17 ERGEBNISSE DER RINGANALYSE 2002/03

Bearbeitet vom Institut für Chemie und Technologie der Milch der Bundesanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Kiel (G. Haase)

Die Auswirkungen des Reaktorunfalls von Tschernobyl hatten eine Reihe von nicht unerheblichen Konsequenzen für die Radioaktivitätsüberwachung. Als unmittelbare Folge der erhöhten Kontamination der Umwelt und der Nahrungsmittel war eine beträchtlich höhere Anzahl an Radioaktivitätsmessungen, insbesondere an Gammamessungen, zu bewältigen. Dazu wurde eine Vielzahl von amtlichen Untersuchungsämtern in den Bundesländern, aber auch von Laboratorien im Bereich der freien Wirtschaft, mit Gammadetektoren neu ausgerüstet. Heute besitzen etwa dreimal so viele Laboratorien ein oder mehrere Halbleitergammaspektrometer, als vor dem Ereignis von Tschernobyl. Nach der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Informationssystem [1] nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG) [2] und der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) [3] haben Cäsium- und Strontium-Messungen eine große Bedeutung.

Auf den Vorfall in Tschernobyl hat der Gesetzgeber mit dem Strahlenschutzvorsorgegesetz [2] reagiert. Dieses Gesetz regelt die Radioaktivitätsüberwachung in der Bundesrepublik und weist allen Beteiligten definierte Aufgaben zu. Nach §2 des Strahlenschutzvorsorgegesetzes haben die Verwaltungsbehörden, die in §11 genannt werden (Leitstellen), Vergleichsmessungen und Vergleichsanalysen (Ringanalysen) durchzuführen, zu deren Teilnahme die amtlichen Messstellen der Länder verpflichtet sind.

Von der Leitstelle Kiel, die dem Institut für Chemie und Technologie der Milch der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel angegliedert ist, wurden seit dem Jahr 1977 bereits 15 Ringanalysen durchgeführt [4-14]. Diese Ringanalysen haben wesentlich dazu beigetragen, die Qualität der Radioaktivitätsmessung zunächst zu verbessern und dann über Jahre zu erhalten. Auf Grund der neuen gesetzlichen Anforderungen und angesichts der zahlreichen Laboratorien, die nach dem Tschernobylunfall ohne größere Erfahrung Radioaktivitätsmessungen in Umweltproben aufnehmen mussten, ist es dringend erforderlich, immer wieder Ringanalysen durchzuführen. Auf Grund der großen Bedeutung der Gamma- und Betaspektrometrie wurde beschlossen, diese Verfahren mittels ^{134}Cs-, ^{137}Cs- und ^{90}Sr-gespiktem Paniermehl zu überprüfen. Im Folgenden wird die von der Leitstelle Kiel durchgeführte Ringanalyse [15] beschrieben und die Auswertung erläutert.

Durchführung der Ringanalyse

Probenmaterial

Die eingesetzte Paniermehlmenge von 175 kg wurde von der Firma BRATA, Neuss, bezogen. In der Leitstelle wurden 5 kg des Paniermehls mit der entsprechenden Aktivität gespikt und in einem Taumler über 24 Stunden homogenisiert. Danach wurden sieben Teilmengen zu je 25 kg Paniermehl mit der gleichen Menge des zuvor gespikten Paniermehls versetzt und in einen großen Trommelmischer gegeben. Durch intensives Mischen wurde eine homogene Verteilung der Aktivität erreicht. Die Teilmengen wurden zusätzlich noch untereinander gemischt, um eine großmögliche Homogenität für die gesamte Paniermehlmenge zu erhalten.

Die Homogenität wurde durch mehrfache Entnahme von Paniermehlproben und gammaspektrometrische Messung des Cäsiums überprüft. Es wurden 1l-Marinellibecher und 150ml-Küvetten verwendet. Diese Geometrien liegen an der oberen bzw. an der unteren Intervallgrenze für Routinemessungen in der Umwelt. Nach der Aufbereitung des Probenmaterials wurden nochmals sehr sorgfältig sieben Proben gemessen, so dass die entsprechenden Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen ermittelt werden konnten. Die Werte der Leitstelle Kiel betrugen:

^{134}Cs:	0,84 ± 0,02 (1σ)	Bq/kg
^{137}Cs:	26,42 ± 0,68 (1σ)	Bq/kg
^{40}K:	69,86 ± 2,13 (1σ)	Bq/kg
^{90}Sr:	13,67 ± 1,60 (1σ)	Bq/kg

Zusätzlich wurde das Probenmaterial von der Arbeitsgruppe „Radioaktivität“ der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, sehr sorgfältig vermessen. Dabei wurde ein bedeutend höherer Aufwand getrieben als er unter Routinebedingungen in den Messstellen üblich und erforderlich ist. Die PTB-Gruppe teilte für die vier Radionuklide Messwerte und Messunsicherheiten mit, die im Mittel wie folgt lagen:

^{134}Cs:	0,91 ± 0,09	Bq/kg
^{137}Cs:	26,80 ± 0,87	Bq/kg
^{40}K:	67,57 ± 3,03	Bq/kg
^{90}Sr:	13,17 ± 0,83	Bq/kg

Angegeben ist hier die erweiterte Messunsicherheit,

die sich aus der Standardunsicherheit durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor k=2 ergibt. Sie wurde gemäß dem "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" (ISO, 1995) ermittelt. Der Wert der Messgröße liegt im Regelfall mit einer Wahrscheinlichkeit von annähernd 95% im zugeordneten Werteintervall. Bei den Messungen der PTB wurden Probenmengen von 70 g Paniermehl verwendet. Diese kleinen Mengen zeigten leichte Inhomogenitäten in der Verteilung der Aktivitäten.

Durch die Messungen der Leitstelle und der PTB standen entsprechende Referenzwerte zur Verfügung, an denen die Ergebnisse der Teilnehmer gemessen werden konnten. Alle oben genannten Referenzwerte sowie die Ergebnisse der Teilnehmer in Tabellen 17.1 und Abbildung 17.1 sind auf den 01.01.2003, 0:00 Uhr bezogen.

Organisatorische Durchführung

Mit Schreiben vom 06.05.2002 war allen Laboratorien, von denen der Leitstelle bekannt war, dass sie gamma- und betaspektrometrische Messungen durchzuführen haben, die Ankündigung der Ringanalyse mit einem Formblatt zur Anmeldung der Teilnahme zugeschickt worden. Diese Ankündigung erhielten zusätzlich auch alle Länderaufsichtsbehörden, so dass sichergestellt war, dass die amtlichen Messstellen informiert wurden. Insgesamt gingen danach 72 Anmeldungen ein. 63 Teilnehmer haben schließlich Messergebnisse mitgeteilt. Teilnehmer der Ringanalyse waren die amtliche Messstellen der Bundesländer, Forschungseinrichtungen, Betreiber kerntechnischer Anlagen, Leitstellen, Universitäten, Sonstige und Teilnehmer aus dem Ausland.

Von dem oben beschriebenen Probenmaterial wurden am 06.11.2002 an 72 Messstellen und Laboratorien je 2 kg Paniermehl für die Ringanalyse verschickt. Mit den Proben erhielten die Teilnehmer ein Schreiben, in dem die Modalitäten der Ringanalyse mitgeteilt wurden. Unter anderem wurde darauf hingewiesen, dass wegen der etwas erhöhten Aktivitäten Vorsichtsmaßnahmen zu treffen waren, um eine Kontamination der Gammaspektrometer zu vermeiden. Die Laboratorien konnten Messungen mit mehreren Detektoren durchführen, sollten jedoch mit jedem Detektor 3 Einzelmessungen vornehmen, deren Ergebnisse mittels eines der Probe beiliegenden Formblattes der Leitstelle bis zum 31.01.2003 mitzuteilen waren. Um einen Überblick über die Ausrüstung der Laboratorien zu erhalten, wurden mit diesem Formblatt Angaben zu den Messgefäßen, den Detektoren, den Abschirmungen, der Elektronik, den für die Auswertung der Spektren eingesetzten Rechnern und der Software erbeten.

Der Rücklauf der Ergebnisse war bis zum festgesetzten Meldetermin etwas zurückhaltend. Zu diesem Zeitpunkt lagen von 45 Laboratorien die Ergebnisse vor. Bis zum 17.02.2003 erhöhte sich die Anzahl auf 63 Ergebnismeldungen mit bis zu 72 Datensätzen für die Analyse, wobei von den Labors bis zu drei Datensätze für drei verschiedene Detektoren bzw. Geometrien angegeben wurden. 38 Laboratorien teilten ^{90}Sr-Werte mit. Sechs Labors konnten aus technischen bzw. personellen Gründen keine Analysen durchführen. Von fünf weiteren Labors kam überhaupt keine Rückmeldung.

Auswertung und Ergebnisse

Alle Originaldaten wurden in der EXCEL-Datenbank gespeichert und von dort aus weiter verarbeitet. Mit Ausnahme des Ausreißertests orientierte sich die statistische Auswertung an der ISO-Norm 5725. Zur Ausreißerermittlung wird in der ISO-Norm der Dixon-Test vorgeschlagen, der aber nicht zufriedenstellend arbeitete und daher durch ein anderes Verfahren ersetzt wurde. Das hier benutzte Eliminierungsverfahren für Ausreißer arbeitete folgendermaßen: Aus allen Einzelmesswerten des Datenkollektivs wurde jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Alle Einzelwerte, die außerhalb eines Konfidenzintervalles von 99% (± 2,58-faches der Standardabweichung) lagen, wurden durch das Programm markiert und für die weitere Berechnung nicht mehr verwendet. Dieses Verfahren wurde mit dem jeweiligen Restkollektiv so oft wiederholt, bis sich der Gesamtmittelwert nicht mehr änderte. Im weiteren Verlauf der Berechnungen wurden gemäß der ISO-Norm 5725 die Labormittelwerte und Laborstandardabweichungen berechnet. Labormittelwerte, in deren Berechnung ein oder mehrere Ausreißereinzelwerte eingegangen waren, wurden wie die entsprechenden Einzelwerte gekennzeichnet und von den weiteren Berechnungen der Mittelwerte der Labormittelwerte und der zugehörigen Standardabweichung ausgeschlossen. Für alle Datensätze der Laboratorien wurden weiterhin die Abweichungen der Labormittelwerte vom jeweiligen Mittelwert der Labormittelwerte in Prozent angegeben. Um den Durchschnitt dieser Laborabweichungen zu charakterisieren, erfolgte die Berechnung des Mittelwertes der Laborabweichungen. Als letzte Parameter wurden die Wiederhol- und die Vergleichsstandardabweichungen, sowie die Wiederholbarkeiten und Vergleichbarkeiten (beide für eine Wahrscheinlichkeit von 95%) berechnet. Die Einzelmess- und Labormittelwerte, sowie die Laborstandardabweichungen und die Laborabweichungen in Prozent vom Mittelwert der Labormittelwerte sind

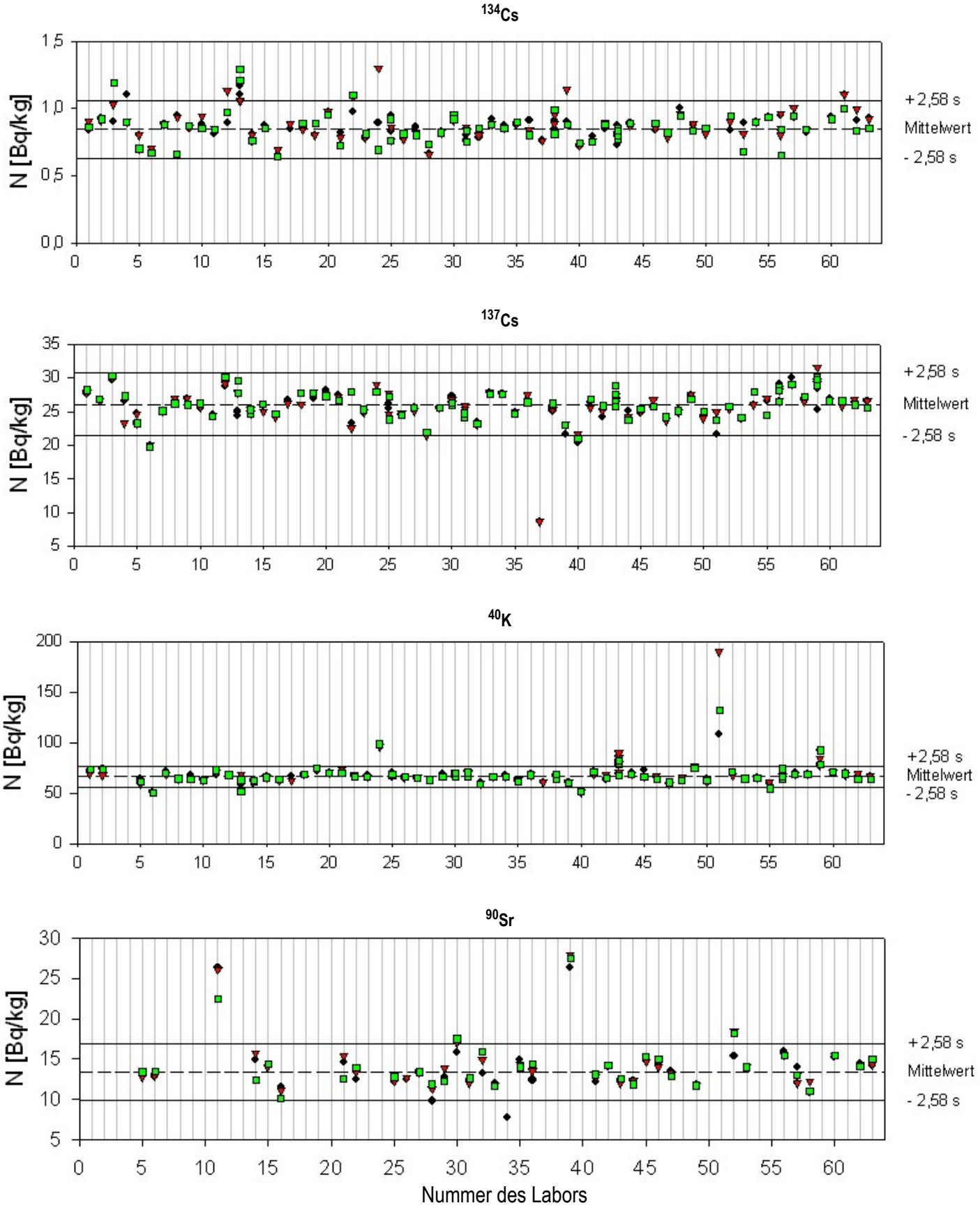

Abbildung 17.1:
Ergebnisse der Ringanalyse (die verschiedenen Symbole stehen für Mehrfachbestimmung im selben Labor)

für die entsprechenden Radionuklide für alle Labormessdatensätze in Tabelle 17.1 aufgelistet. Die oben beschriebenen und zusammenfassenden Kenndaten sind für die jeweiligen Radionuklide im Anschluss an die Messwerttabelle festgehalten. In Abbildung 17.1 sind die ausgewerteten Nuklide aufgeführt. Es wird eine Übersicht über die Verteilung der Einzelmesswerte (verschiedene Symbole) um den jeweiligen Mittelwert der Labormittelwerte als gestrichelte Linie gegeben. Die zugehörigen 2,58-fachen Standardabweichungen sind jeweils als durchgezogene Linien eingezeichnet.

Tabelle 17.1 Ergebnisse

	^{134}Cs	^{137}Cs	^{40}K	^{90}Sr
Anzahl der Datensätze	72	77	74	38
Ausreißerbereinigte Datensätze	63	73	62	32
Mittelwert der Labormittelwerte	0,85 Bq/kg	26,08 Bq/kg	67,04 Bq/kg	13,35 Bq/kg
Zugehörige Standardabweichung	0,08 Bq/kg	1,82 Bq/kg	4,01 Bq/kg	1,37 Bq/kg
Mittelwert der Laborabweichungen	8,51%	6,40%	8,47%	14,16%
Wiederholstandardabweichung	0,05 Bq/kg	0,83 Bq/kg	1,62 Bq/kg	0,67 Bq/kg
Wiederholbarkeit (Wahrsch. 95%)	0,14 Bq/kg	2,36 Bq/kg	4,58 Bq/kg	1,90 Bq/kg
Vergleichsstandardabweichung	0,08 Bq/kg	1,83 Bq/kg	4,03 Bq/kg	1,38 Bq/kg
Vergleichbarkeit (Wahrsch. 95%)	0,24 Bq/kg	5,17 Bq/kg	11,40 Bq/kg	3,89 Bq/kg

Für die Auswertung des ^{134}Cs wurden von 63 Laboratorien 72 Datensätze ermittelt (Tabelle 17.1). Die Auswertung ergab eine relativ schmale Verteilung mit einem Mittelwert von 0,85 Bq/kg und einer Standardabweichung von 0,08 Bq/kg. Es wurden 8 Labors identifiziert, die oberhalb des 99% Signifikanzniveaus liegen. Für die überhöhten Werte könnte es eine plausible Erklärung geben, die darin besteht, dass das ^{228}Ac die 795,85 keV-Linie des ^{134}Cs überlagert. Wurde allerdings die 604,7 keV-Linie des ^{134}Cs ausgewertet, so besteht dort keine Störung. Hier könnte eine unzureichende Kalibrierung eine mögliche Ursache sein.

^{137}Cs ist von 63 Labors gemessen worden, wobei 77 Datensätze zur Auswertung gekommen sind. Das Ergebnis für das ^{137}Cs ist als gut zu bezeichnen. 8 Messwerte aus vier Labors werden außerhalb des 99% Signifikanzniveaus gefunden. Drei Labors liegen zu niedrig und eins zu hoch. Die maximale Abweichung vom Gesamtmittelwert liegt allerdings bei 67%.

Von 63 Laboratorien sind 72 Datensätze zur Messung von ^{40}K geliefert worden. Die Analyse ist recht zufriedenstellend ausgefallen. 8 Labors liegen außerhalb des gewählten Signifikanzniveaus. Vier Labors liegen zu hoch und vier zu niedrig. Die höchste Abweichung vom Gesamtmittelwert beträgt 114%.

Während 63 Laboratorien Gammaspektren gemessen und ausgewertet haben, liegen nur von 38 Laboratorien ^{90}Sr-Ergebnisse vor (Abbildung 17.1). Offensichtlich sind viele Teilnehmer nicht für die ^{90}Sr-Analytik eingerichtet und scheuen den hohen radiochemischen Aufwand für die Abtrennung. Bei den ^{90}Sr-Messergebnissen der beteiligten Laboratorien liegen 6 Laboratorien außerhalb des 99%-Signifikanzniveaus. Zwei Laboratorien liegen zu tief und vier zu hoch. Die größte Abweichung vom Gesamtmittelwert liegt bei 104%, was nicht den üblichen Unsicherheiten bei einer Routinemethode zur Bestimmung von ^{90}Sr entspricht.

Zusammenfassung

Wie die Auswertungen der Messergebnisse dieser Ringanalyse zeigen, muss man das Gesamtergebnis als recht zufriedenstellend bezeichnen. Das gute Ergebnis ist unter anderem auch der Tatsache zuzuschreiben, dass die Geräte- und Softwarehersteller inzwischen Systeme liefern, die leistungsfähig, ausgereift und einfach zu bedienen sind, so dass gammaspektrometrische Messungen und die Auswertung der Spektren mit begrenzten Kenntnissen in der Radiochemie und der kernphysikalischen Messtechnik zu bewältigen sind. Die Umfrage bezüglich der Ausrüstung der Laboratorien bestätigt, dass in jüngster Zeit beträchtliche Investitionen für modernste Hard- und Software getätigt wurden. Bezeichnend für das gute Ergebnis sind die niedrigen Mittelwerte der Laborabweichungen, die nach der Eliminierung der wenigen Ausreißer für ^{134}Cs bei 8,5%, für ^{137}Cs bei 6,4%, für ^{40}K bei 8,5% und für ^{90}Sr bei 14,1% lagen.

Literatur

[1] *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Informationssystem nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS), Bundesanzeiger, Jahrgang 47, Nr. 200 a, vom 27. September 1995*

[2] *Gesetz zum vorsorgenden Schutz der Bevölkerung gegen Strahlenbelastung (Strahlenschutzvorsorgegesetz - StrVG) vom 19. Dezember 1986 (BGBl I, S. 261), zuletzt geändert durch Gesetz vom 14. Dezember 2001 (BGBl I, S. 2610)*

[3] *Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen Gemeinsames Ministerialblatt, Ausgabe A, 30.Jahrgang, Nr.32, S.665 vom 26. November 1979*

[4] *Wiechen, A.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 31 185 - 191, 1979*

[5] *Heine, K.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 31, 193 - 204, 1979*

[6] *Wiechen, A.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 33, 135 - 142, 1981*

[7] *Wiechen, A.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 34, 277 - 282, 1982*

[8] *Wiechen, A. und Heine, K.: Wissenschaft und Umwelt 3 182 - 187, 1984*

[9] *Wiechen, A. und Heine, K.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 37, 119 - 124, 1985*

[10] *Wiechen, A. und Tait, D.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 40, 263 - 280, 1988*

[11] *Haase, G., Tait D., und Wiechen, A.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 43, 53 - 62, 1991*

[12] *Haase, G., Tait D., und Wiechen, A.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 45, 273 - 291, 1993*

[13] *Haase, G., Tait D., und Wiechen, A.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 48, 209 - 239, 1996*

[14] *Haase, G., Tait D., und Wiechen, A.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 50, 195 – 210, 1998*

[15] *Haase, G., Tait D., und Wiechen, A.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 55, 121 – 139, 2003*