer Pinzette herausgeholt. Die so erhaltene Mischung enthält 10 mg U/g Mischung und stellt die eigentliche Additionssubstanz für die zu kalibrierenden Aschen dar.

Für die Kalibrierung der Asche selbst nimmt man eine zweite Pulverflasche mit 9,00 g Asche, schüttelt sie 10-20 Minuten um

die Asche zu zerkleinern und zu homogenisieren. Danach fügt man 1,00 g Ausgangsmischung aus der Flasche Fl.1 (Tabelle 1) hinzu. Nach dem zweiten Schütteln ist die zweite Mischung (Fl.2) fertig und sie kann zur Herstellung der weiteren Verdünnungsstufen dienen. Erfahrungsgemäß sind insgesamt nur drei Asche-Uran-Mischungen herzustellen, um den Aktivitätsbereich von Lebensmittelaschen zu kalibrieren. Mit den 9 g der verbleibenden Ausgangsmischung ($\text{CaCO}_3 + 1\% \text{ U}$) können weitere acht pulverförmige Proben kalibriert werden. Die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften von CaCO_3 und einer Asche können bei dieser Verdünnung mit Sicherheit vernachlässigt werden.

Wegen der sich sehr unterschiedlich auswirkenden Matrixeffekte (Absorption) auf die Zählzelle sollte jede Ascheart durch die beschriebene Additionsmethode kalibriert werden. Außerdem ist es erforderlich, die bereits kalibrierte Asche nach zweiwöchiger Lagerung bei beabsichtigter erneuter Messung nochmals zu kalibrieren, da die Gesamt- α -Aktivität der Asche während dieser Zeit zunimmt. Daher ist auch die Gesamt- α -Aktivitätsbestimmung einer Asche innerhalb von zwei Wochen nach ihrer Gewinnung durchzuführen.

Die Alphaaktivitäten des Natururans sollten aus der Aktivität des Mutternuklids U 238 und, falls ungestört, aus der gleichen Aktivität des Tochternuklids U 234 bestehen. Darüber hinaus ist noch die Aktivität von U 235 einzubeziehen, die 4,6% der Aktivität des U 238 hat. Generell gilt:

$$A_U = A_{U238} + A_{U234} + A_{U235} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 2}$$

Da bei Natururan

$$A_{U238} = A_{U234} \quad \text{und} \quad A_{U235} = 4,6 \% A_{U238} \quad \text{ist,}$$

wird die Gleichung 2 zu:

$$A_U = 2 A_{U238} + 0,046 A_{U238} = 2,046 A_{U238} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 3}$$

Leider gilt diese Gleichung nur in den seltensten Fällen für die heutzutage käuflichen Uran-Präparate, da sie an U 235 abgereichert und die U 238/U 234-Verhältnisse gestört sind. Für die Kalibrierung ist es deshalb erforderlich, die wahren Isotopenverhältnisse im Uranoxid zu kennen. Dies kann durch ein Zertifikat der Beschaffungsstelle oder durch eigene α -spektrometrische Messung in Erfahrung gebracht werden (Elektrolytische Abscheidung von 0,1 mg Uran auf Edelstahlplättchen wie bei Plutonium, siehe Verfahren in Kapitel 5., Abschnitt 3.2.6 - 2 bis 12).

5. Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze wird nach folgender Formel berechnet:

$$G_{G\alpha} = \varphi_{G\alpha} \cdot k \sqrt{\frac{R_0}{t_m} \left(1 + \frac{t_m}{t_0}\right)} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 4}$$

$G_{G\alpha}$ = Nachweisgrenze in Bq

$\varphi_{G\alpha}$ = Kalibrierfaktor, konvertiert Impulsrate R multiplikativ in Aktivität: $\varphi_{G\alpha} = A \cdot R^{-1}$ (Zerfälle/Impulse)

k = Faktor für die statistische Sicherheit, üblicherweise
k = 3

R_0 = Nulleffektzählrate in s^{-1}

t_m = Meßzeit der Ascheprobe in s

t_0 = Meßzeit der Nulleffektprobe in s

Bei einem realistischen Kalibrierfaktor (Meßschälchen- \emptyset = 60 mm) von etwa $\varphi_{G\alpha} = 60$ Zerf/Imp, k = 3, einer Meßzeit von $t_m = 8,64 \cdot 10^4$ s (24 Stunden) und $R_0 = 6,7 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ (aus einer $CaCO_3$ -Messung mit 157 Impulsen in $2,34 \cdot 10^5$ s, d.h. 65 Stunden) wird

$$G_{G\alpha} = 60 \cdot 3 \sqrt{\frac{6,7 \cdot 10^{-4}}{8,64 \cdot 10^4} \left(1 + \frac{8,64 \cdot 10^4}{2,34 \cdot 10^5}\right)} = 0,0185 \text{ Bq}$$

$$G_{G\alpha} = 18,5 \text{ mBq (0,50 pCi)}$$

6. Berechnung der Analysenergebnisse

Nachdem die Bruttozählrate der Originalasche N/t_m und die von der mit Uran dotierten Asche N_e/t_e vorliegen, wird die Nettozählrate der Asche durch den Nettozählraten-Zuwachs dividiert und mit der zugesetzten Uranaktivität a_U multipliziert. Die gesuchte Gesamt- α -Aktivität der Asche beträgt dann:

$$a_{G\alpha} = \frac{\frac{N}{t_m} - \frac{N_o}{t_o}}{\frac{N_e}{t_e} - \frac{N}{t_m}} \cdot a_U \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 5}$$

- $a_{G\alpha}$ = Spezifische Gesamt- α -Aktivität der Asche in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
- N = Bruttoimpulszahl der Originalasche-Messung
- N_e = Bruttoimpulszahl der Asche mit zugemischtem Uran
- N_o = Impulszahl des Nulleffektes
- t_m = Meßzeit der Ascheprobe in s
- t_e = Meßzeit der Ascheprobe mit Uran in s
- t_o = Meßzeit der Nulleffektprobe in s
- a_U = Die der Asche zugesetzte gesamte α -Aktivität des Urans in $\text{mBq} \cdot \text{g}^{-1}$ oder $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

Da die Masse der Originalasche und die der mit Uran dotierten Asche gleich sein müssen (gleiches Flächengewicht), entfällt die rechnerische Berücksichtigung der Aschemassen.

Üblicherweise wird die Aktivität eines Lebensmittels auf 1 kg Feuchtmasse m_F bezogen. Auch die oben erhaltene Ascheaktivität ließe sich durch Division mit dem Verhältnis q_F (Feuchtmasse/

Aschemasse) auf die Aktivität der unveraschten Probe umrechnen, man würde jedoch hierdurch den Aktivitätsverlust durch die Veraschung bewußt unberücksichtigt lassen. Man sollte die Gesamt- α -Aktivitätsbestimmung lediglich zum Vergleich der Aktivitäten verschiedener Aschen heranziehen.

Die Berechnung des gesamten statistischen Zählfehlers ist möglich, jedoch nicht relevant, da dieser - selbst bei einer Messung von $5,4 \cdot 10^4$ s (15 Stunden) - im Bereich niedrigster Aktivitäten kaum die 10%-Grenze übersteigt (siehe Beispiel in Tabelle 2). Die Einflüsse von Matrix-Effekten der Aschen auf die Streuung der Meßwerte, sowie die biologische Verschiedenheit der Lebensmittel bringen viel größere Schwankungen mit sich, die durch die Additions-Kalibrierung ausgeglichen werden sollen.

Beispiel zur Berechnung der Gesamt- α -Aktivität

Es liegen Meßwerte über die Gesamt- α -Aktivität einer veraschten Gesamtnahrungsprobe vor. Die Kalibrierung dieser Asche wird in der Tabelle 1 mit den Meßdaten aus der Tabelle 2 ausführlich beschrieben, wobei die Berechnungen über den eigentlich notwendigen Aktivitätsbereich hinausführen.

Es wurden folgende Werte ermittelt:

N	=	355 Impulse, Bruttoimpulszahl der Originalasche
N _e	=	569 Impulse, Bruttoimpulszahl der Asche mit 0,01 mg zugemischtem Uran, bezogen auf 1 g Asche
N _o	=	75 Impulse, Impulszahl des Nulleffektes
t _m	=	89 Stunden, Meßzeit der Originalasche
t _e	=	22 Stunden, Meßzeit der Asche mit zugemischtem Uran
t _o	=	65 Stunden, Meßzeit für den Nulleffekt
a _U	=	248 Bq·kg ⁻¹ , der Asche zugemischte gesamte Uran-Aktivität (aus der Tabelle 1, Uran-Asche-Mischung Fl.4)

Nach Gleichung 5 beträgt die Originalasche-Aktivität:

$$a_{G\alpha} = \frac{\frac{N}{t_m} - \frac{N_o}{t_o}}{\frac{N_e}{t_e} - \frac{N}{t_m}} \cdot a_U = \frac{\frac{355}{89} - \frac{75}{65}}{\frac{569}{22} - \frac{355}{89}} \cdot 248 \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{G\alpha} = \frac{2,83}{21,88} \cdot 248 \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{G\alpha} = 32,1 \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

7. Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

Calciumcarbonat gefällt p.a. (z.B. Fa. Merck, Best.-Nr.2066)
Tri-Uranooctoxid, nuklearrein (U_3O_8) (Physikalisch-Technische
Bundesanstalt, Bundesallee 100, Postfach 3345, 3300 Braun-
schweig, 1 Röhrchen mit 10 g Natururan mit Prüfzeugnis kos-
ten DM 227,--)

Analysenwaage mit 1 mg Genauigkeit

teflonisierter Spatel

Exsikkator

100 ml Weithals-Flaschen aus Polyethylen mit Schraubver-
schluß

Schüttelmaschine geeignet für die Weithals-Flaschen

Mahlkugeln aus Sinterkorund, $\varnothing = 20$ mm

Methandurchfluß-(Proportional-)Zählrohr und Zählschälchen
mit Mindestdurchmesser 60 mm, Bleiabschirmung von 50 mm und
Antikoinzidenz-Meßmöglichkeit

8. Literatur:

1. K. HÄBERER, N. PREKA

Über die α -Aktivitätsmessung an Proben niedriger spezifischer Aktivität

Kerntechnik 9 (1967) 65-68

2. O. FRINDIK

Die Gesamt-Alpha-Aktivitätsbestimmung in Lebensmitteln

Deutsche Lebensmittel-Rundschau 69 (1973) 364-368

Tabelle 1: Beispiel zur Kalibrierung einer Asche durch Uran-Addition

Flasche- -Bez.	mg U Flasche	Einwaagen			Uran- Anteil	mg Uran g Misch.	Zugegebene U-Aktivität		Nettoaktiv.- Erhöhung in mBq g Misch. (3*)	Zählaus- beute in % (4*)
		mg U ₃ O ₈	g Matrix	ges.Gew. g			A _{U238} in mBq g Misch. (1*)	A _U in mBq g Misch. (2*)		
Fl. 1 mit CaCO ₃	100	118	9,88 CaCO ₃	10,0 (-1,0=9,0)	1:10 ²	10	124000	248000	5610±10	2,26±0,004
Fl. 2	10	11,8 (bzw.1,00g von Fl.1)	9,00 Asche	10,0 (-1,0=9,0)	1:10 ³	1	12400	24800	556±3,1	2,24±0,012
Fl. 3	1	1,18 (bzw.1,00g von Fl.2)	9,00 Asche	10,0 (-1,0=9,0)	1:10 ⁴	0,1	1240	2480	58,6±0,94	2,36±0,038
Fl. 4	0,1	0,118 (bzw.1,00g von Fl.3)	9,00 Asche	10,0	1:10 ⁵	0,01	124	248	6,08±0,31	2,45±0,13

(1*):
$$A_{U238} = \frac{m \cdot N_L \cdot \ln 2}{M \cdot t_{U238}} = \frac{0,01 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \ln 2}{238 \cdot 4,47 \cdot 10^9 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600} = 124 \text{ Bq}$$
 (m = 0,01 g U, M = Masse des Isotops in g, Loschmidt'sche Zahl $N_L = 6,02 \cdot 10^{23}$, t_{U238} = Halbwertszeit in s)

(2*): Im gegebenen Fall war $A_{U238} \cong A_{U234} + A_{U235}$ daher $A_U \cong 2 A_{U238}$

(3*): siehe Tabelle 2, Zeile "Erhöhung in mBq"

(4*): Zählausbeute in % = $\frac{A \text{ (gemessen)}}{A \text{ (zugegeben)}} \cdot 100$; z.B. Fl. 4: $\frac{6,08 \pm 0,31}{248} \cdot 100 = 2,45 \pm 0,13 \%$

Tabelle 2: Meßdaten einer Asche-Kalibrierung durch Uran-Addition

Nr.der Mischungen	Fl. 1 (CaCO ₃ m. 10 mg U/g)	Fl. 2 (Asche m. 1 mg U/g)	Fl. 3 (Asche m. 0,1mg U/g)	Fl. 4 (Asche m. 0,01mgU/g)	Original-Asche
Meßeinheiten	Imp.:h = $\frac{\text{Imp}}{h} \pm 1s$	Imp.:h = $\frac{\text{Imp}}{h} \pm 1s$	Imp.:h = $\frac{\text{Imp}}{h} \pm 1s$	Imp.:h = $\frac{\text{Imp}}{h} \pm 1s$	Imp.:h = $\frac{\text{Imp}}{h} \pm 1s$
Bruttoreate m.U	303060:15=20204±37	32111:16=2007±11	4083:19=214,9±3,4	569:22=25,9±1,1	355:89=3,99±0,21
Nullrate	- 75:65= <u>1±0,1</u>	- 75:65= <u>1±0,1</u>	- 75:65= <u>1,2±0,1</u>	- 75:65= <u>1,2±0,1</u>	-75:65= <u>1,15±0,13</u>
Nettorate m.U	20203±37	2006±11	213,7±3,4	24,7±1,1	2,84±0,25
	<u>Aktivitäts-Erhöhung:</u>	<u>Aktivitäts-Erhöhung:</u>	<u>Aktivitäts-Erhöhung:</u>	<u>Aktivitäts-Erhöhung:</u>	
Nettorate m.U	20203 ± 37	2006 ± 11	213,7 ± 3,4	24,7 ± 1,1	
Orig.-Asche,netto	- <u>3 ± 0,2</u>	- <u>3 ± 0,2</u>	- <u>2,8 ± 0,2</u>	- <u>2,8 ± 0,2</u>	
Netto-Akt.-Erhöh.	20200 ± 37 Imp/h	2003 ± 11 Imp/h	210,9 ± 3,4 Imp/h	21,9 ± 1,1 Imp/h	
Erhöhung in mBq*	5610 ± 10 mBq*	556 ± 3,1 mBq*	58,6 ± 0,94 mBq*	6,08± 0,31 mBq*	

Bem.: Alle Messungen wurden in einem fensterlosen Methandurchflußzähler mit Antikoinzidenz durchgeführt.
(FHT 650 D1 der Fa. Laboratorium Prof. Dr.Berthold, 7547 Wildbad, Meßschalen-Ø = 60mm, Ascheeinwaage: 1,0g)

* Aktivität in mBq = $\frac{1000}{3600}$. (Netto-Akt.-Erhöhung in Imp/h)

5. VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON PLUTONIUM UND URAN
IN LEBENSMITTELN (O. Frindik)

1. Anwendbarkeit

Die Methode beruht auf der Veraschung biologischen Materials und, nach Aufschluß der Asche, auf der Extraktion von Plutonium und Uran. Die Rückextraktionen erfolgen selektiv, so daß nach der jeweiligen Reinigung Plutonium und Uran getrennt elektrolitisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden werden können. Anschließend werden die Präparate α -spektrometriert. Die Methode ist anwendbar für alle Arten biologischen Materials, wie Gesamtnahrung, Einzellebensmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft sowie für Böden. Sie ist geeignet, den derzeitigen Aktivitätspegel von Plutonium und Uran in den genannten Umweltproben zu bestimmen.

Die nachfolgend beschriebene Bestimmungsmethode basiert auf der folgenden Veröffentlichung:

O. FRINDIK

Alphaspektrometrische Methode zur Bestimmung von Plutonium und Uran in Lebensmitteln, biologischem Material und Böden.

BFE-Bericht 1980/6 (1980) 39 Seiten

2. Probenahme

Bei der Probenahme von Lebensmitteln ist das in Kapitel 2. beschriebene Verfahren anzuwenden.

3. Analytik

3.1 Probenvorbereitung und Veraschung

- 1) Pflanzliche und tierische Lebensmittel sind nach der Anleitung in Kapitel 2. vorzubereiten. Da Bodenmaterial bis zu hundertmal mehr Plutonium enthalten kann als Lebensmittelaschen, sind an entsprechenden Rohprodukten anhaftende Bodenpartikel besonders sorgfältig zu entfernen. Dies kann durch Wiederholung des normierten Waschvorganges nach dem in Kapitel 2. beschriebenen Verfahren geschehen.
- 2) Bei der Veraschung der Lebensmittelproben ist das in Kapitel 3. beschriebene Verfahren zu beachten. Der Veraschungsofen ist auf 500°C vorzuheizen. Die Veraschungszeit beträgt 4-5 Stunden bei 500°C. Normalerweise reichen diese Veraschungsbedingungen aus, um bei Lebensmitteln eine hellgraue bis fast weiße Asche zu erhalten.

3.2 Radiochemische Trennungen

3.2.1 Aufschluß der Asche

- 1) 20 g Asche in ein 600 ml-Becherglas einwiegen.
- 2) Eine Standardlösung von 37 mBq (1 pCi) Pu 242 und/oder U 232 zugeben.

Sollte die zu erwartende Pu 239-Aktivität im Bq- oder kBq-Bereich liegen, so muß auch eine etwa gleichgroße Traceraktivität der Probe zugegeben werden. In diesem Aktivitätsbereich ist ebenfalls eine Verringerung der Probeneinwaage zu erwägen.

- 3) 100 ml frisch angesetztes Königswasser (3 Volumenteile konz. HCl + 1 Volumenteil konz. HNO₃) langsam dazugießen und im kochenden Wasserbad 2 h abgedeckt erwärmen.

- 4) Lösung über Membranfilter absaugen, mit 50 ml 8 molarer HCl spülen. Dem Filtrat wenige ml H_2O_2 (30 %ig) zugeben und stehenlassen (nach Möglichkeit in der Wärme).
- 5) Das Filter mit dem Rückstand in einer Platinschale veraschen. Die Temperatur darf 700°C nicht überschreiten.

Sollte die Asche viel Kohlenstoff enthalten (schwarze Asche), so muß vorsichtig mit einem Quarzrohr Sauerstoff eingeleitet werden, um einen kohlenstofffreien Rückstand zu erhalten.

- 6) Den Rückstand mit wenig 70 %iger HClO_4 befeuchten und auf dem Sandbad bis zur Nebelbildung erhitzen.
- 7) Mit 40 %iger HF mehrmals befeuchten und abrauchen bis sich der Rückstand nicht mehr verringert. Beim letzten Abrauchen auch teilweise die HClO_4 entfernen, d.h. solange weiter erwärmen bis schwere, weiße Dämpfe sichtbar werden.
- 8) Den Rückstand mit 20-40 ml 8 molarer HNO_3 unter Erwärmen aufnehmen, abkühlen lassen, die überstehende klare Lösung auf ein Membranfilter dekantieren und den Rückstand im Becherglas erneut dem Lösungsvorgang unterziehen.
- 9) Zum Schluß die Aufschlußlösung über das Membranfilter absaugen, den Rückstand mit dem Filter verwerfen.
- 10) Dem Filtrat frisch angesetzte NaNO_2 -Lösung (1 g NaNO_2 in 5 ml Wasser) zugeben und 5-10 min stehenlassen. Filtrat nach der Wartezeit mit dem Hauptfiltrat von 4) vereinigen.
- 11) Die Lösung auf 500 ml verdünnen und bis zum Sieden erwärmen.
- 12) Mit 25 %iger NH_4OH -Lösung fällen, 20 ml NH_4OH -Lösung im Überschuß zugeben.

13) Niederschlag mehrere Stunden, am besten über Nacht, altern lassen.

14) Den Niederschlag abzentrifugieren, mit 50 ml 0,5 molarer NH_4OH -Lösung aufschlämmen und erneut abzentrifugieren. Die klare Flüssigkeit jeweils verwerfen.

3.2.2 Plutonium-Extraktion mit Triisooctylamin (TIOA)

- 1) Den Niederschlag in 100 ml 10 molarer HCl lösen. Mit weiteren 100 ml 8 molarer HCl den Zentrifugenbecher nachspülen. Anmerkung: Für die Extraktion ist eine 6-8 molare HCl -Konzentration erforderlich.
- 2) Der Lösung 5 ml 30 %iges H_2O_2 zugeben, diese zur Zerstörung von überschüssigem H_2O_2 erwärmen und anschließend auf Zimmertemperatur abkühlen lassen.
- 3) Es werden 100 ml 10 %ige TIOA-Lösung in Xylol folgendermaßen vorbehandelt: Das TIOA nacheinander mit je 40 ml 0,1 molarer HCl , H_2O , 8 molarer HCl , H_2O und 8 molarer HCl im Scheidetrichter ausschütteln.
- 4) Die HCl -Lösung von 2) halbieren und auf zwei 250 ml-Scheidetrichter aufteilen, mit jeweils 50 ml TIOA 10 s schütteln. Die wässrigen Phasen ablassen und verwerfen oder für die Americium-Bestimmung aufbewahren.
- 5) Die TIOA-Auszüge mit je 50 ml 8 molarer HCl waschen, die wässrigen Phasen ablassen und verwerfen oder zur Americium-Bestimmung mit der nach 4) gewonnenen wässrigen Phase vereinigen.

3.2.3 Plutonium-Rückextraktion

- 1) Die getrennten organischen Phasen mit je 50 ml bei etwa 80°C mit Ammoniumjodid-Lösung in HCl 1 min schütteln (siehe Abschnitt 7.1).
- 2) Die wäßrigen Phasen in einer Abdampfschale von 90 ml auffangen.
- 3) Die Behandlung der organischen Phase nach 1) und 2) wiederholen, die organische Phase verwerfen oder für die Uran-Bestimmung (siehe Abschnitt 3.2.7) weiterverwenden.
- 4) Den vereinigten wäßrigen Phasen 1 ml 1 molare wäßrige NaHSO_4 -Lösung zugeben und zur Trockne eindampfen.
- 5) Den Rückstand abwechselnd durch Befeuchten mit konz. HNO_3 und HClO_4 abrauchen bis er frei von organischen Rückständen (TIOA) und Jod ist. Der Rückstand darf danach nur gelblich sein.
- 6) Mit 10 ml 8 molarer HNO_3 warm aufnehmen, 0,1 ml frische wäßrige NaNO_2 -Lösung zugeben und 20 min stehenlassen (siehe Abschnitt 7.1).

3.2.4 Reinigung der Plutonium-Fraktion

- 1) Eine Ionenaustauschersäule (siehe Abbildung 3) mit 2,5-3 g Dowex 1 x 4, 50-100 mesh füllen und mit 30 ml 8 molarer HNO_3 durchspülen.
- 2) Die Säule mit der Lösung von Abschnitt 3.2.3, Nr. 6) beladen, die Durchlaufgeschwindigkeit soll 1 ml/min betragen.
- 3) Zuerst mit 30 ml 8 molarer HNO_3 , dann mit 50 ml 10 molarer HCl spülen.

- 4) Mit 25 ml einer Lösung: 0,36 molare HCl/0,01 molarer HF eluieren (35 ml 32 %ige HCl und 0,5 g 40 %ige HF auf 1 l auffüllen). Das Eluat in einer Abdampfschale von 90 ml auffangen.

3.2.5 Vorbereitung der Elektrolyse

- 1) Den Plexiglaszellkörper (siehe Abbildung 1) in ca. 10 %iger wäßriger RBS-35-Lösung reinigen.
- 2) Den Dichtungsring aus Silikon-Kautschuk 10 min in 10 %iger wäßriger RBS-35-Lösung auskochen, mit dest. H₂O abspülen und durch kurzes Eintauchen in 1 %iger H₂SO₄ neutralisieren. Nochmals mit dest. H₂O abspülen. So vorbereitete Ringe bei 50°C trocknen und verschlossen aufbewahren.
- 3) Das Edelstahlplättchen im Trichlorethylen-Dampfbad entfetten (Trichlorethylen im Becherglas hoher Form zum Sieden erwärmen und Stahlplättchen in die Dampfphase halten). Mit dest. H₂O abspülen. Auf Vorrat vorbereitete Plättchen werden in Ethanol p.a. aufbewahrt. Diese vor der Montage in dest. H₂O spülen.
- 4) Zelle montieren (siehe Abbildung 1).

3.2.6 Elektrolyse

- 1) Dem Eluat (siehe Abschnitt 3.2.4, Nr.4) 1 ml 0,1 molare NaHSO₄-Lösung, 0,5 ml konz. H₂SO₄ und 2 ml konz. HNO₃ zugeben, abrauchen bis Schwefelsäuredämpfe erscheinen. H₂SO₄-Verluste durch zu langes Erwärmen vermeiden.
- 2) Den Rückstand mit 3 ml H₂O aufnehmen. Als Indikator 4 Tropfen Thymolblau zugeben.
- 3) Mit NH₃-Gas den pH-Wert auf 2,5 (lachsfarben) einstellen.

- 4) Lösung in die Zelle überführen.
- 5) Die Abdampfschale dreimal mit je 2 ml 1 %iger wäßriger H_2SO_4 nachspülen.
- 6) Den pH-Wert mit NH_3 -Gas auf 2,5 nachregulieren.
- 7) Die Elektrolysezellen an eine Gleichstromquelle (möglichst mit Stromstärkekonstanthaltung bis 3 A) anschließen; die Platinelektrode ist Anode (+), das Edelstahlplättchen ist Kathode (-).
- 8) Die Zelle mit einem Rundkolben abdecken, der mit kaltem Wasser gefüllt ist. Bei der Anodenzuführung durch einen kleinen Schlitz am Zellkörper Entlüftungsmöglichkeit schaffen. Die Zelle auf einen vorgekühlten (Kühlschrankgefrierfach) Aluminium-Block stellen. Dadurch wird der Edelstahlboden der Zelle ausreichend gekühlt.
- 9) 90 min bei konstanter Stromstärke von 1,5 A elektrolysieren (20 %ige Stromstärke- oder Zeit-Unterschreitungen sind noch zulässig).
- 10) Nach Beendigung der Elektrolyse 10 ml einer 2,5 %igen NH_4OH -Lösung in die Zelle geben, 1 min warten, um eine vollständige Durchmischung zu erhalten.
- 11) Zelleninhalt abgießen, dann erst die Stromquelle abschalten. Zelle mit 1 %iger NH_4NO_3 -Lösung in 1 %iger NH_4OH -Lösung spülen.
- 12) Plättchen mit ammoniakalischem Ethanol p.a. (pH-Wert 8) abspülen und in einer nicht rußenden Flamme oder auf einer Kochplatte trocknen bis sich das Plättchen leicht gelb färbt.

3.2.7 Uran-Rückextraktion

- 1) Uran aus der organischen TIOA/Xylol-Phase nach der Plutonium-Extraktion (siehe Abschnitt 3.2.3, Nr.3) zweimal mit Volumenteilen 0,1 molarer HCl durch Ausschütteln von je 5 min Dauer rückextrahieren, die den Volumenteilen der TIOA-Lösung entsprechen.
- 2) Falls die Probe noch keinen Uran-Tracer enthält, so wird dieser spätestens an dieser Stelle des Analysenganges zugesetzt (etwa 37 mBq U 232, ca. 1 pCi).
- 3) Anschließend den Rückstand zur Trockne eindampfen, dann mit konz. HNO₃ und konz. HClO₄ abrauchen, bis alle organischen Reste zerstört sind.

3.2.8 Reinigung der Uranfraktion

- 1) Den trockenen Rückstand mit wenig konz. HNO₃ befeuchten und abrauchen (nicht bis zur Trockne), dann in 30 ml 2 molarer HNO₃, die 25 g H₃BO₃ im Liter enthält, lösen.
- 2) Ist die Lösung nicht ganz klar, über Membranfilter filtrieren.
- 3) Eine Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO)-Lösung ist folgendermaßen herzustellen (immer frisch ansetzen):
 - a) In 20 ml n-Heptan 2,3 g TOPO lösen (0,3 molar)
 - b) mit 20 ml 5 %iger (NH₄)₂CO₃-Lösung waschen
 - c) mit 20 ml 2 molarer HNO₃ ansäuern
 - d) Waschvorgänge b)-c) wiederholen.
- 4) Lösung 1) bzw. Filtrat 2) mit der gereinigten TOPO-Lösung 5 min schütteln.
- 5) Die wäßrige Phase verwerfen.

- 6) TOPO-Lösung dreimal mit je 20 ml 2 molarer HNO_3 , die 25 g H_3BO_3 im Liter enthält, 5 min spülen.
- 7) Aus der TOPO-Lösung Uran durch viermaliges Ausschütteln (5 min) mit je 3 ml einer 10 %igen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung rückextrahieren.
- 8) Die wäßrigen Lösungen in einem Scheidetrichter vereinigen und mit 20 ml n-Heptan ausschütteln.
- 9) Die wäßrige Lösung auf dem Sandbad bis zur Trockne eindampfen (Abdampfschale 320 ml), bis alle Carbonate zerfallen sind. Geringe Rückstände können zurückbleiben.
- 10) Rückstände mit ca. 2 ml konz. HNO_3 lösen, 0,5 ml konz. H_2SO_4 zugeben und bis zur Bildung von Schwefelsäuredämpfen abrauchen.
- 11) Mit dem Rückstand weiter verfahren, wie beim Plutonium in den Abschnitten 3.2.6 Nr.2) - 12) beschrieben.

4. Messung der Aktivität

Die Ausmessung der alpha-aktiven Präparate geschieht alpha-spektrometrisch, d.h. die Alpha-Strahlen des Präparates werden mit einer geeigneten Meßanordnung nach ihren Energien aufgelöst und die Zahl der Alpha-Teilchen bestimmt. Hierzu verwendet man am häufigsten den Oberflächensperrschichtdetektor mit der dazugehörigen Elektronik, wie Vor- und Hauptverstärker sowie einen Vielkanalanalysator (siehe Abbildung 2).

Das Präparat und der Detektor befinden sich während der Messung mit möglichst geringem Detektor-Präparat-Abstand im Vakuum. Das Vakuum ist erforderlich, damit die Alpha-Teilchen ungeschwächt den Detektor erreichen, wobei ein Druckbereich von 7-13 mbar (5-10 mm Hg) für routinemäßig hergestellte Präparate optimale

Meßbedingungen bietet. Ein Restdruck der genannten Größenordnung soll die Detektorkontamination durch Rückstoßkerne wesentlich verringern. Aus dem gleichen Grund wird auch das Anlegen einer Gleichspannung von ca. 6 V zwischen Präparat (-) und Detektor (+) empfohlen. Die Einhaltung des gewünschten Vakuums wird durch ein Vakuummeßgerät überwacht (z.B. Thermovac TM 201 S2 der Fa. Leybold-Heraeus).

Der Detektor sollte aus meßgeometrischen Gründen eine möglichst große Oberfläche haben. Mit wachsender Detektorfläche verschlechtert sich jedoch das Auflösungsvermögen des Detektors. Für Präparate von etwa 11 mm Durchmesser (Fläche ca. 95 mm^2) wird daher ein Kompromiß mit einem Detektor vorgeschlagen, dessen Fläche $400-450 \text{ mm}^2$ beträgt. Unter diesen Bedingungen und bei einem Detektor-Präparat-Abstand von 0,5 mm ist ein Zählerwirkungsgrad von $37 \pm 1 \%$, bezogen auf die gesamte abgeschiedene Aktivität, erreichbar.

Die Detektorverstärker müssen eine sehr zuverlässige Langzeitstabilität aufweisen. Die Verstärkung wird so eingestellt, daß ein Spektrumausschnitt von mindestens 3,0 bis 6,0 MeV (besser 3,5 - 6,5 MeV) vom Vielkanalanalysator (mindestens 256 Kanäle) erfaßt werden kann. Zu einem vollständigen Meßplatz gehören weiterhin die Peripherie-Geräte, wie die Hochspannungs-Quelle für den Detektor, der Eichgenerator für die schnelle Energieprüfung und die Ausgabe-Geräte. Zu den letzteren zählen der Analog-Schreiber (-Zeichner, -Plotter) und der Digital-Drucker.

Die Energie-Kalibrierung der Spektren erfolgt entweder mit dem obengenannten Eichgenerator (schnell einschaltbar und ohne Kontaminationsgefahr für den ganzen Meßplatz) oder mit Eichstrahlern. Diese Eichstrahler sind entweder Einzelnuclid-Präparate, meistens mit zusätzlich geeichter Zerfallsrate, oder Mischstrahler mit z.B. fünf nach energetischen Gesichtspunkten ausgewählten Nukliden (z.B. Alpha-Mischstrahler, Best.-Nr. 50226-09/40, Fa. Amersham-Buchler GmbH + Co.KG, 3301 Wenden ü.

Braunschweig). Der häufige bzw. langzeitige Einsatz dieser Eichstrahler kann den Detektor jedoch kontaminieren und ihn für die "low-level"-Aktivitätsmessung allmählich ungeeignet machen.

Für die Auswertung der Alpha-Spektren sind neben der Energielage die Kenntnis der Nulleffektzählrate im Energiebereich des jeweils zu bestimmenden Radionuklids im Spektrum unbedingt erforderlich. Zu diesem Zweck verwendet man ein Blindpräparat, d.h. ein ohne Aktivitätszugabe hergestelltes Elektrolysepräparat und bestimmt die Nullrate. Dadurch werden gleichzeitig die Elektrolysezellen, die Anode, das Stahlplättchen, die Vakuumkammer und der Detektor auf eine eventuelle Kontamination überprüft. Vorwiegend mit der Platin-Anode kann Aktivität verschleppt werden. Die zweite Ursache in der Nullraten-Erhöhung liegt an der Kontamination des Detektors selbst. Die Prüfung der Spektren-Reinheit sollte öfters und unbedingt bei Verdacht auf Kontamination vorgenommen werden.

Die Meßzeit der Nulleffektbestimmung sollte größer sein als die des Präparates mit der geringsten Aktivität. Die Meßzeit der routinemäßig hergestellten Präparate beträgt bei Lebensmittel- und biologischen Proben mit zugesetztem Tracer von 37 mBq (1 pCi) und dessen chemischer Ausbeute von 80 % etwa $8,64 \cdot 10^4$ - $1,73 \cdot 10^5$ s (1-2 Tage).

Die Qualität eines Spektrums wird durch die Halbwertsbreite (HWB, engl.: full width at half maximum, FWHM) der in diesem Spektrum vorkommenden Peaks (Impulsanhäufungen) beurteilt. Die HWB wird durch die Breite des Peaks in halber Höhe des Peakmaximums in keV-Einheiten oder Kanälen ausgedrückt. Bei spektrometrisch saubereren Präparaten ist eine HWB von 60 keV erreichbar. Die HWB kann leicht durch mitabgeschiedene Stoffe, "Verschmutzungen" wie Thorium, Lanthanoide usw. verschlechtert werden. Selbst eine zu hohe Eigenmasse des α -Strahlers kann zu unvermeidbarer Eigenabsorption führen, die die linke, d.h.

energieniedrigere Peakflanke bis zum Energienullpunkt verschmiert ("tailing"). Aus diesem Grund wird beispielsweise nicht mehr als 0,1 mg Natururan oder U 238 auf ein Plättchen abgeschieden. Es besteht die Möglichkeit, die Qualität der Spektren von unsaubereren, aber relativ aktiven Präparaten dadurch zu verbessern, daß man den Detektor-Präparat-Abstand beim Spektrometrieren von 0,5 auf 10 mm vergrößert. Da jedoch der Zählerwirkungsgrad mit diesem vergrößerten Detektor/Präparat-Abstand auf 1/3 abnimmt, muß dementsprechend die Meßzeit um den Faktor 3 verlängert werden.

5. Nachweisgrenze

Mit Hilfe eines radiochemisch reinen Eichpräparates, z.B. Pu 239, wird unter den gegebenen alphaspektrometrischen Meßbedingungen die Lage und die Breite des Pu 239-Peaks im Spektrum bestimmt. Die Lage des Peaks entspricht der α -Energie des Peakmaximums. Die Breite entspricht der Anzahl der Kanäle zwischen dem nieder- und höherenergetischen Fußpunkt des Peaks. Der Fußpunkt des Peaks ist derjenige Kanal, dessen Inhalt gegen Null geht. Anschließend wird mit einem ohne Aktivität elektrolysierten Edelstahlplättchen als Blindpräparat - unter identischen Meßbedingungen wie bei der Probe - die Nulleffektzählrate im Energiebereich des zu messenden Radionuklids mit möglichst langer Meßzeit (ca. $3,6 \cdot 10^5$ s, d.h. ca. 100 Stunden) ermittelt. Ein typischer Meßwert mit z.B. 10 Impulsen in $3,46 \cdot 10^5$ s (96 Stunden) im Bereich des Pu 239-Peaks ergibt eine Nulleffektzählrate von

$$R_0 = \frac{10}{3,46 \cdot 10^5} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Die massebezogene Nachweisgrenze g_α bei Messung einer Probe wird mit der folgenden Formel berechnet:

$$g_\alpha = \frac{\varphi_\alpha \cdot k}{m_f \cdot q_F \cdot \eta_i} \sqrt{\frac{R_o}{t_m} \left(1 + \frac{t_m}{t_o}\right)} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 1}$$

R_o = Nulleffektzählrate in s^{-1}

t_m = Meßzeitintervall der Bruttomessung in s

t_o = Meßzeitintervall der Nulleffektmessung in s

g_α = Nachweisgrenze des zu messenden Nuklids in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

φ_α = Kalibrierfaktor = $\frac{1}{\varepsilon_\alpha}$; wobei ε_α = Zählausbeute, Zahl ≤ 1

k = Faktor für die statistische Sicherheit, üblicherweise $k = 3$

m_f = Masse der Asche in kg

q_F = Quotient aus Feuchtmasse/Aschemasse in $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$

η_i = Aktivitätsausbeute bei der Veraschung (η_f) bzw. radiochemische Ausbeute (η_α), Zahl ≤ 1

Bei einer realistischen Präparatmeßzeit von $8,64 \cdot 10^4$ s (24 Stunden), einem Zählerwirkungsgrad von 37,6 % (Zählausbeute 0,376), einer Ascheeinwaage von 0,02 kg, $q_F = 67$ und $\eta_\alpha = 0,9$, wird g_α , bezogen auf Feuchtmasse:

$$g_\alpha = \frac{3}{0,376 \cdot 0,02 \cdot 67 \cdot 0,9} \sqrt{\frac{2,9 \cdot 10^{-5}}{8,64 \cdot 10^4} \left(1 + \frac{8,64 \cdot 10^4}{3,46 \cdot 10^5}\right)} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g_\alpha = 1,36 \cdot 10^{-4} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g_\alpha = 140 \quad \mu\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (3,7 \text{ fCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

6. Berechnung der Analyseergebnisse

Die Bestimmung der gesuchten Aktivität A_p einer Probe reduziert sich beim Einsatz eines geeigneten Tracers als innerem Standard mit bekannter Aktivität und unterschiedlicher α -Energie zum gesuchten Nuklid - der mit der Probe alle Analysenschritte durchlaufen hat - auf den Vergleich der Nettopeakflächen in den Spektren. Nach Peakflächenintegration (Summierung der Impulse) ergibt sich die Berechnung nach dem Dreisatz:

$$A_p = A_T \cdot \frac{(N - N_o)}{(N_b - N_T)} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 2}$$

A_p = Aktivität des Meßpräparates in Einheiten von A_T

A_T = Aktivität des Tracers in z.B. Bq

N = Bruttoimpulszahl des zu bestimmenden Radionuklids

N_o = Nulleffektimpulszahl im Peakbereich des zu bestimmenden Radionuklids, berechnet auf die Meßzeit der Probe

N_b = Bruttoimpulszahl im Peakbereich des Tracers

N_T = Nulleffektimpulszahl im Peakbereich des Tracers, berechnet auf die Meßzeit der Probe

Meistens ist die Aktivität des Tracers ausreichend groß im Vergleich zu seinem Nulleffekt, weshalb die Größe N_T vernachlässigt und die Gleichung 2 vereinfacht werden kann:

$$A_p = \frac{A_T}{N_b} (N - N_o) \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 3}$$

Diese Gleichung gibt unmittelbar die Aktivität der gesuchten und im Spektrum anwesenden Radionuklide in Einheiten des eingesetzten Tracers wieder (z.B. μBq oder fCi). Wurde der Tracer z.B. der Asche zugesetzt, so entfällt von diesem Analysenschritt an jede Korrektur und die berechnete Aktivität bezieht sich auf die eingesetzte Gesamt-Aschemasse. Üblicherweise wird

die Aktivität eines Lebensmittels in 1 kg Feuchtmasse (FM) angegeben. Die oben erhaltene Präparateaktivität kann mit folgender Formel auf 1 kg FM umgerechnet werden:

$$a = \frac{A_p}{m_f} \cdot \frac{1}{q_F} \cdot \frac{1}{\eta_f} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 4}$$

a = Aktivität pro Masse in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

A_p = Aktivität des Präparates (z.B. aus der Asche) in Bq

m_f = Masse der Asche in kg

q_F = Quotient aus Feuchtmasse/Aschemasse in $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$

η_f = Aktivitätsausbeute bei der Veraschung, Zahl ≤ 1 .

In manchen Fällen (z.B. bei erhöhter Kontamination) ist es möglich, die Probe ohne Trockenveraschung direkt zu analysieren (siehe Abschnitt 3.2.1, Nr.1): Anstelle von 20 g Asche sind bis zu 50 g getrocknetes Material einzusetzen). In diesem Fall wird der innere Standard der Feucht- oder Trockenmasse zugegeben und die Gleichung 4 vereinfacht sich zu:

$$a = \frac{A_p}{m_i} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 5}$$

m_i = Masse der Probe in kg Feucht- oder Trockenmasse, mit Index $i = F$ oder T

Für die Berechnung der Standardabweichung (statistischer Zählfehler) $s(A_p)$ der gemessenen Präparateaktivität A_p gilt folgende Beziehung:

$$s(A_p) = k \cdot A_p \cdot \sqrt{\frac{1}{N_T} + \frac{(N + N_o)}{(N - N_o)^2}} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 6}$$

$s(A_p)$ = Standardabweichung der Präparataktivität A_p in Bq
 k = Faktor für die statistische Sicherheit, $k = 3$ entspricht einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,135%.

A_p = Aktivität des Meßpräparates in Bq

N_T = Bruttoimpulszahl im Peakbereich des Tracers

N = Bruttoimpulszahl im Peakbereich des zu bestimmenden Radionuklids

N_0 = Nulleffektimpulszahl im Peakbereich des zu bestimmenden Radionuklids, berechnet auf die Meßzeit der Probe. Durch diese Berechnung von N_0 aus einer längeren Nulleffektzählratenmessung entsteht eine unbedeutende Übergenaugigkeit, da der Nulleffekt länger gemessen wurde als das Präparat.

Der chemisch-analytische Fehler kürzt sich durch den Einsatz des inneren Standards (Tracer) im Analysengang heraus, dagegen muß die Zählstatistik des Eichpeaks (N_T) in der Gleichung 6 berücksichtigt werden.

Um die Standardabweichung der massebezogenen Probenaktivität $s(a)$ zu ermitteln, wird der Wert für $s(A_p)$ anstelle von A_p in die Gleichung 4 eingesetzt:

$$s(a) = \frac{s(A_p)}{m_f} \cdot \frac{1}{q_F} \cdot \frac{1}{\eta_f} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 7}$$

Beispiel zur Berechnung der Analyseergebnisse

Es liegt eine Messung der Plutonium-Aktivität in Grünkohl vor. Die Plotter-Ausgabe ist in der Abbildung 4 wiedergegeben. Es wurden folgende Zahlenwerte erhalten:

A_T = 39,2 mBq Pu 242 als innerer Standard (der Asche zugesetzter Tracer)

N_T = 1020 Impulse, Bruttoimpulszahl im Bereich des Pu 242-Peaks (Spektrumintervall A-B)

$N = 517$ Impulse, Bruttoimpulszahl im Bereich des Pu 239-Peaks (Spektrumintervall B-C)

$N_0 = 2,5$ Impulse, Nulleffektimpulszahl im Pu 239-Peakbereich. Die Nulleffektzählrate R_0 betrug $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (siehe Abschnitt 5). Bei einer Meßzeit $t_m = 8,64 \cdot 10^4 \text{ s}$ (24 Stunden) wird

$$N_0 = R_0 \cdot t_m = 2,9 \cdot 10^{-5} \cdot 8,64 \cdot 10^4 = 2,5 \text{ Impulse}$$

Nach Gleichung 3 beträgt die Präparataktivität:

$$A_P = \frac{A_T}{N_T} (N - N_0) = \frac{39,2}{1020} (517 - 2,5) = 19,8 \text{ mBq} \quad (0,534 \text{ pCi})$$

Die Aktivität des gereinigten Grünkohls (nur eßbare Teile) beträgt nach Gleichung 4 pro kg Feuchtmasse:

$$a = \frac{A_P}{m_f} \cdot \frac{1}{q_F} \cdot \frac{1}{\eta_f} = \frac{19,8}{0,02 \cdot 67 \cdot 0,9} = 16,4 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \\ (0,44 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Hierbei beträgt die Asche-Einwaage $m_f = 0,020 \text{ kg}$, der Quotient (Feuchtmasse/Aschemasse) $q_F = \frac{2,21}{0,033} = 67$ und die Veraschungs- ausbeute $\eta_f = 0,90$ (10 % Veraschungsverlust).

Die Standardabweichung der gemessenen Präparataktivität beträgt nach Gleichung 6 :

$$s(A_P) = k \cdot A_P \sqrt{\frac{1}{N_T} + \frac{(N + N_0)}{(N - N_0)^2}} = 3 \cdot 19,8 \sqrt{\frac{1}{1020} + \frac{(517 + 2,5)}{(517 - 2,5)^2}}$$

$$s(A_P) = 3,22 \text{ mBq} \quad (0,087 \text{ pCi})$$

Die Standardabweichung der massebezogenen Probenaktivität beträgt dann:

$$s(a) = \frac{s(A_p)}{m_f} \cdot \frac{1}{q_F} \cdot \frac{1}{\eta_f} = \frac{3,22}{0,02 \cdot 67 \cdot 0,9} = 2,67 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \\ (0,072 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Somit wird folgendes gerundetes Endergebnis erhalten:

$$a = 16 \pm 2,7 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (0,44 \pm 0,07 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1}).$$

7. Chemikalien und Geräte

7.1 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien

Membranfilter aus Zellulosenitrat, Porengröße 8 μm , $\emptyset = 40 \text{ mm}$
(z.B. von Fa. Sartorius SM 113)

Tri-iso-octylamin (TIOA), 10 % in Xylol (98 %iges Amin z.B. von
Fa. Riedel-de Haen, Best.-Nr. 60465)

Ammoniumjodid-Lösung (0,05 mol/l): 0,7 g NH_4J in 100 ml 8 mola-
rer HCl

Natriumnitrit-Lösung: 1 g NaNO_2 in 5 ml Wasser (immer frisch
ansetzen)

RBS-35-Lösung (Fa. C. Roth, Schömperlenstr., 7500 Karlsruhe)

Thymolblau: Thymolsulfonphthalein Natriumsalz, 0,02 %ig in
Wasser (z.B. von Fa. Fluka, Best.-Nr. 89350)

Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) (z.B. von Fa. Fluka, Best.-Nr.
92850)

Dowex 1x4, 50-100 mesh, p.a.

Salpetersäure 65 %, 100 %, p.a.

Salzsäure 32 %, 37 %, p.a.

Perhydrol 30 % H_2O_2 , p.a.

Perchlorsäure 60 %, p.a.

Flußsäure 40 %, p.a.

Ammoniaklösung 25 %, p.a.

Ammoniak (Gas) 99,8 %

Borsäure, krist. p.a.

Natriumhydrogensulfat-1-hydrat, p.a.

Ethanol 95 %, reinst

n-Heptan, p.a.

Xylol (Isomeregemisch), p.a.

Ammoniumcarbaminat (Ammoniumcarbonat), p.a.

Pu 242 als innerer Standard aus USA

U 232 als innerer Standard aus USA

Glaswatte silyliert für die Ionenaustauscher-Säule (z.B. von Fa. SERVA Feinbiochemica GmbH u. Co., Postfach 105260, 6900 Heidelberg 1, Best.-Nr. 22367)

7.2 Verzeichnis der erforderlichen Geräte

Veraschungsschalen aus Edelstahl: Remanit 1880 SST, Werkstoff-Nr. 4571, Innenoberfläche III D

Filtrierapparat nach Witt, $\varnothing = 150$ mm, mit Wasserstrahl-Vakuum-pumpe

Gleichstromquelle, möglichst mit Konstanthaltung der Stromstärke, bis 3 A und etwa 30 V

Büchner-Trichter (Schlitzsiebnutschen) für $\varnothing = 40$ mm-Filter mit passendem Filtrierapparat nach Witt

Zentrifuge mit Zentrifugengläser von mind. 250 ml Nenninhalt

Platinschale mit 50-100 ml Nenninhalt

Sandbäder, regulierbare Heizung

Trockenschrank mit Aluminium-Innenauskleidung (HCl-beständig)

Abzüge mit Wasserberieselung ("Perchlorsäureabzüge")

Abdampfschalen aus Duran-Glas, 90 und 320 ml

Silikon-O-Ringe, blau (Deutsch und Neumann GmbH Co KG, Richard-Wagner-Str. 48-50, 1000 Berlin 10)

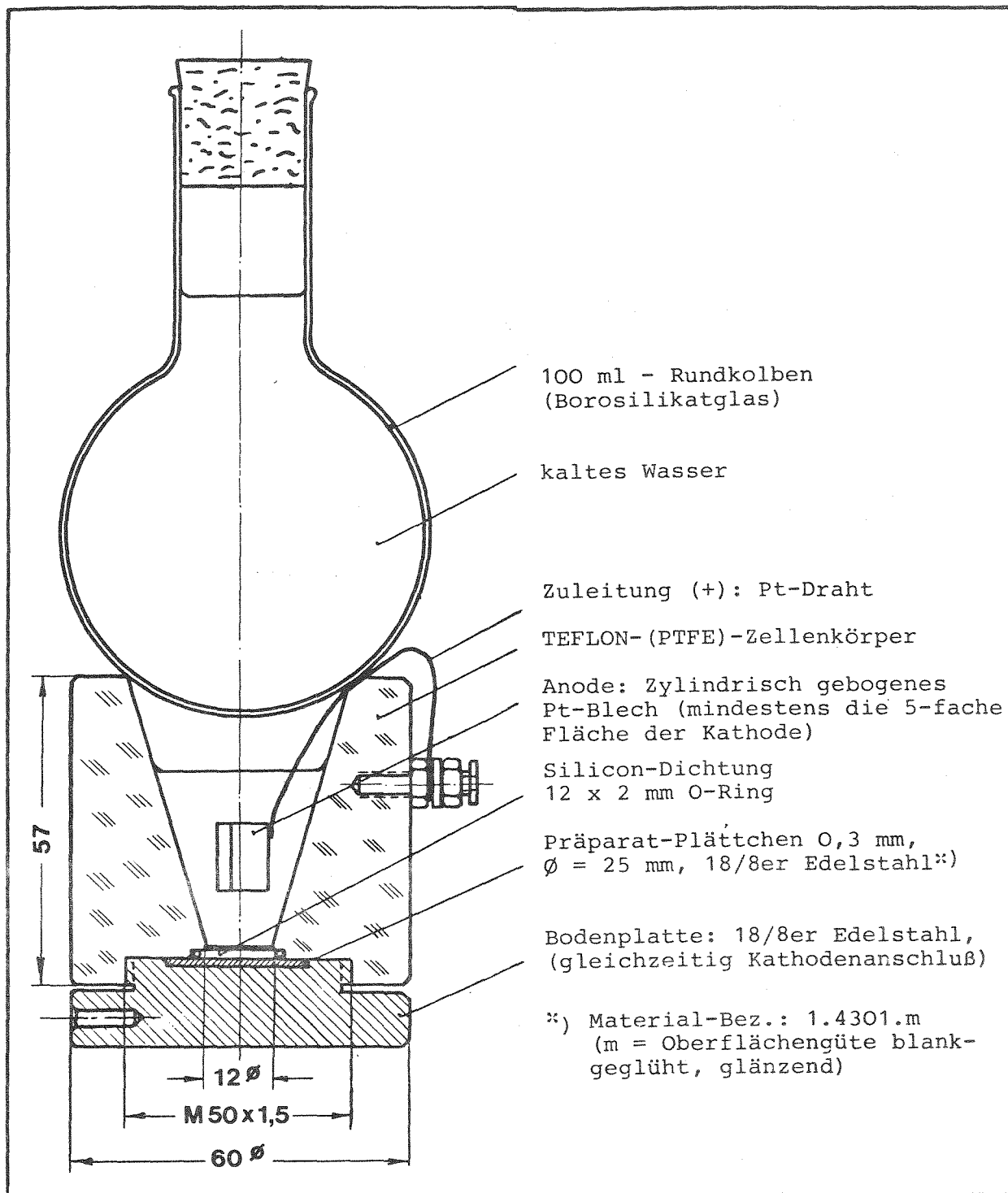


Abb. 1: Die montierte Elektrolysezelle
(Modifiziert nach H. Schieferdecker, Bericht KFK-810, 1968)

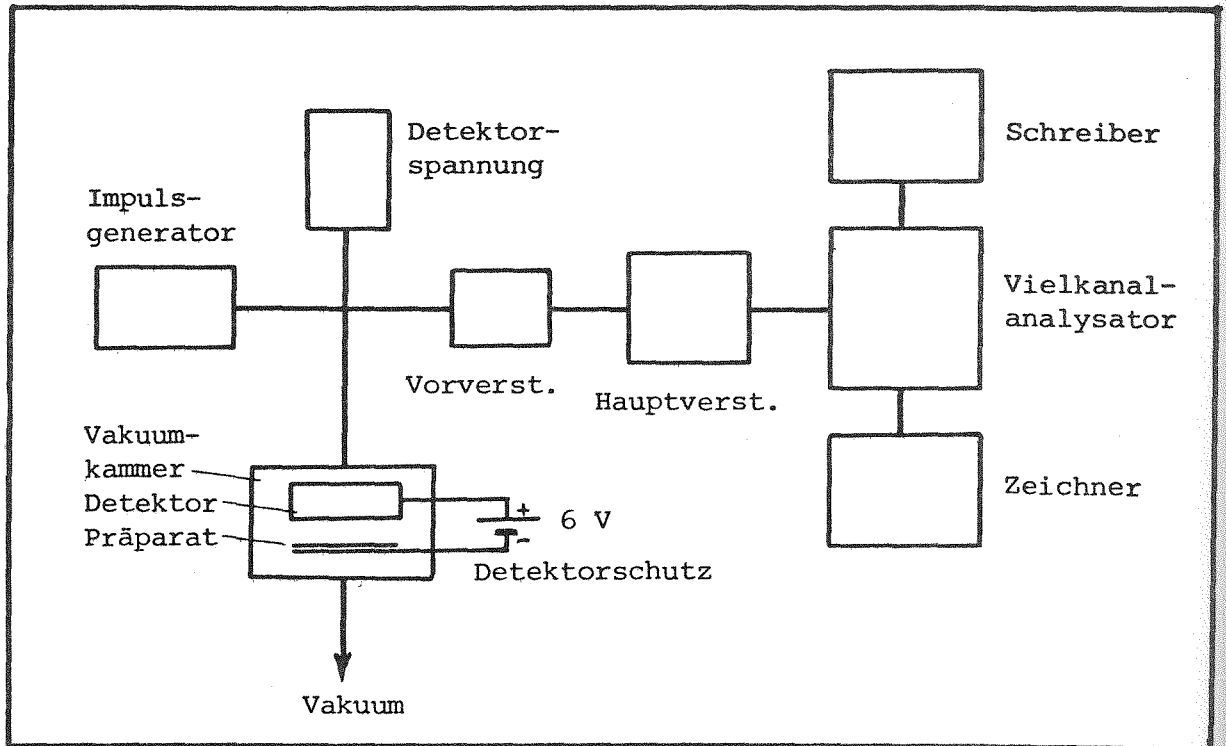


Abb. 2: Prinzipieller Aufbau des Alphaspektrometrie-Meßplatzes

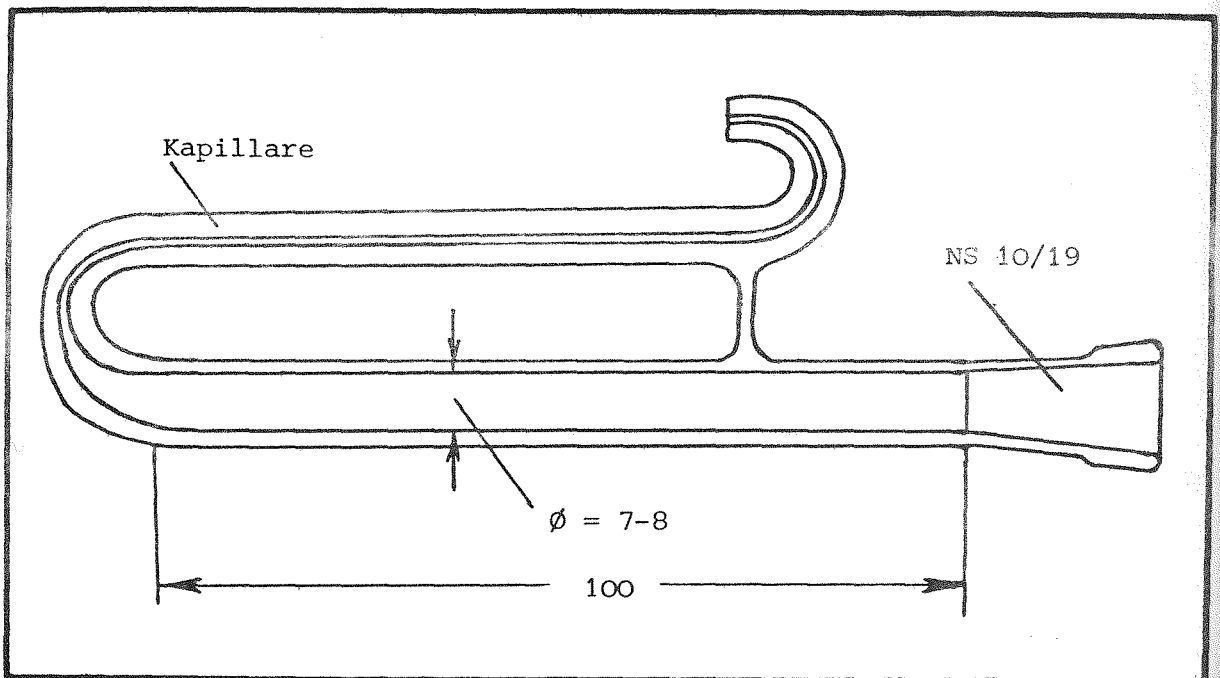


Abb. 3: Ionenaustauscher-Säule (Maßstab 1:1)

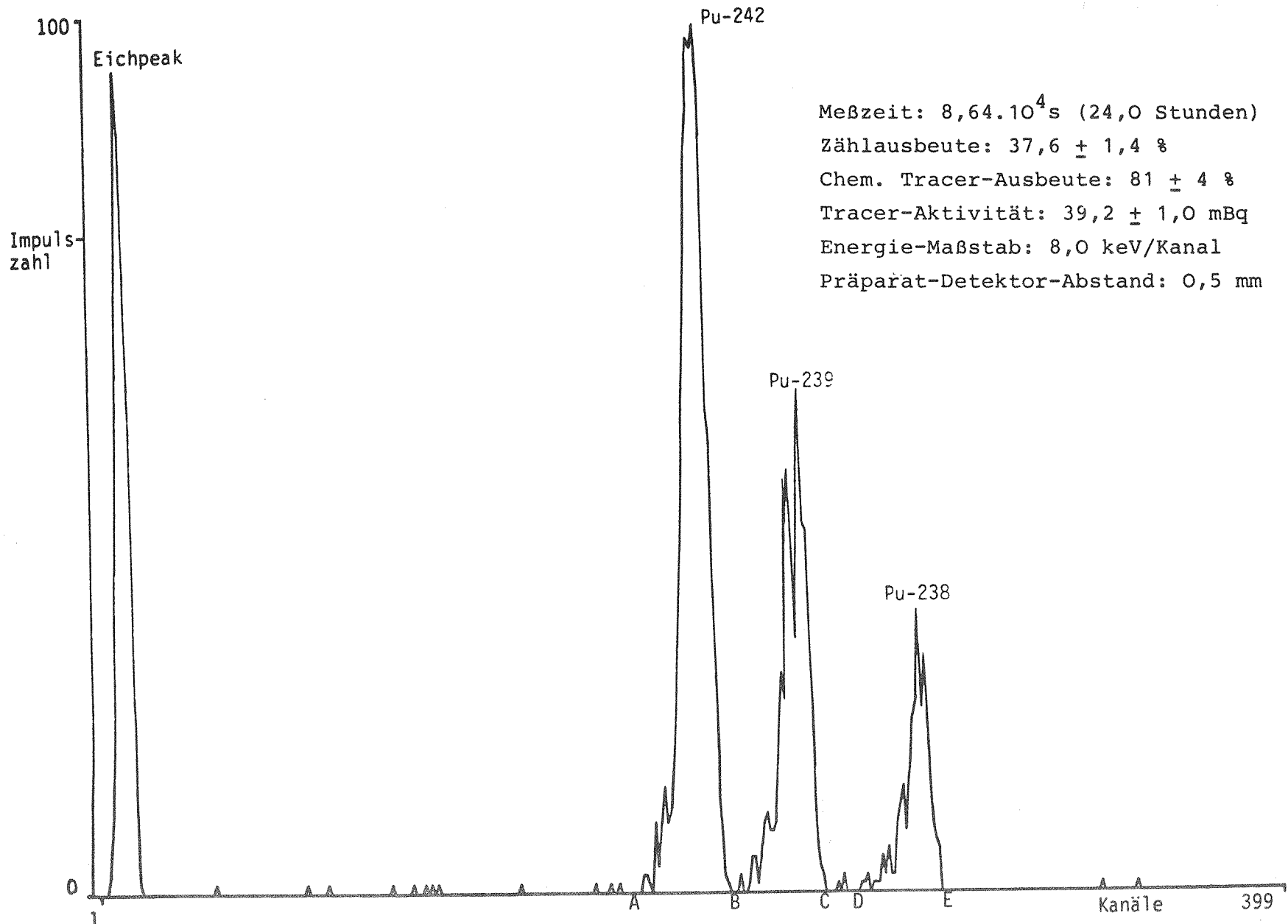


Abb. 4: Plutonium-Bestimmung in Grünkohl

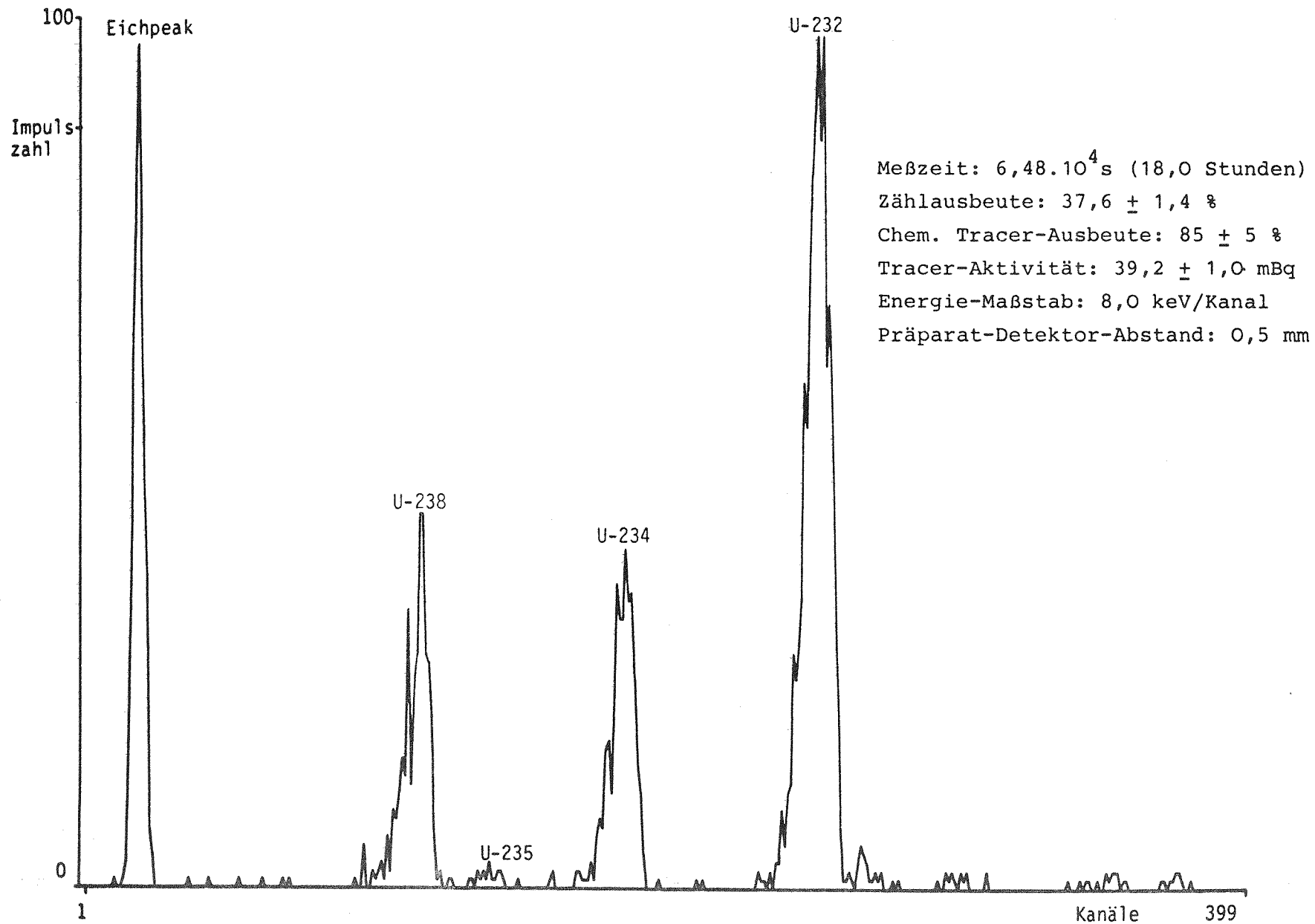


Abb. 5: Uran-Bestimmung in Grünkohl

6. VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON TRITIUM IN LEBENSMITTELN
(E. Fischer)

1. Anwendbarkeit

Die Methode beruht auf der quantitativen Verbrennung biologischen Materials zu Wasser. Der Tritiumgehalt des sorgfältig gereinigten Wassers wird im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemessen. Die Methode ist anwendbar für alle Arten biologischen Materials, wie Gesamtnahrung, Lebensmittel, pflanzliche und tierische Produkte.

Methoden zur Gewinnung des freien Gewebewassers, wie azeotrope Destillation, Vakuumdestillation oder Gefriertrocknung berücksichtigen nicht den organisch gebundenen Tritiumanteil, was besonders bei Proben mit mehr als 10 % Trockenmasse zu falschen Tritiumwerten führen kann. Bei Proben, die stark wechselnden Tritiumgehalten der Luftfeuchtigkeit vor allem in der Umgebung kerntechnischer Anlagen ausgesetzt sind, sind die Methoden der Tritiumbestimmung im freien Gewebewasser noch weniger brauchbar. Als Ursache für die Fehler sind die unterschiedlichen biologischen Halbwertszeiten des Tritiums im Gewebewasser und in der organischen Substanz anzusehen. Wer trotzdem wegen fehlender Verbrennungsapparaturen diese Methoden anwenden muß, kann auf folgende Veröffentlichungen zurückgreifen:

- 1) A.A. MOGHISSI, E.W. BRETTHAUER, E.H. COMPTON
Separation of water from biological and environmental samples for tritium analysis
Anal.Chem. 45 (1973) 1565-1566

- 2) Bestimmung des Wassergehaltes durch Destillation (sogenannte Xylolmethode)
DIN 51582, Nov. 1958, 2 Seiten

- 3) F.B. JOHNS, P.B. HAHN, D.J. THOME, E.W. BRETTHAUER
Radiochemical analytical procedures for analysis of environmental samples
Report EMSL-LV-0539-17, March 1979
Determination of tritium in water and biological tissue,
pp. 87-91

- 4) H.H. SCHREIER, R. DIEHL, S. BOSCHATZKY
Bestimmung geringer Tritiummengen in Wässern, Milch und Bewuchs
Bericht GKSS 80/E/4, 1980, 28 Seiten

- 5) B.K. LEE, L.A. KOENIG, H. SCHÜLER
Tritiumkonzentration in Luftfeuchte, Niederschlag, Gewebewasser von Kiefernadeln und Bodenfeuchte in Abhängigkeit von den Ableitungen des Kernforschungszentrums Karlsruhe über die Abluft
Bericht KfK 2646, Juni 1978, 31 Seiten

Die nachfolgend beschriebene Verbrennungsmethode basiert auf folgenden Veröffentlichungen:

- 1) A.A. MOGHISSI, R.J. LYON
Tritium concentrations in food, 1967-1968
Radiol.Health Data Rep. 11 (1970) 233-236

- 2) EML Procedures Manual
Report HASL-300, Edition 1972, Ed. J.H. Harley
Radiochemical determination of tritium (combustion procedure),
E-H-03-01 bis 07

- 3) S. MLINKO, E. FISCHER, J.F. DIEHL
Tritium in Lebensmitteln. I. Verbrennungsanlage für Lebensmittel und Wasserreinigungsanlage zur Herstellung von Wasserproben für die Tritiumbestimmung durch Flüssigkeitsszintillationsspektrometrie
Z.Anal.Chem. 261 (1972) 203-208
- 4) S. MLINKO, E. FISCHER, J.F. DIEHL
Tritium in Lebensmitteln. II. Szintillationssysteme für die Messung von Tritium in Wasserproben aus Lebensmitteln
Z.Anal.Chem. 268 (1974) 109-113

2. Probenahme

Bei pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln sind nur die verzehrfähigen Teile zu verwenden. Die Proben von etwa 500 g sollen möglichst noch am Probenahmeort in geschlossenen Gefäßen untergebracht werden, um einen weiteren Austausch des Tritiums mit dem Tritiumgehalt der Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Soweit die Proben nicht im Frischezustand der Analyse sofort zugeführt werden, sind sie als Einzelproben in verschlossenen Gefäßen in der Tiefkühltruhe aufzubewahren. Im übrigen wird auf Kapitel 2. verwiesen.

3. Analytik

3.1 Probenvorbereitung

Bei der Probenvorbereitung von Lebensmitteln ist nach Kapitel 2. vorzugehen. Die Proben sind so zu zerkleinern, daß eine maximale Masse (etwa 70-80 g) in den Quarz- Verbrennungsschiffchen (Abbildung 2, IV) untergebracht werden kann. Bei voluminösen Proben, wie z.B. Gras und großblättriges Gemüse, sind anstelle der Verbrennungsschiffchen auch Quarzrohre (Länge ca. 450 mm, Außendurchmesser max. 40 mm bei etwa 2 mm Wandstärke) verwend-

bar, in die das Material hineingestopft wird. Die Einwaage ist sorgfältig zu ermitteln.

3.2 Verbrennungsanlage

Die Verbrennungsanlage ist in Abbildung 1 mit den Einzelheiten dargestellt. Abmessungen und Füllungen des Verbrennungssystems sind in Abbildung 2, eine Gesamtansicht in Abbildung 4 enthalten. Die Verbrennung wird mit der Einstellung der Gasgeschwindigkeiten (600-650 ml/min für Luft über die Luftpumpe 1 oder Druckluft, 200-250 ml/min für Sauerstoff) begonnen und der Gasdurchfluß mit den Strömungsmessern 2 und 18 kontrolliert. Dann werden die Oefen 5 auf 700°C und 13 auf 900°C aufgeheizt. Für etwa 15 min wird dann durch Umleiten des Luftstroms über die Gefäße 7 und 8 die Verbrennungsanlage mit "Nullwasser" konditioniert. Anschließend werden nach dem Erreichen der Arbeitstemperaturen die drei Kühlfallen an das Verbrennungsrohr angeschlossen und im Gasdurchfluß mit einer Gasflamme ausgeheizt. Durch Erwärmen muß auch die adsorbierte Luftfeuchtigkeit aus den leeren Rohrstrecken im Vorraum des Pyrolyseofens entfernt werden. Mit einer Heizwicklung, die diese Rohrstrecken auf max. 100°C aufheizt, läßt sich auch während eines Verbrennungsvorganges gebildetes Kondenswasser wieder beseitigen. Die Kühlfalle 14, die ein Volumen von etwa 60 ml Wasser aufnehmen soll, wird nunmehr mit klein gestoßenem Eis, die Kühlfallen 15 und 16 werden mit einem Aceton-Trockeneis-Gemisch gekühlt.

Das Verbrennungsschiffchen, das die Probe enthält, wird dann in die Mitte des Pyrolyseofens 9 eingeführt und die hintere Oeffnung des Pyrolyserohres wieder sorgfältig verschlossen. Die Ofenöffnung ist gegen die Kühlfallen mit einer Asbestplatte abzuschirmen. Danach wird der Pyrolyseofen eingeschaltet.

3.3 Verbrennung der Probe

Für die Verbrennung von unterschiedlichem biologischem Material ist jeweils das geeignete Temperaturprogramm empirisch zu er-

Beim Verbrennen von alkoholischen Getränken mit mehr als 20 % Alkoholgehalt wird das Schiffchen nur in den herausragenden Teil des Verbrennungsrohres unter das Heizband geschoben. Es wird weder der Verbrennungsofen noch das Heizband eingeschaltet. Man läßt ca. 2 Stunden die Flüssigkeit nur im Luft- und Sauerstoffstrom verdunsten. Dann wird das Heizband eingeschaltet, bis die restliche, zum Teil kondensierte Feuchtigkeit verschwunden ist.

Die Rohre der Kühlfallen 15 und 16 verstopfen während der Verbrennung gelegentlich durch Eisbildung. Die Kühlmischungen werden in diesem Fall kurzzeitig entfernt und das Eis mit Hilfe eines Heißluftgebläses (Fön) aufgetaut. Um solche Verstopfungen rechtzeitig zu erkennen, wird ein Gasdruckausgleichsgefäß mit Paraffinölsperreflüssigkeit in den Sauerstoffstrom zwischengeschaltet.

Nach Beendigung der Verbrennung werden die 3 Kühlfallen abgenommen, sofort mit Kappen verschlossen und nach Erreichen der Raumtemperatur zur Bestimmung der Wasserausbeute zurückgewogen.

Nach jeder Verbrennung wird die Rohrspitze und der Silberdraht mit der Flamme ausgeheizt. Man läßt die Apparatur möglichst lange im Luft- und Sauerstoffstrom auskühlen und verschließt nach Abschalten der Gasströme das Rohr mit einer Kappe.

3.4 Wasserreinigungsanlage

Das Verbrennungswasser wird einem Destillations- und Reinigungsprozeß unterworfen, da es Verunreinigungen aus der Verbrennung enthält, die die Tritiumbestimmung im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer stören. Die benötigte Anlage ist in Abbildung 3 beschrieben. Die Arbeitstemperatur des Elektroofens G liegt bei 600°C. Die Kupferfüllung wird durch die Reduktion von Kupferoxid (Drahtform, z.B. Merck) im Wasserstoffstrom hergestellt und regeneriert. Um eine Kondensation des Wasserdampfes vor dem Eintritt in den Reduktionsofen zu vermeiden,

werden der obereleere Teil des Reduktionsrohres und die Destillationsbrücke C mit einer Heizwicklung auf eine Temperatur von über 100°C aufgeheizt.

3.5 Durchführung der Wasserdestillation

In den Destillationskolben A (Abbildung 3) werden etwa 5-10 ml "Nullwasser" (siehe Abschnitt 4.1) eingefüllt und die Anlage im Argonstrom (Argon reinst, 99,996 %) aufgeheizt. Wenn die Arbeitstemperatur des Reinigungssofens G von 600°C erreicht ist, wird das "Nullwasser" aus dem Kolben restlos abdestilliert und anschließend das Vorratsgefäß K entleert. Von dem Verbrennungswasser bringt man dann etwa 5-10 ml in den Quarzkolben A und stellt durch Abdestillieren dieser Wassermenge das Tritium-Gleichgewicht im Destillationssystem her. Nach Entleeren des Vorratsgefäßes K wird die Kühlfalle L mit dem Vorratsgefäß verbunden und mit Aceton-Trockeneis gekühlt. Jetzt kann die Hauptmenge des Verbrennungswassers abdestilliert werden. Nur dieses Destillat wird für die Messung des Tritiumgehaltes verwendet.

4. Messung der Aktivität

4.1 Herstellung von Vergleichswasser für die Tritiummessung

Zur Bestimmung der Tritiumaktivität im Verbrennungswasser wird ein tritiumarmes Vergleichswasser als "Nullwasser" benötigt. Als "Nullwasser" zur Ermittlung der Nulleffektzählrate R_0 kann Grundwasser z.B. von Thermalquellen verwendet werden, das in der Wasserreinigungsanlage destilliert und dessen Nullmeßwert geprüft wurde.

Für einen Nullstandard mit konstanten Meßwerten eignet sich das durch Verbrennung von fossilem Propangas gewonnene Wasser, das in einer Wickbold-Apparatur (W.C. Heraeus, Hanau) jeweils frisch hergestellt wird. Zur Verbrennung dient ein Saugbrenner

für hochviskose Substanzen. Die Reihenfolge der Gaszugabe am Brennerkopf und die Gasgeschwindigkeiten sind in Abbildung 5 enthalten. Die Zuleitung F wird mit einer Kappe verschlossen. Nach dem gründlichen Durchspülen der Apparatur mit Sauerstoff wird bei den vorgegebenen Sauerstoffdurchflußgeschwindigkeiten der Saugbrenner aus dem Brennraum B entnommen, das Propanventil gleichmäßig geöffnet und nach etwa 10 s die Flamme außerhalb des Brennraumes gezündet. Es ist darauf zu achten, daß kein Propangas in den Brennraum gelangt (Explosionsgefahr). Das Propan wird durch den Wasserstoffströmungsmesser des Gerätes mit einer solchen Geschwindigkeit in den Brenner geleitet, daß der Schwimmkörper des Strömungsmessers eben in Bewegung kommt (etwa 30 l/h). Die Flamme wird dann vorsichtig (ohne Aufglühen des Schliffes) in den Reaktionsraum B eingeführt und der Brenner fixiert. In dieser Position kann die Flammengröße, wie in Abbildung 5 G angegeben, vergrößert werden.

Die ersten Wasseranteile werden für die Konditionierung der Anlage und zum Vorspülen des Vorratsgefäßes D benutzt. Hierzu werden etwa 2 mal 20 ml Wasser abgelassen. Das "Nullwasser" wird in Teflon-Vorratsflaschen aufbewahrt. Das Wasser in diesen Flaschen wird mit Argon gesättigt. Nach jeder Entnahme von "Nullwasser" muß wieder ca. 5 min mit Argon gespült werden.

4.2 Herstellung der Meßproben

Die für die Messung im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer benötigten Küvetten aus Polyethylen sollten für eine Meßserie etwa gleiche Masse aufweisen. Die Meßproben enthalten eine Wasserkonzentration von 40 Vol. %, also bei 20 ml-Küvetten 8 ml Wasser und 12 ml Szintillatorlösung und bei 25 ml-Küvetten 10 ml Wasser und 15 ml Szintillatorlösung. Die Szintillatorlösung wird wie folgt hergestellt:

Man löse 7 g PPO (2,5-Diphenyloxazol) und 1,5 g bis-MSB (p-bis-(o-Methylstyryl)-Benzol) in 1000 ml p-Xylol und füge 400 ml Triton N-101 (p-Nonylphenoxypolyethoxyethanol) hinzu. Die Mi-

schung wird zur Homogenisierung geschüttelt und im Dunkeln aufbewahrt.

Für die Messung werden 3 Meßproben aus dem Verbrennungswasser einer Untersuchungsprobe und 3 Meßproben aus "Nullwasser" (Propanwasser) hergestellt. Die Mischungen in den Küvetten werden in einer Schüttelmaschine etwa 15 min homogenisiert und dann einige Stunden im Spektrometer temperiert. Optimale Messungen werden im Spektrometer bei etwa 21°C erzielt.

Zur Bestimmung der Zählausbeute wird jeweils einer Meßprobe aus Verbrennungswasser und "Nullwasser" nach abgeschlossener Messung ein geeigneter Tritiumwasser-Standard in Mengen von 0,1 bis 0,3 ml zugefügt. Die Zählausbeuten beider Proben müssen übereinstimmen.

4.3 Optimierung des Flüssigkeitsszintillationsspektrometers

Als Maßstab für die optimale Einstellung des Spektrometers kann die Wertziffer Y benutzt werden:

$$Y = \frac{\epsilon_T^2 \cdot V_W'^2}{R_0} \quad \text{ml}^2 \cdot \text{s} \quad \text{Gl. 1}$$

- R_0 = Nulleffektzählrate in s^{-1}
 V_W' = Wasservolumen in der Meßküvette in ml
 ϵ_T = Zählausbeute, Zahl ≤ 1

Die größten Y-Werte werden erreicht, wenn das Szintillationssystem viel Wasser aufnimmt und das Meßsystem eine niedrige Nulleffektzählrate und eine hohe Zählausbeute aufweist.

Die mit einem Beckman-Spektrometer (Beckmann Instruments, Modell LS 200) ermittelten Y-Werte ergaben ein Maximum für Y bei folgenden Meßdaten:

Nulleffektzählrate R_0	0,10-0,13 s ⁻¹ (6-8 Ipm)
Kanalbereich	0-70
Zählhausbeute ϵ_T	0,19-0,21 (19-21 %)
Wasservolumen V'_W	10 ml
Volumen der Szintillatorlösung	15 ml
log. Verstärkung	39 %
Meßzeit	6000 s (100 min)
Meßtemperatur	21°C

Jedes Spektrometer sollte nach diesen Prinzipien für die Messung von Tritiumwasser optimiert werden. Jede Probe sollte mindestens 3 mal 6000 s (3 mal 100 min) gemessen werden, wobei die Einzelmeßzeit von 6000 s (100 min) nicht überschritten werden darf (Probenwechsel nach 6000 s, bzw. 100 min).

5. Nachweisgrenze

Die Tritium-Nachweisgrenze wird nach folgender Formel berechnet:

$$g_T = \varphi \cdot k \cdot \sqrt{\frac{R_0}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{t_m}{t_0}\right)} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{Gl. 2}$$

- g_T = Nachweisgrenze des Tritiums in Bq·l⁻¹
- k = einseitige Fraktile der Normalverteilung
- R_0 = Nulleffektzählrate in s⁻¹ (Ips)
- t_m = Meßzeit der Wasserprobe in s
- t_0 = Meßzeit der Nulleffektprobe (Nullwasser) in s
- φ = Kalibrierfaktor = $\frac{1}{V_W \cdot \epsilon_T} \cdot \text{l}^{-1} \left(\frac{\text{Zps}}{\text{Liter} \cdot \text{Ips}} \right)$
- V_W = Wasservolumen in der Meßküvette in l
- ϵ_T = Zählhausbeute, Zahl < = 1 (Ips/Zps)
- Ips = Impulse pro Sekunde
- Zps = Zerfälle pro Sekunde

Für die typischen Meßwerte $R_O = 0,117 \text{ s}^{-1}$ (7,0 Ips), t_m und $t_O = 30000 \text{ s}$ (500 min), $V_W = 0,01 \text{ l}$, $\epsilon_T = 0,2$ (20 % Zählhausbeute) und für $k = 3$ (statistische Sicherheit von ca. 99,9 %) gilt dann die Nachweisgrenze:

$$g_T = 4,18 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (113 \text{ pCi} \cdot \text{l}^{-1})$$

Durch die Verlängerung der Meßzeiten für die Wasserproben und Nulleffektproben auf 60000 s (1000 min) kann die Nachweisgrenze auf $2,96 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ($80 \text{ pCi} \cdot \text{l}^{-1}$) gesenkt werden.

6. Berechnung der Analysenergebnisse

Das Analysenergebnis wird mit folgender Formel berechnet:

$$a_T = \frac{V_P \cdot (R_b - R_O)}{m_F \cdot V_W \cdot \epsilon_T} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 3}$$

- a_T = Aktivität der Probe in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
- V_P = Wasservolumen nach der Verbrennung von m_F in l
- m_F = Probeneinwaage zur Verbrennung in kg
- R_b = Bruttozählrate der Wasserprobe V_P in s^{-1} (Ips)
- R_O = Nulleffektzählrate in s^{-1} (Ips)
- V_W = Wasservolumen in der Meßküvette in l
- ϵ_T = Zählhausbeute, Zahl $< = 1$ (Ips/Zps)
- Ips = Impulse pro Sekunde, Zps = Zerfälle pro Sekunde

Der Wert für a_T in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ kann durch Division mit 0,037 direkt in $\text{pCi} \cdot \text{kg}^{-1}$ umgerechnet werden.

Für die Berechnung des bei der Messung auftretenden statistisch bedingten Fehlers (Standardabweichung) gilt folgende Beziehung, die für den 99,9 % - Vertrauensbereich ($k = 3$) anzugeben ist:

$$s_n = 3 \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_O}{t_O}} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Ips}) \quad \text{Gl. 4}$$

- s_n = Standardabweichung der Nettozählrate R_n in s^{-1}
- R_b = Bruttozählrate der Wasserprobe in s^{-1}
- R_o = Zählrate der Nulleffektprobe (Nullwasser) in s^{-1}
- t_m = Meßzeit der Wasserprobe in s
- t_o = Meßzeit der Nulleffektprobe (Nullwasser) in s

Der chemisch-analytische Fehler, der zum Meßfehler hinzukommt, kann vernachlässigt werden, da mit großen statistischen Schwankungen bei kleinen Tritiumgehalten zu rechnen ist.

Um die Standardabweichung $s(a_T)$ der gemessenen Aktivität a_T zu ermitteln, wird der Wert für s_n anstelle von $(R_b - R_o)$ in Gleichung 3 eingesetzt.

Beispiel:

Aus 100 g Roggen wurden durch Verbrennung 59 g Wasser gewonnen. Die mit diesem Wasser hergestellten Meßproben, die jeweils 10 ml Wasser enthielten, erbrachten folgende Meßwerte:

$$R_b = 0,143 \text{ s}^{-1} \text{ (8,58 Ipm)}, t_m = 30000 \text{ s (500 min)}, \epsilon_T = 0,189$$

Die zum gleichen Zeitpunkt gemessenen Nulleffektproben hatten folgende Werte:

$$R_o = 0,120 \text{ s}^{-1} \text{ (7,20 Ipm)}, t_o = 30000 \text{ s (500 min)}$$

Mit $V_p = 0,059 \text{ l}$, $m_F = 0,1 \text{ kg}$ und $V_W = 0,01 \text{ l}$ wird folgendes Analyseergebnis erhalten:

$$a_T = \frac{0,059 \cdot (0,143 - 0,120)}{0,1 \cdot 0,01 \cdot 0,189} = 7,18 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (194 pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Die dreifache Standardabweichung ergibt sich nach:

$$s_n = 3 \cdot \sqrt{\frac{0,143}{30000} + \frac{0,120}{30000}} = 0,00888 \text{ s}^{-1} \quad (0,53 \text{ Ipm})$$

und

$$s(a_T) = \frac{0,059 \cdot 0,00888}{0,1 \cdot 0,01 \cdot 0,189} = 2,77 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (74,9 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Das Endergebnis lautet demnach: $7,18 \pm 2,77 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
($194 \pm 74,9 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1}$)

7. Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

Flüssigkeitsszintillationspektrometer

Anlage zur Verbrennung von biologischem Material

Wasserreinigungs- und Destillationsanlage

Wickbold-Apparatur

Polyethylenküvetten zur Flüssigkeitsszintillationszählung, 20 ml
oder 25 ml

Sauerstoff, rein (99,9%), Preßluft oder Minipumpe

Argon, reinst

Propan, reinst

Teflon-Flaschen, 100 ml

2,5-Diphenyloxazol (PPO)

p-bis-(o-Methylstyryl)-Benzol (bis-MSB)

p-Xylol, rein

Triton N-101 (z.B. Fa. W. Zinsser, 6000 Frankfurt/Main 50,
Best.Nr. 15414)

H 3-Wasserstandard (z.B. New England Nuclear, 6072 Dreieich,
Best.Nr. NES-003 oder Amersham Buchler, 3300 Braunschweig,
Code Nr. 3 HS 014)

8. Anhang

Herstellung des Platin-Katalysators für die Verbrennungsanlage

Für 1 kg unglasierte Porzellankugeln mit einem Durchmesser von 6-8 mm werden 6,52 g Platinchlorwasserstoffsäure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) benötigt. Man löst zunächst die Hälfte dieser Menge in 50 ml dest. Wasser in einer größeren Porzellanschale auf. In diese Lösung schüttet man unter Umrühren die Porzellankugeln. Die Kugeln werden mit nichtleuchtender Flamme von oben erhitzt bis sie schwarz geworden sind. Dabei ist öfters umzurühren. Dann fügt man den zweiten Teil der wiederum in 50 ml dest. Wasser aufgelösten Platinchlorwasserstoffsäure hinzu. Das Erhitzen und Umrühren wird bis zur Trockne fortgesetzt.

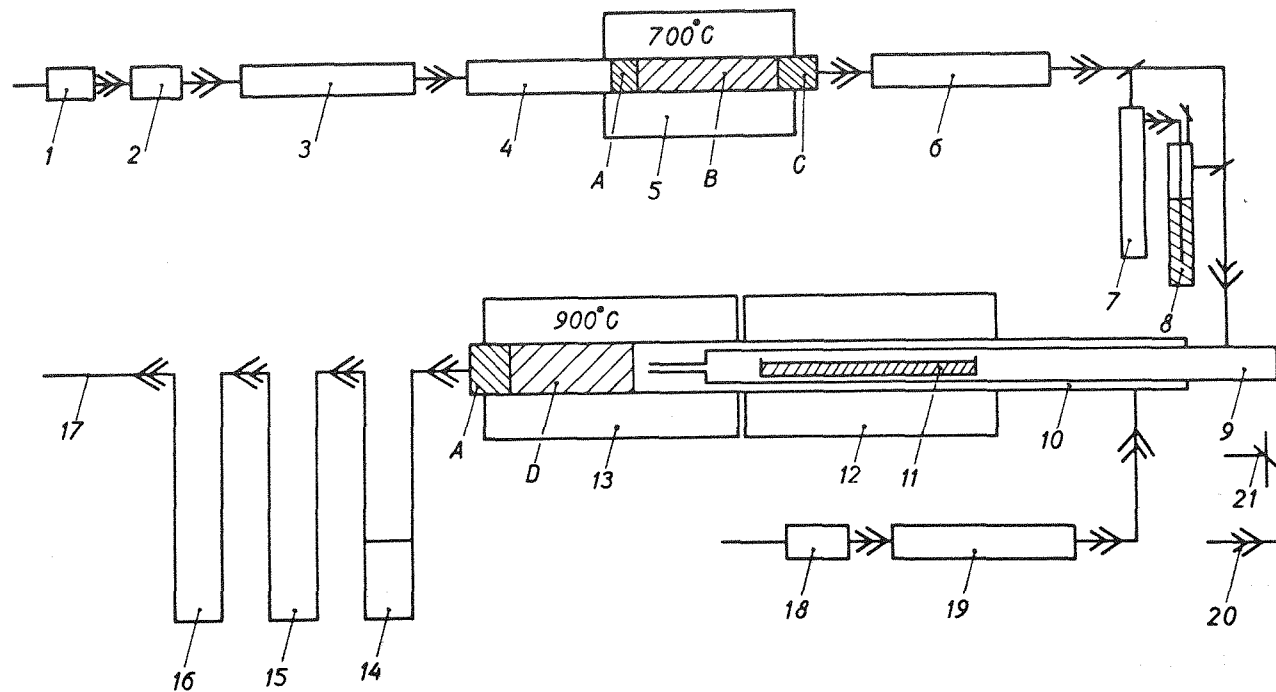


Abb. 1:
Verbrennungssystem

1 Luftkompressor oder Druckluft; 2 Strömungsmesser für Luft; 3 Absorptionsrohr mit Molekularsieb 5 \AA (Korngröße etwa 2 mm); 4 Reinigungsrohr aus Quarz (A Quarzwolle, B Kupferoxiddraht, C Quarzstückchen); 5 Verbrennungsofen (W.C. Heraeus, Hanau); 6 Wasserabsorptionsrohr mit Magnesiumperchlorat; 7 Puffergefäß; 8 Sättigungsgefäß mit "Nullwasser"; 9 Pyrolysenrohr aus Quarz; 10 Oxydationsrohr aus Quarz (A Quarzwolle, D Keramikugeln mit Pt-Katalysator); 11 Schiffchen aus Quarz; 12 Pyrolyseofen (W.C. Heraeus, Hanau); 13 Oxydationsofen (wie 12); 14-15-16 Fallensystem aus Quarz; 17 Retrodifusionsrohr aus Quarz; 18 Strömungsmesser für Sauerstoff; 19 Wasserabsorptionsrohr mit Magnesiumperchlorat; 20 Verbindungsschliffe; 21 Dreiwegehähne

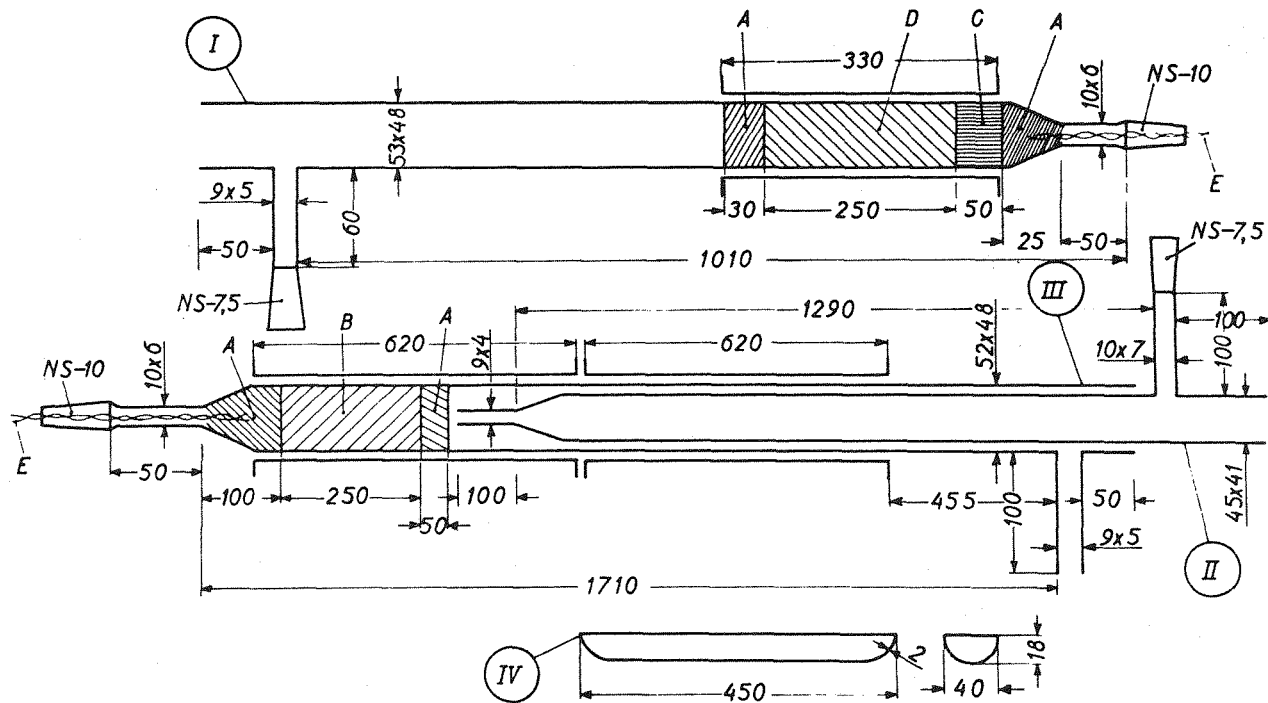


Abb.2: Abmessungen und Füllungen des Verbrennungssystems

I Reinigungsrohr; II Pyrolysenrohr; III Oxydationsrohr; IV Verbrennungsschiffchen;
 A Quarzwolle; B Pt-Katalysator auf Keramikkugeln; C Quarzstückchen; D Kupferoxid-
 draht; E Silberdraht

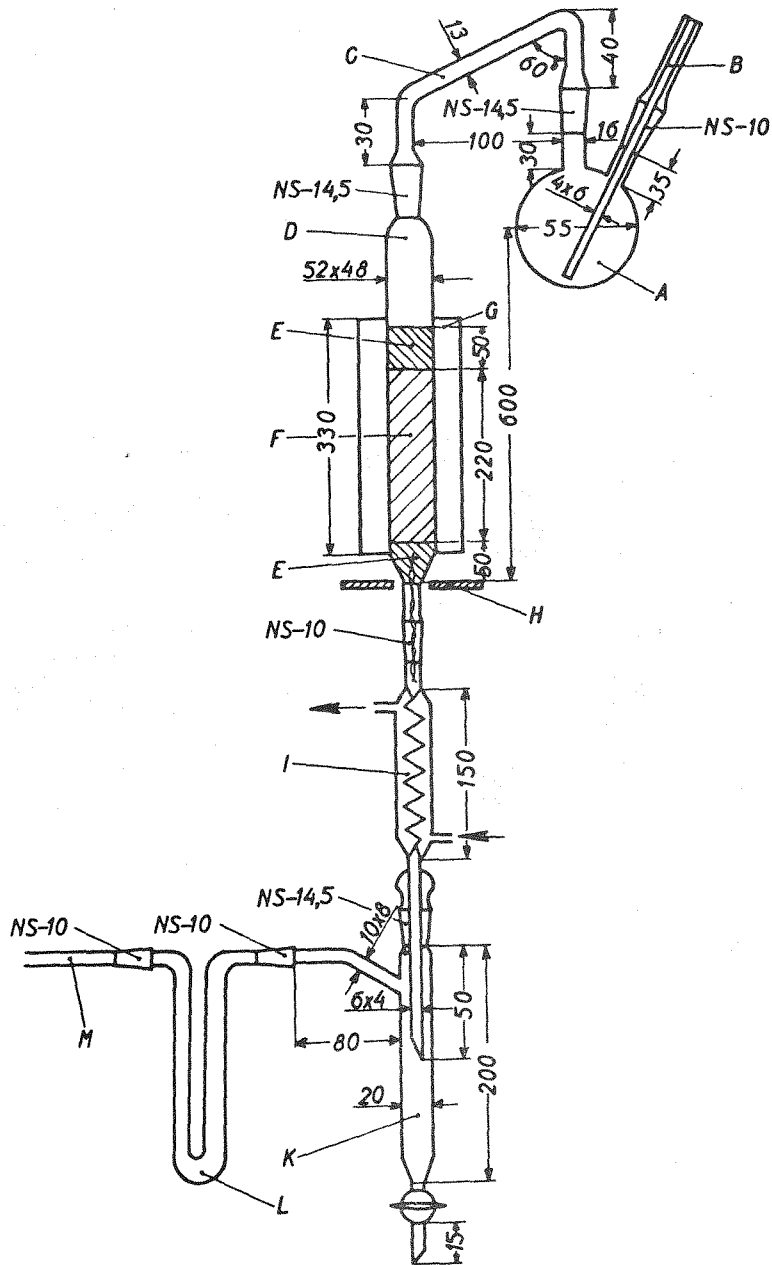


Abb.3: Wasserdestillations- und Reinigungssystem

A Quarzkolben; B Kapillarrohr für Gaseinleitung; C Destillationsbrücke aus Quarz; D Reinigungsrohr aus Quarz (E Quarzwolle; F Kupferdrahtfüllung); G Reinigungs-ofen (W.C. Heraeus, Hanau); H Halteplatte; I Durchflußkühler; K Vorratsgefäß; L Kühlfalle; M Gasableitungsrohr

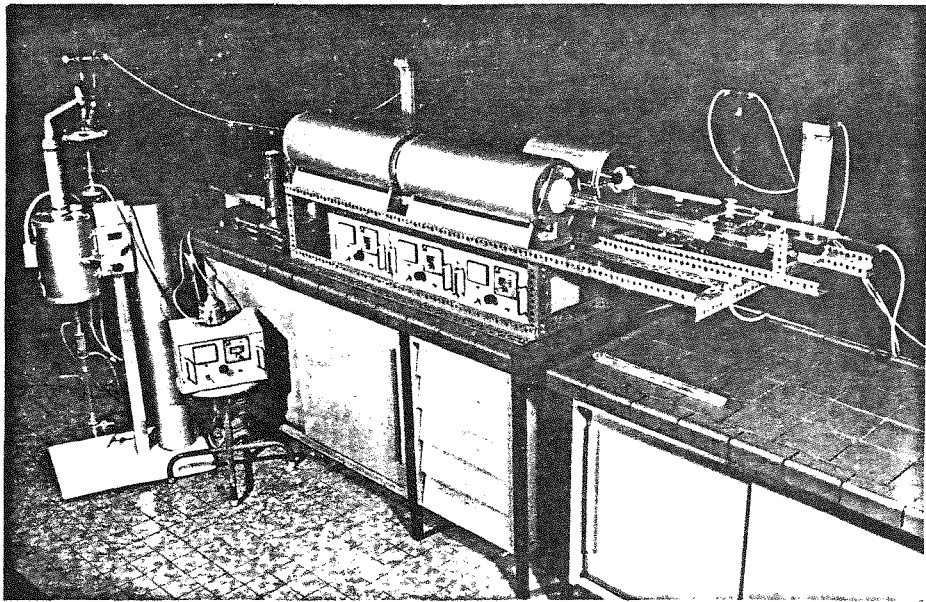


Abb.4: Gesamtansicht der Verbrennungsanlage und der Wasserreinigungsanlage

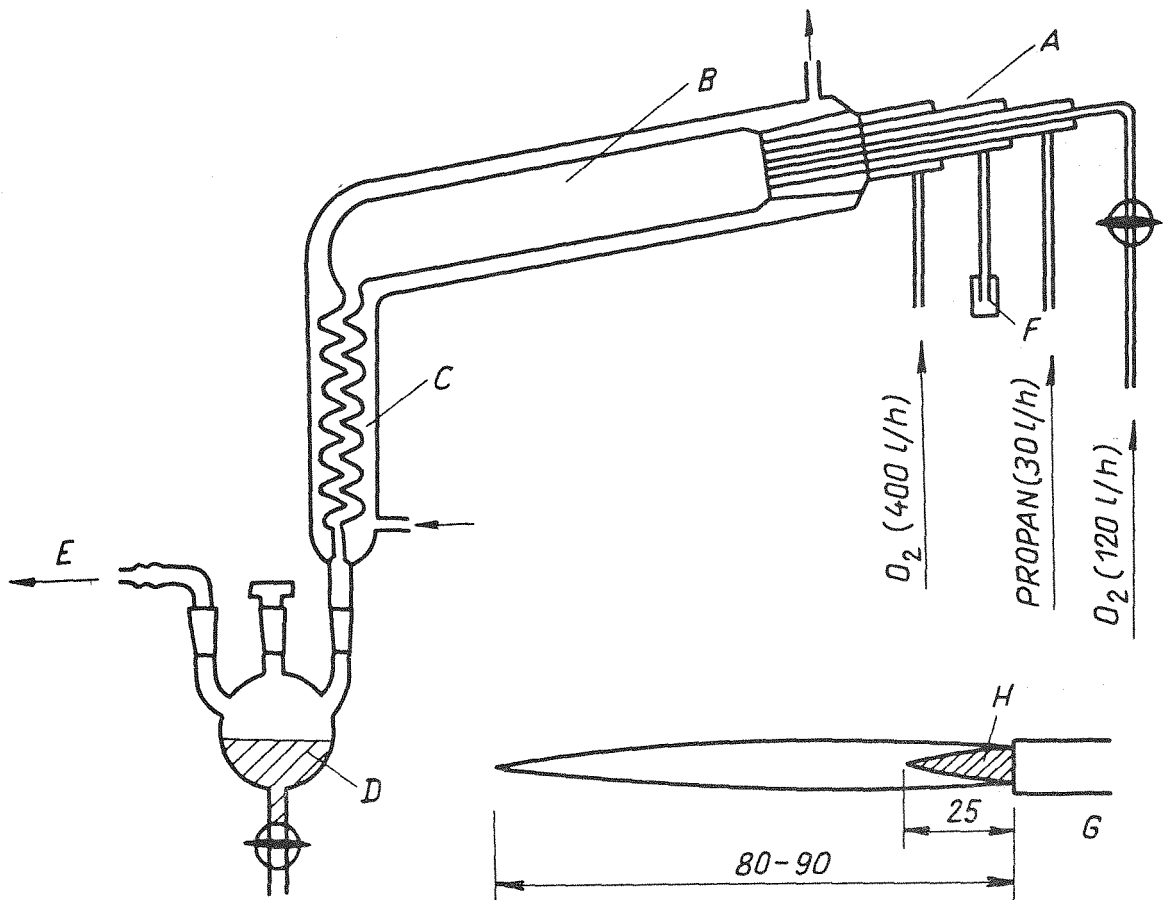


Abb.5: Wickbold-Apparatur zur Herstellung des Vergleichswassers durch Verbrennung von Propan

A Brenner für hochviskose Substanzen; B Reaktionsraum; C Kühlsystem; D Vorratsgefäß für Propanwasser; E Ableitungsröhr; F Zuleitung; G Einstellung der Propanflamme (Flammengröße) nach Zündung; H Flammenkern

7. VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON KOHLENSTOFF-14
IN LEBENSMITTELN (H. Müller)

1. Anwendbarkeit

Die Methode dient zur Umgebungsüberwachung von kerntechnischen Anlagen und für die Überwachung der allgemeinen Umweltradioaktivität. Sie kann außer für Lebensmittel auch für jedes beliebige biologische Material angewendet werden. Der Analysengang setzt sich aus zwei Teilschritten zusammen:

- a) der quantitativen Verbrennung der Probe, der Absorption des gebildeten Kohlendioxids in Natronlauge und der gravimetrischen BaCO_3 -Bestimmung nach Fällung mit BaCl_2 ,
- b) der Meßprobenpräparation für die Flüssigkeitsszintillationsmessung durch Freisetzen des Kohlendioxids mit Phosphorsäure, dessen Absorption in 1-Aminopropanol-(2) unter Carbamatbildung und Zusatz eines geeigneten Szintillationssystems. Teil b) erlaubt auch die Analyse von aus Wasserproben gewonnene BaCO_3 oder CaCO_3 .

2. Probenahme

Bei der Probenahme ist darauf zu achten, daß genügend biologisches Material entnommen wird. Die Probenmenge richtet sich nach der Trockenmasse (TM) des zu untersuchenden biologischen Materials. 30 g frisches Gras mit einer TM von ca. 22 % liefert z.B. ca. 50 g BaCO_3 , das für 5 C 14-Bestimmungen ausreicht. Um die gleiche BaCO_3 -Menge zu erhalten, müssen z.B. 138 g Kopfsalat (TM = 5,6 %) oder 7,7 g Roggenkörner (TM = 88,8 %) als Probe genommen und verbrannt werden. 150 g biologisches Material reichen also stets aus. Ansonsten wird auf Kapitel 2. verwiesen.

3. Analytik

3.1 Probenvorbereitung

Für die Analyse von Lebensmitteln werden nur die eßbaren Anteile (siehe Verfahren in Kapitel 2.) verwendet. Das Probenmaterial ist stets vor der Einbringung in den Verbrennungsofen grob zu zerkleinern.

3.2 Verbrennung der Probe und Absorption des Kohlendioxids

Die verwendete Verbrennungsapparatur ist in Abbildung 1 als Fließschema wiedergegeben. Für den Nachbau der Anlage ist die Publikation von S. MLINKO et al. (1) heranzuziehen. Weitere Einzelheiten sind dem Kapitel 6. und der Publikation von H. MÜLLER und E. FISCHER (2) zu entnehmen.

Im Fließschema umfaßt der mit den Ziffern 1-6 bezeichnete Zweig die Vorrichtungen zur Reinigung der für die Pyrolyse verwendeten Luft. Im Pyrolyserohr 7 werden abhängig von der Trockenmasse der Probe 8 g (Getreidekörner) bis 150 g (Kopfsalat), die sich im Quarzschiffchen 9 befindet, nach einem jeweils dem Material angepaßten Temperaturprogramm thermisch zersetzt. Verbrennungsprogramme für pflanzliche und tierische Produkte zeigen die Tabellen 1 und 2.

Tabelle 1: Temperaturprogramm für die Verbrennung von pflanzlichen Produkten

Temperatur des Pyrolyseofens (°C):	100	150	200	250	300	350	400	500	600	700
Heizdauer (min):	60	30	45	60	60	15	15	15	15	15

Tabelle 2: Temperaturprogramm für die Verbrennung von tierischen Produkten

Temperatur des											
Pyrolyseofens (°C):	110	200	250	300	350	400	500	600	700	750	
Heizdauer											
(min):	60	30	30	30	30	20	20	20	20	20	

Die Pyrolysegase passieren anschließend den auf 900°C erhitzten Platinkatalysator D, an dem die quantitative Umsetzung zu CO₂ erfolgt. Die mit insgesamt 600 ml Natronlauge 2 mol/l gefüllten Absorptionsgefäße 13 und 15 absorbieren das bei der Verbrennung gebildete CO₂ quantitativ. Die Natronlauge muß frei von Carbonaten sein. Bei deren Herstellung wird NaOH von p.a.-Qualität und destilliertes Wasser verwendet, das durch 8-stündiges Einleiten von Stickstoff unter Erhitzen auf beinahe Siedetemperatur und Rückflußkühlung CO₂-frei gemacht wird.

Das Gefäß 12 ist ein leerer 1 l-Kolben mit Waschflascheneinsatz, der so angeschlossen wird, daß die im Störfalle zurückfließende Natronlauge dort aufgefangen werden kann. Für den Betrieb der Apparatur ist ein leichter Unterdruck zur Überwindung des hydrostatischen Druckes in den Absorptionsgefäßen erforderlich, der von der Membranpumpe 16 erzeugt wird. Mit einem dazwischengeschalteten Dosierventil wird der erforderliche Unterdruck eingestellt.

3.3 Fällung des absorbierten Kohlendioxids als Bariumcarbonat und dessen gravimetrische Bestimmung

Nach Abschluß der Verbrennung wird der Natronlauge zur Pufferung eine äquimolare Menge an NH₄Cl (65 g) zugesetzt, die Lösung auf ca. 60°C erwärmt, unter Rühren mit einem Magnetrührer die BaCl₂-Lösung (111,4 g BaCl₂·2H₂O gelöst in 250 ml heißem Wasser) zugetropft und der Kolben luftdicht verschlossen. Am

nächsten Tag wird über eine Fritte der Porosität 4 abgenutscht, 2-mal mit CO_2 -freiem Wasser, 1-mal mit vergälltem Ethanol gewaschen und bei 120°C auf Gewichtskonstanz getrocknet. Das BaCO_3 wird in Pulver-Polyethylenflaschen abgefüllt und luftdicht verschlossen gelagert.

3.4 Probenbereitung für die Flüssigkeitsszintillationsmessung

Für die Herstellung einer einwandfreien Meßprobe ist die Verwendung von frisch destilliertem 1-Aminopropanol-(2) Voraussetzung. Wasserstrahlpumpen-Vakuum ist für die Destillation ausreichend (Sdp. $63-65^\circ\text{C}$ bei 30-40 mbar). Es wird empfohlen, jeweils am Beginn der Arbeitswoche zu destillieren und das Destillat nur in der laufenden Woche zu verwenden. Die Aufbewahrung sollte in einer dunklen Flasche im Kühlschrank erfolgen.

Bei der Probenbereitung muß vermieden werden, daß Sonnenlicht auf die Apparatur fällt. Die für die Probenbereitung entwickelte Apparatur zeigt Abbildung 2. Im 100 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer werden 9,5 g BaCO_3 in 60 ml CO_2 -freiem Wasser aufgeschlämmt und im Tropftrichter 40 ml konzentrierte Phosphorsäure vorgelegt. Während ein schwacher Stickstoffstrom (der Stickstoff wird zuvor zur CO_2 -Entfernung durch eine Kalilauge-Waschflasche und zur Trocknung durch einen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Blasenähler geleitet) die Apparatur passiert, werden in das Absorptionsrohr zuerst 6 ml Methanol, anschließend 7,4 ml 1-Aminopropanol-(2) eingefüllt.

Bevor die Phosphorsäure zugetropft wird, ist der Magnetrührer in Betrieb zu setzen und die Stickstoffzufuhr zu unterbinden. Für den einwandfreien Betrieb der Apparatur ist die richtige Dosierung der Phosphorsäurezugabe Voraussetzung. Die Blasenentwicklung an der Fritte mit der Porosität 4 darf nicht zu stürmisch sein, da sonst das CO_2 nicht quantitativ absorbiert wird. Zur vollständigen Freisetzung des CO_2 werden etwa 2 1/2 bis 3 Stunden benötigt. Anschließend wird noch 3 Stunden Stickstoff durch die Apparatur geleitet, wodurch alles CO_2 überge-

trieben wird. Noch unter Stickstoffzufuhr läßt man die Absorptionslösung in ein Polyethylenfläschchen zur Flüssigkeitsszintillationszählung ablaufen, spült das Absorptionsrohr mit 2,6 ml Methanol nach und setzt 4 ml Szintillatorlösung der Zusammensetzung 20 g PPO (2,5-Diphenyloxazol), 0,3 g POPOP (2,2'-Phenylbis(5-phenyloxazol)) und 200 g Naphthalin in 1 l Toluol zu. Die Nullwertprobe wird in der gleichen Weise aus C 14-freiem BaCO_3 bereitet. Dabei erwiesen sich sowohl käufliches (Merck) als auch aus Marmor gewonnenes BaCO_3 geeignet.

4. Messung der Aktivität

Für die Messung ist die optimale Einstellung des zur Verfügung stehenden Flüssigkeitsszintillationsspektrometers auf das verwendete Szintillationssystem Voraussetzung. Für das Packard-Gerät "Tri-Carb", Modell 3390/544 ergab die Einstellung Gain 40 % und Kanalbereich 50-600 den Maximalwert für $(\epsilon_c \cdot 100)^2 / R_0$ (ϵ_c = Zählausbeute, R_0 = Nulleffektzählrate). Es sollten mindestens 4 Messungen zu 6000 s (100 min) durchgeführt werden. Die Meßproben zeigen für etwa 20 Stunden nach der Bereitung stabile Meßwerte, danach steigen die Zählraten kontinuierlich an. Von jedem zu untersuchenden Lebensmittel sollte mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt werden.

Die Zählausbeute wird mit einer frisch bereiteten Nullwertprobe ermittelt, der eine geringe Menge (entsprechend 80 - 160 Bq) eines C 14-Standards beigemischt wird. Wir empfehlen, ($7\text{-}^{14}\text{C}$)-Benzoessäure (z.B. NES-001 der Fa. NEN Chemicals GmbH) zu verwenden, da sie sich wegen ihres geringen Dampfdruckes verlustlos einwiegen und in die Meßküvette überführen läßt. Die Zählausbeute unterliegt zwar nur geringen Schwankungen, sie sollte aber regelmäßig - am besten in 2-wöchentlichen Abständen - bestimmt werden.

5. Nachweisgrenze

Für die eingesetzte BaCO₃-Menge von 9,5 g (0,578 g Kohlenstoff) pro Meßprobe, für die gewählte Meßzeit von $2,4 \cdot 10^4$ s (400 min), für eine Nulleffektzählrate von $0,1583 \text{ s}^{-1}$ ($9,5 \text{ min}^{-1}$) und für eine Zählhausbeute von 66,0 % läßt sich die Nachweisgrenze wie folgt errechnen:

$$g_C = \varphi \cdot k \cdot \sqrt{\frac{R_0}{t_m} \left(1 + \frac{t_m}{t_0}\right)} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Kohlenstoff (C)} \quad \text{Gl. 1}$$

g_C = Nachweisgrenze des Kohlenstoff-14 in $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$

k = einseitige Fraktile der Normalverteilung

R_0 = Nulleffektzählrate in s^{-1}

t_m = Meßzeit der ¹⁴CO₂-haltigen Probe in s

t_0 = Meßzeit der Nulleffektprobe in s

φ = Kalibrierfaktor $\frac{1}{m_C \cdot \epsilon_C} \left(\frac{1}{\text{g C}}\right)$

m_C = Masse Kohlenstoff der Probe in der Meßküvette in g C ($m_C = 0,578 \text{ g C}$)

ϵ_C = Zählhausbeute, Zahl ≤ 1

Mit $R_0 = 0,1583 \text{ s}^{-1}$, t_m und $t_0 = 24000 \text{ s}$, $m_C = 0,578 \text{ g}$, $\epsilon_C = 0,66$ und $k = 3$ ergibt sich

$$g_C = 0,0286 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C} \quad (0,77 \text{ pCi} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C})$$

Der abgeschätzte Gesamtfehler der Methode ist fast ausschließlich durch den statistischen Zählfehler bedingt (siehe Beispiel Abschnitt 6).

6. Berechnung der Analysenergebnisse

Die gesuchte C 14-Aktivität der Probe errechnet man aus den gemessenen Zählraten R_b und R_o nach folgender Gleichung:

$$a_p = \frac{R_b - R_o}{m_c \cdot \epsilon_c} \quad \text{Bq} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Kohlenstoff (C)} \quad \text{Gl. 2}$$

- a_p = Aktivität der Probe in $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ C
 R_b = Bruttozählrate (Probe + Nulleffekt) in s^{-1}
 R_o = Nulleffektzählrate in s^{-1}
 ϵ_c = Zählausbeute, Zahl ≤ 1
 m_c = Masse Kohlenstoff der Probe in der Meßküvette
 (0,578 g C)

Für die Angabe der C 14-Aktivitätskonzentration in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Feuchtmasse benötigt man die BaCO_3 -Ausbeute m_a bei der entsprechenden Einwaage m_F zur Verbrennung.

Mit folgender Formel ist die Umrechnung in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Feuchtmasse möglich:

$$a'_p = \frac{a_p \cdot m_a \cdot 1000}{f_c \cdot m_F} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 3}$$

- a'_p = Aktivität der Probe in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Feuchtmasse
 m_a = BaCO_3 -Auswaage in kg
 m_F = zur Verbrennung eingewogenes Lebensmittel in kg
 $f_c = \frac{M_{\text{BaCO}_3}}{M_C} = 16,436$

Umrechnungsfaktor g C in g BaCO_3

Da chemisch-analytische Präparationsfehler bei dieser Methode nur bei den Wägungen zu erwarten sind, diese aber ohne Einfluß auf das Meßergebnis bei niedrigen C 14-Gehalten sind, ist nur der bei der Radioaktivitätsmessung auftretende statistisch bedingte Zählfehler von Interesse.

Er errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$s_n = \sqrt{\frac{R_o}{t_o} + \frac{R_b}{t_m}} \quad s^{-1} \quad \text{Gl. 4}$$

$$s_n = \text{Standardabweichung der Nettozählrate } R_n \text{ in } s^{-1}$$
$$R_n = R_b - R_o \text{ in } s^{-1}$$

Das Ergebnis der Messung für a_p bzw. a'_p ist mit dem 3-fachen Fehler $s(a_p)$ bzw. $s(a'_p)$ für den 99,9 %-Vertrauensbereich anzugeben.

Beispiel:

Von einer Grasprobe soll die C 14-Aktivität pro kg Feuchtmasse mit Fehlerangabe berechnet werden. Die Verbrennung von 30 g Gras (m_F) hatte 51,74 g $BaCO_3$ (m_a) ergeben. Die weiteren Meßwerte lauten:

$$R_b = 0,283 \text{ s}^{-1} \quad (17,0 \text{ Ipm})$$
$$R_o = 0,158 \text{ s}^{-1} \quad (9,5 \text{ Ipm})$$
$$t_m, t_o = 24000 \text{ s} \quad (400 \text{ min})$$
$$\epsilon_c = 0,66 \quad (66 \% \text{ Zählhausbeute}).$$

Zunächst wird a_p wie folgt berechnet:

$$a_p = \frac{0,283 - 0,158}{0,578 \cdot 0,66} = 0,328 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C} \quad (8,86 \text{ pCi} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C})$$

Die auf die Feuchtmasse bezogene C 14-Aktivität a'_p beträgt dann

$$a'_p = \frac{0,328 \cdot 0,05174 \cdot 1000}{16,436 \cdot 0,030} = 34,42 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (929,2 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Der statistisch bedingte Fehler der Radioaktivitätsmessung s_n dividiert durch R_n ergibt dann den relativen Fehler (relative Standardabweichung) der Messung:

$$\frac{s_n}{R_n} = \frac{\sqrt{\frac{R_o}{t_o} + \frac{R_b}{t_m}}}{R_b - R_o} = \frac{\sqrt{\frac{0,158}{24000} + \frac{0,283}{24000}}}{0,283 - 0,158} = 0,0343,$$

was einer relativen Standardabweichung von 3,43 % entspricht.

Für den 99,9 %-Vertrauensbereich lautet das Ergebnis:

$$\begin{aligned} a'_p &= 34,42 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 10,3 \% \quad \text{oder} \\ a'_p &= 34,42 \pm 3,55 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (929,2 \pm 95,9 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1}) \end{aligned}$$

Die 10,3 % relative Standardabweichung können als Gesamtfehler der C 14-Bestimmung betrachtet werden, da die anderen denkbaren Fehlerquellen, wie die Einwaage zur Verbrennung, die gravimetrische BaCO₃-Bestimmung, die Einwaage und Messung des C 14-Standards zur Ermittlung der Zählzelle zusammen höchstens 1 % Fehler ergeben.

7. Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Erforderliche Chemikalien

Die benötigten Chemikalien müssen p.a.-Qualität aufweisen:

BaCO ₃ , C 14-frei	1-Aminopropanol-(2) zur Synthese
NaOH-Plätzchen	H ₃ PO ₄
NH ₄ Cl	Ethanol, vergällt
BaCl ₂ · 2H ₂ O	Methanol

Folgende Gase sind erforderlich:

Stickstoff 4,0
Sauerstoff 4,5
Preßluft

Für die Flüssigkeitsszintillationsmessungen werden benötigt:

Toluol

Naphthalin

PPO (2,5-Diphenyloxazol)

POPOP (2,2'-p-Phenylenbis(5-phenyloxazol))

(7-¹⁴C)-Benzoessäure (z.B. NEN Chemicals GmbH, 6072 Dreieich)

7.2 Erforderliche Geräte

Verbrennungsanlage (Abbildung 1 und Literaturstellen 1) und 2))

Absorptionsapparatur (Abbildung 2)

Magnetrührwerke

Membranpumpe

Wasserstrahlpumpe

Trockenschrank

Flüssigkeitsszintillationsspektrometer

Saugflasche

Fritten der Porosität 4, $\emptyset = 6$ cm

Waschflaschen mit Fritteneinsatz

Blasenzähler

1 l-Kolben mit Fritteneinsatz

Polyethylen-Pulverflaschen (100 ml)

Gas-Dosierventil

8. Literatur

1) S. MLINKO, E. FISCHER, J.F. DIEHL

Tritium in Lebensmitteln.

I. Verbrennungsanlage für Lebensmittel und Wasserreinigungsanlage zur Herstellung von Wasserproben für die Tritiumbestimmung durch Flüssigkeitsszintillationsspektrometrie

Z.Anal.Chem. 261 (1972) 203-208

2) H. MÜLLER, E. FISCHER

Neue Methode für die Bestimmung des natürlichen Kohlenstoff-¹⁴-Gehaltes in biologischem Material

Z.Anal.Chem. 302 (1980) 199-202

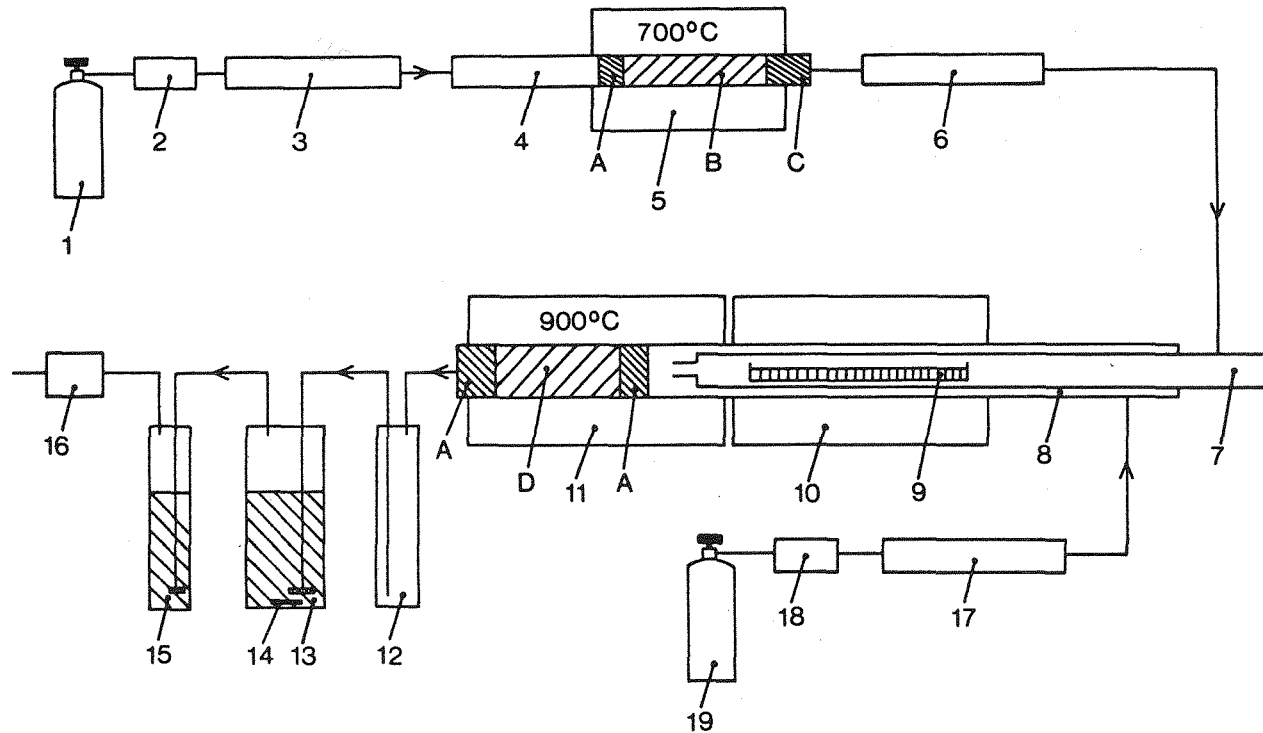


Abb. 1: Verbrennungsapparatur für die Kohlenstoff-14-Bestimmung

- 1 Prebluft-Flasche; 2 Strömungsmesser; 3 Absorptionsrohr mit Molekularsieb;
 4 Luftreinigungsrohr aus Quarz, A Quarzwolle, B Kupferoxiddraht, C Quarzstückchen;
 5 Vorverbrennungsofen; 6 CO₂-Absorptionsrohr mit NaOH-Plätzchen; 7 Pyrolyserohr aus Quarz;
 8 Oxidationsrohr aus Quarz, A Quarzwolle, D Platin-Katalysator auf Keramikugeln;
 9 Quarzschiffchen; 10 Pyrolyseofen; 11 Oxidationsofen; 12 Sicherheitsfalle; 13 1-Liter-Kolben;
 14 Magnetrührer; 15 Waschflasche; 16 Membranpumpe; 17 CO₂-Absorptionsrohr mit NaOH-Plätzchen;
 18 Strömungsmesser; 19 Sauerstoff-Flasche

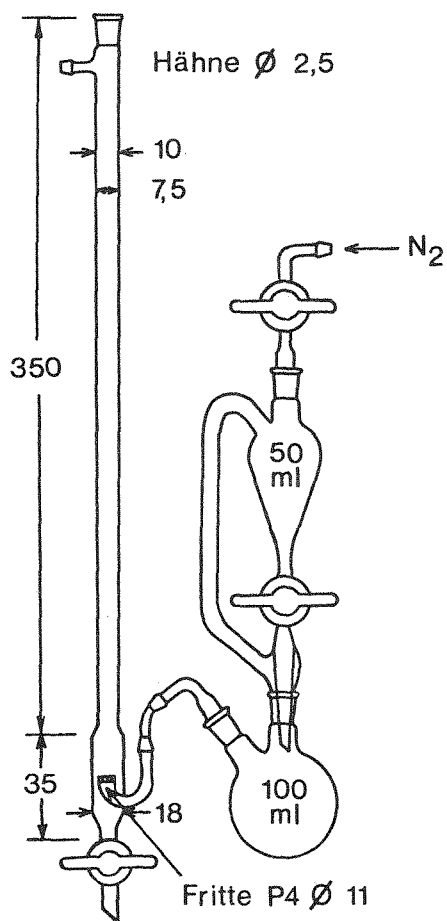


Abb. 2: Apparatur zur Probenbereitung für die Kohlenstoff-
14-Flüssigkeitsszintillationsmessung

8. VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON STRONTIUM-89 UND STRONTIUM-90 IN LEBENSMITTELN (W. Kalus, E. Fischer)

1. Anwendbarkeit

Die Bestimmung des Radiostrontiums ist deshalb schwierig, weil sowohl Sr 89 und Sr 90 als auch Y 90, das radioaktive Tochterprodukt des Sr 90, reine Betastrahler sind. Diese drei Radionuklide liegen im allgemeinen neben anderen Spalt- und Aktivierungsprodukten zusammen in der zu analysierenden Probe vor. Daher können Sr 89 und Sr 90 nur nach radiochemischer Abtrennung und anschließender Betamessung erfaßt werden. Im folgenden wird eine detaillierte Beschreibung des Analysen- und Meßverfahrens für Sr 89 und Sr 90 gegeben, das seit vielen Jahren in der Bundesforschungsanstalt für Ernährung mit Erfolg angewandt und erprobt wurde.

Die Methode ist anwendbar für alle Arten von biologischem Material wie Gesamtnahrung, Lebensmittel, pflanzliche und tierische Produkte. Das Verfahren beruht auf folgenden Prinzipien: Die Ascheneinwaage zur Analyse richtet sich nach dem Calciumgehalt der Aschen. Daher ist eine Calciumbestimmung vorab erforderlich. In Gegenwart inaktiver Trägerisotope werden Sr 90 und Sr 89 zusammen mit den Erdalkalien als Oxalat gefällt. Beim pH-Wert 4 bleibt Eisen als Oxalatkomplex und die Phosphorsäure als Alkaliphosphat in Lösung. Nach der Zerstörung der Erdalkalioxalate durch Glühen erfolgt auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit der Nitrate in starker Salpetersäure die Abtrennung des Strontiums von Calcium. Strontiumnitrat wird von eventuell mitgerissenen anderen Radionukliden (Ba 140, Zr 95, Ce 144, Ra, Th) gereinigt und die β -Aktivität des als Carbonat vorliegenden Strontiums bestimmt. Die Zerfallsreaktion $\text{Sr } 90 \rightarrow \text{Y } 90$ liefert radioaktives Y 90, die Reaktion $\text{Sr } 89 \rightarrow \text{Y } 89$ dagegen stabiles Y 89. Durch Fällung als Hydroxid kann Yttrium von Strontium getrennt werden. Man bestimmt die β -Aktivität des als Oxalat ge-

fällten Yttriums und errechnet daraus den Gehalt an Sr 90 zum Zeitpunkt der Abtrennung. Die Aktivität des Strontiumcarbonatniederschlags verringert um die Summe der Aktivität von Sr 90 und Y 90 ergibt zu einem festgesetzten Zeitpunkt die Sr 89-Aktivität.

2. Probenahme

Bezüglich der Probenahme wird auf das in Kapitel 2. beschriebene Verfahren verwiesen.

3. Analytik

3.1 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung ist produktabhängig und soll nach dem in Kapitel 2. beschriebenen Verfahren vorgenommen werden.

Die Trockenveraschung von landwirtschaftlichen Produkten und Lebensmitteln wird nach den Angaben in Kapitel 3. durchgeführt. Falls die Asche durch Kohlenstoff schwarz gefärbt ist, wird eine Nachveraschung bei ca. 700°C erforderlich.

3.2 Radiochemische Trennungen

1. Bestimmung des Calciumgehaltes

Es werden 0,2 - 1,0 g Asche in ein 250 ml-Becherglas eingewogen. Man löst in ca. 40 ml dest. Wasser und 5 ml konz. Salzsäure. Man erhitzt auf 80°C und fügt 25 ml Oxalsäurelösung (80 g/l Wasser) hinzu. Die Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von verd. Ammoniumhydroxid (25 %iges Ammoniumhydroxid mit Wasser, 1:1) auf den pH-Wert 4 gebracht. Der pH-Wert kann am besten gegen Brom-Kresolgrün-Indikator (grünblaue Farbe) oder mit Universalindikatorpapier einge-

stellt werden. Man läßt die Lösung 1-2 Stunden stehen und filtriert durch einen gewogenen Filtertiegel der Dichte 4. Der Rückstand wird mit 0,1 %iger Ammoniumoxalat-Lösung und mit Methanol gewaschen. Danach wird 30 min im Trockenschrank bei 110-115°C getrocknet und nach dem Abkühlen das Calcium durch Auswaage als Calciumoxalat-Monohydrat bestimmt.

Der Umrechnungsfaktor von Calciumoxalat-Monohydrat auf Calcium beträgt 0,2743. Er wird nach folgender Formel berechnet:

$$f = \frac{M_{\text{Ca}}}{M_{\text{CaOx}}} = \frac{40,08}{146,12} = 0,2743 \quad \text{Gl. 1}$$

M_{Ca} = Molare Masse von Calcium in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

M_{CaOx} = Molare Masse von Calciumoxalat $\cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Der Calciumgehalt der Asche ergibt sich aus folgender Formel:

$$m_{\text{Ca}} = m_{\text{CaOx}} \cdot 0,2743 \quad \text{Gl. 2}$$

2. Oxalatfällung

Eine ca. 1 g Ca^{++} -Ionen enthaltende Aschenmenge, die über Nacht bei 110-120°C im Trockenschrank getrocknet wurde, wägt man in ein 500 ml-Becherglas ein, versetzt mit 10 ml Strontium-Trägerlösung (10 mg Sr^{++} /ml, siehe Abschnitt 8, Anhang), gibt je nach Aschenmenge 100-200 ml 16 %ige Salzsäure hinzu und löst unter Erwärmen auf dem Wasserbad (80°C). Es werden ca. 16 g Oxalsäure zugegeben und unter weiterem Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung gebracht.

Falls weniger als 200 ml Salzsäure zur Lösung der Asche erforderlich waren, ist mit dest. Wasser auf 200 ml aufzufüllen.

Man läßt abkühlen, gibt 10 ml 50 %ige Ammoniumacetat-Lösung hinzu und stellt mit 25 %igem Ammoniumhydroxid auf einen pH-Wert von 4,5 ein (Universal-Indikatorpapier).

Fällt anstelle eines weißen Niederschlages ein brauner Niederschlag aus, so ist nicht genügend Oxalsäure vorhanden, um das Eisen komplex in Lösung zu halten. Man löst dann noch weitere 8 g Oxalsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad und stellt nach dem Abkühlen den pH-Wert erneut mit 25 %igem Ammoniumhydroxid auf 4,5 ein.

Die ausgefällten Erdalkalioxalate läßt man mindestens 4 Stunden im abgedeckten Becherglas im Trockenschrank bei 50°C (am besten über Nacht) stehen.

Der Oxalatniederschlag wird anschließend mit Hilfe einer Porzellannutsche durch zwei Schwarzbandfilter (siehe Abschnitt 7) von 7 cm Durchmesser, zwischen denen sich ein Glasfaserfilter (z.B. Schleicher und Schüll, Nr. 8) befindet, filtriert. Der Rückstand wird mit dest. Wasser gewaschen und das Filtrat verworfen, wenn keine Cs-137-Bestimmung erwünscht ist.

Der Rückstand wird mit den Schwarzbandfiltern (ohne Glasfaserfilter) in einen ausgeglühten Porzellantiegel überführt. Dabei ist auch der Rückstand auf dem Glasfaserfilter und auf dem Nutschenrand zu berücksichtigen. Man trocknet ca. 2 Stunden im Trockenschrank bei 110°C und glüht anschließend ca. 1 Stunde bei 900°C in einem Muffelofen.

Nach dem Abkühlen gibt man zum Glührückstand etwa 20-30 ml dest. Wasser und tropfenweise konz. Salzsäure bis zur Lösung hinzu. Falls viel Sand in der Probe war, wird diese Lösung filtriert, andernfalls wird ohne Rücksicht auf das Ungelöste in einem 250 ml-Becherglas mit einem Oberflächenverdampfer zur Trockne eingedampft.

3. Kieselsäureabtrennung

Der verbleibende Rückstand wird mit konz. Salzsäure befeuchtet, gut durchgerührt und erneut eingedampft, wobei man die sich bildende Kruste öfter mit dem Glasstab zerstört. Diese Behandlung des Rückstandes wird dreimal vorgenommen. Man stellt die Probe mit einem Uhrglas bedeckt über Nacht in einen Trockenschrank und läßt den Rückstand bei 120°C altern.

Der so behandelte Rückstand wird mit 50 ml dest. Wasser und 5 ml konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt, gut aufgerührt und anschließend durch ein Weißbandfilter (siehe Abschnitt 7) heiß in ein 500 ml-Zentrifugenglas filtriert. Der Rückstand wird nochmals heiß ausgewaschen und verworfen.

4. Erdalkalicarbonatfällung

Das Filtrat wird mit 25 %iger Natronlauge neutralisiert und zur vollständigen Fällung der Erdalkalicarbonate mit 25-100 ml 20 %iger Natriumcarbonat-Lösung versetzt.

Man läßt die Carbonate ca. 2 Stunden auf dem Wasserbad (80°C) stehen. Nach dem Abkühlen wird zentrifugiert und der Überstand mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt.

5. Salpetersäuretrennung

Die Carbonate werden in dem ursprünglichen 500 ml-Zentrifugenglas in 50 ml dest. Wasser und 5-10 ml 90 %iger rauchender Salpetersäure aufgelöst. Unter Rühren (Magnetrührer) und Kühlen im Eisbad läßt man aus einem Tropftrichter 150 ml 90 %ige rauchende Salpetersäure langsam eintropfen. Nach Beendigung der Fällung rührt man noch ca. 10 min und

läßt dann 1 Stunde im Eisbad stehen. Danach wird 15 min bei 2000 U/min abzentrifugiert, der Überstand mit einer Kapillare abgesaugt und anschließend die Salpetersäuretrennung durchgeführt.

Den Strontiumnitratniederschlag löst man in 50 ml dest. Wasser und läßt wie bei der ersten Fällung 150 ml 90 %ige rauchende Salpetersäure unter Rühren und Kühlen zutropfen. Nach einer Stunde wird erneut abzentrifugiert und der Überstand abgesaugt. Das Strontiumnitrat löst man in wenig dest. Wasser und spült in ein 100 ml-Zentrifugenglas über.

Die Strontiumnitrat-Lösung wird mit 25 %iger Natronlauge neutralisiert und durch Zugabe von ca. 2-3 g festem Natriumcarbonat in der Wärme das Strontiumcarbonat ausgefällt. Man läßt 10-15 min im heißen Wasserbad stehen und zentrifugiert anschließend 15 min. Der Überstand wird mit einer Kapillare abgesaugt.

Zu dem im Zentrifugenglas verbliebenen Strontiumcarbonatniederschlag fügt man 10 ml dest. Wasser hinzu und läßt 22,5 ml 90 %ige rauchende Salpetersäure langsam zutropfen. Rühren und Kühlen erfolgt wie bei den vorangegangenen Salpetersäuretrennungen. Die Fällung bleibt 1 Stunde im Eisbad stehen. Danach wird abzentrifugiert und der Überstand abgesaugt.

6. Bariumabtrennung

Das Strontiumnitrat wird in 10 ml dest. Wasser gelöst, 1 ml Barium-Trägerlösung (10 mg Ba^{++} /ml), 1 Tropfen Methylrot und 25 %ige Natronlauge bis zum Farbumschlag hinzugefügt. Der pH-Wert muß vor der Fällung genau 4,7 betragen. Danach werden 1 ml Essigsäure 6 mol/l, 2 ml Ammoniumacetat-Lösung 3 mol/l zugesetzt und mit dest. Wasser auf ca. 30 ml ergänzt (siehe Bemerkung 1).

Die Lösung wird 5 min in ein Wasserbad (ca. 70°C) gestellt und 1 ml Natriumchromat-Lösung 0,2 mol/l unter Rühren zuge-
tropft. Anschließend wird 10 min unter Rühren in einem Eis-
bad gekühlt und in ein 100 ml-Zentrifugenglas abfiltriert
(Glasfritte, Porosität 4). Der abfiltrierte Niederschlag
wird verworfen (siehe Bemerkung 2).

Das Filtrat aus der Bariumabtrennung wird mit 25 %iger
Natronlauge neutralisiert und in der Wärme mit festem
Natriumcarbonat (2-3 g) versetzt. Es wird 10 min im Wasser-
bad (ca. 70°C) unter Rühren erwärmt, anschließend 10 min im
Eisbad gekühlt, der Niederschlag abzentrifugiert und zwei-
mal mit 10 ml Natriumcarbonat-Lösung 1 mol/l gewaschen und
erneut abzentrifugiert (siehe Bemerkung 3). Der Überstand
wird verworfen.

Bemerkungen:

- 1) Der pH-Wert an dieser Stelle verlangt eine besonders
genaue Einstellung. Bei Zugabe von mehr Säure wird Ba-
riumchromat nicht vollständig ausfallen, in einer zu
akalischen Lösung dagegen kann Strontium teilweise aus-
fallen.
- 2) Die Kühlung im Eisbad ist wegen der relativ guten Lös-
lichkeit des Bariumchromat-Niederschlags nötig.
- 3) Das Auswaschen mit Natriumcarbonat-Lösung dient zur
Verminderung der Löslichkeit des Strontiumcarbonats.
Chromat- und andere Fremdionen bleiben in Lösung.

7. Yttriumhydroxidfällung

Erste Fällung

Das Strontiumcarbonat wird mit 2 ml halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst, mit 1 ml Wasserstoffperoxid (10 %ig), 1 ml Eisen-Trägerlösung (10 mg Fe^{+++} /ml) und 20 ml dest. Wasser versetzt. Es wird 5 min im Wasserbad (ca. 70°C) erhitzt und in der Hitze mit Ammoniakgas die Hydroxide ausgefällt. Das Einleiten von Ammoniakgas wird noch 5 min vom Beginn der Fällung an fortgesetzt. Der Zeitpunkt der ersten Yttriumhydroxid-Ausfällung wird als Startzeitpunkt für die Gleichgewichtseinstellung als t_a (Datum, Uhrzeit) notiert (siehe Bemerkung 1). Der Hydroxidniederschlag wird abfiltriert (Schwarzbandfilter) und mit heißem dest. Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat wird aufgeköcht und mit 20 %iger Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Man läßt die Carbonatfällung ca. 15 min auf dem Wasserbad (70°C) stehen und filtriert nach dem Abkühlen durch Absaugen mit einer Glasfritte der Porosität 4. Man löst das Strontiumcarbonat auf dem Glasfilter mit verdünnter Salzsäure, saugt die Lösung ab, führt sie in eine Polyethylenflasche von ca. 60 ml über und versetzt mit 2 ml Yttrium-Trägerlösung (10 mg Y^{+++} /ml). Zur Einstellung des Y 90-Gleichgewichts wird die Probe 20 Tage gelagert (siehe Bemerkung 2).

Bemerkungen:

- 1) Dieser Schritt stellt eine wirksame Reinigung des Strontiums von nichtgetragerten Nukliden durch Mitfällung am Eisenhydroxid dar (Scavenger-Fällung).
- 2) Wird eine kürzere Lagerzeit der Probe als 20 Tage gewählt, so ist dies bei der Berechnung der Analysenergebnisse zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 6).

Zweite Fällung

Nach 20 Tagen wird die Strontiumcarbonat-Lösung in ein 250 ml-Zentrifugenglas überführt, nach Zugabe von ca. 2 g Ammoniumchlorid im Wasserbad (ca. 70°C) erwärmt und zur Fällung des Yttriumhydroxid Ammoniakgas eingeleitet. Man setzt die Einleitung von Ammoniakgas noch 5 min von Beginn der Fällung an fort.

Danach wird abgekühlt und 20 min bei 2000 U/min zentrifugiert. Der Zeitpunkt der Fällung t_b wird notiert. Der Überstand der Hydroxidfällung wird zur Sr 89-Bestimmung in ein 100 ml-Zentrifugenglas überführt.

Das Yttriumhydroxid wird einmal mit 10 ml dest. Wasser gewaschen und zentrifugiert. Das Waschwasser wird dem Überstand zur Sr 89-Bestimmung hinzugefügt.

Dritte Fällung

Man löst das Yttriumhydroxid in wenig konz. Salzsäure, verdünnt mit dest. Wasser auf ca. 100 ml, gibt 2 g Ammoniumchlorid hinzu und wiederholt die Hydroxidfällung wie bei der zweiten Fällung beschrieben. Nach Abkühlung wird erneut zentrifugiert und der Überstand abgesaugt.

8. Yttriumoxalatfällung

Der Niederschlag der dritten Yttriumhydroxidfällung wird in der gerade notwendigen Menge Salpetersäure 6 mol/l in der Wärme gelöst. Es wird mit ca. 100 ml dest. Wasser verdünnt und nach Erwärmung im Wasserbad (85°C) mit 20 ml einer wässrigen 8 %igen Oxalsäurelösung versetzt. Man läßt im Wasserbad stehen bis sich der Oxalatniederschlag gut abgesetzt hat, läßt abkühlen und zentrifugiert 10 min bei

2000 U/min. Der Überstand wird abgesaugt. Das Yttriumoxalat wird einmal mit kaltem dest. Wasser gewaschen, zentrifugiert und das Waschwasser abgesaugt. Der Niederschlag wird dann wie in 10. beschrieben zur Messung vorbereitet.

9. Strontiumcarbonatfällung

Die vereinigten Überstände der zweiten Hydroxidfällung werden in einem 100 ml-Zentrifugenglas zum Sieden erhitzt und zur Entfernung des Ammoniaks ca. 30 min unter Rühren (Magnetrührer) im Sieden gehalten. Danach wird mit 15 ml 25 %iger Natriumcarbonat-Lösung das Strontiumcarbonat gefällt und bis zum Absitzen des Niederschlags auf dem Wasserbad bei ca. 70°C stehengelassen. Nach dem Abkühlen wird 10 min bei 2000 U/min zentrifugiert und der Überstand abgesaugt. Das Strontiumcarbonat wird dreimal mit ca. 10 ml kaltem dest. Wasser aufgewirbelt, zentrifugiert und das Waschwasser abgesaugt. Der letzte Überstand darf keine alkalische Reaktion mehr zeigen (pH-Universalindikator). Der Niederschlag wird wie in 10. beschrieben zur Messung vorbereitet.

10. Herstellung der Meßpräparate

Zur Aufnahme des Niederschlags (Yttriumoxalat, Strontiumcarbonat) dient die in Abbildung 1 wiedergegebene Anordnung. Diese besteht aus einem Aluminium-Meßschälchen ($\phi = 30$ mm, $h = 8$ mm) und einer V2A-Hülse. Das abschraubbare Oberteil ($h = 77$ mm) besitzt ein Feingewinde (M 36 x 1,5 mm) mit eingelassener Nute für O-Ringe (28 x 2,5 mm). Das untere Gegenstück dient zur Aufnahme des Meßschälchens. Die Abdichtung erfolgt durch O-Ringe.

Zunächst wird zur Bestimmung der chemischen Ausbeute η ein leeres bei 100°C getrocknetes Meßschälchen gewogen. Nach der Bestimmung des Nulleffektes in der später beschriebenen

Weise wird es in die Anordnung zur Meßpräparatherstellung eingefügt und abgedichtet.

Der zu messende Niederschlag (Y 90-Oxalat, Sr 89- bzw. Sr 90-Carbonat) wird mit Methanol in die V2A-Hülse überführt und 15 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Das überstehende Methanol wird mit einer feinen Kapillare, die nur bis zum Schälchenrand reichen darf, abgesaugt (siehe Abbildung 1).

Der Niederschlag wird einmal mit Methanol ausgewaschen, zentrifugiert und die Waschflüssigkeit fortgesaugt. Das Meßpräparat wird 1 Stunde bei 80°C getrocknet, gewogen und danach mit wenigen Tropfen einer 5 %igen Uholösung in Aceton befestigt. Zu diesem Zweck läßt man aus einer feinen Kapillare einige Tropfen am Schälchenrand entlanglaufen, bis sich die Uholösung vom Rand bis zur Mitte gezogen hat. Nach dem Abdunsten des Acetons erhält man ein fertiges Meßpräparat.

4. Messung der Aktivität

4.1 Anforderung an das Gerät

Die Ausmessung der beta-aktiven Präparate erfolgt mit einem Durchflußzählrohr mit Abschirmzählrohr in Antikoinzidenzschaltung. Mit dieser Anordnung läßt sich der Nulleffekt auf ca. $0,008 - 0,017 \text{ s}^{-1}$ (Ips) vermindern. Der Nulleffekt der Zählordnung ist gerade bei der Messung geringer Aktivitäten von großer Bedeutung.

4.2 Messung der Präparate

Vor der Herstellung der Meßpräparate werden von jedem Meßschälchen die Nulleffekte mit einer Meßzeit von etwa 1000 min bestimmt. Das leere Schälchen ist dabei unter den gleichen Be-

dingungen im Low-Level-Zählgerät zu messen wie später das Präparat.

4.3 Kalibrierung der Beta-Meßanordnung

Um die Zählausbeute zu bestimmen, muß eine Kalibrierung der Beta-Meßanordnung durchgeführt werden.

4.3.1 Sr 90- und Y 90-Kalibrierung

In drei 100 ml-Zentrifugengläser gibt man jeweils 10 ml Salzsäure 6 mol/l, sowie 5, 7, bzw. 10 ml Strontium-Trägerlösung und 2, 4, bzw. 5 ml Yttrium-Trägerlösung (siehe Abschnitt 8, Anhang).

In die Zentrifugengläser werden jeweils 1 ml einer Sr 90-Lösung genau bekannter Aktivitätskonzentration (ca. 3,7 Bq = 10 nCi) gegeben, die im Gleichgewicht mit Y 90 ist. Das jeweilige Zentrifugenglas wird 30 min auf ein siedendes Wasserbad gestellt und anschließend gekühlt. Man leitet Ammoniakgas ein und fällt das Yttriumhydroxid aus. Der Zeitpunkt der Fällung t_p ist zu notieren. Der Niederschlag wird abzentrifugiert (20 min bei 2000 U/min) und für die Y 90-Kalibrierung verwendet. Der Überstand wird für die Sr 90-Kalibrierung in ein 250 ml-Becherglas übergeführt. Das Yttriumhydroxid wird zweimal mit bidest. Wasser ausgewaschen und abzentrifugiert. Das Waschwasser wird mit dem zuvor erhaltenen Überstand vereinigt.

Den Yttriumhydroxid-Niederschlag löst man unter Rühren in möglichst wenig Salpetersäure 6 mol/l, gibt 5 ml bidest. Wasser zu und erhitzt 10 min auf dem Wasserbad. Durch Zugabe von 20 ml 8 %iger Oxalsäurelösung fällt man das Yttriumoxalat aus und digeriert 20 min auf dem Wasserbad. Danach wird abgekühlt, zentrifugiert und der Niederschlag wie in Abschnitt 3.2, Nr. 10 zur Messung vorbereitet. Nach dem Wägen als Yttriumoxalat wird sofort etwa 500 min gemessen und der Zeitpunkt des Meßbeginns für jedes Präparat notiert. Die chemische Ausbeute η_{Y90} wird

nun für jedes der 3 Präparate nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\eta_{Y90} = \frac{m_{YOx} \cdot 0,313}{m_Y} \quad \text{Gl. 3}$$

m_{YOx} = Masse Yttriumoxalat in mg

m_Y = Masse an zugesetztem Y^{+++} in mg

0,313 = Umrechnungsfaktor von Yttriumoxalat in Yttrium (siehe auch Gleichung 1)

Mit dem Wert von η_{Y90} wird die Nettozählrate korrigiert. Zur Korrektur der gemessenen Zählrate in Bezug auf den Zerfall berechnet man die Zahl der Stunden von der Abtrennung des Y 90 (Hydroxidfällung) bis zur Mitte der Meßzeit t_M (d.h. nach Ablauf der Hälfte der Gesamtmeßzeit t_m) und entnimmt aus der Tabelle 1 den entsprechenden Zerfallsfaktor f_{Y90} . Die Zählrate zur Zeit t_p beträgt dann:

$$R_n(t_p) = \frac{R_n(t_M)}{f_{Y90}} \quad s^{-1} \quad \text{Gl. 4}$$

wobei $R_n(t_M)$ die Nettozählrate bedeutet, die sich aus der Differenz der Gesamt- β -Zählrate R_b und der Nulleffektzählrate R_o in s^{-1} ergibt ($R_n = R_b - R_o$).

Die auf die chemische Ausbeute bezogene Nettozählrate $R'_n(t_p)$ erhält man aus der korrigierten Nettozählrate $R_n(t_p)$ nach folgender Formel:

$$R'_n(t_p) = \frac{R_n(t_p)}{\eta_{Y90}} \quad s^{-1} \quad \text{Gl. 5}$$

Die Zählausbeute ϵ_{Y90} für jedes Präparat wird nach folgender Formel berechnet:

$$\epsilon_{Y90} = \frac{R'_n(t_p)}{A_{Y90}(t_p)} \quad \text{Gl. 6}$$

$$A_{Y90}(t_p) = \text{Aktivität der zugesetzten Y 90-Eichlösung zur Zeit } t_p \text{ in } s^{-1} \text{ (bzw. Bq)}$$

Man setzt den ermittelten Wert für die korrigierte Zählrate $R'_n(t_p)$ in s^{-1} in den Zähler ein und dividiert durch die Aktivität $A_{Y90}(t_p)$ des zugesetzten Y 90 in s^{-1} (bzw. Bq).

Die Zählausbeute ϵ ist von der Schichtdicke abhängig. Da unter gleichen Meßbedingungen die Masse des Präparats der Schichtdicke entspricht, wird ϵ_{Y90} als Ordinate gegen die Masse des Präparats in halblogarithmischem Maßstab aufgetragen. Aus der so erhaltenen Kurve kann die Zählausbeute für die jeweilige Präparatmasse abgelesen werden.

Der Überstand von der Y 90-Abtrennung wird zur Sr 90-Kalibrierung mit 5 ml konz. Salzsäure angesäuert, mit 1 ml Eisen-III-nitrat-Lösung (5 mg Fe^{+++} /ml) versetzt und auf dem Wasserbad auf ca. 80°C erhitzt. Durch Einleitung von Ammoniakgas wird das Eisen als Hydroxid gefällt. Der Zeitpunkt der Fällung t_x wird als Null-Zeit für die Sr 90-Bestimmung notiert. Der Eisen-III-hydroxid-Niederschlag wird durch ein Schwarzbandfilter (siehe Abschnitt 8, Anhang) in ein 250 ml-Zentrifugenglas filtriert und mit wenig heißem bidest. Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad erhitzt und durch Zugabe von 10 ml 25 %iger Natriumcarbonat-Lösung das Strontiumcarbonat ausgefällt. Man läßt noch 5 min auf dem Wasserbad (80°C) stehen und kühlt danach im Eisbad ab. Nach dem Zentrifugieren wird der Strontiumcarbonatniederschlag, wie in Abschnitt 3.2, Nr. 10 beschrieben, zur Messung vorbereitet. Nach dem Wägen als Strontiumcarbonat wird sofort gemessen und der Zeitpunkt des Meßbeginns für jedes Präparat notiert.

Die chemische Ausbeute η_{Sr90} wird für jedes der 3 Präparate nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\eta_{\text{Sr90}} = \frac{m_{\text{SrCO}_3} \cdot 0,5935}{m_{\text{Sr}}} \quad \text{Gl. 7}$$

m_{SrCO_3} = Masse Strontiumcarbonat in mg

m_{Sr} = Masse an zugesetztem Sr^{++} in mg

0,5935 = Umrechnungsfaktor von Strontiumcarbonat in Strontium (siehe auch Gleichung 1)

Mit dem Wert von η_{Sr90} wird die Nettozählrate des Sr 90 korrigiert. Zur Korrektur der gemessenen Aktivität in Bezug auf die Y 90-Nachbildung (Tabelle 2) berechnet man die Zahl der Stunden von der Eisenhydroxid-Fällung zur Zeit t_x bis zur Mitte der Meßzeit t_M (d.h. nach Ablauf der Hälfte der Gesamtmeßzeit t_m) und entnimmt aus der Tabelle 2 den entsprechenden Nachbildungsfaktor F_{Y90} .

Die Nettozählrate R_n ($R_n = R_b - R_o$) in s^{-1} wird nach folgender Formel korrigiert:

$$R_n(t_x) = R_n - (R_n \cdot F_{\text{Y90}}) \quad \text{s}^{-1} \quad \text{Gl. 8}$$

Diese Formel gilt nur, solange die Aufbauzeit für Y 90 kleiner als 8 Stunden ist, weshalb die Kalibrierung innerhalb dieser Zeit durchgeführt werden sollte. Ansonsten ist folgende Gleichung anzuwenden:

$$R_n(t_x) = \frac{R_n}{1 + \frac{\epsilon_{\text{Y90}}}{\epsilon_{\text{Sr90}}} \cdot F_{\text{Y90}}} \quad \text{s}^{-1} \quad \text{Gl. 9}$$

Die auf die chemische Ausbeute bezogene Nettozählrate $R'_n(t_x)$ erhält man aus der korrigierten Nettozählrate $R_n(t_x)$ nach folgender Formel:

$$R'_n(t_x) = \frac{R_n(t_x)}{\eta_{\text{Sr90}}} \quad \text{s}^{-1} \quad \text{Gl. 10}$$

Für die Zählausbeute ϵ_{Sr90} erhält man schließlich:

$$\epsilon_{\text{Sr90}} = \frac{R'_n(t_x)}{A_{\text{Sr90}}(t_x)} \quad \text{Gl. 11}$$

$A_{\text{Sr90}}(t_x)$ = Aktivität der zugesetzten Sr 90-Eichlösung zur Zeit t_x in s^{-1} (bzw. Bq)

Man setzt den ermittelten Wert für die korrigierte Zählrate $R'_n(t_x)$ in s^{-1} in den Zähler ein und dividiert durch die Aktivität des zugesetzten Sr 90 in s^{-1} (bzw. Bq). Die Zählausbeute ϵ_{Sr90} wird als Ordinate gegen die Präparatmasse in halblogarithmischem Maßstab aufgetragen. Aus der so erhaltenen Kurve kann die Zählausbeute für die jeweilige Präparatmasse, die wiederum der Schichtdicke entspricht, abgelesen werden.

4.3.2 Sr 89-Kalibrierung

In drei 100 ml-Zentrifugengläser gibt man jeweils 10 ml Salzsäure 6 mol/l, sowie 5, 7, bzw. 10 ml Strontiumträger-Lösung und 2, 4, bzw. 5 ml Yttriumträger-Lösung (siehe Abschnitt 8, Anhang). Man setzt den Zentrifugengläsern jeweils 1 ml einer Sr 89-Lösung genau bekannter Aktivitätskonzentration hinzu (ca. 3,7 Bq = 10 nCi), die zuvor mit Salzsäure angesäuert wurde. Das jeweilige Zentrifugenglas wird 30 min auf ein siedendes Wasserbad gestellt und anschließend gekühlt. Man leitet Ammoniakgas ein und fällt das Yttriumhydroxid aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert (20 min bei 2000 U/min) und der Überstand für die Sr 89-Kalibrierung in ein 250 ml-Becherglas überführt. Der Yttriumhydroxidniederschlag wird zweimal mit bidest. Wasser gewaschen, zentrifugiert, und das Wasser mit dem zuvor erhaltenen Überstand vereinigt. Der Yttriumhydroxidniederschlag wird verworfen. Der Überstand wird mit 5 ml konz. Salzsäure angesäuert, mit 1 ml Eisen-III-nitrat-Lösung (5 mg Fe^{+++} /ml) versetzt und auf dem Wasserbad auf ca. 80°C erhitzt. Durch Einleiten von Ammoniakgas wird das Eisen

als Hydroxid gefällt. Der Zeitpunkt der Fällung wird als t_u der Trennung notiert.

Der Eisenhydroxidniederschlag wird in ein 200 ml-Zentrifugenglas filtriert (Schwarzbandfilter) und mit wenig heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad erhitzt, und durch Zugabe von 10 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung das Strontiumcarbonat ausgefällt. Man läßt noch 5 min auf dem Wasserbad bei ca. 80°C stehen und kühlt danach im Eisbad ab. Nach dem Zentrifugieren wird der Strontiumcarbonatniederschlag, wie in Abschnitt 3.2, Nr. 10 beschrieben, zur Messung vorbereitet. Nach dem Wägen als Strontiumcarbonat wird sofort gemessen und der Zeitpunkt des Meßbeginns für jedes Präparat notiert.

Die chemische Ausbeute $\eta_{\text{Sr}89}$ wird nun für jedes der 3 Präparate bestimmt:

$$\eta_{\text{Sr}89} = \frac{m_{\text{SrCO}_3} \cdot 0,5935}{m_{\text{Sr}}} \quad \text{Gl. 12}$$

m_{SrCO_3} = Masse Strontiumcarbonat in mg

m_{Sr} = Masse an zugesetztem Sr^{++} in mg

0,5935 = Umrechnungsfaktor von Strontiumcarbonat in Strontium (siehe auch Gleichung 1)

Zur Korrektur der gemessenen Zählrate in Bezug auf den Zerfall von Sr 89 berechnet man die Zahl der Tage zwischen der Eisenhydroxidfällung zur Zeit t_u und der Mitte der Meßzeit t_M und entnimmt den Zerfallsfaktor $f_{\text{Sr}89}$ entweder der für Sr 89 erstellten Tabelle 3 oder berechnet den Wert nach der Zerfallsformel.

Die Nettozählrate R_n ($R_n = R_b - R_o$) in s^{-1} zur Zeit t_u errechnet man dann nach folgender Formel:

$$R_n(t_u) = \frac{R_n(t_M)}{f_{Sr89}} \quad s^{-1} \quad \text{Gl. 13}$$

bzw.

$$R_n(t_u) = \frac{R_n(t_M)}{e^{-(t/t_{Sr89}) \cdot \ln 2}} \quad s^{-1} \quad \text{Gl. 14}$$

Es bedeuten:

$R_n(t_u)$ = Nettozählrate zur Zeit t_u in s^{-1}
 $R_n(t_M)$ = Nettozählrate zur Zeit t_M in s^{-1}
 t = Zeit von t_u bis t_M in Tagen (d) bzw. Stunden (h)
 t_{Sr89} = Halbwertszeit von Sr 89 = 50,5 d, bzw. 1212 h

Die auf die chemische Ausbeute bezogene Nettozählrate $R'_n(t_u)$ wird wie folgt berechnet:

$$R'_n(t_u) = \frac{R_n(t_u)}{\eta_{Sr89}} \quad s^{-1} \quad \text{Gl. 15}$$

Für die Zählausbeute ϵ_{Sr89} erhält man schließlich:

$$\epsilon_{Sr89} = \frac{R'_n(t_u)}{A_{Sr89}(t_u)} \quad \text{Gl. 16}$$

$A_{Sr89}(t_u)$ = Aktivität der zugesetzten Sr 89-Eichlösung zur Zeit t_u in s^{-1} (bzw. Bq)

Es wird die Zählausbeute ϵ_{Sr89} als Ordinate gegen die Masse des Präparats aufgetragen.

Wie bei der Y 90- und Sr 90-Kalibrierung kann man dann die Zählausbeute ϵ_{Sr89} für die jeweilige Präparatmasse ablesen.

5. Nachweisgrenzen

5.1 Nachweisgrenze von Sr 90

Die Strontium-90-Nachweisgrenze wird nach folgender Formel berechnet:

$$G_{\text{Sr90}} = \varphi \cdot k \cdot \sqrt{\frac{R_0(\text{Sr90})}{t_m(\text{Sr90})} \cdot \left(1 + \frac{t_m(\text{Sr90})}{t_0(\text{Sr90})}\right)} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 17}$$

- G_{Sr90} = Nachweisgrenze von Sr 90 in Bq
 k = Faktor für statistische Sicherheit
 $R_0(\text{Sr90})$ = Nulleffektzählrate in s^{-1} (Ips)
 $t_m(\text{Sr90})$ = Meßzeit der Probe in s
 $t_0(\text{Sr90})$ = Meßzeit der Nulleffektprobe in s
 φ = Kalibrierfaktor $\frac{1}{\epsilon_{\text{Sr90}}}$
 ϵ_{Sr90} = Zählausbeute, Zahl ≤ 1
 Ips = Impulse pro Sekunde

Soll die Nachweisgrenze auf die Masse der zu untersuchenden Lebensmittelprobe bezogen werden, so ist folgende Formel anzuwenden:

$$g_{\text{Sr90}} = G_{\text{Sr90}} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Sr90}} \cdot m_f \cdot q_F \cdot \left(1 + \frac{\epsilon_{\text{Y90}}}{\epsilon_{\text{Sr90}}} \cdot F_{\text{Y90}}\right)} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 18}$$

- η_{Sr90} = chemische Ausbeute an Sr 90; Zahl ≤ 1
 F_{Y90} = Faktor für die Y 90-Nachbildung im Zeitintervall t_m (siehe Tabelle 2)
 m_f = Masse der Asche in kg
 q_F = Quotient Feuchtmasse/Masse der Asche in $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Es zeigt sich, daß die auf den Wert für G_{Sr90} bezogene Nachweisgrenze g_{Sr90} erniedrigt werden kann, wenn das Produkt $\eta_{\text{Sr90}} \cdot m_f \cdot q_F$ über dem Wert von 1 liegt.

5.2 Nachweisgrenze von Y 90

Zur Berechnung der Nachweisgrenze von Y 90 wird folgende Formel angewendet:

$$G_{Y90} = \varphi \cdot k \cdot \sqrt{\frac{R_o(Y90)}{t_m(Y90)} \cdot \left(1 + \frac{t_m(Y90)}{t_o(Y90)}\right)} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 19}$$

$$\varphi = \text{Kalibrierfaktor} \frac{1}{\epsilon_{Y90}}$$

Bei Bezug der Nachweisgrenze G_{Y90} auf die Masse einer Lebensmittelprobe gilt:

$$g_{Y90} = G_{Y90} \cdot \frac{1}{\eta_{Sr89/90} \cdot \eta_{Y90} \cdot f_{Y90} \cdot m_f \cdot q_F} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 20}$$

5.3 Nachweisgrenze von Sr 89

In entsprechender Weise läßt sich auch die Nachweisgrenze G_{Sr89} berechnen.

$$G_{Sr89} = \varphi \cdot k \cdot \sqrt{\frac{R_o(Sr89)}{t_m(Sr89)} \cdot \left(1 + \frac{t_m(Sr89)}{t_o(Sr89)}\right)} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 21}$$

$$\varphi = \text{Kalibrierfaktor} \frac{1}{\epsilon_{Sr89}}$$

Der Wert für g_{Sr89} kann mit folgender Formel ermittelt werden:

$$g_{Sr89} = G_{Sr89} \cdot \frac{1}{\eta_{Sr89} \cdot f_{Sr89} \cdot m_f \cdot q_F} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 22}$$

Die Berechnung der Nachweisgrenzen nach den Gleichungen 21 und 22 ist nur dann zulässig, wenn Sr 89 bei Abwesenheit von Sr 90/Y 90 bestimmt werden soll.

5.4 Nachweisgrenze von Sr 89 in Gegenwart von Sr 90/Y 90

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze von Sr 89 findet folgende Formel Anwendung:

$$G_{\text{Sr89}} = \varphi \cdot k \cdot \sqrt{\frac{R_{\text{O}}(\text{Sr89/90})}{t_{\text{m}}(\text{Sr89/90})} \cdot 1 + \frac{t_{\text{m}}(\text{Sr89/90})}{t_{\text{O}}(\text{Sr89/90})} + \frac{x_1 \cdot R_{\text{n}}(\text{Y90})}{t_{\text{m}}(\text{Sr89/90})} + (x_1 \cdot s_{\text{n}}(\text{Y90}))^2}$$

Bq Gl. 23

$$x_1 = \frac{\epsilon_{\text{Sr90}} + \epsilon_{\text{Y90}} \cdot F_{\text{Y90}}}{f_{\text{Y90}} \cdot \eta_{\text{Y90}} \cdot \epsilon_{\text{Y90}}}$$

Zur Erläuterung der einzelnen Symbole wird auf die Zusammenfassung im Anhang verwiesen. Zusätzlich gilt

$$\varphi = \text{Kalibrierfaktor} \frac{1}{\epsilon_{\text{Sr89}}}$$

Bei Umrechnung der Nachweisgrenze G_{Sr89} auf die Masse der jeweiligen Lebensmittelprobe ist folgende Formel zu verwenden:

$$g_{\text{Sr89}} = G_{\text{Sr89}} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Sr89/90}} \cdot f_{\text{Sr89}} \cdot m_{\text{f}} \cdot q_{\text{F}}} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 24}$$

Berechnungsbeispiele sind in Abschnitt 6.2 enthalten.

6. Berechnung der Analysenergebnisse

Bei der Berechnung der Analysenergebnisse, Nachweisgrenzen und Standardabweichungen werden vereinfachende Modelle angewandt, die in ausreichender Näherung richtige Werte liefern. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Berechnungsverfahren ist die Einhaltung der in dieser Anleitung beschriebenen analytischen Bedingungen. Änderungen in der Analysenmethode sind zu vermeiden, wenn neben Sr 90/Y 90 auch Sr 89 zu bestimmen ist. Es können jedoch Gründe vorliegen, die ein Abweichen von der vorgeschriebenen Arbeitsweise für die Analyse von Sr 90/Y 90 erfordern. Für den Fall der Abwesenheit von Sr 89 sind dann bei der

Berechnung der Analyseergebnisse die nur für den nachfolgenden Abschnitt 6.1 geltenden Regeln zu beachten:

- 1) Beträgt die Zeitspanne zwischen Probenahme und Beginn der Analyse mehrere Monate, dann ist der Zerfall des Sr 90 (Halbwertszeit 28,2 Jahre) zu berücksichtigen, indem die gemessene Aktivität mit folgendem Abklingfaktor auf den Zeitpunkt der Probenahme korrigiert wird:

$$f(t_1) = e^{\lambda_{\text{Sr90}} \cdot t_1} \quad \text{Gl. 25}$$

Der Faktor $f(t_1)$ kann in den Zähler der Gleichung 29 für a_{Sr90} oder der Gleichung 30 für a_{Y90} in Abschnitt 6.1 eingesetzt werden.

- 2) Wird zwischen der 1. und 2. Yttriumhydroxidfällung nicht 20 Tage bis zur Gleichgewichtseinstellung Sr 90/Y 90 gewartet, sondern das Y 90 bereits früher abgetrennt, dann ist mit folgendem Nachbildungsfaktor zu korrigieren:

$$f(t_2) = \frac{\lambda_{\text{Y90}} - \lambda_{\text{Sr90}}}{\lambda_{\text{Y90}} \left[e^{-\lambda_{\text{Sr90}} \cdot t_2} - e^{-\lambda_{\text{Y90}} \cdot t_2} \right]} \quad \text{Gl. 26}$$

Der Faktor $f(t_2)$ hat den gleichen Wert wie $1/F_{\text{Y90}}$ und kann demnach aus Tabelle 2 errechnet werden. Er wird in den Zähler der Gleichung 30 für die Berechnung von a_{Y90} im Abschnitt 6.1 eingesetzt. $f(t_2)$ beträgt etwa 1, wenn die Gleichgewichtseinstellung nach 20 Tagen erreicht ist.

- 3) Ist die Zeitspanne zwischen der 2. Yttriumabtrennung und dem Beginn der Messung ungewöhnlich groß, dann ist folgender Abklingfaktor anzuwenden:

$$f(t_3) = e^{\lambda_{\text{Y90}} \cdot t_3} \quad \text{Gl. 27}$$

Wird der Abklingfaktor $f(t_3)$ für Berechnungen verwendet, dann ist gleichzeitig eine Korrektur für die Meßzeit t_m durch folgenden Abklingfaktor erforderlich:

$$f(t_m) = \frac{\lambda_{Y90} \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_{Y90} \cdot t_m}} \quad \text{Gl. 28}$$

Das Produkt $f(t_3) \cdot f(t_m)$ ersetzt den ansonsten für die Berechnung von a_{Y90} in Gleichung 30 verwendeten Abklingfaktor $1/f_{Y90}$, der die Zeit von der 2. Yttrium-Abtrennung t_b bis zur halben Meßzeit t_m erfaßt. Das Produkt ist im Zähler der Gleichung 30 für a_{Y90} einzusetzen.

In den Regeln 1) bis 3) bedeuten:

$$\lambda_{Sr90} = \frac{\ln 2}{t_{Sr90}} \text{ s}^{-1} \quad \text{Zerfallskonstante des Sr 90}$$

$$\lambda_{Y90} = \frac{\ln 2}{t_{Y90}} \text{ s}^{-1} \quad \text{Zerfallskonstante des Y 90}$$

6.1 Berechnung der Sr 90-Aktivität

Die Berechnung der Sr 90-Aktivität in Abwesenheit von Sr 89 erfolgt nach folgender Formel:

$$a_{Sr90} = \frac{R_n(\text{Sr90})}{\eta_{Sr90} \cdot \epsilon_{Sr90} \cdot m_f \cdot q_F \cdot \left(1 + \frac{\epsilon_{Y90}}{\epsilon_{Sr90}} \cdot F_{Y90}\right)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 29}$$

Darin bedeuten:

$$\begin{aligned} a_{Sr90} &= \text{Aktivität der Probe in Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \\ R_n(\text{Sr90}) &= \text{Nettozählrate } R_b(\text{Sr90}) - R_o \text{ in s}^{-1} \text{ (Ips)} \\ R_b(\text{Sr90}) &= \text{Bruttozählrate der Probe in s}^{-1} \text{ (Ips)} \\ F_{Y90} &= \text{Nachbildungsfaktor für Y 90 im Zeitintervall } t \text{ (} t \text{ ergibt sich aus dem Zeitpunkt der Abtrennung } t_b \text{ und der Mitte der Messung } t_M \text{)} \\ \eta_{Sr90} &= \text{chemische Ausbeute von Sr 90, Zahl } \leq 1 \\ \epsilon_{Sr90} &= \text{Zählausbeute von Sr 90, Zahl } \leq 1 \\ \epsilon_{Y90} &= \text{Zählausbeute von Y 90, Zahl } \leq 1 \end{aligned}$$

- m_f = Masse der Asche in kg
 q_f = Quotient Feuchtmasse/Masse der Asche in $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$
 I_{ps} = Impulse pro Sekunde

Der Wert für a_{Sr90} in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ kann durch Division mit 0,037 in $\text{pCi} \cdot \text{kg}^{-1}$ umgerechnet werden.

Einfacher und genauer ist es, wenn genügend Zeit zur Verfügung steht, das Sr 90 nach Einstellung des Gleichgewichtes (20 Tage nach der Eisenhydroxidfällung) über das Y 90 zu messen, da die Zählzelle des Y 90 wesentlich größer als für Sr 90 ist. Allerdings muß die chemische Ausbeute von Yttrium zusätzlich bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt werden.

Die Berechnung erfolgt dann nach der Formel

$$a_{\text{Y90}} = \frac{R_n(\text{Y90})}{f_{\text{Y90}} \cdot \eta_{\text{Y90}} \cdot \eta_{\text{Sr90}} \cdot \epsilon_{\text{Y90}} \cdot m_f \cdot q_f} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 30}$$

Für die Berechnung des bei der Messung auftretenden statistisch bedingten Zählfehlers gilt folgende Beziehung, die für den 99,9 %- Vertrauensbereich ($k = 3$) anzugeben ist.

$$s_n(\text{Sr90}) = k \cdot \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_o}{t_o}} \quad \text{s}^{-1} \quad \text{Gl. 31}$$

Darin bedeuten:

- $s_n(\text{Sr90})$ = Standardabweichung der Nettozählrate R_n
 in s^{-1}
 R_b = Bruttozählrate der Probe in s^{-1}
 R_o = Nulleffektzählrate (Meßschälchen)
 in s^{-1}
 t_m = Meßzeit für die Bruttozählrate der Probe
 in s
 t_o = Meßzeit des Nulleffekts in s

Der chemisch-analytische Fehler ist im Vergleich zum statistischen Zählfehler wegen der notwendigen Manipulation beim Trennungsgang sehr viel höher. Der Gesamtfehler schwankt im allgemeinen zwischen 9 und 14 %. Der Gesamtfehler verringert sich entsprechend bei steigender Aktivität der Meßprobe.

Um die Standardabweichung $s(a_{\text{Sr90}})$ der gemessenen Aktivität a_{Sr90} zu ermitteln, wird der Wert für $s_n(\text{Sr90})$ anstelle von $R_n(\text{Sr90})$ in Gleichung 29 für a_{Sr90} eingesetzt.

Beispiel für die Berechnung der Aktivität von Sr 90

Aus 753,3 g Lebensmittel wurden durch Veraschung 6,02 g Asche erhalten. Für das nach der chemischen Abtrennung gemessene Sr 90 wurden folgende Werte erhalten:

$R_b = 0,227 \text{ s}^{-1}$ (13,62 Ipm), $R_o = 0,017 \text{ s}^{-1}$ (1,02 Ipm). Damit war $R_n = 0,21 \text{ s}^{-1}$ (12,6 Ipm). Die Meßzeit betrug jeweils 60000 s (1000 min). Die im Zeitintervall t (t_b bis $t_M = 15,333 \text{ h}$) gebildete Aktivität des Tochternuklids Y 90 wurde mit Hilfe des Faktors $F_{\text{Y90}} = 0,1528$ aus der Tabelle 2 berechnet. Außerdem wurden folgende Werte ermittelt: $\eta_{\text{Sr90}} = 0,669$, $m_f = 0,00602 \text{ kg}$, $\epsilon_{\text{Sr90}} = 0,19$, $\epsilon_{\text{Y90}} = 0,28$, $q_F = 125,13$.

Werden diese Werte in die Gleichung 29 eingesetzt, so erhalten wir:

$$a_{\text{Sr90}} = \frac{0,21}{0,669 \cdot 0,19 \cdot 0,00602 \cdot 125,13 \cdot \left(1 + \frac{0,28}{0,19} \cdot 0,1528\right)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\text{Sr90}} = 1,79 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (48,38 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Die dreifache Standardabweichung ergibt für unsere Messung:

$$s_n(\text{Sr90}) = 3 \cdot \sqrt{\frac{0,227}{60000} + \frac{0,017}{60000}} \text{ s}^{-1}$$

$$s_n(\text{Sr90}) = 6,05 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (0,36 \text{ Ipm})$$

$$s(a_{\text{Sr90}}) = \frac{6,05 \cdot 10^{-3}}{0,669 \cdot 0,19 \cdot 0,00602 \cdot 125,13 \cdot (1 + \frac{0,28}{0,19} \cdot 0,1528)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$s(a_{\text{Sr90}}) = 0,052 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1,39 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Das Endergebnis lautet demnach:

$$a_{\text{Sr90}} = 1,79 \pm 0,052 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (48,38 \pm 1,39 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

6.2 Berechnung der Sr 89-Aktivität in Gegenwart von Sr 90

Die Berechnung der Aktivität erfolgt nach folgender Formel:

$$\begin{aligned} A_{\text{Sr89/90}} &= A_{\text{Sr89}} + A_{\text{Sr90}} && \text{Bq} \\ A_{\text{Sr89}} &= A_{\text{Sr89/90}} - A_{\text{Sr90}} && \text{Bq} \end{aligned}$$

Nach Einstellung des Gleichgewichts (20 Tage) ist in der Probe die Aktivität des Y 90 gleich der Aktivität des Sr 90.

$$\begin{aligned} A_{\text{Sr90}} &= A_{\text{Y90}} && \text{Bq} \\ A_{\text{Sr89}} &= A_{\text{Sr89/90}} - A_{\text{Y90}} && \text{Bq} \end{aligned}$$

Danach gelten folgende Gleichungen:

$$A_{\text{Y90}} = \frac{R_n(\text{Y90})}{f_{\text{Y90}} \cdot \eta_{\text{Y90}} \cdot \eta_{\text{Sr89/90}} \cdot \epsilon_{\text{Y90}}} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 32}$$

$$A_{\text{Sr90}} = \frac{R_n(\text{Sr90})}{\eta_{\text{Sr90}} \cdot \epsilon_{\text{Sr90}} \cdot (1 + \frac{\epsilon_{\text{Y90}}}{\epsilon_{\text{Sr90}}} \cdot F_{\text{Y90}})} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 33}$$

$$\frac{R_n(\text{Sr90})}{\eta_{\text{Sr90}} \cdot \epsilon_{\text{Sr90}} \cdot (1 + \frac{\epsilon_{\text{Y90}}}{\epsilon_{\text{Sr90}}} \cdot F_{\text{Y90}})} = \frac{R_n(\text{Y90})}{f_{\text{Y90}} \cdot \eta_{\text{Y90}} \cdot \eta_{\text{Sr89/90}} \cdot \epsilon_{\text{Y90}}} \quad \text{s}^{-1}$$

Bei $\eta_{\text{Sr90}} = \eta_{\text{Sr89/90}}$ gilt

$$R_n(\text{Sr90}) = R_n(\text{Y90}) \cdot \frac{\epsilon_{\text{Sr90}} + \epsilon_{\text{Y90}} \cdot F_{\text{Y90}}}{f_{\text{Y90}} \cdot \eta_{\text{Y90}} \cdot \epsilon_{\text{Y90}}} \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. 34}$$

Da $R_n(\text{Sr89}) = R_n(\text{Sr89/90}) - R_n(\text{Sr90})$ ist, wird bei Ersatz von $R_n(\text{Sr90})$ aus Gleichung 34 folgender Ausdruck erhalten:

$$R_n(\text{Sr89}) = R_n(\text{Sr89/90}) - R_n(\text{Y90}) \cdot \frac{\epsilon_{\text{Sr90}} + \epsilon_{\text{Y90}} \cdot F_{\text{Y90}}}{f_{\text{Y90}} \cdot \eta_{\text{Y90}} \cdot \epsilon_{\text{Y90}}} \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. 35}$$

$$x_1 = \frac{\epsilon_{\text{Sr90}} + \epsilon_{\text{Y90}} \cdot F_{\text{Y90}}}{f_{\text{Y90}} \cdot \eta_{\text{Y90}} \cdot \epsilon_{\text{Sr89}}}$$

Es gilt weiterhin

$$A_{\text{Sr89}} = \frac{R_n(\text{Sr89})}{f_{\text{Sr89}} \cdot \eta_{\text{Sr89/90}} \cdot \epsilon_{\text{Sr89}}} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 36}$$

$$A_{\text{Sr89}} = \frac{R_n(\text{Sr89/90}) - x_1 \cdot R_n(\text{Y90})}{f_{\text{Sr89}} \cdot \eta_{\text{Sr89/90}} \cdot \epsilon_{\text{Sr89}}} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 37}$$

und bezogen auf die Masse des eingesetzten Lebensmittels:

$$a_{\text{Sr89}} = \frac{R_n(\text{Sr89/90}) - x_1 \cdot R_n(\text{Y90})}{f_{\text{Sr89}} \cdot \eta_{\text{Sr89/90}} \cdot \epsilon_{\text{Sr89}} \cdot m_f \cdot q_F} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 38}$$

In die Gleichungen 37 und 38 gehen danach nur die tatsächlich gemessenen Zählraten des Sr 89/90-Präparats und des Y 90-Präparats ein.

Darin bedeuten:

$$\begin{aligned} a_{\text{Y90}} &= \text{Aktivität des Y 90 in Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \\ a_{\text{Sr90}} &= \text{Aktivität des Sr 90 in Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \\ a_{\text{Sr89}} &= \text{Aktivität des Sr 89 in Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \\ R_n(\text{Y90}) &= \text{Nettozählrate des Y 90 (} R_b(\text{Y90}) - R_o \text{)} \\ &\quad \text{in s}^{-1} \end{aligned}$$

- $R_n(\text{Sr90})$ = Errechnete Nettozählrate des Sr 90 in s^{-1}
 $R_n(\text{Sr89/90})$ = Nettozählrate von Sr 89/90
 $(R_b(\text{Sr89/90}) - R_o)$ in s^{-1}
 $f_{\text{Y90}}, f_{\text{Sr89}}$ = Zerfallsfaktoren für Y 90 bzw. Sr 89
 (siehe Tabellen 1 und 3)
 F_{Y90} = Nachbildungsfaktor für Y 90 (siehe Tabelle 2)
 $\epsilon_{\text{Sr90}}, \epsilon_{\text{Sr89}}, \epsilon_{\text{Y90}}$ = Zählausbeuten von Sr 90, Sr 89 und Y 90,
 Zahl ≤ 1
 $\eta_{\text{Y90}}, \eta_{\text{Sr89/90}}$ = Chemische Ausbeuten von Y 90 bzw. Sr 89/90,
 Zahl ≤ 1
 m_f = Masse der Asche in kg
 q_F = Quotient Feuchtmasse/Masse der Asche
 in $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Beispiel für die Berechnung der Aktivität von Sr 89 in Gegenwart von Sr 90:

800 g Lebensmittel ergaben 6 g Asche. Nach dem Trennungsgang wurden für das Y 90-Präparat folgende Werte erhalten:

$$R_b(\text{Y90}) = 0,20 \text{ s}^{-1} \text{ (12 Ipm)}, R_o(\text{Y90}) = 0,0125 \text{ s}^{-1} \text{ (0,75 Ipm)},$$

$$R_n(\text{Y90}) = 0,1875 \text{ s}^{-1} \text{ (11,25 Ipm)}, t_b \text{ bis } t_M(\text{Y90}) = 16,00 \text{ h},$$

Zerfallsfaktor $f_{\text{Y90}} = 0,8411$, $\eta_{\text{Y90}} = 0,98$, $\epsilon_{\text{Y90}} = 0,28$.

Für das Sr 89/90-Präparat wurden folgende Werte ermittelt:

$$R_b(\text{Sr89/90}) = 0,45 \text{ s}^{-1} \text{ (27 Ipm)}, R_o(\text{Sr89/90}) = 0,0125 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{(0,75 Ipm)}, R_n(\text{Sr89/90}) = 0,4375 \text{ s}^{-1} \text{ (26,25 Ipm)}, t_b \text{ bis}$$

$$t_M(\text{Sr89/90}) = 25,50 \text{ h (1,06 d)}, \text{Nachbildungsfaktor } F_{\text{Y90}} =$$

$$0,2410, \text{Zerfallsfaktor } f_{\text{Sr89}} = 0,9856, \epsilon_{\text{Sr90}} = 0,18, \epsilon_{\text{Sr89}}$$

$$= 0,23, \eta_{\text{Sr89/90}} = 0,70, m_f = 0,006, q_F = 133,3.$$

Nach Gleichung 35 gilt:

$$R_n(\text{Sr89}) = 0,4375 - \frac{0,18 + 0,28 \cdot 0,2410}{0,8411 \cdot 0,98 \cdot 0,28} \cdot 0,1875 \text{ s}^{-1}$$

$$R_n(\text{Sr89}) = 0,2364 \text{ s}^{-1} \quad (14,19 \text{ Ipm})$$

Für die massebezogene Aktivität gilt nach Gleichung 38:

$$a_{\text{Sr89}} = \frac{0,2364}{0,9856 \cdot 0,70 \cdot 0,23 \cdot 0,006 \cdot 133,3} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\text{Sr89}} = 1,86 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (50,3 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Der Wert für a_{Sr89} gilt für den Zeitpunkt t_b und kann auf den Zeitpunkt der Probenahme t_A extrapoliert werden. Bei einer Zeitspanne von t_A bis $t_b = 50,5$ Tagen erhalten wir als Endergebnis, indem a_{Sr89} durch den Zerfallsfaktor $f_{\text{Sr89}} = 0,5$ dividiert wird:

$$a'_{\text{Sr89}} = 3,72 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (100,5 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Die Berechnung der Aktivität des Sr 90 über das Y 90 lautet nach Gleichung 30:

$$a_{\text{Sr90}} = a_{\text{Y90}} = \frac{0,1875}{0,8411 \cdot 0,98 \cdot 0,70 \cdot 0,28 \cdot 0,006 \cdot 133,3} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\text{Sr90}} = a_{\text{Y90}} = 1,45 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (39,2 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Berechnung der dreifachen Standardabweichungen:

Zunächst benötigt man die dreifachen Standardabweichungen der gemessenen Nettozählraten $R_n(\text{Sr89/90})$ und $R_n(\text{Y90})$, die auf den jeweiligen Meßzeitpunkt bezogen sind. Entsprechend Gleichung 31 gilt:

$$s_n(\text{Sr89/90}) = 3 \cdot \sqrt{\frac{R_b(\text{Sr89/90})}{t_m(\text{Sr89/90})} + \frac{R_o(\text{Sr89/90})}{t_o(\text{Sr89/90})}} \quad \text{s}^{-1}$$

$$s_n(Y90) = 3 \cdot \sqrt{\frac{R_b(Y90)}{t_m(Y90)} + \frac{R_o(Y90)}{t_o(Y90)}} \text{ s}^{-1}$$

Bei den folgenden Werten für $R_b(\text{Sr89/90}) = 0,45 \text{ s}^{-1}$, $R_b(Y90) = 0,20 \text{ s}^{-1}$, $t_m(\text{Sr89/90}) = 60000 \text{ s}$, $t_o(\text{Sr89/90}) = 60000 \text{ s}$, $t_m(Y90) = 60000 \text{ s}$, $t_o(Y90) = 60000 \text{ s}$, $R_o(\text{Sr89/90}) = 0,0125 \text{ s}^{-1}$, $R_o(Y90) = 0,0125 \text{ s}^{-1}$ erhält man:

$$s_n(\text{Sr89/90}) = 0,008329 \text{ s}^{-1} \quad (0,50 \text{ Ipm})$$

$$s_n(Y90) = 0,005646 \text{ s}^{-1} \quad (0,34 \text{ Ipm})$$

Die Standardabweichung der errechneten Nettozählrate von Sr 89 erhält man nach der Formel

$$s_n(\text{Sr89}) = \sqrt{s_n(\text{Sr89/90})^2 + x_1^2 \cdot s_n(Y90)^2} \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. 39}$$

Mit den Zahlenwerten aus dem Rechenbeispiel ist nach Gleichung 23:

$$x_1 = \frac{0,18 + 0,28 \cdot 0,2410}{0,8411 \cdot 0,98 \cdot 0,28} = 1,0723$$

und damit

$$s_n(\text{Sr89}) = \sqrt{0,008329^2 + 1,0723^2 \cdot 0,005646^2} \text{ s}^{-1}$$

$$s_n(\text{Sr89}) = 0,01030 \text{ s}^{-1} \quad (0,62 \text{ Ipm})$$

Analog zu den Bestimmungsgleichungen für die Aktivitätskonzentrationen a_{Sr90} und a_{Sr89} lassen sich deren Standardabweichungen errechnen:

$$s(a_{\text{Sr90}}) = s_n(Y90) \cdot a_{\text{Sr90}}/R_n(Y90) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 40}$$

$$s(a_{\text{Sr90}}) = 0,005646 \cdot \frac{1,45}{0,1875} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$s(a_{\text{Sr90}}) = 0,0437 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1,18 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$s(a_{\text{Sr89}}) = s_n(\text{Sr89}) \cdot a_{\text{Sr89}} / R_n(\text{Sr89}) \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 41}$$

$$s(a_{\text{Sr89}}) = 0,01030 \cdot \frac{1,86}{0,2364} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$s(a_{\text{Sr89}}) = 0,0810 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2,19 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Das Endergebnis lautet demnach:

$$a_{\text{Sr90}} = a_{\text{Y90}} = 1,45 \pm 0,04 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (39,2 \pm 1,2 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$a_{\text{Sr89}} = 1,86 \pm 0,08 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (50,3 \pm 2,2 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Es gilt für den Zeitpunkt t_p und muß gegebenenfalls auf den Zeitpunkt der Probenahme umgerechnet werden.

Berechnung der Nachweisgrenzen:

Es wird auf die Formeln in Abschnitt 5 Bezug genommen. Nach Gleichung 19 ergibt sich bei $k = 3$ für die Nachweisgrenze G_{Y90} folgender Wert mit $\varphi = 1/0,28$:

$$G_{\text{Y90}} = \frac{3}{0,28} \sqrt{\frac{0,0125}{60000} \cdot \left(1 + \frac{60000}{60000}\right)} = 6,916 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$$

$$G_{\text{Y90}} = 6,916 \text{ mBq} \quad (0,19 \text{ pCi})$$

und für die massebezogene Nachweisgrenze im Lebensmittel nach Gleichung 20:

$$g_{\text{Y90}} = 6,916 \cdot \frac{1}{0,8411 \cdot 0,70 \cdot 0,98 \cdot 0,006 \cdot 133,3}$$

$$g_{\text{Y90}} = 14,99 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (0,41 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Für die Nachweisgrenze G_{Sr89} lassen sich nach Gleichung 23 folgende Werte ermitteln (mit $k = 3$ und $\varphi = 1/0,23$) :

$$G_{\text{Sr89}} = 82,93 \text{ mBq (2,24 pCi)}$$

Für die massebezogene Nachweisgrenze im Lebensmittel wird nach Gleichung 24 folgender Wert berechnet:

$$g_{\text{Sr89}} = 82,93 \cdot \frac{1}{0,70 \cdot 0,9856 \cdot 0,006 \cdot 133,3}$$

$$g_{\text{Sr89}} = 150,29 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (4,06 pCi} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

Die Nachweisgrenzen beziehen sich auf den Zeitpunkt t_b der Abtrennung von Y 90.

7. Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

Geräte und Meßgeräte

Muffelofen für die Nachveraschung bei 900°C

Weißbandfilter ϕ 125 mm (z.B. Schleicher und Schüll, Nr. 589/2), aschefreie Rundfilter für quantitative Analysen mittelschnell, Filtrationszeit (s) nach Prüfsystem Herzog = 140

Schwarzbandfilter, ϕ 125 mm (z.B. Schleicher und Schüll, Nr. 589/1), aschefreie Rundfilter für quantitative Analysen schnell, Filtrationszeit (s) nach Prüfsystem Herzog = 50

Schwarzbandfilter, aschefrei, ϕ 70 mm (z.B. Schleicher und Schüll, Nr. 589/1)

Glasfaserfilter ϕ 70 mm (z.B. Schleicher und Schüll, Nr. 8)

Saugflasche und Porzellannutsche

Wasserstrahlpumpe

Tiegel zum Veraschen aus Porzellan, hohe Form, ϕ 60 mm, h = 75 mm

Oberflächenverdampfer ϕ 30 cm

Zentrifuge für 500 ml- und 250 ml-Zentrifugengläser

Zentrifuge für 100 ml-Zentrifugengläser

500 ml-Zentrifugengläser

250 ml-Zentrifugengläser

100 ml-Zentrifugengläser

Glasfritten, Porosität 4

V2A-Metall-Zentrifugenhülsen mit abschraubbarem Boden

Magnetrührer

Rührstäbchen

Meßschälchen, hohe Form ϕ 30 mm, h = 8 mm (z.B. Bender u. Hobein, Karlsruhe)

Low-Level-Beta-Zählgerät (z.B. Typ Omni-Guard der Firma Tracerlab Inc.)

Lösungen und Chemikalien

Strontiumträgerlösung (10 mg Sr^{++} /1 ml H_2O):

24,15 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ /1 l bidest. H_2O

Yttriumträgerlösung (10 mg Y^{+++} /1 ml H_2O):

34,12 g YCl_3 /1 l bidest. H_2O

Bariumträgerlösung (10 mg Ba^{++} /1 ml H_2O):

15,16 g BaCl_2 /1 l bidest. H_2O

Eisenträgerlösung (10 mg Fe^{+++} /1 ml H_2O):

72,34 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ /1 l bidest. H_2O

Salpetersäure 6 mol/l:

492 ml 65%ige HNO_3 werden auf 1000 ml verdünnt

Essigsäure 6 mol/l:

345 ml Eisessig werden auf 1000 ml verdünnt

Natriumchromatlösung 0,2 mol/l:

32,39 g Na_2CrO_4 /1 l bidest. H_2O

Ammoniumacetatlösung 3 mol/l:

231,2 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ /1 l bidest. H_2O

Natriumcarbonatlösung 1 mol/l:

105,99 g Na_2CO_3 /1 l bidest. H_2O

Natriumcarbonatlösung 20%ig

Natriumcarbonatlösung 25%ig

Ammoniumacetatlösung 50%ig

Ammoniumoxalatlösung 0,1%ig

Salzsäure 32%ig

Salzsäure 16%ig

Oxalsäure

Oxalsäure, 8%ige Lösung in H_2O

Ammoniak, 25%ige Lösung in H_2O

Natronlauge 25%ig

Salpetersäure, rauchend

Ammoniumchlorid

Methanol p.a.

NH_3 -Gas, Druckgasflasche

UHU-Lösung 5%ig (5 g UHU/100 ml Aceton)

Methylrot als Indikator

(0,1 g Methylrot gelöst in 300 ml Ethanol und 200 ml H_2O)

8. Anhang

Herstellung und Test der Strontiumträgerlösung

24,1532 g Strontiumnitrat werden in einen 1 l-Meßkolben gegeben und mit bidest. H₂O bis zur Marke aufgefüllt, das entspricht 10 mg Sr⁺⁺/1 ml H₂O. Zur Überprüfung werden von dieser Lösung dreimal je 10 ml in getrennte 50 ml-Bechergläser einpipettiert, mit bidest. H₂O auf 20 ml aufgefüllt und 5 min auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend leitet man Ammoniakgas ein, bis der pH-Wert 8 erreicht ist. Tropfenweise wird 10 ml gesättigte Natriumcarbonat-Lösung zugegeben, auf dem Wasserbad 5 min lang erhitzt und danach im Eisbad gekühlt. Der Niederschlag wird durch eine gewogene Glasfritte mit der Porosität 4 filtriert, zweimal mit je 2 ml bidest. H₂O und zweimal mit je 2 ml Methanol gewaschen und kräftig abgesaugt. Das Strontiumcarbonat wird im Trockenschrank 40 min bei 110°C getrocknet, dann kühlt man im Exsikkator ab und wägt nach 30 min.

$$\text{Berechnung: } m_{\text{Sr}} = \frac{m_{\text{SrCO}_3} \cdot 0,5935}{10} \quad \text{mg/ml}$$

$$m_{\text{Sr}} = \text{Masse Sr}^{++} \text{ in mg}$$

$$m_{\text{SrCO}_3} = \text{Masse SrCO}_3 \text{ in mg}$$

$$0,5935 = \text{Umrechnungsfaktor von SrCO}_3 \text{ in Sr}^{++}$$

$$10 = \text{vorgelegtes Volumen der Trägerlösung in ml}$$

Herstellung und Test der Yttriumträgerlösung

34,1210 g YCl₃·6H₂O werden in einen 1 l-Meßkolben gegeben, in bidest. H₂O gelöst und bis zur Marke aufgefüllt, das entspricht 10 mg Y⁺⁺⁺/1 ml H₂O.

Zur Überprüfung werden von dieser Lösung dreimal je 10 ml in getrennte 50 ml-Bechergläser einpipettiert und 3 ml Salpetersäure 6 mol/l hinzugegeben. Nachdem man 10 min auf dem Wasserbad erhitzt hat, setzt man 20 ml einer 8 %igen Oxalsäurelösung

zu, erhitzt nochmals 10 min auf dem Wasserbad und kühlt dann in kaltem Wasser ab. Man filtriert den Niederschlag durch eine gewogene Glasfritte mit der Porosität 4 und wäscht zweimal mit je 10 ml bidest. H₂O, zweimal mit je 10 ml Methanol und einmal mit 10 ml Diethylether aus. Der Yttriumoxalatniederschlag wird im Trockenschrank 30 min bei 110°C getrocknet und nach dem Abkühlen (im evakuierten Exsikkator) gewogen.

$$\text{Berechnung: } m_Y = \frac{m_{Y\text{Ox}} \cdot 0,313}{10} \text{ mg/ml}$$

m_Y = Masse Y⁺⁺⁺ in mg

$m_{Y\text{Ox}}$ = Masse Y₂(C₂O₄)₃ · 7 H₂O in mg. Da die Angaben über den Wassergehalt von Yttriumoxalat schwanken, wurde diejenige Zusammensetzung gewählt, die eigenen empirischen Ermittlungen am nächsten kam.

0,313 = Umrechnungsfaktor von Yttriumoxalat in Y⁺⁺⁺

10 = vorgelegtes Volumen der Trägerlösung in ml

Literaturverzeichnis

- 1) J.H. HARLEY (ed.)
EML Procedures Manual
Report HASL-300, 1972, Section E-Sr-01 to E-Sr-05
- 2) Atomic Energy of Canada, Ltd.
Radiochemical Procedures for Strontium and Yttrium
Report CRC-688, 1957, 17 p.
- 3) E.A. MARTELL
The Chicago Sunshine Method, Absolute Assay of Strontium-90
in Biological Materials, Soils, Waters, and Air Filters
Report AECU-3262, May 1956, 59 p.
- 4) F.J. BRYANT, A. MORGAN, G.S. SPICER
The Determination of Radiostrontium in Biological Materials
Report AERE-R-3030, August 1959, 35 p.
- 5) G. HERRMANN, G. ERDELEN
Radiochemische Methoden zur Bestimmung von Radionukliden,
Strontium 89 und 90
Schriftenreihe Strahlenschutz, Heft 10, 1959, 72 S.,
Verlag Gersbach und Sohn GmbH, Braunschweig
- 6) World Health Organization
Methods of Radiochemical Analysis, 3. Strontium
WHO, Geneva, 1966, p. 52-83
- 7) Determination of Strontium-89 and Strontium-90 in Water,
Vegetation, Soil, and Biological Tissue
Report EMSL-LV-0539-17, March 1979, p. 65-72
- 8) H.L. KRIEGER, E.L. WHITTAKER
Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in
Drinking Water, Section 9, Radioactive Strontium in Drink-
ing Water, Method 905.0
Report EPA-600/4-80-32, August 1980, p. 58-74

Zusammenfassung der verwendeten Symbole

R_b	=	Bruttozählrate in s^{-1}
R_o	=	Nulleffektzählrate (leeres Meßschälchen) in s^{-1}
R_n	=	$R_b - R_o$ = Nettozählrate in s^{-1}
$R_n(t_p)$	=	Nettozählrate zum Zeitpunkt t_p in s^{-1}
$R_n(t_x)$	=	Nettozählrate zum Zeitpunkt t_x in s^{-1}
R'_n	=	Auf die chemische Ausbeute bezogene Nettozählrate in s^{-1}
A_{Y90}	=	Y 90-Aktivität in Bq
$A_{Y90}(t_p)$	=	Y 90-Aktivität zur Zeit t_p in Bq
A_{Sr90}	=	Sr 90-Aktivität in Bq
$A_{Sr90}(t_x)$	=	Sr 90-Aktivität zur Zeit t_x in Bq
A_{Sr89}	=	Sr 89-Aktivität in Bq
m_{Ca}	=	Masse Calcium in mg
m_{CaOx}	=	Masse Calciumoxalat in mg
m_{YOx}	=	Masse Yttriumoxalat in mg
m_Y	=	Masse des zugesetzten Y^{+++} in mg
m_{SrCO3}	=	Masse Strontiumcarbonat in mg
m_{Sr}	=	Masse des zugesetzten Sr^{++} in mg
t_A	=	Zeitpunkt der Probenahme
t_a	=	Zeitpunkt der 1. Abtrennung des Y 90 vom Sr 90 mit Hilfe der $Fe(OH)_3$ -Fällung bei der Meßprobe
t_b	=	Zeitpunkt der 2. Abtrennung des Y 90 von Sr 90 als $Y(OH)_3$ nach dem Einstellen des Gleichgewichts nach 20 Tagen bei der Meßprobe
t_p	=	Zeitpunkt der 1. Abtrennung des Y 90 vom Sr 90 als $Y(OH)_3$ bei der Eichprobe des Sr 90
t_x	=	Zeitpunkt der 2. Abtrennung des Y 90 vom Sr 90 mit Hilfe der $Fe(OH)_3$ -Fällung bei der Eichprobe
t_M	=	Zeitpunkt nach Ablauf der Hälfte der Meßzeit t_m
t_u	=	Zeitpunkt der $Fe(OH)_3$ -Fällung bei der Eichprobe des Sr 89
t_m	=	Gesamtmeßzeit der Probe in s
t_o	=	Meßzeit des Nulleffekts in s

- ϵ_{Y90} = Zählausbeute für Y 90, Zahl ≤ 1
 ϵ_{Sr90} = Zählausbeute für Sr 90, Zahl ≤ 1
 ϵ_{Sr89} = Zählausbeute für Sr 89, Zahl ≤ 1
 f_{Y90} = Zerfallsfaktor für Y 90; $f_{Y90} = e^{-\lambda \cdot t}$
 F_{Y90} = Faktor für die Y 90-Nachbildung; $F_{Y90} = 1 - e^{-\lambda \cdot t}$
 f_{Sr89} = Zerfallsfaktor für Sr 89; $f_{Sr89} = e^{-\lambda \cdot t}$
 m_f = Masse der Asche in kg
 q_F = Verhältnis Feuchtmasse/Aschenmasse
 η_{Y90} = Chemische Ausbeute an Y 90, Zahl ≤ 1
 η_{Sr90} = Chemische Ausbeute an Sr 90, Zahl ≤ 1
 η_{Sr89} = Chemische Ausbeute an Sr 89, Zahl ≤ 1
 G_{Sr90} = Nachweisgrenze von Sr 90 in Bq
 g_{Sr90} = Nachweisgrenze von Sr 90 in $Bq \cdot kg^{-1}$
 $s_n(Sr90)$ = Standardabweichung der Nettozählrate R_n für Sr 90
in s^{-1}
 $s(A_{Sr90})$ = Standardabweichung der Sr 90-Aktivität in Bq

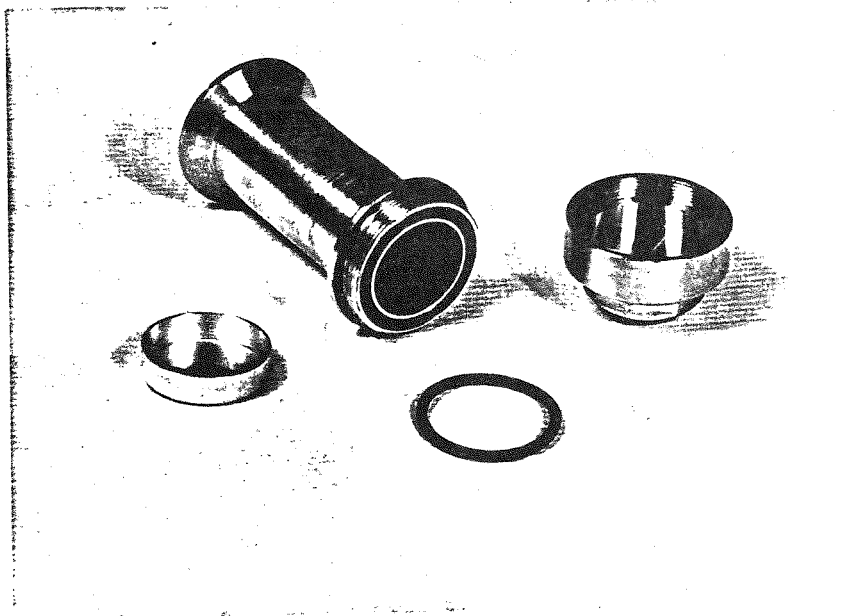


Abb. 1: Anordnung zur Herstellung der Meßpräparate

Tabelle 1

Yttrium-90 Zerfallsfaktoren f_{Y90} ($t_{Y90} = 64,1$ Stunden)

Stunden	$e^{-\lambda \cdot t}$	Stunden	$e^{-\lambda \cdot t}$	Stunden	$e^{-\lambda \cdot t}$
0,5	0,9946	16	0,8411	31,5	0,7113
1	0,9892	16,5	0,8366	32	0,7075
1,5	0,9839	17	0,8321	32,5	0,7036
2	0,9786	17,5	0,8276	33	0,6999
2,5	0,9733	18	0,8231	33,5	0,6961
3	0,9681	18,5	0,8187	34	0,6924
3,5	0,9629	19	0,8143	34,5	0,6886
4	0,9577	19,5	0,8099	35	0,6849
4,5	0,9525	20	0,8055	35,5	0,6812
5	0,9474	20,5	0,8012	36	0,6776
5,5	0,9423	21	0,7969	36,5	0,6739
6	0,9372	21,5	0,7926	37	0,6703
6,5	0,9321	22	0,7882	37,5	0,6666
7	0,9271	22,5	0,7840	38	0,6630
7,5	0,9221	23	0,7798	38,5	0,6595
8	0,9171	23,5	0,7756	39	0,6559
8,5	0,9121	24	0,7714	39,5	0,6524
9	0,9072	24,5	0,7673	40	0,6489
9,5	0,9024	25	0,7631	40,5	0,6454
10	0,8975	25,5	0,7590	41	0,6419
10,5	0,8927	26	0,7549	41,5	0,6384
11	0,8879	26,5	0,7508	42	0,6350
11,5	0,8831	27	0,7468	42,5	0,6316
12	0,8783	27,5	0,7428	43	0,6281
12,5	0,8736	28	0,7387	43,5	0,6248
13	0,8689	28,5	0,7348	44	0,6214
13,5	0,8642	29	0,7308	44,5	0,6180
14	0,8595	29,5	0,7269	45	0,6147
14,5	0,8545	30	0,7230	45,5	0,6114
15	0,8503	30,5	0,7191	46	0,6081
15,5	0,8457	31	0,7152	46,5	0,6048

Fortsetzung Tabelle 1

Yttrium-90 Zerfallsfaktoren f_{Y90} ($t_{Y90} = 64,1$ Stunden)

Stunden	$e^{-\lambda \cdot t}$	Stunden	$e^{-\lambda \cdot t}$	Stunden	$e^{-\lambda \cdot t}$
47	0,6016	66	0,4898	96	0,3541
47,5	0,5983	67	0,4846	97	0,3503
48	0,5950	68	0,4794	98	0,3466
48,5	0,5919	69	0,4742	99	0,3428
49	0,5887	70	0,4690	100	0,3391
49,5	0,5855	71	0,4641	102	0,3319
50	0,5824	72	0,4591	104	0,3248
50,5	0,5792	73	0,4541	106	0,3178
51	0,5761	74	0,4492	108	0,3110
51,5	0,5730	75	0,4444	110	0,3044
52	0,5699	76	0,4396	112	0,2979
52,5	0,5668	77	0,4349	114	0,2915
53	0,5638	78	0,4302	116	0,2853
53,5	0,5607	79	0,4256	118	0,2792
54	0,5577	80	0,4210	120	0,2732
54,5	0,5547	81	0,4165	122	0,2673
55	0,5517	82	0,4120	124	0,2616
55,5	0,5487	83	0,4076	126	0,2560
56	0,5458	84	0,4032	128	0,2505
56,5	0,5428	85	0,3989	130	0,2452
57	0,5399	86	0,3946	140	0,2201
57,5	0,5370	87	0,3903	150	0,1975
58	0,5341	88	0,3861	160	0,1773
59	0,5283	89	0,3820	170	0,1591
60	0,5227	90	0,3779	180	0,1428
61	0,5170	91	0,3738	190	0,1281
62	0,5115	92	0,3698	200	0,1150
63	0,5060	93	0,3658	210	0,1032
64	0,5005	94	0,3619	220	0,0926
65	0,4952	95	0,3580	230	0,0831

Fortsetzung Tabelle 1

Yttrium-90 Zerfallsfaktoren f_{Y90} ($t_{Y90} = 64,1$ Stunden)

Stunden	$e^{-\lambda \cdot t}$	Stunden	$e^{-\lambda \cdot t}$
240	0,0746	480	0,0056
250	0,0670	490	0,0050
260	0,0601	500	0,0044
270	0,0540		
280	0,0484		
290	0,0435		
300	0,0390		
310	0,0350		
320	0,0314		
330	0,0282		
340	0,0253		
350	0,0227		
360	0,0204		
370	0,0183		
380	0,0164		
390	0,0147		
400	0,0132		
410	0,0119		
420	0,0107		
430	0,0096		
440	0,0086		
450	0,0077		
460	0,0069		
470	0,0062		

Es ist die Zahl der Stunden zwischen Hydroxidfällung und der Mitte der Meßzeit t_M zu berechnen und aus der Tabelle der entsprechende Faktor zu entnehmen.

Tabelle 2

Yttrium-90 Nachbildungsfaktoren F_{Y90} ($t_{Y90} = 64,1$ Stunden)

Stunden	$1-e^{-\lambda \cdot t}$	Stunden	$1-e^{-\lambda \cdot t}$	Stunden	$1-e^{-\lambda \cdot t}$
0,5	0,0054	16	0,1589	31,5	0,2887
1	0,0108	16,5	0,1634	32	0,2925
1,5	0,0161	17	0,1679	32,5	0,2964
2	0,0214	17,5	0,1724	33	0,3001
2,5	0,0267	18	0,1769	33,5	0,3039
3	0,0319	18,5	0,1813	34	0,3076
3,5	0,0371	19	0,1857	34,5	0,3114
4	0,0423	19,5	0,1901	35	0,3151
4,5	0,0475	20	0,1945	35,5	0,3188
5	0,0526	20,5	0,1988	36	0,3224
5,5	0,0577	21	0,2031	36,5	0,3261
6	0,0628	21,5	0,2074	37	0,3297
6,5	0,0679	22	0,2118	37,5	0,3334
7	0,0729	22,5	0,2160	38	0,3370
7,5	0,0779	23	0,2202	38,5	0,3405
8	0,0829	23,5	0,2244	39	0,3441
8,5	0,0879	24	0,2286	39,5	0,3476
9	0,0928	24,5	0,2327	40	0,3511
9,5	0,0976	25	0,2369	40,5	0,3546
10	0,1025	25,5	0,2410	41	0,3581
10,5	0,1073	26	0,2451	41,5	0,3616
11	0,1121	26,5	0,2492	42	0,3650
11,5	0,1169	27	0,2532	42,5	0,3684
12	0,1217	27,5	0,2572	43	0,3719
12,5	0,1264	28	0,2613	43,5	0,3752
13	0,1302	28,5	0,2652	44	0,3786
13,5	0,1358	29	0,2692	44,5	0,3820
14	0,1405	29,5	0,2731	45	0,3853
14,5	0,1455	30	0,2770	45,5	0,3886
15	0,1497	30,5	0,2809	46	0,3919
15,5	0,1543	31	0,2848	46,5	0,3952

Fortsetzung Tabelle 2

Yttrium-90 Nachbildungsfaktoren F_{Y90} ($t_{Y90} = 64,1$ Stunden)

Stunden	$1-e^{-\lambda \cdot t}$	Stunden	$1-e^{-\lambda \cdot t}$	Stunden	$1-e^{-\lambda \cdot t}$
47	0,3984	67	0,5154	98	0,6534
47,5	0,4017	68	0,5206	99	0,6572
48	0,4050	69	0,5258	100	0,6609
48,5	0,4081	70	0,5310	102	0,6681
49	0,4113	71	0,5359	104	0,6752
49,5	0,4145	72	0,5409	106	0,6822
50	0,4176	73	0,5459	108	0,6890
50,5	0,4208	74	0,5508	110	0,6956
51	0,4239	75	0,5556	112	0,7021
51,5	0,4270	76	0,5604	114	0,7085
52	0,4301	77	0,5651	116	0,7147
52,5	0,4332	78	0,5698	118	0,7208
53	0,4362	79	0,5744	120	0,7268
53,5	0,4393	80	0,5790	122	0,7327
54	0,4423	81	0,5835	124	0,7384
54,5	0,4453	82	0,5880	126	0,7440
55	0,4483	83	0,5924	128	0,7495
55,5	0,4513	84	0,5968	130	0,7548
56	0,4542	85	0,6011	140	0,7799
56,5	0,4572	86	0,6054	150	0,8025
57	0,4601	87	0,6097	160	0,8227
57,5	0,4630	88	0,6139	170	0,8409
58	0,4659	89	0,6180	180	0,8572
59	0,4717	90	0,6221	190	0,8719
60	0,4773	91	0,6262	200	0,8850
61	0,4830	92	0,6302	210	0,8968
62	0,4885	93	0,6342	220	0,9074
63	0,4940	94	0,6381	230	0,9169
64	0,4995	95	0,6420	240	0,9254
65	0,5048	96	0,6459	250	0,9330
66	0,5102	97	0,6497	260	0,9399

Fortsetzung Tabelle 2

Yttrium-90 Nachbildungsfaktoren F_{Y90} ($t_{Y90} = 64,1$ Stunden)

Stunden	$1-e^{-\lambda \cdot t}$	Stunden	$1-e^{-\lambda \cdot t}$
270	0,9460	600	0,9985
280	0,9516	650	0,9991
290	0,9565	700	0,9998
300	0,9610		
310	0,9650		
320	0,9686		
330	0,9718		
340	0,9747		
350	0,9773		
360	0,9796		
370	0,9817		
380	0,9836		
390	0,9853		
400	0,9868		
410	0,9881		
420	0,9893		
430	0,9904		
440	0,9914		
450	0,9923		
460	0,9931		
470	0,9938		
480	0,9944		
490	0,9950		
500	0,9956		
550	0,9974		

Es ist die Zahl der Stunden zwischen der Hydroxidfällung und der Mitte der Meßzeit t_M zu berechnen und aus der Tabelle der entsprechende Faktor zu entnehmen.

Tabelle 3

Strontium-89 Zerfallsfaktoren f_{Sr89} ($t_{\text{Sr89}} = 50,5$ Tage)

Tage	$e^{-\lambda \cdot t}$	Tage	$e^{-\lambda \cdot t}$	Tage	$e^{-\lambda \cdot t}$
0,25	0,9966	8,00	0,8960	15,75	0,8056
0,50	0,9932	8,25	0,8929	16,00	0,8028
0,75	0,9898	8,50	0,8899	16,25	0,8001
1,00	0,9864	8,75	0,8868	16,50	0,7973
1,25	0,9830	9,00	0,8838	16,75	0,7946
1,50	0,9796	9,25	0,8808	17,00	0,7919
1,75	0,9763	9,50	0,8777	17,25	0,7892
2,00	0,9729	9,75	0,8747	17,50	0,7865
2,25	0,9696	10,00	0,8717	17,75	0,7838
2,50	0,9663	10,25	0,8688	18,00	0,7811
2,75	0,9630	10,50	0,8658	18,25	0,7784
3,00	0,9597	10,75	0,8628	18,50	0,7757
3,25	0,9564	11,00	0,8599	18,75	0,7731
3,50	0,9531	11,25	0,8569	19,00	0,7704
3,75	0,9498	11,50	0,8540	19,25	0,7678
4,00	0,9466	11,75	0,8511	19,50	0,7652
4,25	0,9433	12,00	0,8481	19,75	0,7626
4,50	0,9401	12,25	0,8452	20,00	0,7599
4,75	0,9369	12,50	0,8423	20,25	0,7573
5,00	0,9337	12,75	0,8395	20,50	0,7547
5,25	0,9305	13,00	0,8366	20,75	0,7522
5,50	0,9273	13,25	0,8337	21,00	0,7496
5,75	0,9241	13,50	0,8309	21,25	0,7470
6,00	0,9209	13,75	0,8280	21,50	0,7445
6,25	0,9178	14,00	0,8252	21,75	0,7419
6,50	0,9146	14,25	0,8223	22,00	0,7394
6,75	0,9115	14,50	0,8195	22,25	0,7368
7,00	0,9084	14,75	0,8167	22,50	0,7343
7,25	0,9053	15,00	0,8139	22,75	0,7318
7,50	0,9022	15,25	0,8111	23,00	0,7293
7,75	0,8991	15,50	0,8084	23,25	0,7268

Fortsetzung Tabelle 3

Strontium-89 Zerfallsfaktoren f_{Sr89} ($t_{\text{Sr89}} = 50,5$ Tage)

Tage	$e^{-\lambda \cdot t}$	Tage	$e^{-\lambda \cdot t}$	Tage	$e^{-\lambda \cdot t}$
23,50	0,7243	31,25	0,6512	39,00	0,5855
23,75	0,7218	31,50	0,6490	39,25	0,5835
24,00	0,7193	31,75	0,6468	39,50	0,5815
24,25	0,7169	32,00	0,6445	39,75	0,5795
24,50	0,7144	32,25	0,6423	40,00	0,5775
24,75	0,7120	32,50	0,6401	40,25	0,5755
25,00	0,7095	32,75	0,6379	40,50	0,5736
25,25	0,7071	33,00	0,6358	40,75	0,5716
25,50	0,7047	33,25	0,6336	41,00	0,5696
25,75	0,7023	33,50	0,6314	41,25	0,5677
26,00	0,6999	33,75	0,6292	41,50	0,5657
26,25	0,6975	34,00	0,6271	41,75	0,5638
26,50	0,6951	34,25	0,6249	42,00	0,5619
26,75	0,6927	34,50	0,6228	42,25	0,5599
27,00	0,6903	34,75	0,6207	42,50	0,5580
27,25	0,6880	35,00	0,6185	42,75	0,5561
27,50	0,6856	35,25	0,6164	43,00	0,5542
27,75	0,6833	35,50	0,6143	43,25	0,5523
28,00	0,6809	35,75	0,6122	43,50	0,5504
28,25	0,6786	36,00	0,6101	43,75	0,5485
28,50	0,6763	36,25	0,6080	44,00	0,5466
28,75	0,6739	36,50	0,6059	44,25	0,5447
29,00	0,6716	36,75	0,6038	44,50	0,5429
29,25	0,6693	37,00	0,6018	44,75	0,5411
29,50	0,6670	37,25	0,5997	45,00	0,5392
29,75	0,6648	37,50	0,5977	45,25	0,5374
30,00	0,6625	37,75	0,5956	45,50	0,5355
30,25	0,6602	38,00	0,5936	45,75	0,5337
30,50	0,6579	38,25	0,5916	46,00	0,5319
30,75	0,6567	38,50	0,5895	46,25	0,5300
31,00	0,6534	38,75	0,5875	46,50	0,5282

Fortsetzung Tabelle 3

Strontium-89 Zerfallsfaktoren f_{Sr89} ($t_{\text{Sr89}} = 50,5$ Tage)

Tage	$e^{-\lambda \cdot t}$	Tage	$e^{-\lambda \cdot t}$	Tage	$e^{-\lambda \cdot t}$
46,75	0,5264	53,25	0,4815	59,75	0,4404
47,00	0,5246	53,50	0,4798	60,00	0,4389
47,25	0,5228	53,75	0,4782		
47,50	0,5210	54,00	0,4765		
47,75	0,5192	54,25	0,4749		
48,00	0,5175	54,50	0,4733		
48,25	0,5157	54,75	0,4717		
48,50	0,5139	55,00	0,4701		
48,75	0,5122	55,25	0,4684		
49,00	0,5104	55,50	0,4668		
49,25	0,5087	55,75	0,4652		
49,50	0,5069	56,00	0,4636		
49,75	0,5052	56,25	0,4621		
50,00	0,5034	56,50	0,4605		
50,25	0,5017	56,75	0,4589		
50,50	0,5000	57,00	0,4573		
50,75	0,4983	57,25	0,4558		
51,00	0,4966	57,50	0,4542		
51,25	0,4949	57,75	0,4526		
51,50	0,4932	58,00	0,4511		
51,75	0,4915	58,25	0,4495		
52,00	0,4898	58,50	0,4480		
52,25	0,4881	58,75	0,4465		
52,50	0,4865	59,00	0,4449		
52,75	0,4848	59,25	0,4432		
53,00	0,4831	59,50	0,4419		

Es ist die Zahl der Tage zwischen der Hydroxidfällung und der Mitte der Meßzeit t_M zu berechnen und aus der Tabelle der entsprechende Faktor zu entnehmen.

9. VERFAHREN ZUR GAMMASPEKTROMETRISCHEN BESTIMMUNG VON RADIONUKLIDEN IN LEBENSMITTELN (R. Schelenz)

1. Anwendbarkeit

Die Methode ist zur Überwachung der allgemeinen Umweltradioaktivität sowie zur Überwachung kerntechnischer Anlagen und zur Analyse von frischem Fallout oberirdischer Kernwaffenexplosionen geeignet. Das Verfahren kann ebenfalls zur Kontrolle von Radionuklidimmissionen bei Störfällen eingesetzt werden. Die Methode ist anwendbar für alle Arten biologischen Materials wie Einzellebensmittel pflanzlicher oder tierischer Herkunft und Gesamtnahrung. Das Prinzip der Methode besteht in der γ -spektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Lebensmittelaschen mit einem Vielkanal-Gammaspektrometer und einem hochauflösenden Ge(Li)-Halbleiterdetektor. Die Methode ist nicht anwendbar für die Bestimmung von Radionukliden des Jods und von anderen leichtflüchtigen Radionukliden.

2. Probenahme

Art der Proben, Umfang der Probenahme und die Auswahl der Probenahmeorte richten sich nach den in Kapitel 2. beschriebenen Prinzipien. Bei der Bestimmung von Radionukliden aus frischem Fallout von Kernwaffenexplosionen wird oft der Aktivitätsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt. Daher empfiehlt es sich im Untersuchungszeitraum die Proben vom gleichen Standort zu ziehen (siehe das in Kapitel 10. beschriebene Verfahren). Für derartige Untersuchungen sollte möglichst nur großblättriges, zur jeweiligen Jahreszeit verfügbares Freilandgemüse verwendet werden. Bei der Probenahme zur Kontrolle von Radionuklidimmissionen bei Störfällen sollte das Probenmaterial bereits bei der Probenahme in gut verschließbare

Behälter eingebracht werden (z.B. Polyethylengefäße mit Schraubverschluß oder Polyethylenbeutel). Bei erhöhten Aktivitäten kann die Direktmessung des zerkleinerten biologischen Materials in diesen Behältern ohne vorherige Probenaufbereitung erfolgen.

3. Analytik

Probenvorbereitung

Lebensmittelproben (1,5-3 kg) sind nach dem in Kapitel 2. dargestellten Verfahren vorzubereiten. Nur der eßbare Anteil ist für die γ -spektrometrische Analyse zu verwenden. Bei der Trockenveraschung ist das in Kapitel 3. beschriebene Verfahren zu beachten. Die Veraschungstemperatur von 400°C darf nicht überschritten werden, da bereits bei 450°C Verluste von Cs 137 im Veraschungsgut auftreten können. Um ein möglichst homogenes Meßpräparat zu erhalten, empfiehlt es sich, die Aschen in einer Kugelmühle zu zerkleinern. Schwarzfärbung der Aschen mancher Produkte durch nichtverbrannten Kohlenstoff stört die γ -spektrometrische Bestimmung nicht.

4. Messung der Aktivität

Der gleichzeitige Nachweis von mehreren Gammaradionukliden in Aschen von Lebensmitteln oder anderem biologischen Material erfolgt durch abgeschirmte hochauflösende Ge(Li)-Halbleiterdetektoren in Verbindung mit Vielkanal-Impulshöhenanalysatoren (mindestens 4096 Kanäle) und entsprechenden Dateneingabe- und -ausgabeeinheiten. Die automatische Auswertung der aufgenommenen Gammaskpektren wird am günstigsten durch Rechner gesteuert. Bei Kompaktspektrometersystemen einschlägiger Hersteller ist die rechnergesteuerte Spektrenauswertung integriert und die nötigen Rechenprogramme (soft ware) werden vom Hersteller mitgeliefert. Eine umfassende Darstellung der Problematik bei der Bestimmung von Gammaradionukliden mit Ge(Li)-Halbleiterdetektoren unter

praxisnahen Bedingungen gibt K. DEBERTIN (1). Daher soll im folgenden nur kurz auf diese Problematik eingegangen werden.

4.1 Gammaskpektrometriesystem

Es wird ein leistungsfähiger Meßplatz zur Gammaskpektrometrie mit Halbleiterdetektoren in Verbindung mit einem Vielkanalimpulshöhenanalysator benötigt (siehe Abschnitt 7.3).

4.2 Nulleffekt

Da gewöhnlich sehr geringe Aktivitäten in Lebensmittelaschen gemessen werden, spielt die Art und die Größe des Strahlungsuntergrundes eine wichtige Rolle. Die Nachweisgrenze der zu bestimmenden Radionuklide wird außer durch den Zählerwirkungsgrad des Detektors sowie durch die Anwesenheit anderer Radionuklide (z.B. K 40) im wesentlichen auch von der Art, Form und Intensität des Nulleffektspektrums beeinflusst. Die benutzte Meßanordnung muß einen möglichst niedrigen und linienarmen Nulleffekt liefern. Homogen bedeutet, daß im Nulleffektspektrum möglichst wenige Gammalinien natürlicher Radionuklide aus Wand und Boden der Detektorumgebung auftreten. Die Messung der Radionuklide und eine Computerauswertung der spezifischen Gammalinien von einzelnen Radionukliden sollten möglichst nicht durch Peaküberlappung aus Nulleffektlinien gestört oder sogar verhindert werden. Ohne Abschirmung sind diese Voraussetzungen selbst bei einem hochauflösenden Ge(Li)-Halbleiterdetektor nicht gegeben. Bei der γ -spektrometrischen Bestimmung von Ra 226 und K 40 ist jedoch eine Peaküberlappung unvermeidbar, da beide Radionuklide im Nulleffektspektrum ebenfalls entsprechende Gammalinien aufweisen. Daher muß der Nulleffekt in diesem Energiebereich bei der Bestimmung von Ra 226 und K 40 in Lebensmittelaschen sehr genau bekannt sein. Das natürliche U 235 kann ebenfalls die gammaskpektrometrische Radiumbestimmung bei 186 keV stören. Die Gehalte von Thorium (Th 232) und Radium (Ra 226) sowie deren Folgeprodukte in den Wänden von Meßräumen (z.B. bei Baryt-Beton) beeinflussen stark das Nulleffektspektrum. Eine andere

Quelle zur Erhöhung der Untergrundstrahlung ist das natürliche Radionuklid K 40, das ebenfalls in Baumaterialien vorkommt. Auch in Metallen befinden sich natürliche radioaktive Nuklide. So enthält Aluminium, das meist als Fenstermaterial bei Ge(Li)-Halbleiterdetektoren verwendet wird, oft relativ viel Uran und damit als Zerfallsprodukt Radium. Als Abschirmungsmaterialien für Halbleiterdetektoren eignen sich beispielsweise Blei, Eisen, Aluminium und Plexiglas, die mit steigender Ordnungszahl um den Detektor anzuordnen sind. In jedem Falle sollten jedoch die Abschirmungsmaterialien γ -spektrometrisch auf ihre Eignung überprüft werden. So enthält Blei fast immer Uran und Stahl kann Co 60 enthalten.

Bei einem nichtabgeschirmten Detektor muß bei Aufnahme eines Nulleffektspektrums und einer Meßzeit von $3 \cdot 10^5$ s (5000 min) mit dem Auftreten der in Tabelle 1 aufgelisteten γ -Linien gerechnet werden. Die Intensität der Linien wird durch die Eigenschaften des Detektors selbst, die Detektorumgebung wie z.B. Wände beeinflusst und kann von Meßort zu Meßort stark schwanken. In Tabelle 2 sind Zählraten von Nulleffektpeaks angegeben wie sie mit einem abgeschirmten Gammaskpektrometersystem in einem Kellermeßraum des Zentrallaboratoriums für Isotopentechnik gemessen wurden. Das Nulleffektspektrum sollte zur Prüfung der Stabilität der Zusatzelektronik des Spektrometersystems und möglicher Kontaminationen des Halbleiterdetektors regelmäßig - möglichst in wöchentlichen Abständen - aufgenommen werden.

Um Kontaminationen des Detektors durch "Fremdradionuklide" schnell beseitigen zu können, ist zu empfehlen, die Kappe des Detektors mit einer Polyethylenfolie (Dicke: ca. 0,1 mm) zu umhüllen und mit Klebstreifen zu befestigen. Im Falle einer äußeren Kontamination der Folie durch Flüssigkeiten oder Stäube wegen Undichtigkeit eines Meßgefäßes, kann diese durch Wechsel der Folie problemlos beseitigt werden. Selbst mit säurehaltigen Radionuklidlösungen kontaminierte Folien verhindern das Diffundieren der Radionuklide auf die Detektorkappe.

Im Falle einer Kontamination der Detektorkappe aus Aluminium wird folgendes Verfahren zur Dekontamination vorgeschlagen: Nachdem die Schutzhülle vom Detektor entfernt ist, wird der Detektor (Oberfläche oder Hals) mit wassergetränktem Zellstoff und in gleicher Weise mit einer Lösung von 1 molarer Salzsäure und anschließend mit einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Ethylendiamintetraessigsäure Tetranatriumsalz (EDTA) abgewischt. Die Verwendung von wäßriger EDTA-Lösung empfiehlt sich immer dann, wenn sog. Korrosionsnuklide wie z.B Zink, Mangan, Eisen, Kobalt usw. die Oberfläche des Detektors kontaminiert haben. Anschließend Reinigung des Detektors mit Wasser und Aceton beendet die Prozedur. Nach erfolgter Reinigung ist der Erfolg der Dekontamination unbedingt durch Messung des Nulleffektspektrums zu überprüfen.

4.3 Meßgeometrie

Aliquote Teile der pulverisierten Asche (ca. 15 g) werden in zylindrische Kautex-Flaschen mit Schraubverschluß (100 ml) eingewogen. Die Messung der Aktivität erfolgt zentriert direkt auf dem Detektor. Bei wechselnden Aschemengen muß der Einfluß der Füllhöhe auf die Zählrausbeute ϵ_r bekannt sein (siehe Abschnitt 4.4). Für den Routinebetrieb sollte in festgelegter Geometrie gemessen werden. Stehen größere Aschemengen zur Verfügung, kann für die γ -spektrometrische Messung bevorzugt eine Ringschale (Marinelli-Becher) eingesetzt werden. Durch die geänderte Meßgeometrie der Ringschalen im Vergleich zu Kautex-Flaschen, die direkt auf dem Detektor gemessen werden, wird die Nachweisgrenze der Radionuklidbestimmung verbessert. Auch bei Verwendung von Ringschalen ist die Abhängigkeit der Zählrausbeute ϵ_r der einzelnen Radionuklide von der Einfüllhöhe zu ermitteln.

4.4 Kalibrierung

Zur Messung von Aktivitätskonzentrationen muß die Ansprechwahrscheinlichkeit des Halbleiterdetektors für γ -Quanten unterschiedlicher Energie bei gegebener Meßgeometrie bekannt sein.

Außerdem ist - wenn nötig - der Einfluß der Füllhöhe des Probengutes im jeweiligen Meßgefäß zu ermitteln.

Die Kalibrierung des Spektrometers sollte in dem Energiebereich durchgeführt werden, in dem die Gammalinien der zu messenden Radionuklide auftreten. Die in Lebensmittelaschen häufig vorkommenden Gammarradionuklide werden durch Kalibrierung im Energiebereich 100-2000 keV erfaßt. In vielen Fällen besitzt man keinen Standard bekannter Aktivität des gleichen Radionuklids dessen Aktivität bestimmt werden soll. Für konstante Meßgeometrie gilt jedoch für γ -Energien von 150-2000 keV folgender Zusammenhang zwischen der nuklidspezifischen Zählrausbeute ϵ_r und der Energie E_r (keV) der zugehörigen γ -Linie:

$$\ln \epsilon_r(E) = a - b \cdot \ln E_r \quad \text{Gl. 1}$$

Gleichung 1 mit den Konstanten a und b erhält man durch lineare Regression für bekannte Wertepaare von $\ln \epsilon_r$ und $\ln E_r$ bei der Kalibrierung. Bei graphischer Darstellung der Funktion in doppelt logarithmischem Maßstab wird eine Gerade erhalten, wenn die nuklidspezifische Häufigkeit p_γ des Überganges der γ -Quanten berücksichtigt wird. So ist es möglich, auch Zählrausbeuten für Radionuklide zu erhalten, die nicht experimentell bestimmt wurden. Zur Kalibrierung eignen sich beispielsweise Standardlösungen mit Radionuklidgemischen wie sie von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), Braunschweig mit den Radionukliden Co 57, Ba 133, Sr 85, Cs 137, Mn 54, Zn 65 und Y 88 oder von der Firma Amersham-Buchler, Braunschweig mit den Radionukliden Cd 109, Co 57, Ce 139, Hg 203, Sn 113, Sr 85, Cs 137, Co 60 und Y 88 zu erhalten sind. Soweit überhaupt möglich, sollten keine "Mehrlinien-Radionuklide" zur Kalibrierung eingesetzt werden, die Kaskadenübergänge aufweisen wie z.B. Co 60, Y 88, Ba 133 oder Eu 152. Es müssen dann die auf Koinzidenz-Summenpeakbildung beruhenden Zählverluste berücksichtigt werden (2). Nachteilig ist, daß die so ermittelten Zählrausbeuten ϵ_r nur für einen bestimmten Detektor und eine bestimmte Meßgeometrie gelten.

4.5 Auswertung von Gammaspektren

Besondere Bedeutung kommt der über Computer gesteuerten Auswertung eines komplexen Gammaspektrums zu (3). Die wichtigsten Aufgaben, die entsprechende Rechenprogramme für die automatische Auswertung zu leisten haben, sind:

1. automatische Peaksuche
2. Bestimmung der Peaklage (Energie)
3. Identifizierung der Radionuklide (Nuklidbibliothek)
4. Nettopeakflächenberechnung
5. Bestimmung der Aktivitätskonzentration
6. Angabe der nuklidspezifischen Nachweisgrenze

Es empfiehlt sich entweder Multikanalanalysatoren in Verbindung mit Tischcomputern oder von den einschlägigen Herstellern von Kernstrahlenmeßgeräten gelieferte Kompaktsysteme zur Gammaspektrometrie einzusetzen, in denen ein Kleinrechner die automatische Auswertung übernimmt. Entsprechende Rechenprogramme zur Auswertung der Spektren werden meist von den Herstellerfirmen dieser Kompaktsysteme mitgeliefert. Eine Methode der Nettopeakflächenberechnung, die sog. "Trapezmethode", ist in Kapitel 10. anhand der Berechnung der Nachweisgrenze von J 131 aufgeführt.

5. Nachweisgrenze, Genauigkeit

Die Nachweisgrenze $g(t_m)$ zur Zeit der Messung für die einzelnen Radionuklide bezogen auf 1 kg Feuchtmasse wurde nach folgender Formel berechnet (siehe Kapitel 10.):

$$g(t_m) = \varphi_a \cdot k \cdot \sqrt{R_T \cdot (1+b/2L) / t_m} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 2}$$

mit

$$\varphi_a = q_a / \epsilon_r \cdot m_u \cdot p_\gamma \quad \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 3}$$

und mit

$$q_a = m_f/m_F \quad \text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 4}$$

Darin bedeuten:

- b = Peakbreite in Kanälen; Anzahl der Kanäle
L = Anzahl der Kanäle, über die links und rechts von den Fußpunkten des Peaks der Untergrund gemittelt werden soll
 R_T = Trapezzählrate in s^{-1}
 t_m = Meßzeit in s
k = Faktor in Abhängigkeit von der Größe des Fehlers 1. Art
 φ_a = Massebezogener Aktivitätskalibrierungsfaktor in kg^{-1}
 m_F = Zur Trockenveraschung eingesetzte Feuchtmasse in kg
 m_f = Masse der Probe nach Trockenveraschung in kg von m_F
 m_u = Masse der zur Messung eingesetzten Asche in kg
 ϵ_r = Zählrohrbeute für das Nuklid r; Zahl ≤ 1
 q_a = m_f/m_F , Verhältnis Masse der Probe nach Veraschung (m_f) in kg zu der zur Veraschung eingesetzten Feuchtmasse (m_F) in kg; Zahl ≤ 1
 p_γ = Absolute Übergangswahrscheinlichkeit der Kernumwandlung bei γ -Strahlung

Der Einsatz von Ge(Li)-Halbleiterdetektoren erlaubt es, eine große Anzahl von Radionukliden gleichzeitig nebeneinander zu bestimmen. In einem idealisierten Gammasktrum ist das Compton-Kontinuum weitgehend zugunsten des Photopeaks zurückgedrängt. Je größer der Kristall ist, desto günstiger wird das sog. Peak:Compton-Verhältnis und die nuklidspezifische Zählrohrbeute steigt meist an. Der Nachteil bei der Verwendung großer Kristalle ist deren schlechtere Auflösung und eventuell der höhere Comptonuntergrund.

Zur Berechnung der Nachweisgrenze wurde folgende Spezifikation der Meßanordnung und die sich hieraus ergebenden optimalen Meßparameter als typisches Beispiel ausgewählt:

- Meßgeometrie: Direktmessung der Lebensmittelasche in einer 100 ml Kautex-Flasche; ca. 15 g Asche, die ca. 1,5 kg Feuchtmasse entsprechen
- Detektor: Koaxialer vertikaler Ge(Li)-Halbleiterdetektor; effektives Volumen $111,7 \text{ cm}^3$, Peak:Compton-Verhältnis 53:1
- Empfindlichkeit: 23 % bei 1,332 MeV, verglichen mit einem 3x3" NaJ(Tl)-Detektor; Halbwertsbreite bei 1,332 MeV: 1,9 keV
- Abschirmung: Kastenförmig von außen nach innen: Platten (d = 30 mm) aus Blei, Stahl, Aluminium und Plexiglas gegeneinander verschraubt; Volumen des inneren Kastens der Detektor-Abschirmung: 500x500x500 mm

Die Nachweisgrenzen wurden mit Grünkohlasche ermittelt. Es wurden energieabhängig die Impulsraten im jeweils nuklidspezifischen Energiebereich zur Berechnung herangezogen, die auch bei Vorhandensein eines komplexen Radionuklidgemisches in der Meßprobe größtenteils interferenzfrei ausgewertet werden können.

Mit den Werten:

$m_f = 0,015 \text{ kg}$, $m_a = 1,5 \text{ kg}$, $m_F = 0,015 \text{ kg}$, $k = 3$, $t_m = 9 \cdot 10^4 \text{ s}$, $b = 8$, $L = 4$ und unter Benutzung der energieabhängigen und nuklidspezifischen Zählkreisbeute ϵ_r , der nuklidspezifischen absoluten Übergangswahrscheinlichkeit p_γ der Kernumwandlung für γ -Strahlung sowie der Trapezzählrate R_T (Berechnung siehe Kapitel 10.) lassen sich die in Tabelle 3 angegebenen Nachweisgrenzen $g(t_m)$ berechnen. Die hier dargestellten Nachweisgrenzen entsprechen praxisnahen Bedingungen, wie sie auch im Routinebetrieb erreicht werden können. Sie gelten jedoch nur für das

beschriebene Spektrometersystem unter den angegebenen Meßbedingungen.

Aus Gleichung 2 wird deutlich, daß die Verdoppelung der Meßzeit die Nachweisgrenze um den Faktor $\sqrt{2}$ verbessert. Ebenso verbessert eine Erhöhung der Probenmasse m_u die Nachweisgrenze, obwohl mit steigender Füllhöhe die Zählausbeute ϵ_r abnimmt. Auch der K 40-Gehalt der Lebensmittelasche beeinflusst die erreichbaren Nachweisgrenzen. Mit steigendem K 40-Gehalt der Asche nimmt die Compton-Streuung zu und erhöht somit den Strahlungsuntergrund. Dies wirkt sich negativ auf die Nachweisgrenzen für die Radionuklidbestimmung aus.

Eine Ausnahme bildet die Berechnung der Nachweisgrenzen für die beiden natürlichen Radionuklide Ra 226 und K 40. Beide Radionuklide sind auch im Nulleffektspektrum nachweisbar. Für die Berechnung der Aktivitätsnachweisgrenzen beider Radionuklide ist unbedingt erforderlich, die Brutto- und Nettopeakflächen von Ra 226 und K 40 im Nulleffektspektrum möglichst genau zu kennen. Daher sollte das Nulleffektspektrum mindestens 5-mal mit einer Meßzeit von $3 \cdot 10^5$ s (5000 min) aufgenommen werden. Aus diesen Messungen sind sowohl die einzelnen Trapezählraten R_T als auch die Nettozählraten R_n für den Nulleffekt zu mitteln. Diese Mittelwerte sind dann zur Berechnung der Nachweisgrenze zu verwenden. Es empfiehlt sich, diese Werte durch regelmäßige Messungen des Nulleffektspektrums zu überprüfen (siehe Abschnitt 4.2). Unter den für die Berechnung der anderen Radionuklide angegebenen Bedingungen (Tabelle 3) wurden folgende Nachweisgrenzen berechnet:

$$\begin{array}{ll} \text{Ra 226: } 2,08 & \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \\ \text{K 40} & : 2,89 \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \end{array}$$

Das ergibt eine Nachweisgrenze für Kalium von 93,4 mg (1 g Kalium entspricht 30,944 Bq K 40).

Insbesondere bei größeren Aschemassen aus der Verarbeitung von 5-10 kg frischer Lebensmittel ist der Einsatz von Ringschalen (Marinelli-Becher) bei der γ -spektrometrischen Messung zu empfehlen. Diese Probengefäße gestatten aufgrund ihrer spezifischen Geometrie Gammaradionuklide wesentlich besser zu erfassen als durch Direktmessungen mit 2π -Geometrie unter Verwendung von Probengefäßen (z.B. Kautex-Flaschen), die planar gemessen werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß insbesondere bei der Radionuklidbestimmung in Lebensmitteln der Personal- und Zeitaufwand steigt und auch andere Geräte z.B. zur Trockenveraschung eingesetzt werden müssen, wenn die Probenaufarbeitung im "Kilomaßstab" durchgeführt werden muß. In begründeten Einzelfällen können diese Maßnahmen zur Verbesserung der Nachweisgrenze durchaus sinnvoll sein.

Der Gesamtfehler der Radionuklidbestimmung - ohne Fehler bei der Probenahme - wird hauptsächlich bestimmt durch die

- a) Fehler bei der Bestimmung der nuklidspezifischen Zählausbeuten (3-5 %) und durch die
- b) statistischen Zählfehler (1-5 %).

Daher sollten die Aktivitätskonzentrationen der zur Kalibrierung des Gammaskpektrometersystems verwendeten Radionuklidstandardlösungen mindestens auf 3 % genau bekannt sein. Außerdem sollte zur Verminderung des statistischen Zählfehlers die Meßzeit je nach Produkt optimal gewählt, jedoch für den Routinebetrieb in vertretbaren Grenzen gehalten werden. Für die meisten Lebensmittel ist für die Multiradionuklidbestimmung bei Aktivitäten um $37 - 370 \text{ mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($1 - 10 \text{ pCi}\cdot\text{kg}^{-1}$) Feuchtmasse eine Meßzeit von $9\cdot 10^4 \text{ s}$ (1500 min) für Lebensmittelaschen ausreichend.

Die Größe des statistischen Zählfehlers in Abhängigkeit von der Meßzeit und der Aktivität in der Probe ist für Cs 137 in Tabelle 4 wiedergegeben. Die Zählfehler wurden mit einem Spektro-

metersystem des Zentrallaboratoriums für Isotopentechnik in genau definierter Meßgeometrie ermittelt und gelten nicht für andere Ge(Li)-Halbleiterdetektoren oder andere Gammaskpektrometer.

Bei Verlängerung der Meßzeit bei konstanter Aktivität nimmt der statistische Zählfehler unter sonst gleichen Bedingungen mit der Quadratwurzel aus der Meßzeit ab. Bei Verdreifachung der Meßzeit verringert sich der Zählfehler um $\sqrt{3}$. Der statistische Zählfehler bei konstanter Meßzeit wird direkt proportional mit steigender Aktivität verringert. Bei Verdoppelung der Aktivität sinkt der Zählfehler annähernd auf die Hälfte. Das bedeutet weiter, daß bei doppelter Aktivität die Meßzeit um $\sqrt{2}$ verringert werden kann. Es wird dann die gleiche Meßgenauigkeit erzielt wie bei einer Probe mit der Hälfte der Aktivität.

Aufgrund der unterschiedlichen kernphysikalischen Eigenschaften der einzelnen Radionuklide (z.B. Übergangswahrscheinlichkeiten, Zählausbeuten in Abhängigkeit der Energie der Gammaquanten) wirkt sich eine Erhöhung der Meßzeit auch unterschiedlich auf die Erniedrigung des statistischen Zählfehlers für die einzelnen Radionuklide aus. Daraus folgt, daß der abgeschätzte Gesamtfehler der Analysenmethode - ohne Probenahmefehler - nicht exakt anzugeben ist. Man muß jedoch mit einem durchschnittlichen Fehler von 10 % bei der Radionuklidbestimmung in Lebensmittelproben rechnen.

6. Berechnung der Analysenergebnisse

Wurde ein Peak eines Radionuklids im γ -Spektrum mit der Nettozählrate R_n nachgewiesen, dann wird die mittlere Aktivität bezogen auf 1 kg Feuchtmasse und Meßbeginn wie folgt berechnet:

$$R_n = R_b - R_T \quad \text{s}^{-1} \quad \text{Gl. 5}$$

$$a_r = R_n \cdot m_f / \epsilon_r \cdot m_u \cdot m_F \cdot p_\gamma \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 6}$$

Darin bedeuten:

a_r = Mittlere gemessene Aktivität des Nuklids r bezogen auf Feuchtmasse in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

R_n = Nettozählrate des Nuklids r in s^{-1} (Berechnung siehe Kapitel 10.)

R_b = Bruttozählrate des Nuklids r in s^{-1}

R_T = Trapezzählrate des Nuklids r in s^{-1}

Solange die Meßzeit t_m klein gegenüber der Halbwertszeit t_r eines Radionuklids ist ($t_m < 0,01 t_r$), kann die Anzahl der Zerfälle pro Zeiteinheit als konstant angesehen werden. Ist die Meßzeit $t_m >$ als 1% der Halbwertszeit t_r des Radionuklids ($t_m > 0,01 t_r$), dann muß dessen Aktivitätsabfall während der Messung berücksichtigt werden. Dies gilt z.B. für die Radionuklide J 131, Nd 147, Ba 140 und La 140 bei Meßzeiten von $9 \cdot 10^4$ s (1500 min).

Für die Aktivität $a_r(t_m)$ des Nuklids r zum Zeitpunkt des Meßbeginns und der gemessenen mittleren Aktivität a_r in der Meßzeit t_m gilt dann folgender Zusammenhang:

$$a_r(t_m) = a_r \cdot f(t_m) \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 7}$$

$$\text{mit } f(t_m) = \lambda_r \cdot t_m / 1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m} \quad \text{Gl. 8}$$

$$\text{und } \lambda_r = \ln 2 / t_r \quad \text{s}^{-1} \quad \text{Gl. 9}$$

Darin bedeuten:

$a_r(t_m)$ = Aktivität des Nuklids r bezogen auf den Meßbeginn und Feuchtmasse in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

$f(t_m)$ = Abklingfaktor über die Meßzeit t_m (dimensionslos)

t_m = Meßzeit in s

λ_r = Zerfallskonstante des Nuklids r in s^{-1}

t_r = Halbwertszeit des Nuklids r in s

Der Abklingfaktor $f(t_m)$ sollte außer für die Aktivitätsberechnung sehr langlebiger Radionuklide wie Co 60 und Cs 137 berücksichtigt werden, da hierdurch genauere Ergebnisse erhalten werden.

Zur Berechnung der Aktivität $a_r(t_A)$ des Nuklids r zum Zeitpunkt der Probenahme mit dem Zeitintervall t_A zwischen der Probenahme und dem Beginn der Messung ist mit Hilfe der Zerfallsgleichung wie folgt vorzugehen:

$$a_r(t_A) = a_r(t_m) \cdot e^{\lambda_r \cdot t_A} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 10}$$

Darin bedeuten:

- $a_r(t_A)$ = Aktivität des Nuklids r zum Probenahmezeitpunkt bezogen auf Feuchtmasse in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
 t_A = Zeitspanne zwischen Probenahme und Beginn der Messung in s

Der vollständige Ausdruck für $a_r(t_A)$ lautet:

$$a_r(t_A) = \frac{R_n \cdot m_f \cdot \lambda_r \cdot t_m \cdot e^{\lambda_r \cdot t_A}}{\epsilon_r \cdot p_\gamma \cdot m_u \cdot m_F \cdot (1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m})} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 11}$$

Für die Standardabweichung s_n der mittleren Nettozählrate R_n (statistischer Fehler der Aktivitätsmessung) gilt bei Anwendung der "Trapezmethode" (siehe Kapitel 10.):

$$s_n^2 = s_b^2 + s^2(R_T) \quad \text{s}^{-2} \quad \text{Gl. 12}$$

$$\text{mit } s_b^2 = R_b / t_m \quad \text{s}^{-2} \quad \text{Gl. 13}$$

$$\text{und } s^2(R_T) = b \cdot R_T / t_m \cdot 2L \quad \text{s}^{-2} \quad \text{Gl. 14}$$

Darin bedeuten:

- s_n = Standardabweichung der Nettozählrate R_n
in s^{-1}
- s_b = Standardabweichung der Bruttozählrate R_b
in s^{-1}
- b = Peakbreite in Kanälen; Anzahl der Kanäle
- L = Anzahl der Kanäle, über die links und rechts
von den Fußpunkten des Peaks der Untergrund
gemittelt werden soll
- $s(R_T)$ = Standardabweichung der Trapezzählrate R_T
in s^{-1}

Für die Berechnung der Standardabweichungen der ermittelten Aktivitäten s_r wird die Standardabweichung s_n anstelle der Nettozählrate R_n in Gleichung 6 eingesetzt. Durch Einsetzen von s_r anstelle von a_r in Gleichung 7 erhält man die Aktivitätsstandardabweichung $s_r(t_m)$ zum Zeitpunkt des Meßbeginns. Setzt man $s_r(t_m)$ anstelle von $a_r(t_m)$ in Gleichung 10 ein, erhält man die Aktivitätsstandardabweichung $s_r(t_A)$ zum Zeitpunkt der Probenahme. $s_r(t_A)$ kann direkt erhalten werden, wenn in Gleichung 11 s_n anstelle von R_n eingesetzt wird. Das Ergebnis ist in der Form

$$\begin{array}{ll} a_r \pm s_r & \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \\ \text{oder} & a_r(t_m) \pm s_r(t_m) \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \\ \text{oder} & a_r(t_A) \pm s_r(t_A) \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \end{array}$$

anzugeben.

Der Rechnungsgang zur Ermittlung der Aktivität ist in Kapitel 10. enthalten.

7. Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Probenahme

- 2,5 l Polyethylengefäße mit Schraubverschluß;
vierkant, Weithals
- 3 l Polyethylenbeutel (Handelsware zum Tiefgefrieren)

7.2 Probenvorbereitung

Starmix-Gerät
evtl. Schneidkutter
Kugelmühle

7.3 Gammaspektrometersystem

1. Vertikaler Ge(Li)-Halbleiterdetektor mit Abschirmung und einer Ansprechwahrscheinlichkeit von mind. 18-20% im Vergleich zu einem 3"x3" NaJ(Tl)-Detektor bei 1,33 MeV
2. 4096 Kanal-Impulshöhenanalysator mit den in Abschnitt 4.5 beschriebenen Optionen
3. Fernschreiber (Teletype) oder Bildschirmereinheit zur Ein- und Ausgabe von Daten in Verbindung mit einem Kleinrechner
4. Schnelle Lochstreifenstanze oder Magnetdatenträger (Band, Platte, Floppy Disk) zur Datenausgabe. Die Lochstreifen und die Magnetdatenträger werden zur weiteren Auswertung benutzt oder zur Archivierung aufbewahrt
5. Schneller Lochstreifenleser oder Magnetdatenträger (Band, Platte, Floppy Disk) zur Daten- oder Programm-eingabe
6. Kleinrechner mit mindestens 32 k Speicherkapazität, meistens in Kompaktspektrometersystemen integriert, auch mit höherer Speicherkapazität
7. Schnelldrucker zur Digitalausgabe von Daten

8. Plotter zum Auszeichnen der Spektren (Archivierung)
9. Platten (Dicke 30 mm) aus Blei, Eisen, Aluminium, Plexiglas
10. Polyethylenfolie (Dicke 0,1 mm), Klebstreifen (z.B. Tesa)

7.4 Dekontamination

Zellstoff (z.B. Kleenex)

Aceton, techn.

EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure Tetranatriumsalz)

7.5 Probenbehälter

100 ml Kautex-Flaschen mit Schraubverschluß

1 l Ringschalen (Marinelli-Becher) aus Polyethylen mit Deckel (z.B. M.K. Fischer, Barlachstr. 3, 6908 Wiesloch)

7.6 Kalibrierung

Multi-Radionuklid-Standardlösungen

8. Literaturverzeichnis

1) K. DEBERTIN

Meßanleitung für die Bestimmung von Gammastrahlen-Emissionsraten mit Germanium-Detektoren

Bericht PTB-Ra-12, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Sept. 1980, 84 S.

2) H. MUNDSCHENK

Zur Selektivität und Empfindlichkeit von NaJ(Tl)- und Ge(Li)-Meßsonden in der radioökologischen und radio-metrischen Wasseranalytik

Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 20 (1976)
13-20 (Teil I)

Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 22 (1978)
161-173 (Teil II)
Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 23 (1979)
97-106 (Teil III)

3) R. SCHELENZ, E. FISCHER

Neutronenaktivierungsanalyse von Spurenelementen in
Lebensmitteln

Berichte der Bundesforschungsanstalt für Ernährung,
Karlsruhe, Mai 1976.

BFE-Bericht 1976/4, 63 S.

Tabelle 1

NULLEFFEKTLINIEN BEI DER γ -SPEKTROMETRIE
MIT GE(LI)-HALBLEITERDETEKTOREN

Selbst beim Einsatz hochauflösender Ge(Li)-Halbleiterdetektoren zur γ -Spektrometrie von Umweltproben im Low-Level-Bereich ist mit Störungen durch meßbare γ -Linien natürlicher Radionuklide aus Wand und Boden der Detektorumgebung zu rechnen. Daher ist die Kenntnis des Nulleffektspektrums des benutzten Spektrometersystems für die Auswertung derartiger Spektren unerlässlich. Die folgende tabellarische Zusammenstellung enthält Nulleffektlinien im Energiebereich von 0,05 - 2,6 MeV, die mit einem Gammaskpektrometersystem des Zentrallaboratoriums für Isotopentechnik an der Bundesforschungsanstalt für Ernährung ermittelt wurden.

Fortsetzung Tabelle 1

Auswahlkriterien

Meßzeit: $3 \cdot 10^5$ s (5000 min)

Detektorvolumen: ca. 100 cm^3

Abschirmung: keine

Meßort: Kellerraum des Zentrallaboratoriums für Isotopentechnik

Zeichenerklärung:

ZR = Zerfallsreihe, in der das Nuklid vorkommt

U = Zerfallsreihe von U 238

Th = Zerfallsreihe von Th 232

Peaklage keV	Radionuklid	(ZR)	Peaklage keV	Radionuklid	(ZR)
53,2	Pb 214	(U)	338,4	Ac 228	(Th)
74,8	Pb 212	(Th)	351,9	Pb 214	(U)
75,0	Pb 214	(U)	409,4	Ac 228	(Th)
75,0	Tl 208	(Th)	438,8	K 40	
				(double escape)	
77,1	Pb 212	(Th)	463,0	Ac 228	(Th)
87,2	Pb 212	(Th)	510,8	Tl 208	(Th)
	Pb 214	(U)	511,2	Vernichtungsstrahlung	
92,9	Th 234		562,3	Ac 228	(Th)
99,5	Ac 228	(Th)	583,1	Tl 208	(Th)
129,1	"	(Th)	609,3	Bi 214	(U)
154,2	"	(Th)	665,5	"	(U)
186,0	Ra 226	(U)	703,1	"	(U)
	U 235				
209,4	Ac 228	(Th)	727,2	Bi 212	(Th)
238,6	Pb 212	(Th)	755,2	Ac 228	(Th)
241,9	Pb 214	(U)	763,1	Tl 208	(Th)
270,3	Ac 228	(Th)	768,4	Bi 214	(U)
277,4	Tl 208	(Th)	772,1	Ac 228	(Th)
295,2	Pb 214	(U)	782,0	"	(Th)
300,1	Pb 212	(Th)	785,4	Bi 212	(Th)
328,0	Ac 228	(Th)	785,9	Pb 214	(U)

Fortsetzung Tabelle 1

Peaklage keV	Radionuklid	(ZR)	Peaklage keV	Radionuklid	(ZR)
794,8	Ac 228	(Th)	1281,0	Bi 214	(U)
806,2	Bi 214	(U)	1377,7	"	(U)
830,4	Ac 228	(Th)	1385,3	"	(U)
835,6	"	(Th)	1401,5	"	(U)
840,2	"	(Th)	1408,0	"	(U)
860,4	Tl 208	(Th)	1460,8	K 40	
893,4	Bi 212	(Th)	1495,8	Ac 228	(Th)
904,2	Ac 228	(Th)	1501,5	"	(Th)
911,1	"	(Th)	1509,2	Bi 214	(U)
934,1	Bi 214	(U)	1512,8	Bi 212	(Th)
950,0	K 40		1538,5	Bi 214	(U)
	(single escape)				
964,1	Bi 214	(U)	1543,4	"	(U)
964,6	Ac 228	(Th)	1556,9	Ac 228	(Th)
1000,7	Pa 234m	(U)	1580,2	"	(Th)
1035,5	Ac 228	(Th)	1583,2	Bi 214	(U)
1052,0	Bi 214	(U)	1587,9	Ac 228	(Th)
1078,6	Bi 212	(Th)	1592,5	Tl 208	(Th)
				(double escape)	
1120,3	Bi 214	(U)	1599,3	Bi 214	(U)
1155,2	"	(U)	1620,6	Bi 212	(Th)
1238,1	"	(U)	1624,7	Ac 228	(Th)

Fortsetzung Tabelle 1

Peaklage keV	Radionuklid	(ZR)
1630,6	Ac 228	(Th)
1638,0	"	(Th)
1661,3	Bi 214	(U)
1667,4	Ac 228	(Th)
1684,0	Bi 214	(U)
1693,1	"	(U)
	(single escape)	
1729,6	"	(U)
1764,5	"	(U)
1838,3	"	(U)
1847,4	"	(U)
2103,5	Tl 208	(Th)
	(single escape)	
2118,5	Bi 214	(U)
2204,1	"	(U)
2447,7	"	(U)
2614,6	Tl 208	(Th)

Tabelle 2: Zählraten in Nulleffektpeaks, gemessen mit einem Gammaskpektrometersystem in einem Kellermeßraum des Zentrallaboratoriums für Isotopentechnik
 Detektorabschirmung: kastenförmig, von außen nach innen gegeneinander verschraubte Platten (Dicke 30 mm) aus Blei, Stahl, Aluminium und Plexiglas.
 Innere Raummaße der Abschirmung: 500x500x500 mm
 Wand Meßraum: Barytbeton
 Meßzeit: $3 \cdot 10^5$ s (5000 min)
 Nulleffektpeaks mit einer Zählrate von weniger als $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ wurden nicht berücksichtigt.

Peak Nr.	Radionuklid	Peaklage keV	Zählrate in 10^{-3} s^{-1}
	Pb 212	74,8	
1	Pb 214	74,8	26,9
	Tl 208	75,0	
2	Th 234	92,9	10,3
3	Ra 226	186,0	13,5
4	Ac 228	209,4	4,9
5	Pb 212	238,6	7,3
6	Ac 228	270,3	6,2
7	Tl 208	277,4	1,7
8	Pb 214	295,2	3,7
9	Ac 228	328,0	1,1
10	"	338,4	16,4
11	Pb 214	351,9	16,7
12	Ac 228	463,0	4,9
	Tl 208	510,8	
13	β^+	511,2	24,2
14	Tl 208	583,1	34,5
15	Bi 214	609,3	16,4

Fortsetzung Tabelle 2

Peak Nr.	Radionuklid	Peaklage keV	Zählrate in 10^{-3} s^{-1}
16	Bi 212	727,2	8,8
17	Ac 228	794,8	4,2
18	Tl 208	860,4	4,5
19	Ac 228	911,1	27,0
20	Bi 214	1120,3	4,3
21	"	1238,1	2,4
22	"	1377,7	1,0
23	K 40	1460,8	107
24	Tl 208	1592,5	0,8
	(double escape)		
25	Bi 212	1620,6	1,1
26	Ac 228	1630,6	1,1
27	Bi 214	1729,6	1,1
28	"	1764,5	6,4

Tabelle 3: Nachweisgrenzen einiger Radionuklide in Gemüseaschen bezogen auf Feuchtmasse. Ermittelt durch Messung von 15 g Grünkohlasche (ca. 1,5 kg frischer Grünkohl) mit dem beschriebenen Gamma-spektrometersystem des Zentrallaboratoriums für Isotopentechnik.

Meßgeometrie: 100 ml Kautexflasche, direkt auf Detektor-Oberfläche

Meßzeit: $9 \cdot 10^4$ s (1500 min)

Radionuklid	Peaklage keV	Nachweisgrenze $\text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$
Nd 147	91,1	241
Co 57	122,1	62
Ce 144	133,5	514
Ce 141	145,4	115
Ba 140	162,9	936
	537,3	281
Cr 51	320,1	659
J 131 **	364,5	97
Sb 125	427,9	222
Be 7	477,6	654
La 140	487,0	147
	1596,2 (1)	76
Ru 103	497,1	74
Sb 124	602,7 (2)	70
	1691,0	91
Cs 134	604,7 (3)	75
	795,8 (4)	47
Ru 106	621,8	226

** Siehe Kapitel 10.

Fortsetzung Tabelle 3

Radionuklid	Peaklage keV	Nachweisgrenze $\text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$
Ag 110m	657,7	74
	884,7	100
Cs 137	661,7	78
Zr 95	756,7	137
Nb 95	765,8	77
Co 58	810,8	69
Mn 54	834,8	79
Fe 59	1099,3	134
Zn 65	1115,5	157
Co 60	1173,2	91
	1332,5	78

- 1) möglicher Einfluß von Ac 228
- 2) " Cs 134
- 3) " Sb 124, Bi 210
- 4) " Ac 228

Tabelle 4

Statistischer Zählfehler in Abhängigkeit von der Meßzeit und der gemessenen Aktivität für Cs 137, ermittelt mit einem Gamma-spektrometersystem des Zentrallaboratoriums für Isotopentechnik

Meßzeit		Gemessene Aktivität		Statistischer Zählfehler		Statistischer Zählfehler relativ
s	min	mBq·kg ⁻¹	pCi·kg ⁻¹	mBq·kg ⁻¹	pCi·kg ⁻¹	%
3·10 ⁴	500	180	4,86	90,8	2,45	50,4
9·10 ⁴	1500	180	4,86	52,4	1,42	29,1
1,8·10 ⁵	3000	180	4,86	37,0	1,00	20,6

3·10 ⁴	500	360	9,72	93,4	2,52	25,9
9·10 ⁴	1500	360	9,72	53,9	1,46	15,0
1,8·10 ⁵	3000	360	9,72	38,1	1,03	10,6

3·10 ⁴	500	900	24,3	100,3	2,71	11,1
9·10 ⁴	1500	900	24,3	57,9	1,56	6,4
1,8·10 ⁵	3000	900	24,3	40,9	1,10	4,5

3·10 ⁴	500	1800	48,6	110,9	3,00	6,2
9·10 ⁴	1500	1800	48,6	64,0	1,73	3,6
1,8·10 ⁵	3000	1800	48,6	45,3	1,22	2,5

10. VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON JOD-131 IN BLATTGEMÜSE
(R. Schelenz)

1. Anwendbarkeit

Bei der Überwachung der Umweltradioaktivität in Lebensmitteln werden feste biologische Proben meist trockenverascht um Radionuklide anzureichern. Aufgrund seiner Flüchtigkeit kann J 131 in Aschen nicht mehr nachgewiesen werden. Bei flüssigen Proben wie beispielsweise Milch und Wasser, können Ionenaustauscher zur Anreicherung von J 131 eingesetzt werden. Für feste biologische Materialien wird der naßchemische Aufschluß der organischen Matrix oder die Trockenveraschung mit Veraschungshilfen empfohlen. Nachteilig dabei ist, daß bei sehr geringen J 131-Konzentrationen große Probemengen und hohe Zusätze an Veraschungshilfen aufgearbeitet werden müssen.

Es wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die Gefriertrocknung von biologischem Material als Anreicherungsverfahren vor der γ -spektrometrischen J 131-Bestimmung eingesetzt wird. Als typisches Blattgemüse können je nach Jahreszeit Grünkohl, Spinat, Mangold, Kopfsalat, Chicoree, Wirsingkohl usw. dienen. In den Monaten September bis Februar sollte Grünkohl als Indikator für J 131 aus frischem Fallout von Kernwaffenversuchen verwendet werden, da andere Blattgemüse in diesem Zeitraum kaum oder gar nicht vom Freiland geerntet werden können.

Die Methode ist ebenfalls geeignet zur simultanen Bestimmung von anderen Gammarradionukliden in gefriergetrocknetem biologischen Material. Das Verfahren kann auch zur Bestimmung von J 131 aus kerntechnischen Anlagen eingesetzt werden, wenn das biologische Material unmittelbar nach der Probenahme mit Natronlauge versetzt wird. Die Methode ist außerdem zur Kontrolle von J 131-Immissionen bei Störfällen geeignet.

2. Probenahme

Bei der Bestimmung von J 131 aus frischem Fallout wird oft der Aktivitätsverlauf mit der Zeit ermittelt. Daher empfiehlt es sich im Untersuchungszeitraum die Grünkohlproben vom gleichen Standort zu ziehen. Allgemein wird vorgeschlagen, mit einer Gärtnerei Kontakt aufzunehmen und sich ein entsprechendes Areal (10 x 10 m) reservieren zu lassen, um im Bedarfsfall jederzeit Zugriff zu geeignetem Probenmaterial zu haben. Die Proben sollten möglichst in der Mitte des Feldes gezogen werden, um witterungsbedingte Einflüsse annähernd konstant zu halten. Stauden am Rande des Feldes unterliegen z.B. anderen Windverhältnissen (Resuspension). Für die Probenahme sind je nach Größe 4-10 Grünkohlstauden ausreichend, die möglichst dicht unterhalb der Krone abgeschnitten werden. Bei der Probenahme sollten die Grünkohlstauden entrippt werden und das anfallende Blattmaterial in einem geeigneten Behälter aus Polyethylen mit ca. 1 l Natronlauge ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Wasser) versetzt werden.

3. Analytik

3.1 Probenvorbereitung

Strunkfreie und kleingeschnittene Grünkohlblätter (ca. 700g) werden in einen Kochtopf (2,5-3 l) gegeben und für je 100 g Feuchtmasse 200 ml Wasser hinzugefügt. Pro 100 g Probenmasse werden 10 ml Natronlauge ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugegeben, um mögliche Jodverluste bei der Probenvorbereitung zu vermeiden. Der Kohl wird solange erhitzt, bis das zugegebene Wasser größtenteils verdampft ist und ein feuchtes Kochgut erhalten wird. Der so vorbehandelte Grünkohl wird auf 2 Petrischalen ausgebreitet, deren Durchmesser so gewählt wird, daß die Schichtdicke des Gutes 1 cm nicht überschreitet. Die vorbereitete Probe wird bei -18°C tiefgefroren und anschließend 16-24 h gefrieretrocknet. Das gefrieretrocknete Material wird in einer Kugelmühle oder in einem Mörser homogenisiert.

3.2 Radiochemische Trennungen

Eine radiochemische Abtrennung des J 131 ist nicht erforderlich.

4. Messung der Aktivität

Zur Bestimmung von J 131 wird das gefriergetrocknete und homogenisierte Grünkohlpulver in einen Marinelli-Becher (1000 ml) überführt. Das Probenvolumen sollte wegen optimaler Meßbedingungen möglichst 500 ml nicht überschreiten. Dies wird erreicht durch Verdichten des homogenisierten Probegutes im Marinelli-Becher mit Hilfe eines Pistills.

Die γ -spektrometrische Messung des J 131 bei 364,5 keV erfolgt z.B. mit einem planaren koaxialen Ge(Li)-Halbleiterdetektor (effektives Volumen: ca. 100 cm³; Halbwertsbreite: 2,5 keV für die Co 60-Linie bei 1333 keV; Ansprechwahrscheinlichkeit: ca. 18 % im Vergleich zu einem 3"x3"-NaJ(Tl)-Kristalldetektor in Verbindung mit einem 4096-Vielkanalimpulshöhenanalysator). Als Abschirmung können Bleiziegel mit 5 cm Wandstärke verwendet werden. Besser ist jedoch - zur Erniedrigung des Nulleffektes und damit zur Verbesserung der Nachweisgrenze - eine Abschirmungsanordnung in der Reihenfolge Plexiglas, Aluminium, Stahl und Blei um den Detektor zu wählen. Die Abschirmungsmaterialien müssen γ -spektrometrisch auf ihre Eignung überprüft werden. Blei und Aluminium enthalten meistens Uran mit seinen Zerfallsprodukten (Ra 226). Stahl kann Co 60 enthalten.

Insbesondere bei geringen Aktivitäten wird der statistische Meßfehler entscheidend durch die Nulleffektzählrate bestimmt. Daher sollten alle Anstrengungen unternommen werden, diesen Nulleffekt durch geeignete Abschirmungen des Halbleiterdetektors so gering wie möglich zu halten. Auch die Schwankungen des Nulleffektes können die Genauigkeit des Analyseergebnisses sowie die Nachweisgrenze wesentlich beeinflussen. Daher ist es insbesondere bei der Bestimmung von J 131 in Aktivitätsberei-

chen $< \text{als } 0,37 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($< 10 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1}$) in der Analysenprobe wichtig, die Schwankungen des Nulleffektes mehrmals ($n=10$) über längere Zeiträume (2000-5000 min) zu bestimmen. Dabei sollte beachtet werden, daß die Schwankungen des Nulleffektes nicht über die von der Statistik vorgegebenen Bedingungen hinausgehen. Als guter Richtwert für die Praxis werden die Schwankungen der individuell aufgenommenen Nulleffektzählraten angesehen, die im Mittel nicht mehr als drei Standardabweichungen streuen. Wird dieser Grenzwert überschritten, dann ist eine Überprüfung der benutzten Meßeinrichtung erforderlich.

Die Kalibrierung der Meßanordnung kann mit einem J 131-Standard bekannter spezifischer Aktivität in der gleichen Meßgeometrie wie die der Probe erfolgen. Es ist darauf zu achten, daß die Dichte des Standards nicht zu sehr von der der Probe abweicht.

5. Nachweisgrenze, Genauigkeit

Die Nachweisgrenze der Methode wird wesentlich vom Betrag der Nulleffektzählrate und der Meßzeit beeinflusst. Sind neben J 131 weitere Gammarradionuklide in der Meßprobe vorhanden, kann sich dies negativ auf die Nachweisgrenze durch Streustrahlung und damit Erhöhung der Nulleffektzählrate im Energiebereich des J 131 auswirken. Daher schwankt die Nachweisgrenze zur Bestimmung von J 131 von Probe zu Probe und muß gegebenenfalls jeweils gesondert berechnet werden. Unter den beschriebenen Bedingungen im nachfolgend aufgeführten Beispiel beträgt die Nachweisgrenze der Methode zum Zeitpunkt der Probenahme $154 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($4,2 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1}$) in frischem Grünkohl bei einer Probenmasse des gefriergetrockneten Gutes von 130 g (ca. 690 g frischer Grünkohl) und einer Meßzeit von $9 \cdot 10^4 \text{ s}$ (1500 min).

Durch Erhöhung der Probenmasse oder durch Verlängerung der Meßzeit kann die Nachweisgrenze für J 131 verbessert werden. Der Gesamtfehler der Methode ist eine Funktion der J 131-Aktivität

in der Probe. An der Nachweisgrenze von z.B. $154 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($4,2 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1}$) beträgt der geschätzte Gesamtfehler der Methode unter den beschriebenen Bedingungen - ohne Probenahmefehler - $\pm 30 \%$. Bei einer J 131-Aktivität in der Probe von $0,775 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($20,9 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1}$) reduziert sich der geschätzte Gesamtfehler auf $\pm 15 \%$, wobei der statistische Zählfehler mit ca. 10% unter den im Beispiel angegebenen Bedingungen eingeht.

Die Nachweisgrenze der Methode zum Zeitpunkt des Meßbeginns der Probe $g(t_m)$ bezogen auf Feuchtmasse ist mit folgender Gleichung zu berechnen, wenn die Nettofläche des J 131-Peaks durch Abzug einer trapezförmigen Untergrundfläche bestimmt wurde (siehe Abschnitt 6)

$$g(t_m) = \varphi_a \cdot k \cdot \sqrt{R_T/t_m \cdot (1 + b/2L)} \cdot f(t_m) \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 1}$$

Die Aktivitätsnachweisgrenze zum Zeitpunkt der Probenahme $g(t_A)$ bezogen auf Feuchtmasse wird wie folgt berechnet:

$$g(t_A) = g(t_m) \cdot e^{\lambda_{J131} \cdot t_A} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 2}$$

wobei durch den Exponentialterm $e^{\lambda_{J131} \cdot t_A}$ der Aktivitätsabfall von J 131 vom Zeitpunkt der Probenahme bis zum Meßbeginn der Probe berücksichtigt wird.

Solange die Meßzeit t_m klein gegenüber der Halbwertszeit t_r eines Radionuklids ist ($t_m < 0,01 t_r$), kann die Anzahl der Zerfälle pro Zeiteinheit als konstant angesehen werden. Beträgt die Meßzeit t_m etwa 1% der Halbwertszeit t_r des zu messenden Radionuklids ($t_m \geq 0,01 t_r$), dann muß dessen Aktivitätsabfall während der Messung berücksichtigt werden. Der Aktivitätsfaktor $f(t_m)$ berücksichtigt den Aktivitätsabfall von J 131 in der Meßzeit t_m .

In der Praxis kann dieser Aktivitätsabfall auch dadurch in guter Näherung mit Hilfe der Zerfallsgleichung berücksichtigt

werden, daß die gemessene J 131-Aktivität (R_{J131}) nicht auf die Zeit zu Meßbeginn der Probe bezogen wird, sondern auf die Hälfte der gesamten Meßzeit. Der Aktivitätsabfall während der Gesamtmeßzeit wird als linear angenommen. Die so berechnete Aktivität wird dann als Aktivität zu Meßbeginn gesetzt.

- $g(t_m)$ = Aktivitätsnachweisgrenze zum Zeitpunkt des Meßbeginns in $Bq \cdot kg^{-1}$
- ϕ_a = $\frac{q_T}{\epsilon_{J131} \cdot M_p \cdot P_{J131}}$ massebezogener Aktivitätskalibrierfaktor
- P_{J131} = Absolute Übergangswahrscheinlichkeit der Kernumwandlung von J 131 bei 364,5 keV : 0,816
- k = Faktor für statistische Sicherheit (einseitige Fraktile der Normalverteilung)
- R_T = Trapezzählrate (Nulleffektzählrate) in s^{-1}
- t_m = Meßzeit in s
- b = Anzahl der Kanäle vom linken bis zum rechten Fußpunkt des Peaks (Peakbreite)
- L = Anzahl der Kanäle über die der Nulleffekt jeweils links und rechts vom Randkanal gemittelt werden soll
- $f(t_m)$ = $\frac{\lambda_{J131} \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_{J131} \cdot t_m}}$
Aktivitätsfaktor, berücksichtigt den Aktivitätsabfall von J 131 in der Meßzeit t_m
- $g(t_A)$ = Aktivitätsnachweisgrenze zum Zeitpunkt der Probenahme in $Bq \cdot kg^{-1}$
- q_T = Quotient: Masse der Probe nach Gefriertrocknung in kg zu Masse der zur Gefriertrocknung eingesetzten frischen Probe (Feuchtmasse) in kg
- ϵ_{J131} = Zählrohr für J 131 bei 364,5 keV in der benutzten Meßgeometrie; Zahl ≤ 1
- M_p = Masse des zur Messung eingesetzten gefriergetrockneten Gemüses in kg
- M'_p = Masse des gefriergetrockneten Gemüses bezogen auf M_F in kg

- M_F = Masse des zur Gefriertrocknung eingesetzten Gemüses (Feuchtmasse) in kg
 λ_{J131} = $\ln 2/t_{J131}$ Zerfallskonstante für J 131 in s^{-1}
 t_A = Zeitintervall zwischen Zeitpunkt der Probenahme und Beginn der Messung in s
 t_{J131} = Halbwertszeit von J 131 in s

Nummerische Darstellung des J 131-Peaks bei $E_\gamma = 365$ keV:

Kanal-														
inhalte	238	235	243/240	245	271	282	302	275	249	228/229	234	227		
Impulse/1500 min ($9 \cdot 10^4$ s)														
Kanalzahl	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Peakfußpunkte				1								b		

Die Fußpunkte des Peaks liegen in der Grenze von Kanal 1 (linker Fußpunkt) bis Kanal 8 (b = rechter Fußpunkt).

An diesen Stellen durchlaufen die Kanalinhalt ein Minimum; die Änderung der Impulszahlen ist gegenüber der Standardabweichung benachbarter Kanäle des Untergrundes vernachlässigbar klein.

Die Bruttozählrate R_b des J 131-Peaks wird durch Summation der Impulse der Kanalinhalt N_i von Kanal 1-8, dividiert durch das Meßzeitintervall der Probe t_m erhalten:

$$R_b = \frac{1}{t_m} \sum_{i=1}^b N_i \quad s^{-1}$$

$$R_b = \frac{1}{9,0 \cdot 10^4} \cdot 2092 = 0,0232 \quad s^{-1}$$

Mittelt man links und rechts vom Randkanal des Peaks über jeweils $L=4$ Kanäle die Impulszahlen N_i im Untergrund von Kanal

(1-L+1) bis 1 auf der linken Seite und von Kanal b bis (b+L-1) auf der rechten Seite des Peaks, so erhält man die Trapezzählrate R_T nach:

$$R_T = \frac{b}{2L \cdot t_m} \cdot \left(\sum_{i=1-L+1}^1 N_i + \sum_{i=1}^{b+L-1} N_i \right) s^{-1}$$

$$R_T = \frac{8}{2 \cdot 4 \cdot 9,0 \cdot 10^4} \cdot (956 + 918) s^{-1}$$

$$R_T = 0,0208 s^{-1}$$

Damit ergibt sich die Nettozählrate R_n für J 131:

$$R_n = R_b - R_T s^{-1}$$

$$R_n = 0,0232 - 0,0208 = 0,0024 s^{-1}$$

Mit den Werten:

$\varphi_a = 65,988 \text{ kg}^{-1}$; $k = 3$ (Irrtumswahrscheinlichkeit = 0,135 %);
 $R_T = 0,0208 \text{ s}^{-1}$; $t_m = 9 \cdot 10^4 \text{ s}$ (1500 min); $b = 8$; $L = 4$; $f(t_m) = 1,0455$; $q_T = 0,189$; $p_{J131} = 0,816$; $\epsilon_{J131} = 0,027$; $M_p = 0,130 \text{ kg}$; $M'_p = 0,130 \text{ kg}$; $M_F = 0,6878 \text{ kg}$; $\lambda_{J131} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $t_{J131} = 6,93014 \text{ s}$ und $t_A = 8,64 \cdot 10^4 \text{ s}$ (24 h) lassen sich die Aktivitätsnachweisgrenzen zu Meßbeginn $g(t_m)$ und zum Zeitpunkt der Probenahme $g(t_A)$ bezogen auf Feuchtmasse berechnen.

Nach $t_m \geq 0,01 t_{J131}$ ist $t_m = 0,130 t_{J131}$ mit $t_{J131} = 693014 \text{ s}$ und $t_m = 9 \cdot 10^4 \text{ s}$ (1500 min). Da somit $t_m > 0,01 t_{J131}$ ist, muß der Aktivitätsabfall von J 131 in der Meßzeit t_m durch den Aktivitätsfaktor $f(t_m)$ berücksichtigt werden.

Man erhält durch Einsetzen der Werte:

$$g(t_m) = 65,988 \cdot 3 \cdot \sqrt{\frac{0,0208}{9 \cdot 10^4} \left(1 + \frac{8}{2 \cdot 4}\right)} \cdot 1,0457 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g(t_m) = 141 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (3,8 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

und für

$$g(t_A) = 153,7 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (4,2 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

6. Berechnung des Analysenergebnisses

Die Nettozählrate des J 131-Peaks wird erhalten nach

$$R_{J131} = R_b - R_T \quad \text{s}^{-1}$$

Die J 131-Aktivität a_{J131} zum Zeitpunkt der Probenahme t_A bezogen auf Feuchtmasse erhält man nach:

$$a_{J131}(t_A) = \varphi_a \cdot R_{J131} \cdot f(t_m) \cdot e^{\lambda_{J131} \cdot t_A} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Berücksichtigt man den mittleren statistischen Zählfehler $s(R_{J131})$ der Aktivitätsmessung der Nettozählrate, dann gilt:

$$s^2(R_{J131}) = s^2(R_b) + s^2(R_T) \quad \text{s}^{-2}$$

und

$$s(R_{J131}) = \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{b}{t_m \cdot 2L} \cdot R_T} \quad \text{s}^{-1}$$

Die Standardabweichung der Probenaktivität $s(a_{J131}, t_A)$ zum Zeitpunkt der Probenahme ist mit $s(R_{J131})$ verknüpft und wird nach folgender Formel berechnet:

$$s(a_{J131}, t_A) = \varphi_a \cdot s(R_{J131}) \cdot f(t_m) \cdot e^{\lambda_{J131} \cdot t_A} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Das Analysenergebnis wird angegeben in der Form:

$$a_{J131}(t_A) \pm s(a_{J131}, t_A) \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Es wurden folgende Symbole verwendet:

$$R_{J131} = \text{Nettozählrate des J 131-Peaks in s}^{-1}$$

$$R_b = \text{Bruttozählrate des J 131-Peaks in s}^{-1}$$

$$a_{J131}(t_A) = \text{J 131-Aktivität zum Zeitpunkt der Probenahme bezogen auf Feuchtmasse in Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$s(R_{J131}) = \text{Standardabweichung der J 131-Nettozählrate in s}^{-1}$$

$$s(R_b) = \sqrt{\frac{R_b}{t_m}}$$

Standardabweichung der J 131-Bruttozählrate in s^{-1}

$$s(R_T) = \sqrt{\frac{b}{t_m \cdot 2L} \cdot R_T}$$

Standardabweichung der Trapezzählrate in s^{-1}

$$s(a_{J131}, t_A) = \text{Standardabweichung der Probenaktivität zum Zeitpunkt der Probenahme in Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Mit den Werten:

$$R_b = 0,0311 \text{ s}^{-1}; R_T = 0,0208 \text{ s}^{-1}; \phi_a = 65,988 \text{ kg}^{-1}; k = 3 \text{ (Irrtumswahrscheinlichkeit} = 0,135 \text{ \%)}; t_m = 9 \cdot 10^4 \text{ s (1500 min)};$$

$$f(t_m) = 1,0457; b = 8; L = 4; q_T = 0,189; \epsilon_{J131} = 0,027;$$

$$p_{J131} = 0,816; M = 0,130 \text{ kg}; M_p = 0,130 \text{ kg}; M_F = 0,6878 \text{ kg};$$

$$\lambda_{J131} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}, t_{J131} = 693014 \text{ s und } t_A = 8,64 \cdot 10^4 \text{ s (24 h)}$$

erhält man

$$R_{J131} = 0,0103 \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$a_{J131}(t_A) = 0,775 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (20,9 pCi} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

sowie für

$$s(R_{J131}) = 1,069 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$s(a_{J131}, t_A) = 0,080 \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2,17 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Damit lautet das Analysenergebnis für die J 131-Aktivität zum Zeitpunkt der Probenahme bezogen auf Feuchtmasse:

$$a_{J131}(t_A) = 775 \pm 80 \quad \text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (20,9 \pm 2,2 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

7. Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien:

NaOH p.a.

7.2 Geräte:

Gefriertruhe

Gefriertrocknungsapparatur (z.B. GT2, Leybold-Heraeus)

Kugelmühle (z.B. Pulverisette, Fritsch KG, Idar-Oberstein)

Petrischalen

Edelstahlkochtopf (2,5-3 l)

Meßküvette: Ringschale (Marinelli-Becher) z.B. Polyethylen,

1000 ml (z.B. M.K. Fischer, Barlachstr. 3, 6908 Wiesloch)

100 cm³ Ge(Li)-Halbleiterdetektor mit Vor- und Hauptverstärker
sowie Hochspannungseinheit

Bleiabschirmung

Vielkanalimpulshöheranalysator (z.B. 4096 Kanäle) mit Bild-
schirm (Display)

Teletype oder Schnelldrucker