

# **Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 in Meerwasser mit Proportionalzählrohr**

D-Sr-90-MWASS-01

Bearbeiter:

S. Hintze

C. Weidig

S. Schmied

A. Meyer

G. Kanisch

A. Gottschalk

J. Herrmann

Leitstelle für Meerwasser, Meeresschwebstoff und -sediment

# Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 in Meerwasser mit Proportionalzählrohr

## 1 Anwendungsbereich

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90 (Sr-90) über das Tochternuklid Yttrium-90 (Y-90) in Meerwasser nach dem Routine- und Intensivmessprogramm gemäß AVV IMIS [1]. Das Verfahren ist für Probenvolumina von 20 l bis 90 l validiert [2].

Dieses Verfahren darf nur angewandt werden, wenn Sr-90 und Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht vorliegen.

## 2 Probeentnahme

Die Probeentnahme ist im Verfahren D-Cs-MWASS-01 beschrieben. Das übliche Probenvolumen beträgt 70 l, kann aber bei zu erwarteten niedrigen Aktivitätskonzentrationen von Sr-90 verdoppelt werden.

Die Abfüllung der Probe auf See erfolgt direkt in Behälter, in denen bereits entweder 1 ml Salpetersäure (ca.  $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) pro Liter Meerwasser oder 2 ml Salzsäure (ca.  $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) pro Liter Meerwasser vorgelegt wurde.

## 3 Analyse

### 3.1 Prinzip des Verfahrens

Üblicherweise werden 45 l einer angesäuerten Meerwasserprobe für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 eingesetzt.

Daraus wird Y-90 mit Diisooctylhydrogenphosphat (DEHP) extrahiert, nach weiteren Reinigungsschritten in eine salzarme Lösung überführt und anschließend als Hydroxid gefällt. Nach einer Umfällung in die Oxalatform und Glühen des Oxalatrückstands wird Y-90 als Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) gemessen.

Das Y-90-Messpräparat wird mit einem Proportionalzählrohr in Low-level-Ausführung mehrfach hintereinander gemessen und aus den erhaltenen Zählraten die Aktivitätskonzentration von Sr-90 berechnet.

In der Meerwasserprobe können Radionuklide, die die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 verfälschen, enthalten sein. Diese sogenannten Störstrahler sind Thoriumisotope sowie alle dreiwertigen Radionuklide. Deshalb müssen geeignete Maßnahmen ergriffen werden, um den Einfluss dieser Störstrahler auf das Messergebnis zu

minimieren. Die Thoriumisotope werden radiochemisch abgetrennt, die dreiwertigen Radionuklide werden erst bei der Auswertung berücksichtigt.

**Anmerkung:**

Diese Störungen sind insbesondere bei der Bestimmung geringer Sr-90-Aktivitätskonzentrationen in Meerwasser, z. B. in Nordsee- und Atlantikmeerwasserproben, zu beachten. Bei der Bestimmung von Sr-90-Aktivitätskonzentrationen in Meerwasserproben aus der Ostsee sind diese Störnuklide derzeit vernachlässigbar, da hier höhere Sr-90-Aktivitätskonzentrationen gemessen werden.

## 3.2 Probenvorbereitung

Von dieser angesäuerten Meerwasserprobe werden 45 l in einen 50-l-Kunststoffbehälter mit Volumeneinteilung umgefüllt und das Volumen dokumentiert.

## 3.3 Radiochemische Trennung

**3.3.1** Der Behälter mit der nach Abschnitt 3.2 vorbereiteten Meerwasserprobe oder mit dem nach Abschnitt 3.3 des Verfahrens D-Cs-MWASS-01 aufgefangenen Eluat wird unter einen Rührmotor mit Propellerrührer positioniert.

**3.3.2** Unter Rühren wird mit konzentrierter Salzsäure ( $12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) ein pH-Wert von 1,3 eingestellt.

**3.3.3** Anschließend wird die Probe mit 10 ml Yttrium-Trägerlösung ( $50 \text{ mg Y}^{3+}$ ) versetzt und weiter gut durchmischt.

**3.3.4** Es werden 250 ml DEHP-Lösung ( $0,45 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zugegeben. **Dieser Zeitpunkt wird als Zeitpunkt der Yttriumabtrennung notiert.**

**3.3.5** Die Probe wird fünf Minuten lang intensiv durchmischt und anschließend der Rührmotor aus dem Behälter entfernt.

**3.3.6** Zur Phasentrennung wird die Probe mindestens 20 Minuten, höchstens aber 30 Minuten, stehen gelassen, wobei die organische Phase, die das Yttrium enthält, die obere Phase bildet.

**3.3.7** Die untere, wässrige Phase wird auf so wenig Volumen wie möglich, erfahrungsgemäß zwischen 100 ml bis 300 ml, mit Hilfe eines Schlauches oder Rohres abgehebert und verworfen.

**3.3.8** Die verbleibende Lösung wird in einen 500-ml-Scheidetrichter überführt.

**3.3.9** Der Kunststoffbehälter wird nacheinander mit jeweils ca. 100 ml destilliertem Wasser, n-Heptan und wiederum destilliertem Wasser gespült, wobei die Spüllösungen mit der Lösung im Scheidetrichter vereinigt werden.

**3.3.10** Die untere, wässrige Phase wird aus dem Scheidetrichter abgelassen und verworfen.

**Anmerkung:**

Die wässrigen Phasen aus diesem Schritt und aus Schritt 3.3.7 können bei Bedarf vereinigt und als Rückstellprobe aufbewahrt werden. Nach ca. 14 Tagen liegen Sr-90 und Y-90 wieder im radioaktiven Gleichgewicht vor, so dass Y-90 erneut abgetrennt und bestimmt werden kann.

**3.3.11** Die organische Phase wird zur Reinigung zweimal mit je 100 ml und einmal mit 50 ml Salzsäure ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) jeweils eine Minute lang geschüttelt. Nach Phasentrennung werden die salzsauren Phasen (untere Phasen) jeweils abgelassen und verworfen.

**Anmerkung:**

Bei stark verunreinigten Proben kann die Anzahl der Extraktionen zur Reinigung der organischen Phase erhöht werden. Das Gesamtvolumen von 250 ml sollte jedoch beibehalten werden.

**3.3.12** Das in der organischen Phase verbliebene Yttrium wird rückextrahiert, indem zweimal mit je 100 ml und einmal mit 50 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) jeweils eine Minute lang geschüttelt wird. Die nach Phasentrennung abgelassenen salzsauren Phasen (untere Phasen) werden in einem weiteren 500-ml-Scheidetrichter, in dem sich 250 ml Tricaprylylmethylammoniumchlorid-Lösung befinden, vereinigt.

**3.3.13** Anschließend wird die Lösung zwei Minuten lang geschüttelt.

**3.3.14** Die salzsaure Lösung (untere Phase), die das Yttrium enthält, wird nach der Phasentrennung in ein 1-l-Becherglas abgelassen und mit destilliertem Wasser auf 500 ml verdünnt.

**3.3.15** Zur salzsauren Lösung werden langsam 350 ml konzentrierte Ammoniaklösung (etwa  $13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gegeben. Die Lösung wird anschließend auf einer Heizplatte unter kräftigem Rühren bis kurz vor dem Sieden erhitzt, wobei Yttrium als Yttriumhydroxid ausfällt.

**3.3.16** Beim anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur setzt sich der Yttriumhydroxidniederschlag ab.

**3.3.17** Der Großteil der überstehenden klaren Lösung wird vorsichtig, z. B. mit einer Wasserstrahlpumpe, abgesaugt.

**Anmerkung:**

Bei der radiochemischen Trennung mit Thoriumabtrennung werden die Schritte 3.3.18 bis 3.3.21 durch die Schritte 3.3.29 bis 3.3.35 ersetzt.

**3.3.18** Das Yttriumhydroxid wird über eine Filternutsche (Porosität 3) abgesaugt und mit wenig schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen.

**3.3.19** Die Filternutsche mit dem Niederschlag wird auf einen Wittschen Topf, in dem sich ein 400-ml-Becherglas befindet, aufgesetzt.

**3.3.20** Der Niederschlag wird mit so wenig Volumen an Salpetersäure ( $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) wie möglich (ca. 5 ml bis 10 ml) vollständig aus der Fritte gelöst und in dem Becherglas im Wittschen Topf aufgefangen, wo dieser erneut ausfällt.

**Anmerkung:**

In der Regel fällt der Niederschlag sofort nach Passieren der Fritte wieder aus. Reste des Niederschlags werden mit möglichst wenig destilliertem Wasser in das Becherglas gespült. Löst sich der Niederschlag nicht, wird zum Spülen mit wenigen Tropfen Salpetersäure ( $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) angesäuertes Wasser verwendet. Es ist bei der Spülung in jedem Fall sicherzustellen, dass das Volumen der Lösung im Becherglas so gering bleibt, dass Schritt 3.3.21 durchgeführt werden kann.

**3.3.21** Anschließend wird tropfenweise Salpetersäure ( $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zur Suspension gegeben, bis sich der Niederschlag gerade eben vollständig gelöst hat. Es wird mit destilliertem Wasser ein Gesamtvolumen von ca. 150 ml im Becherglas eingestellt.

**3.3.22** Die Lösung wird auf einer Heizplatte bis kurz vor dem Sieden erhitzt und mit 10 ml kalt gesättigter Oxalsäurelösung versetzt. Das Yttrium fällt als Yttriumoxalat aus.

**3.3.23** Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird ein Großteil der überstehenden Lösung z. B. mit einer Wasserstrahlpumpe, abgesaugt und das Yttriumoxalat mit einem Vakuumfiltrationsgerät aus Glas über einen Blaubandfilter abfiltriert.

**3.3.24** Der Niederschlag wird mit jeweils ca. 5 ml destilliertem Wasser und anschließend mit Ethanol gewaschen.

**3.3.25** Der Filter wird zusammen mit dem Niederschlag in einen Porzellantiegel überführt und im Muffelofen fünf Minuten lang bei ca.  $(900 \pm 100) \text{ }^\circ\text{C}$  geglüht.

**Anmerkung:**

Yttriumoxalat enthält üblicherweise unterschiedliche Mengen an Kristallwasser. Durch Überführung in Yttriumoxid werden Fehler bei der gravimetrischen Bestimmung der Ausbeute vermieden.

**3.3.26** Das erhaltene Yttriumoxid wird mit 0,1 ml bis 0,2 ml destilliertem Wasser möglichst quantitativ auf ein vorher gewogenes Messschälchen überführt und durch Verreiben mit einem Metallspatel ein homogenes, planes Flächenpräparat hergestellt.

**Anmerkung:**

Üblicherweise werden für die Kalibrier- und Messpräparate 2"-Messschälchen verwendet.

**3.3.27** Die Suspension im Messschälchen wird unter einem Oberflächenverdampfer vollständig getrocknet.

**3.3.28** Nach dem Abkühlen wird das Messpräparat zur Bestimmung der chemischen Ausbeute gewogen.

**Thoriumabtrennung**

**3.3.29** Das Yttriumhydroxid wird anschließend durch dreimaliges Spülen mit jeweils etwa 5 ml schwach ammoniakalischem Wasser quantitativ in ein 200-ml-Zentrifugenglas überführt.

**3.3.30** Die Probe wird mindestens drei Minuten bei etwa dem 1910fachen der Erdbeschleunigung ( $1910 g$ ) bis zum vollständigen Absetzen des Niederschlages von der wässrigen Lösung zentrifugiert.

**Anmerkung:**

Falls die Zentrifuge nur Umdrehungen pro Minute anzeigt, muss in der Bedienungsanleitung für die Zentrifuge/den Rotor nachgesehen werden.

**3.3.31** Die überstehende klare Lösung wird dekantiert und verworfen. Der Niederschlag wird in ca. 3 ml Salpetersäure ( $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gerade eben vollständig gelöst.

**3.3.32** Die Lösung wird mit destilliertem Wasser so weit verdünnt, bis eine pH-Wert-Bestimmung möglich ist, und anschließend ihr pH-Wert mit Salpetersäure ( $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf pH 1,3 bis 1,5 eingestellt.

**3.3.33** Zur Mitfällung des Thoriums werden 1 ml Zirkonium-Trägerlösung ( $50 \text{ mg Zr}^{4+}$ ) und 1 ml kalt gesättigte Natriumhydrogenphosphatlösung im Überschuss zugegeben.

**3.3.34** Die Lösung wird drei Minuten bei etwa dem 1910fachen der Erdbeschleunigung ( $1910 g$ ) bis zur vollständigen Trennung der festen und flüssigen Phase zentrifugiert.

**3.3.35** Die überstehende klare Lösung wird in ein 400-ml-Becherglas dekantiert und mit destilliertem Wasser auf 150 ml aufgefüllt.

## 4 Messung der Aktivität

### 4.1 Allgemeines

Zur Messung der Aktivitätskonzentration des Y-90 wird ein Proportionalzählrohr in Low-level-Ausführung verwendet.

### 4.2 Kalibrierung

Zur Bestimmung des Nachweisvermögens wird ein Yttriumoxid-Kalibrierpräparat bekannter Y-90-Aktivität verwendet, das aus einer auf ein Aktivitätsnormal rückführbaren Sr-90-Lösung, die sich im radiochemischen Gleichgewicht mit Y-90 befindet, hergestellt wird.

Die Herstellung erfolgt durch Zugabe einer Sr-90-Lösung bekannter Aktivität, 10 ml Yttrium-Trägerlösung ( $50 \text{ mg Y}^{3+}$ ) und 250 ml DEHP-Lösung ( $0,45 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) in einen 500-ml-Scheidetrichter und anschließender fünfminütiger Extraktion. Die weitere Herstellung folgt der Beschreibung der radiochemischen Trennung ab Schritt 3.3.10.

Je Proportionalzählrohrmessplatz wird das Kalibrierpräparat mindestens dreimal jeweils 50 Minuten lang gemessen. Aus den Mittelwerten der erhaltenen Nettozählraten wird das Nachweisvermögen messplatzspezifisch ermittelt.

**Anmerkung:**

Üblicherweise werden für die Kalibrier- und Messpräparate 2"-Messschälchen verwendet.

### 4.3 Messung

Das aus Abschnitt 3.3 erhaltene Messpräparat wird in acht direkt aufeinanderfolgenden Messungen mit einer Messdauer von jeweils 360 Minuten gemessen.

Zur Überprüfung der radiochemischen Reinheit des Y-90 wird die an die Messwerte der Nettozählraten  $R_{n,i}$  angepasste Abklingkurve für Y-90, die von der Software UncertRadio generiert wird, herangezogen.

Wenn der reduzierte Chi-Quadratwert  $\chi_R^2$  zwischen 0,5 und 2 liegt, wird von einem ungestörten Messpräparat ausgegangen, wobei langlebige Störstrahler nicht ausgeschlossen werden können. Ist dies der Fall wird das Messpräparat nach 14 Tagen erneut gemessen und die bei diesen Messungen ermittelten Nettozählraten von den Nettozählraten der ersten Messreihe abgezogen.

Weicht  $\chi_R^2$  deutlich von den oben genannten Werten ab, wird das Messergebnis verworfen oder die Analyse mit einer Rückstellprobe (siehe Anmerkung bei Schritt 3.3.10) wiederholt.

### 4.4 Blindwerte

Blindwertpräparate werden regelmäßig analog Abschnitt 4.2, jedoch ohne Zugabe eines Aktivitätsnormals, hergestellt und gemessen. Sie müssen in der Berechnung der Analyseenergebnisse berücksichtigt werden, wenn sie sich signifikant von den Nulleffekten unterscheiden.

Weiterführende Hinweise können dem Allgemeinen Kapitel RAD-CHEM/GRUNDL dieser Messanleitungen entnommen werden.

## 5 Berechnung der Analyseergebnisse

Zur Berechnung der Aktivitätskonzentration des Sr-90 wird der Mittelwert der üblicherweise acht, auf den Zeitpunkt der Yttriumabtrennung (siehe Schritt 3.3.4) korrigierten Nettozählraten  $R_{n,i}$  ( $i = 1, \dots, 8$ ) des Y-90 herangezogen.

Zur Verringerung der Erkennungs- und Nachweisgrenze können die Einzelmessungen aufsummiert werden. Für die Ermittlung der Nettozählrate der aufsummierten Messungen wird auf das Verfahren D-H-3-MWASS-01 verwiesen.

## 5.1 Gleichungen zur Berechnung

### 5.1.1 Ergebnisgröße

Die Aktivitätskonzentration  $c$  zum Zeitpunkt der Probeentnahme wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$c = \frac{R_{n,Y-90}^0 \cdot f_A}{\varepsilon_{Y-90} \cdot \eta_Y \cdot V} = \frac{R_{n,Y-90}^0 \cdot e^{\lambda_{Sr-90} \cdot t_A}}{\varepsilon_{Y-90} \cdot \eta_Y \cdot V} = R_{n,Y-90}^0 \cdot \varphi \quad (1)$$

Die auf den Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung bezogene Y-90-Nettozählrate  $R_{n,Y-90}^0$  wird mit dem Verfahren der linearen Entfaltung aus der Anpassung einer Abklingkurve an die Messpunkte  $R_{n,i}$  der Y-90-Nettozählrate ermittelt. Die Abklingkurve, d. h. die Folge der Nettozählraten  $R_{n,i}$  als Funktion der Zeitdifferenzen  $t_i$ , ist durch die Gleichung (2) beschrieben, worin  $R_{n,Y-90}^0$  der anzupassende Parameter ist:

$$R_{n,i} = R_{b,i} - R_0 \cong R_{n,Y-90}^0 \cdot e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_i} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_m}}{\lambda_{Y-90} \cdot t_m} = R_{n,Y-90}^0 \cdot f_{Y-90,i} \quad (2)$$

Analog zu Tabelle 1 und den Gleichungen (40) und (41) in [3] lässt sich Gleichung (2) in Matrixschreibweise angeben:

$$\begin{pmatrix} R_{n,1} \\ R_{n,2} \\ \vdots \\ R_{n,8} \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} f_{Y-90,1} \\ f_{Y-90,2} \\ \vdots \\ f_{Y-90,8} \end{pmatrix} \cdot R_{n,Y-90}^0 \quad (3)$$

In den Gleichungen (1) bis (3) bedeuten:

$c$	Aktivitätskonzentration des Sr-90, in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
$f_A$	Abklingkorrektionsfaktor vom Zeitpunkt der Probeentnahme bis zur Sr-/Y-Trennung;
$f_{Y-90,i}$	Abklingkorrektionsfaktor für Y-90 von der der Sr-/Y-Trennung bis zum Beginn der $i$ -ten Messung;
$R_{b,i}$	Bruttozählrate der Einzelmessung $i$ , in $\text{s}^{-1}$ ;
$R_{n,i}$	Nettozählrate der Einzelmessung $i$ , in $\text{s}^{-1}$ ;
$R_0$	Nulleffektzählrate, in $\text{s}^{-1}$ ;
$R_{n,Y-90}^0$	auf den Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung bezogene Y-90-Nettozählrate, in $\text{s}^{-1}$ ;
$t_A$	Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Sr-/Y-Trennung, in s;
$t_i$	Zeitspanne zwischen Sr-/Y-Trennung und Beginn der Messdauer der Einzelmessung $i$ , in s;
$V$	Volumen der Probe in $\text{m}^3$ ;



$\varepsilon_{Y-90}$	Nachweisvermögen für Y-90, in $\text{Bq}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ;
$\eta_Y$	chemische Ausbeute von Yttrium;
$\lambda_{\text{Sr-90}}$	Zerfallskonstante für Sr-90, in $\text{s}^{-1}$ ;
$\lambda_{Y-90}$	Zerfallskonstante für Y-90, in $\text{s}^{-1}$ ;
$\varphi$	verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $\text{Bq}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ .

### 5.1.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

Die Standardunsicherheit  $u(c)$  der Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$u(c) = c \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(R_{\text{n,Y-90}}^0) + u_{\text{rel}}^2(f_A) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon_{Y-90}) + u_{\text{rel}}^2(\eta_Y) + u_{\text{rel}}^2(V)} \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

$u(c)$	Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration des Sr-90, in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ;
$t_m$	Messdauer des Messpräparates, in s;
$t_0$	Messdauer des Nulleffekts, in s;
$u_{\text{rel}}(R_{\text{n,Y-90}}^0)$	relative Standardunsicherheit der auf den Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung bezogenen Y-90-Nettozählrate;
$u_{\text{rel}}(f_A)$	relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors;
$u_{\text{rel}}(\varepsilon_{Y-90})$	relative Standardunsicherheit des Nachweisvermögens;
$u_{\text{rel}}(\eta_Y)$	relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute;
$u_{\text{rel}}(V)$	relative Standardunsicherheit des Volumens.

Bei der Berechnung der kombinierten relativen Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration kann im Allgemeinen der Beitrag der relativen Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors  $u_{\text{rel}}(f_A)$  vernachlässigt werden.

Die Berechnung der Standardunsicherheit der auf den Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung bezogenen Y-90-Nettozählrate  $u(R_{\text{n,Y-90}}^0)$  erfolgt durch eine Software, z. B. UncertRadio.

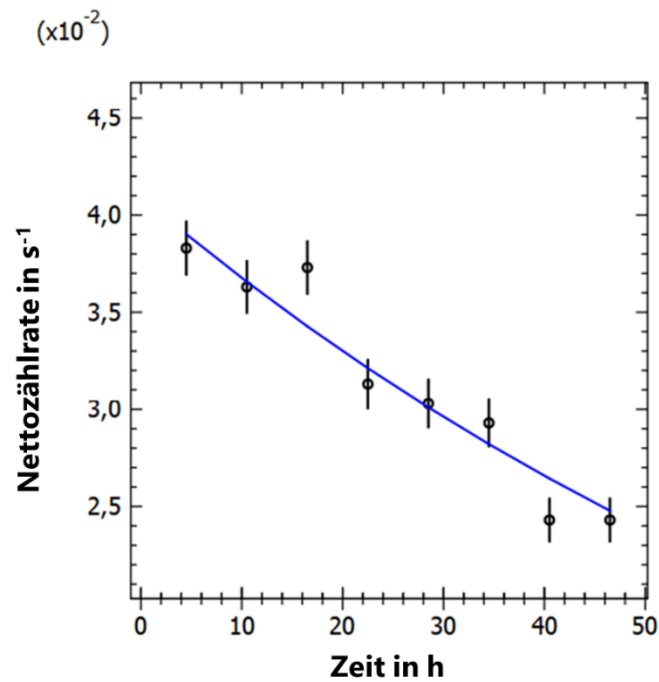
## 5.2 Rechenbeispiel

In den Rechenbeispielen der Abschnitte 5.2 und 6.2 werden die Zwischenergebnisse und das Endergebnis mit vier signifikanten Stellen angegeben. Abweichungen von den im Rechenbeispiel berechneten Werten sind bei der Verwendung einer anderen Anzahl von signifikanten Stellen möglich.

Für das Rechenbeispiel werden nachstehende Werte verwendet:

$R_{b,1}$	=	0,040 s <sup>-1</sup> ;	$u(R_{b,1})$	=	0,0014 s <sup>-1</sup> ;
$R_{b,2}$	=	0,038 s <sup>-1</sup> ;	$u(R_{b,2})$	=	0,0013 s <sup>-1</sup> ;
$R_{b,3}$	=	0,039 s <sup>-1</sup> ;	$u(R_{b,3})$	=	0,0013 s <sup>-1</sup> ;
$R_{b,4}$	=	0,033 s <sup>-1</sup> ;	$u(R_{b,4})$	=	0,0012 s <sup>-1</sup> ;
$R_{b,5}$	=	0,032 s <sup>-1</sup> ;	$u(R_{b,5})$	=	0,0012 s <sup>-1</sup> ;
$R_{b,6}$	=	0,031 s <sup>-1</sup> ;	$u(R_{b,6})$	=	0,0012 s <sup>-1</sup> ;
$R_{b,7}$	=	0,026 s <sup>-1</sup> ;	$u(R_{b,7})$	=	0,0011 s <sup>-1</sup> ;
$R_{b,8}$	=	0,026 s <sup>-1</sup> ;	$u(R_{b,8})$	=	0,0011 s <sup>-1</sup> ;
$R_0$	=	0,0017 s <sup>-1</sup> ;	$u(R_0)$	=	0,00014 s <sup>-1</sup> ;
$t_1$	=	16 200 s;	$t_5$	=	102 600 s;
$t_2$	=	37 800 s;	$t_6$	=	124 200 s;
$t_3$	=	59 400 s;	$t_7$	=	145 800 s;
$t_4$	=	81 000 s;	$t_8$	=	167 400 s;
$t_0$	=	84 000 s;	$t_m$	=	21 600 s;
$t_A$	=	1,58 · 10 <sup>7</sup> s;	$\varphi$	=	83,456 Bq · s · m <sup>-3</sup> ;
$\lambda_{Sr-90}$	=	7,627 · 10 <sup>-10</sup> s <sup>-1</sup> ;	$\lambda_{Y-90}$	=	3,0065 · 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> ;
$\varepsilon_{Y-90}$	=	0,35 Bq <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> ;	$u_{rel}(\varepsilon_{Y-90})$	=	0,05;
$\eta_Y$	=	0,77;	$u_{rel}(\eta_Y)$	=	0,05;
$V$	=	0,045 m <sup>3</sup> ;	$u_{rel}(V)$	=	0,02.

Die Berechnungen erfolgen mit dem Programm UncertRadio. Die Werte der Bruttozählraten, der Zeitdifferenzen  $t_i$  und der Nulleffektzählrate werden in einen Programmdialog eingetragen. Daraus werden die Werte und Unsicherheiten der Nettozählraten ermittelt. Die damit erhaltene graphische Darstellung der Abklingkurve ist in Abbildung 1 gezeigt.



**Abb. 1:** An die Messwerte der Nettozählraten  $R_{n,i}$  angepasste Abklingkurve für Yttrium-90

Der Wert der auf den Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung bezogenen Y-90-Nettozählrate und der Wert der ihr zugeordneten Standardunsicherheit betragen:

$$R_{n,Y-90}^0 = 0,04230 \text{ s}^{-1}$$

$$u(R_{n,Y-90}^0) = 0,6197 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Die Aktivitätskonzentration  $c$  beträgt nach Gleichung (1):

$$c = \frac{0,04230 \text{ s}^{-1} \cdot e^{7,627 \cdot 10^{-10} \cdot 1,58 \cdot 10^7}}{0,35 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,77 \cdot 0,045 \text{ m}^3} = \frac{0,042813 \text{ Bq}}{0,01213 \text{ m}^3} = 3,530 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Standardunsicherheit  $u(c)$  der Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$u(c) = 3,530 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0006197}{0,04230}\right)^2 + 0,05^2 + 0,05^2 + 0,02^2} = 0,2645 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Aktivitätskonzentration beträgt damit:

$$c = (3,530 \pm 0,265) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

### 5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Unsicherheitsbeiträge aus der Probeentnahme werden im Rahmen dieser Messanleitungen nicht berücksichtigt, da diese von vielen, oft nicht quantifizierbaren Faktoren abhängen können.

Die Standardunsicherheit des Analyseergebnisses beinhaltet die Standardunsicherheiten der Zählstatistik, der Kalibrierung, der chemischen Ausbeute und des Volumens der Probe. Die Standardunsicherheiten der Messdauer und der Zerfallskonstanten werden vernachlässigt.

## 6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [4]. Weiterführende Betrachtungen zu den charakteristischen Grenzen finden sich im Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen.

Ein Excel-Tabellenblatt (siehe Abschnitt 7.1) steht nicht zur Verfügung. Eine Projektdatei zum Programm UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2) ist auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

### 6.1 Gleichungen zur Berechnung

#### 6.1.1 Erkennungsgrenze

Die Erkennungsgrenze für die Aktivitätskonzentration  $c^*$  wird entsprechend Gleichung (5) ermittelt.

$$c^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \quad (5)$$

Darin bedeuten:

$c^*$  Erkennungsgrenze der Aktivitätskonzentration, in Bq·m<sup>-3</sup>;

$k_{1-\alpha}$  Quantil der standardisierten Normalverteilung für  $\alpha = 0,0014$ .

Aufgrund der Komplexität der linearen Entfaltung wird an dieser Stelle auf die explizite Gleichung für die Erkennungsgrenze verzichtet.

#### 6.1.2 Nachweisgrenze

Die Erkennungsgrenze für die Aktivitätskonzentration  $c^\#$  wird entsprechend Gleichung (6) ermittelt.

$$c^\# = c^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(c^\#) \quad (6)$$

Darin bedeuten:

$c^\#$  Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration, in  $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ;

$k_{1-\beta}$  Quantil der standardisierten Normalverteilung für  $\beta = 0,05$ .

Aufgrund der Komplexität der linearen Entfaltung wird an dieser Stelle auf die explizite Gleichung für die Nachweisgrenze verzichtet.

### 6.1.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Eine Betrachtung der Grenzen des Überdeckungsintervalls ist nicht erforderlich.

## 6.2 Rechenbeispiel

Zur Berechnung der charakteristischen Grenzen werden neben den Angaben aus Abschnitt 5.2 noch folgende Werte benötigt:

$$\begin{aligned}k_{1-\alpha} &= 3; & k_{1-\beta} &= 1,645; \\ u_{\text{rel}}(\varphi) &= 0,0054.\end{aligned}$$

Die Werte für die Erkennungsgrenze  $c^*$  und die Nachweisgrenze  $c^\#$  werden mit Hilfe des Programms berechnet:

$$c^* = 0,0566 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$c^\# = 0,0922 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

## 7 Softwaregestützte Auswertung

### 7.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

Aufgrund der Komplexität der Berechnung steht eine Excel-Datei nicht zur Verfügung.

### 7.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

The screenshot shows the 'Resultate' (Results) tab of the UncertRadio software. The window title is 'UR UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - D-Sr-90-MWASS-01\_V2023-03.btp'. The interface includes a menu bar (Datei, Bearbeiten, Optionen, Hilfe) and a toolbar with icons for file operations and help. The main content area is divided into several sections:

- Gesamtes Messergebnis für c :**
  - Wert der Ergebnisgröße: 3,5314 Bq/m<sup>3</sup>
  - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,26461 Bq/m<sup>3</sup>
  - relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 7,4930 %
  - Beste Schätzwerte nach Bayes:  min. Coverage-Intervall
  - Wert der Ergebnisgröße: 3,5314 Bq/m<sup>3</sup>
  - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,26461 Bq/m<sup>3</sup>
  - untere Bereichsgrenze: 3,0128 Bq/m<sup>3</sup>
  - obere Bereichsgrenze: 4,050 Bq/m<sup>3</sup>
- Erweiterungsfaktor k: 1,0**
- Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950**
- Erkennungs- und Nachweisgrenze für c :**
  - Erkennungsgrenze (EKG): 5,6576E-02 Bq/m<sup>3</sup> Iterationen: 1
  - Nachweisgrenze (NWG): 9,2199E-02 Bq/m<sup>3</sup> Iterationen: 5
  - k\_alpha=3.000, k\_beta=1.645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ
- PLSQ: Standardunsicherheiten des Fitparameters:**
  - aus LS-Analyse: 6,19636E-04 1/s
  - aus Unsicherheitsfortpflanzung: 5,89439E-04 1/s
  - reduziertes Chi-Quadrat: 1,5025
- Monte Carlo Simulation:**
  - Anzahl der simul. Messungen: 10000  Werte <0 einbezogen
  - Anzahl der Runs: 1  min. Coverage-Intervall
  - relSD%:
  - primärer Messwert: 3,5473 Bq/m<sup>3</sup> 0,075
  - Unsichh. primärer Messwert: 0,26732 Bq/m<sup>3</sup> 0,707
  - Wert der Ergebnisgröße: 3,5473 Bq/m<sup>3</sup> 0,075
  - erweiterte Unsicherheit: 0,26732 Bq/m<sup>3</sup> 0,707
  - relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 7,5360 %
  - untere Bereichsgrenze: 3,0640 Bq/m<sup>3</sup> 0,233
  - obere Bereichsgrenze: 4,1105 Bq/m<sup>3</sup> 0,174
  - Erkennungsgrenze (EKG): 5,84335E-02 Bq/m<sup>3</sup> 2,76
  - Nachweisgrenze (NWG): 9,38131E-02 Bq/m<sup>3</sup> 1,79
  - aktiver Run: 1 IT: 8

Die zugehörige UncertRadio-Projektdatei findet sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

## 8 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

### 8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Ammoniak, NH<sub>3</sub>: 13,3 mol·l<sup>-1</sup>;
- Ammoniakalisches Wasser: 1:1 (v:v) konz. Ammoniak (13,3 mol·l<sup>-1</sup>) und destilliertes Wasser;
- Diisooctylhydrogenphosphat (DEHP) bzw. Bis-(2-ethylhexyl-phosphorsäure) (HDEHP):

- 
- DEHP-Lösung: 0,45 mol·l<sup>-1</sup>:  
150 ml DEHP in 850 ml n-Heptan lösen;
  - Ethanol: vergällt;
  - Natriumhydrogenphosphatlösung: kalt gesättigte Lösung aus Dinatriumhydrogenphosphat-Dodekahydrat, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12 H<sub>2</sub>O;
  - n-Heptan;
  - Oxalsäurelösung: kalt gesättigte Lösung aus Oxalsäure-Dihydrat;
  - Salzsäure, HCl: 1 mol·l<sup>-1</sup>, 9 mol·l<sup>-1</sup>, 12 mol·l<sup>-1</sup>;
  - Salpetersäure, HNO<sub>3</sub>: 2 mol·l<sup>-1</sup>, 5 mol·l<sup>-1</sup>, 7 mol·l<sup>-1</sup>, 14,4 mol·l<sup>-1</sup>;
  - Toluol;
  - Tricaprylylmethylammoniumchlorid: z. B. Aliquat<sup>®</sup> 336;
  - Tricaprylylmethylammoniumchlorid-lösung: 300 ml Aliquat<sup>®</sup> 336 in 700 ml Toluol;
  - Yttriumchlorid-Hexahydrat, YCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O;
  - Yttrium-Trägerlösung: 5 mg Y<sup>3+</sup> pro ml Lösung:  
34,12 g Yttriumchlorid-Hexahydrat mit 16 ml Salpetersäure (ca. 7 mol·l<sup>-1</sup>) versetzen und mit destilliertem Wasser auf ein Endvolumen von 2 l auffüllen;
  - Zirkonium(IV)-oxidchlorid-octahydrat, ZrOCl<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O;
  - Zirkoniumlösung: 50 mg Zr<sup>4+</sup> pro ml Lösung:  
17,66 g Zirkonium(IV)-oxidchlorid-octahydrat mit destilliertem Wasser auf 100 ml auffüllen.

## 8.2 Geräte

Für das Verfahren wird folgende Ausstattung benötigt:

- Kunststoffbehälter, 50 l;
- Rührmotor mit Propellerrührer;
- Laborzentrifuge;
- Absaugvorrichtungen: Witt'scher Topf mit 400-ml-Becherglas, Saugflasche, Wasserstrahlpumpe;
- Filternutsche (Porosität 3, Kennz. 17D, ø 65 mm);

- Glas-Vakuumfiltrationsgerät (ø 25 mm, Volumen 30 ml, mit Glasfritte);
- Filterpapier (ø 24 mm, Typ Blauband, aschefrei);
- Porzellantiegel (ø 40 mm);
- Muffelofen;
- Oberflächenverdampfer;
- Laborgrundausrüstung;
- Messschälchen aus Edelstahl;
- Proportionalzählrohr in Low-level-Ausführung.

## Literatur

- [1] *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS)*. Bundesanzeiger, 2006, Nr. 244a vom 13.12.2006, S. 4-80.
- [2] Borcharding, J., Nies, H.: *An improved method for the determination of <sup>90</sup>Sr in large samples of seawater*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1986, Vol. 98 (1), S. 127-131.
- [3] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., Dalheimer, A., Heckel, A., Hofmann, S., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 1: Grundlagen*. Version Mai 2022. In: Bundesministerium für Umwelt, N., nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): *Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung, Erkennungs- und Nachweisgrenzen*. ISSN 1865-8725.
- [4] Normenreihe DIN EN ISO 11929:2021, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (Teile 1 bis 3)*.