

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 < Böden.

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. Damit 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	$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, 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 Diese Meßwerte sind nur vollständigkeithalber aufgef.	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)