

# 14 RINGVERSUCH BODEN 2019

G. Haase, F. Ober, Th. Vagt

Max Rubner-Institut, Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft (Leitstelle E/F)

## Einleitung

Zur Erfüllung der gesetzlichen Aufgaben gemäß Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) [60] und der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem (AVV-IMIS) [58] führt die Leitstelle zur Überwachung der Umweltradioaktivität am Max Rubner-Institut (MRI), Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel in Kiel, Vergleichsmessungen für die Messstellen der Bundesländer durch. Die Messstellen der Bundesländer sind nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) [58] und der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) [59] dazu aufgerufen an entsprechenden Vergleichsmessungen teilzunehmen. Allerdings steht die Teilnahme an den Ringversuchen des MRI historisch bedingt auch allen Interessierten im In- und Ausland offen, um die eigenen Leistungen prüfen und im Vergleich einordnen zu können.

Die Leitstelle am MRI ist zuständig für die Umweltbereiche Boden, Bewuchs, Futtermittel und Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft. Boden ist ein wichtiges Medium für die Kontamination mit einigen Radionukliden, wie z. B.  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$ . Neben diesen Emittlern sollten die Aktivitätskonzentrationen der Nuklide  $^{40}\text{K}$ ,  $^{133}\text{Ba}$  und  $^{60}\text{Co}$  sowie die der Alphastrahler  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Am}$  in dem Prüfboden gemessen werden. Bodenmessungen beinhalten auch immer eine Korrektur der Selbstabsorption, da die Dichte stark von  $1 \text{ g/cm}^2$  abweicht. Zusätzlich sind für verschiedene Nuklide wie z. B.  $^{133}\text{Ba}$  Summationskorrekturen notwendig.

Seit 1977 wurden von der Leitstelle in Kiel verschiedene Ringversuche angeboten und durchgeführt. Allerdings wurde nur bei zwei Ringversuchen das Medium Boden betrachtet. 2017 wurde daher nach langer Zeit der Ringversuch zum Boden wieder angeboten und fand regen Anklang. Aus diesem Grund wurde entschieden auch 2019 wieder einen entsprechenden Ringversuch anzubieten.

## Organisation und Durchführung

Mit dem Schreiben vom 01.02.2019 war allen Laboratorien, von denen der Leitstelle bekannt war, dass sie  $\gamma$ -spektrometrische Messungen,  $^{90}\text{Sr}$ ,

$^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Am}$ -Bestimmungen durchzuführen haben, die Ankündigung der Ringanalyse mit einem Formblatt zur Anmeldung der Teilnahme bis zum 14.02.2019 zugeschickt worden. Im Anschluss wurden die Proben hergestellt und am 31.3.2019 an die Teilnehmer per Post verschickt. Mit den Proben erhielten die Teilnehmer ein Schreiben, in dem die Modalitäten der Ringanalyse mitgeteilt wurden. Die Laboratorien konnten Messungen mit mehreren Detektoren durchführen, sollten jedoch mit jedem Detektor drei Einzelmessungen vornehmen, deren Ergebnisse mittels eines der Probe beiliegenden Formblattes der Leitstelle bis zum 31.05.2019 mitzuteilen waren.

Um einen Überblick über die Ausrüstung der Laboratorien zu erhalten, wurden mit diesem Formblatt Angaben zu den Messgefäßen, den Detektoren und der für die Auswertung der Spektren eingesetzten Software erbeten.

Der Rücklauf der Ergebnisse war bis zum 31.05.2019 erfreulich hoch. Zu diesem Zeitpunkt lagen von 57 Laboratorien die Ergebnisse vor. Bis zum 10.06.2019 erhöhte sich die Anzahl auf insgesamt 60 Ergebnismeldungen mit bis zu 100 Datensätzen für die Gammaskopimetrie, wobei von einigen Laboratorien bis zu drei Datensätze für verschiedene Detektoren bzw. Geometrien angegeben wurden. 34 Laboratorien teilten  $^{90}\text{Sr}$ -Ergebnisse mit insgesamt 36 Datensätzen mit. Für die Alpha-Strahler  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Am}$  wurden 23, 22 und 33 Datensätze eingereicht.

An dem Ringversuch haben 60 Teilnehmer teilgenommen, darunter 29 Landesmessstellen, 17 weitere inländische Laboratorien (z. B. Universitäten und Firmen) sowie auch 14 ausländische Laboratorien.

## Probenaufbereitung und Messwerte der Leitstelle

Der eingesetzte Untersuchungsboden besteht aus einem sandigen Lehm (sL), der auf der Versuchstation Schädtkbek, welche dem MRI angegliedert ist, entnommen wurde. Es wurden 500 kg Boden vorgesiebt und vorgetrocknet, um anschließend in das MRI transportiert zu werden. Da der Boden nur grob vorgesiebt (Korngrößen = 1 cm) und getrocknet war, wurde das Material an der Luft weiter getrocknet und mit Hilfe eines um-

gerüsteten Betonmischers stark zerkleinert. Um eine homogene Verteilung der Korngrößen zu erreichen, wurde anschließend mit 1 mm Maschenweite gesiebt. Etwa 250 kg grober Boden wurde heraus gesiebt und verworfen. Von den restlichen 250 kg Versuchsmaterial wurden 119 kg mit den entsprechenden Standardlösungen versetzt, um eine gut messbare Aktivität des  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Am}$  zu erhalten. Im ersten Schritt wurden die Standardlösungen mit 2 kg Boden in einem Taumler vermischt. Im zweiten Schritt wurde der markierte Boden mit 117 kg unmarkiertem Material in einem modifizierten Betonmischer durchmischt und homogenisiert. Die Homogenität der dotierten Proben wurde durch Gamma-Messungen sichergestellt.

Für keine der genannten Aktivitäten war ein Sollwert vorgegeben. Die Aktivitäten waren der Leitstelle jedoch gut bekannt, da nach Aufbereiten

des Probenmaterials nochmals sorgfältige Analysen durchgeführt wurden.

Die Leitstelle am MRI in Kiel hat auch selbst an dem Ringversuch teilgenommen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 14.1 zusammengefasst. Bei der angegebenen Unsicherheit der Leitstelle handelt es sich um die einfache ( $k = 1$ ) Unsicherheit gemäß DIN 11929:2011 [62]. Die Ergebnisse der Gamma-Nuklide sind hinsichtlich der Selbstabsorptions- und Summationseffekte mit Genie 2000 bzw. einer eigenen Monte-Carlo-Software [71], [72] korrigiert. Beide Korrekturen führen zu einem Gesamtkorrekturfaktor mit einer Größenordnung von ca. 9,3 - 22,7 %.

Alle obenstehenden Messwerte sind, wie diejenigen in den nachfolgenden Ergebnistabellen und Graphiken, auf den 01.01.2019 12:00 MEZ bezogen.

**Tabelle 14.1**  
**Messwerte der Leitstelle (MRI Kiel)**

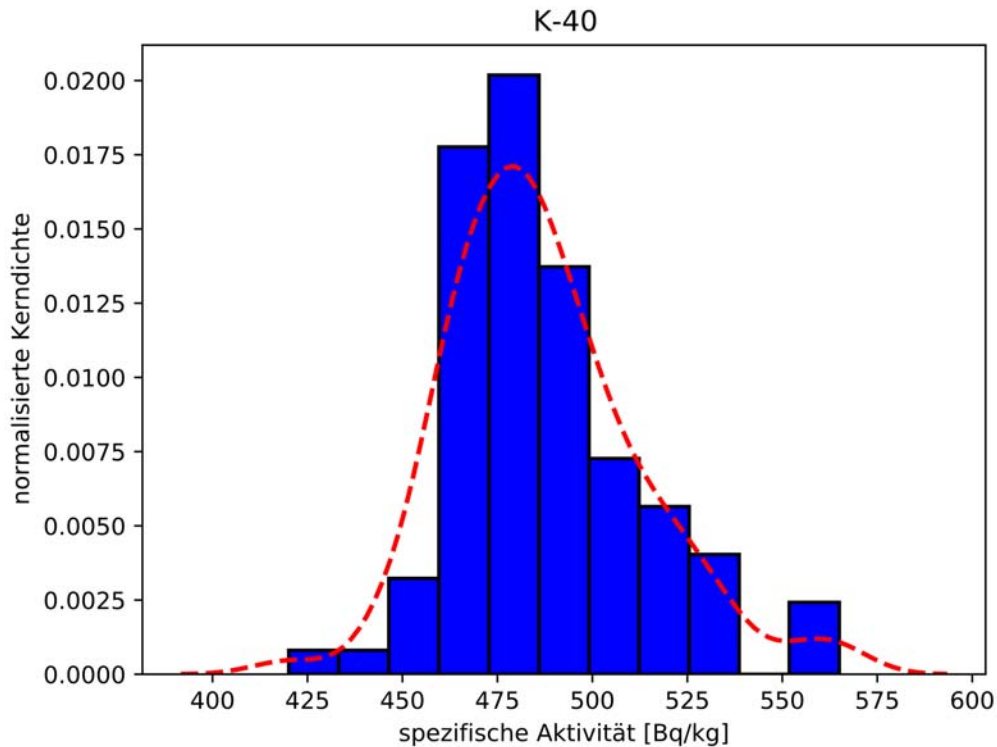
Radionuklid	Messwert in [Bq/kg]
$^{40}\text{K}$	$499,5 \pm 10,5$
$^{60}\text{Co}$	$55,8 \pm 0,8$
$^{133}\text{Ba}$	$25,8 \pm 0,9$
$^{137}\text{Cs}$	$51,7 \pm 0,6$
$^{90}\text{Sr}$	$16,4 \pm 1,2$
$^{238}\text{Pu}$	$294,7 \pm 40,2$
$^{239}\text{Pu}$	$8,2 \pm 1,5$
$^{241}\text{Am}$	$9,7 \pm 0,8$

### Auswertung

Die Messergebnisse der Teilnehmer wurden in der Form in den Rechner übernommen, wie sie mitgeteilt wurden, d. h. ohne Berücksichtigung der Tatsache, dass im Falle der gammaspektrometrischen Messungen zum Teil Korrekturen für die Selbstabsorption bzw. die Summation vorgenommen wurden, zum Teil aber auch keine Korrekturen erfolgten. Auch wurde nicht nach verwendeter Methode bzw. Analyse differenziert, um den Teilnehmern zum einen größtmögliche Freiheiten zu gewähren und sie die Methode/Analyse verwenden können, die sie am besten beherrschen. Zum anderen sind auch möglichst vielfältige Analyseverfahren erwünscht, um ggf. systematische Unterschiede zwischen den Verfahren ermitteln zu können. Daher ist eine Normalverteilung der Messergebnisse auch nicht unbedingt zu erwarten.

Zur besseren Vergleichbarkeit und Übersicht über die Verteilungen der Messergebnisse wurden für jedes Nuklid verschiedene grafische (Histogramm mit Kerndichte, Quantil-Quantil (Q-Q)-Diagramm) und mathematische Test auf Normalverteilung (D'Agostino-Pearson [73], [74], Shapiro-Wilk [75], Anderson-Darling [76]) durchgeführt, wobei jeweils nur Datensatzmittelwerte  $\bar{x}_i$  mit einem z-score Wert  $|z| < 3$  (siehe unten, Formel (1)) berücksichtigt wurden. Nur für  $^{40}\text{K}$  bzw. für  $^{60}\text{Co}$  konnten Hinweise auf eine Abweichung zur Normalverteilung ermittelt werden. Im Fall von  $^{40}\text{K}$  ist deutlich zu erkennen, dass die Verteilung rechtsschief ist (siehe Abbildung 14.1 und Abbildung 14.2). Tendenziell sind viele Messergebnisse als zu hoch, aber einige auch als deutlich zu niedrig anzusehen. Dies ist wahrscheinlich auf Schwierigkeiten bei der individuellen laborspezifischen

Korrektur des Hintergrundes zurückzuführen, die bei  $^{40}\text{K}$  immer wieder zu Schwierigkeiten führt.



Quelle: Max Rubner-Institut

**Abbildung 14.1**  
Histogramm und normalisierte Kerndichte  $^{40}\text{K}$

Leichte Abweichungen zur Normalverteilung, wie z. B. im Fall von  $^{90}\text{Sr}$ , liegen wahrscheinlich in der komplexen chemischen Aufbereitung und zum anderen an der geringen Datensatzzahl mit nur 36 Datensatzmittelwerten  $\bar{x}_i$  begründet.

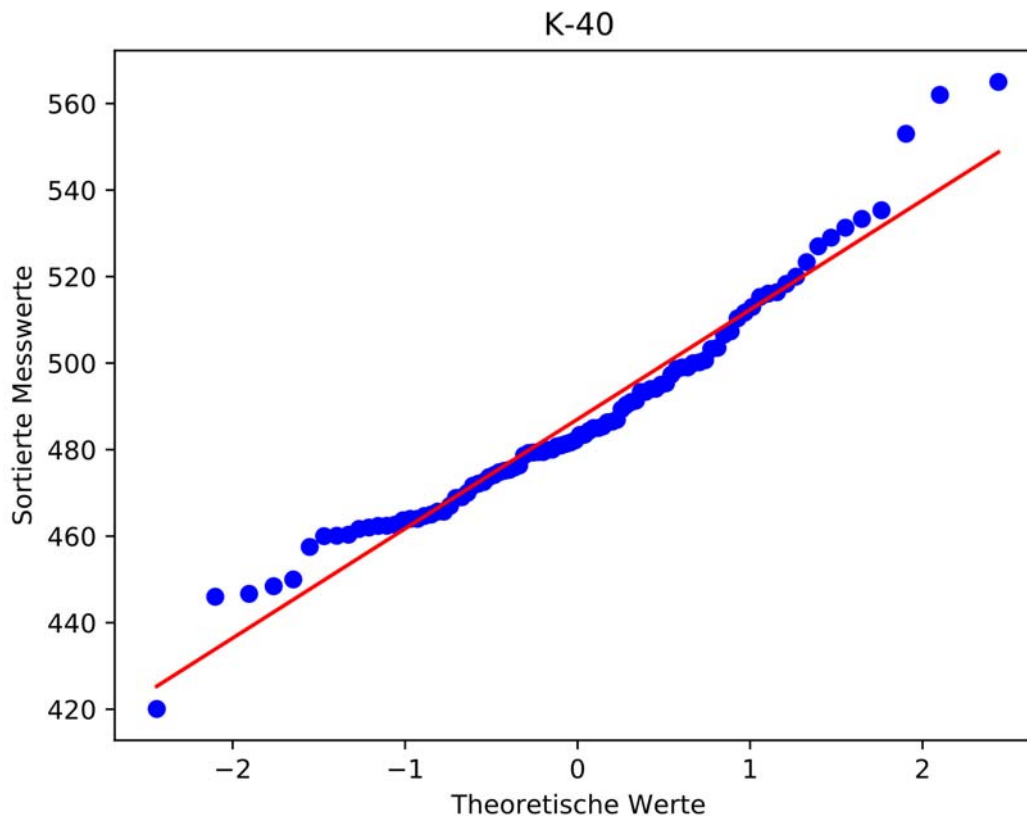
Die Messergebnisse wurden grundsätzlich gemäß den Vorgaben der DIN 17043 [66], die wiederum auf die Ausführungen der DIN ISO 13528 [77], [64] verweist, ausgewertet und analysiert. Wie beschrieben besteht ein Datensatz im Regelfall aus drei Messwerten, aus denen der Datensatzmittelwert  $\bar{x}_i$  berechnet wurde. Da ein Labor mehrere Datensätze  $i$ , z. B. durch Messungen mit verschiedenen Detektoren oder durch mehrere Analyseverfahren, übermittelt haben könnte, können einem Laborcode daher auch mehrere Datensatzmittelwerte  $\bar{x}_i$  zugeordnet sein.

In den sogenannten S-Plots werden für jedes Radionuklid alle Messwerte sowie die Datensatzmittelwerte  $\bar{x}_i$  über dem anonymisierten Laborcode dargestellt. Dies ist beispielhaft für  $^{40}\text{K}$  in Abbildung 14.3 dargestellt. Zusätzlich sind die robusten Standardabweichungen (siehe unten) der Datensatzmittelwerte  $\pm 2 s^*$  und  $\pm 3 s^*$  sowie die erweiterte Unsicherheit  $U$  (Erweiterungsfaktor  $k = 2$ )

des ermittelten Gesamtmittelwertes  $\bar{x}^*$  eingezeichnet.

Den Empfehlungen der DIN 17043:2010 [66] folgend wurde zur Minimierung des Einflusses von Ausreißern gemäß den Ausführungen der DIN ISO 13528 [64] der robuste Gesamtmittelwert  $\bar{x}^*$  aller Datensatzmittelwerte  $\bar{x}_i$  und die robuste Standardabweichung  $s^*$  sowie der einfache Standardfehler  $u(\bar{x}^*)$  des robusten Mittelwerts mit Hilfe von Algorithmus A berechnet. Zur Beurteilung der Leistung der Teilnehmer wurden die für jeden Datensatzmittelwert  $\bar{x}_i$  der z-score und der  $\zeta$ -score berechnet. Da, wie ursprünglich geplant, von der PTB in diesem Jahr keine Referenzwerte zur Verfügung gestellt werden konnten, wurde gemäß den Empfehlungen der DIN ISO 13528 [64] bzw. der z-score auf den o. g. robusten Gesamtmittelwert  $\bar{x}^*$  und die robuste Standardabweichung  $s^*$  des jeweiligen Radionuklides bezogen. Dieser berechnet sich für den Mittelwert  $\bar{x}_i$  des  $i$ -ten Datensatzes gemäß der folgenden Formel (1):

$$z_i = \frac{(\bar{x}_i - \bar{x}^*)}{s^*} \quad (1)$$



**Abbildung 14.2**  
Quantil-Quantil-Plot <sup>40</sup>K

Quelle: Max Rubner-Institut

Die Beurteilung erfolgt nach dem Bewertungsschema der DIN 17043:2010 [66] gemäß dem folgenden Schema:

$|z| \leq 2$  zufriedenstellendes Ergebnis

$2 < |z| < 3$  fragwürdiges Ergebnis

$|z| \geq 3$  nicht zufriedenstellendes Ergebnis

Werte, die außerhalb des  $\pm 3 s^*$  Intervalls liegen (dies entspricht einem  $|z| \geq 3$ ), können als nicht zufriedenstellendes Ergebnis betrachtet werden. Ein Wert zwischen  $\pm 2 s^*$  und  $\pm 3 s^*$  beschreibt ein fragwürdiges Ergebnis und stellt gemäß DIN 17043:2010 [66] ein Warnsignal dar.

Der  $\zeta$ -score bezieht die von den Teilnehmern übermittelte einfache Gesamtunsicherheit des Datensatzmittelwertes  $u(\bar{x}_i)$  sowie die ermittelte einfache Unsicherheit des Gesamtmittelwertes  $u(\bar{x}^*)$  in die Bewertung mit ein. Er berechnet sich für den Mittelwert  $\bar{x}_i$  des i-ten Datensatzes gemäß der folgenden Formel (2):

$$\zeta_i = \frac{(\bar{x}_i - \bar{x}^*)}{\sqrt{u(\bar{x}_i)^2 + u(\bar{x}^*)^2}} \quad (2)$$

Die Beurteilung erfolgt analog nach den oben dargestellten Kriterien für den z-score. Ein ungünstiger  $\zeta$ -score kann verschiedene Ursachen haben.

So kann ein ungünstiger  $\zeta$ -score auf eine große Abweichung des jeweiligen Datensatzmittelwertes  $\bar{x}_i$  vom robusten Gesamtmittelwert  $\bar{x}^*$ , auf eine Unterschätzung der vom Teilnehmer berichteten Gesamtunsicherheit  $u(\bar{x}_i)$  des Datensatzmittelwertes  $\bar{x}_i$  oder aber auch auf eine Kombination von beiden hinweisen. Insbesondere bei der Fehleranalyse radiochemischer Analysen wird von der Leitstelle auf den Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) [67], [68], [69] bzw. die DIN 11929:2011 [62] verwiesen. Diese geben Vorschläge und Vorgaben zur vollständigen Fehleranalyse (inkl. der Beachtung von Typ B-Unsicherheiten) im Allgemeinen und im Fall von ionisierender Strahlung.

Die Beurteilungen sollen den Teilnehmern dazu dienen, ihre eigene Arbeit zu verifizieren und zu überprüfen und ggf. zu verbessern. Daher wurde beschlossen, kein globales Kriterium für ein Durchfallen oder Bestehen dieses Ringversuches zu definieren. Die Teilnehmer sind dazu aufgefordert, bei einem eventuellen fragwürdigen oder nicht zufriedenstellenden Ergebnis in einem der Teilbereiche die jeweilige Ursache zu ermitteln und einzuordnen sowie im Anschluss ggf. Maß-

nahmen (z. B. im Rahmen ihrer jeweiligen Qualitätssicherung) abzuleiten.

**Tabelle 14.2**  
**Kenngrößen Ringversuch Boden 2019**

Radionuklid	<sup>40</sup> K	<sup>60</sup> Co	<sup>133</sup> Ba	<sup>137</sup> Cs	<sup>238</sup> Pu	<sup>90</sup> Sr	<sup>239</sup> Pu	<sup>241</sup> Am
Anzahl an Laboratorien p	58	58	58	59	34	22	21	27
Anzahl an Datensätze i	100	100	100	101	36	23	22	33
Anzahl an Messwerten N	295	295	294	298	100	67	63	97
Robuster Mittelwert $\bar{x}^*$ [Bq/kg]	486,8	53,9	23,2	47,6	15,1	315,8	9,5	11,9
Robuste Standardabweichung $s^*$ [Bq/kg]	26,1	2,6	1,6	2,3	3,1	16,1	1,1	1,6
Standardfehler des Mittelwertes $u(\bar{x}^*)$ [Bq/kg]	3,3	0,3	0,2	0,3	0,7	4,2	0,3	0,4
Median [Bq/kg]	482,6	53,9	23,2	47,7	15,6	314,0	9,2	11,7
Minimum [Bq/kg]	394,0	45,2	4,5	34,6	7,4	247,0	5,4	7,9
Maximum [Bq/kg]	696,5	68,2	32,6	61,7	22,9	361,0	14,2	19,9
Spannweite [Bq/kg]	302,5	23,0	28,1	27,2	15,5	114,0	8,8	12,0
Wiederhol-Standardabweichung $S_r$ [Bq/kg]	13,7	0,7	0,9	0,8	1,2	11,4	0,8	0,9
Wiederhol-Grenze $r_{95\%}$ [Bq/kg]	38,4	2,0	2,5	2,3	3,4	32,1	2,2	2,5
Wiederhol-Variationskoeffizient $VK_r$ in %	2,8	1,3	3,8	1,7	8,0	3,6	8,3	7,4
Vergleich-Standardabweichung $S_R$ [Bq/kg]	36,6	3,3	2,3	3,2	3,3	20,8	1,4	1,9
Vergleich-Grenze $R_{95\%}$ [Bq/kg]	102,6	9,1	6,6	9,0	9,1	58,4	3,8	5,3
Vergleich-Variationskoeffizient $VK_R$ in %	7,5	6,0	10,1	6,7	21,6	6,6	14,3	15,8
Streubreite $T (2 \times S_R)$ [Bq/kg]	73,3	6,5	4,7	6,4	6,5	41,7	2,7	3,8

## Ergebnisse

In Tabelle 14.2 sind alle ermittelten Kenndaten des Ringversuchs in Anlehnung an die DIN ISO 13528 [64] in Verbindung mit der DIN ISO 5725-2 [65] übersichtlich für jedes Radionuklid zusammengestellt.

Von 58 Laboratorien wurden insgesamt 100  $^{40}\text{K}$ -Aktivitäten mit insgesamt 295 Messwerten bestimmt. Von diesen 100 Datensatzmittelwerten liegen sechs Werte von fünf verschiedenen Laboratorien außerhalb des gewählten Intervalls von  $\pm 3 s^*$ .

Viele Messwerte liegen zu hoch, wobei sich dies ebenfalls in den z- und  $\zeta$ -score Werten wieder spiegelt. Eine Erklärung für diese hohen Werte könnte darin bestehen, dass die Korrektur des Untergrundes Probleme bereitet.

Die Messung von  $^{60}\text{Co}$  ist sehr zufriedenstellend ausgefallen. 58 Laboratorien haben 100 Datensätze mit insgesamt 295 Messwerten übermittelt. In diesem Fall liegen nur drei Datensatzmittelwerte von zwei Laboratorien außerhalb von  $\pm 3 s^*$  und sind daher als nicht zufriedenstellend einzustufen.

$^{133}\text{Ba}$  ist ebenfalls von 58 Laboratorien gemessen worden. Das Ergebnis ist ebenfalls als gut zu bezeichnen. Von den insgesamt 100 Datensatzmittelwerten lagen nur zwei Werte außerhalb von  $\pm 3 s^*$ .

$^{137}\text{Cs}$  ist von 59 Laboratorien gemessen worden, wobei 101 Datensätze mit 298 Messwerten zur Auswertung gekommen sind. Das Ergebnis für  $^{137}\text{Cs}$  ist als gut zu bezeichnen. Vier Datensatzmittelwerte wurden außerhalb von  $\pm 3 s^*$  gefunden.

Während bis zu 59 Laboratorien Gammasppektren gemessen und ausgewertet haben, liegen nur von 34 Laboratorien Ergebnisse der  $^{90}\text{Sr}$ -Analyse vor. Offensichtlich sind viele der Teilnehmer nicht für

die  $^{90}\text{Sr}$ -Analytik eingerichtet oder scheuen den hohen radiochemischen Aufwand für die chemische Aufbereitung. Im Gegensatz zu den Ergebnissen vorangegangener Ringanalysen sind die Ergebnisse dieses Jahres als deutlich verbessert einzustufen. Kein Messwert liegt außerhalb von  $\pm 3 s^*$ . Daher konnte auch kein z-score Wert  $|z| \geq 3$  ermittelt werden und nur zwei Ergebnisse sind als fragwürdig einzustufen. Allerdings ist die relative Streubreite weiterhin sehr hoch, was aber prinzipbedingt auf die Komplexität der radiochemischen Aufbereitung zurückzuführen ist.

Bei den Alpha-Emittern  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Am}$  wurden noch weniger Ergebnisse als für  $^{90}\text{Sr}$  übermittelt. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass überhaupt nur wenige Laboratorien in der Lage sind, die aufwendigen radiochemischen Analysen durchzuführen. Für  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Am}$  lag nur jeweils ein Datensatzmittelwert außerhalb von  $\pm 3 s^*$ . Für  $^{239}\text{Pu}$  konnte wie bei  $^{90}\text{Sr}$  kein Datensatzmittelwert mit einem z-score Wert  $|z| \geq 3$  gefunden werden. Insgesamt sind die Ergebnisse der  $\alpha$ -Analyse als überaus positiv zu betrachten.

Im Gegensatz zu den  $\gamma$ -Strahlern fällt auf, dass sich die Teilnehmer mit der Fehlerabschätzung bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlern deutlich schwerer tun. Dies liegt hauptsächlich an der aufwendigen radiochemischen Analyse und ist i. d. R. darauf zurückzuführen, dass auf eine vollständige Fehleranalyse z. B. nach GUM oder nach DIN 11929 [62] verzichtet und nur der zählstatistische Fehler angegeben wird. Damit werden z. B. Unsicherheiten bei den einzelnen Analysephasen (inkl. Typ B- Unsicherheiten) vernachlässigt. Die Leitstelle empfiehlt daher jedem Labor, sich mit den oben genannten Normen auseinanderzusetzen und ggf. Ihre Fehleranalyse anzupassen.

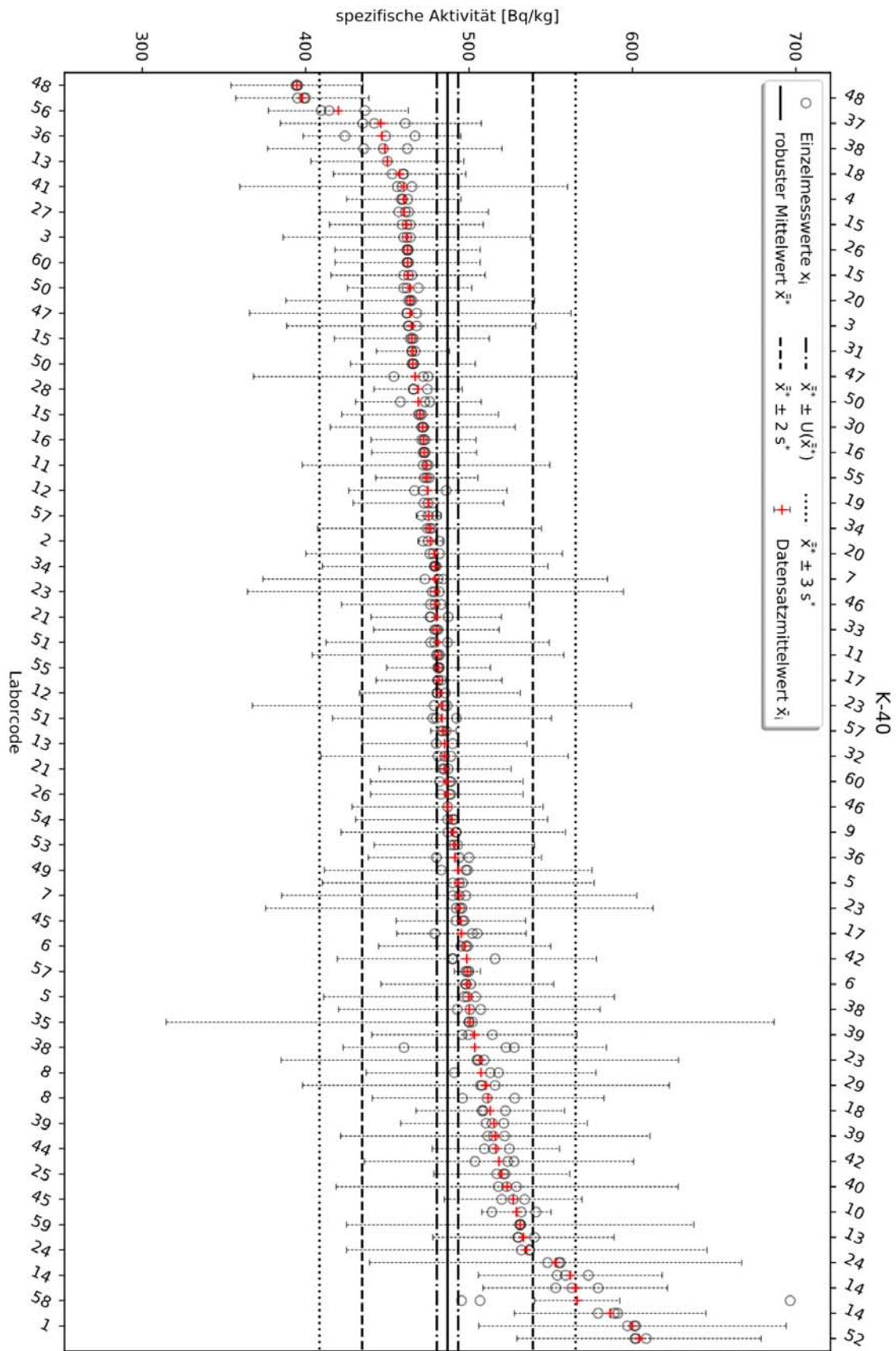


Abbildung 14.3  
S-Plot  $^{40}\text{K}$

Quelle: Max Rubner-Institut