

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium im Abwasser

H-H-3-AWASS-01

Bearbeiter:

S. Hofmann

P. Hofmann

Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser,
Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium im Abwasser

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium im Abwasser kerntechnischer Anlagen und Einrichtungen entsprechend der KTA-Regel 1504 [1] vorgesehen; es ist auch für sonstige wässrige Proben geeignet.

Dabei muss Tritium (H-3 bzw. T) chemisch als Wasser (HTO, T₂O) vorliegen; nichtflüchtige Tritium-Verbindungen werden nicht erfasst.

Dieses Verfahren kann als Schnellmethode verwendet werden, da das Ergebnis in der Regel innerhalb eines Arbeitstages vorliegt.

2 Probeentnahme

Für die repräsentative Probeentnahme wird auf das Verfahren H- γ -SPEKT-AWASS-01 verwiesen.

Zum Probentransport und zur Lagerung sind sorgfältig verschlossene Glas- oder Polyethylenflaschen erforderlich. Ein längerer offener Kontakt der Probe mit der Umgebungsluft ist zu vermeiden, da sich die H-3-Aktivitätskonzentration der Probe über Isotopenaustausch mit dem Wasserdampf der Luft ändern kann.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Die Probe wird nach Zugabe der Rückhalteträger Natriumiodid, Natriumsulfit und Natriumcarbonat destilliert. Diese dienen dazu, flüchtige Verbindungen von Jodisotopen, Kohlenstoff-14, Phosphor-32 oder Schwefel-35 zurückzuhalten, die das Messergebnis verfälschen können.

Ein Aliquot des Destillats wird mit einem geeigneten Szintillator gemischt und mittels Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (LSC) gemessen [2].

Anmerkung:

Werden bei der Auswertung der LSC-Messung dennoch störende Betastrahler identifiziert, muss die Destillation mit geeigneten Rückhalteträgern wiederholt werden.

Bei Wasserproben, für die eine Anwesenheit von Jodisotopen ausgeschlossen wird, z. B. Grund- und Trinkwasser, kann auf den Zusatz von Natriumiodid als Rückhalteträger verzichtet werden.

3.2 Probenvorbereitung

Eine Probenvorbereitung ist nicht erforderlich.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Etwa 50 ml der Probe werden in einen völlig trockenen 100-ml-Schliffkolben überführt und mit etwa 100 mg Natriumiodid, etwa 100 mg wasserfreiem Natriumsulfit sowie etwa 500 mg wasserfreiem Natriumcarbonat als Rückhalteträger versetzt.

3.3.2 Der Schliffkolben wird mit einer völlig trockenen Mikro-Schliff-Destillationsapparatur mit Kolonne, z. B. Vigreux-Kolonne, verbunden (siehe Abbildung 1). Anschließend wird langsam – etwa 1 Tropfen pro Sekunde – destilliert.

Anmerkung:

Es ist darauf zu achten, dass keine Tröpfchen der Vorlage in das Destillat gelangen, insbesondere bei schäumenden Vorlagen.

3.3.3 Die ersten etwa 10 ml des Destillats werden verworfen.

3.3.4 Nach Wechsel der Vorlage werden die folgenden 20 ml bis 30 ml Destillat zur späteren Messung aufgefangen.

Anmerkung:

Die Destillation sollte nicht bis zur Trockne erfolgen.

3.3.5 Ein Aliquot des Destillats wird in ein Zählfläschchen aus Polyethylen (PE) überführt und die Masse des Aliquots bestimmt. Das Zählfläschchen wird mit Szintillationscocktail aufgefüllt.

Anmerkung:

Üblicherweise werden 8 ml Destillat und 12 ml Szintillationscocktail in einem 20-ml-Zählfläschchen verwendet. Das ideale Mischungsverhältnis zwischen Destillat und verwendetem Szintillationscocktail muss gegebenenfalls ermittelt werden; es hängt vom Messzweck und den Herstellerangaben zum Szintillationscocktail ab.

3.3.6 Das Zählfläschchen wird dicht verschlossen und die Lösung durch Schütteln gemischt.



Abb. 1: Teil einer Mikro-Schliff-Destillationseinheit – Vigreux-Kolonne und Liebigkühler

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Tritium ist ein reiner Betastrahler mit einer maximalen Beta-Energie von 18,6 keV und einer Halbwertszeit von 12,312 Jahren. Die Messung des Messpräparats erfolgt im LSC in einem Energiebereich von 0 keV bis 18,6 keV, der auch als Energiefenster bezeichnet wird. Zusätzlich sollte der Energiebereich oberhalb des eingestellten Energiefensters auf störende Betastrahler oder erhöhten Untergrund geprüft werden.

Es wird empfohlen, das Energiefenster durch eine Maximierung der sogenannten „Figure of Merit (FoM)“ nach Gleichung (1) zu optimieren [2].

$$FoM = \frac{\varepsilon^2}{R_0} = \frac{(R_{b,i} - R_0)^2}{A_i^2 \cdot R_0} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

A Aktivität des Kalibrierpräparats i , in Bq;

R_0 Nulleffektzählrate, in s^{-1} ;

$R_{b,i}$ Bruttozählrate des Kalibrierpräparats i , in s^{-1} ;

ε Nachweisvermögen des eingesetzten Kalibrierpräparats i , in $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$.

4.2 Kalibrierung

Das Nachweisvermögen ε beziehungsweise der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktors φ_A wird in der Regel als Funktion des sogenannten Quenchparameters dargestellt. Dafür werden verschieden stark "gequenchte" Kalibrierpräparate mit bekannter Tritium-Aktivität verwendet. Die Kalibrierpräparate müssen dabei dieselbe Zusammensetzung wie das Messpräparat aufweisen.

Anmerkung:

Das Nachweisvermögen kann alternativ auch mit einem Kalibrierpräparat, das bei jeder Messreihe mitgemessen wird, bestimmt werden.

Der "Quench" kann beispielsweise durch Zugabe von Nitromethan schrittweise erhöht werden, während die sonstige Zusammensetzung der Kalibrierpräparate, v. a. das Wasser-zu-Szintillationscocktail-Verhältnis, unverändert bleibt. Weitere Informationen finden sich im Allgemeinen Kapitel β -MESS/GRUNDL dieser Messanleitungen. Es wird empfohlen, die Tritium-Aktivität so zu wählen, dass der Nulleffekt keinen nennenswerten Beitrag zur Bruttozählrate liefert.

Der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktor $\varphi_{A,i}$ wird für i verschieden stark "gequenchte" Kalibrierpräparate nach Gleichung (2) berechnet.

$$\varphi_{A,i} = \frac{1}{\varepsilon_i} = \frac{A_i}{R_{b,i} - R_0} \quad (2)$$

Dabei bedeuten:

$\varphi_{A,i}$ aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor bei Verwendung des Kalibrierpräparats i ,
in $\text{Bq} \cdot \text{s}$;

ε_i Nachweisvermögen bei Verwendung des Kalibrierpräparats i , in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

A_i Aktivität des Kalibrierpräparats i , in Bq ;

$R_{b,i}$ Bruttozählrate des Kalibrierpräparats i , in s^{-1} ;

R_0 Nulleffektzählrate bei Verwendung des Kalibrierpräparats i , in s^{-1} .

Durch lineare oder quadratische Regression wird aus den erhaltenen, aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktoren die Quenchkurve ermittelt. Eine beispielhafte Quenchkurve unter Verwendung des gerätespezifischen Quenchparameters ist in Abbildung 2 dargestellt.

Anmerkung:

Der gerätespezifische Quenchparameter wird bei jeder Messung automatisch ermittelt. Er kann je nach zugrunde liegendem Verfahren unterschiedliche Bezeichnungen tragen, z. B. $tSIE$, SQP , $H\#$, SIS , SIE , SCR .

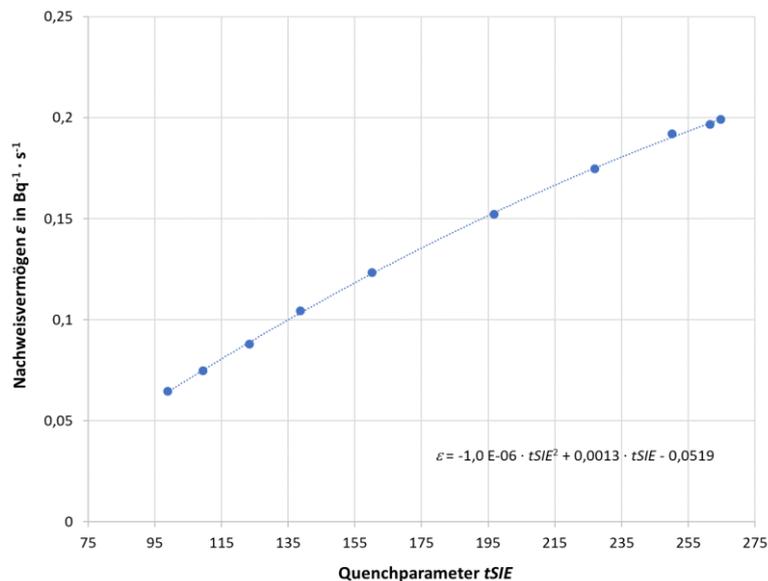


Abb. 2: Quenchkurve für Tritium – Nachweisvermögen ε als Funktion des Quenchparameters $tSIE$

4.3 Messung

Die Aktivität von Tritium im Messpräparat wird nach mindestens einstündigem Abklingen der Chemolumineszenz im Dunkeln und idealerweise im Kühlen, beispielsweise im Probenraum der Messeinrichtung, mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer üblicherweise 100 Minuten gemessen. Bei Bedarf kann die Messdauer entsprechend angepasst werden. Durch mehrfache Messung wird zum einen die Messunsicherheit verringert und zum anderen noch vorhandene Chemolumineszenz erkannt. Ein gleichartiges Nulleffektpräparat aus tritiumarmen Wasser ("Nullwasser") wird bei jeder Messreihe mitgemessen.

Für die Messung stehen Zählfläschchen aus Polyethylen oder Glas zur Verfügung. Beide haben Vor- und Nachteile [3]:

- Bei Verwendung von Zählfläschchen aus Polyethylen ist die Haltbarkeit der Messpräparate infolge Verdunstung flüchtiger Szintillatorbestandteile auf einige Tage begrenzt; daher ist eine Kühlung des Probenraumes in der Messeinrichtung für die Stabilität der Messpräparate vorteilhaft.
- Zählfläschchen aus Glas bewirken aufgrund ihres K-40-Gehalts einen wesentlich höheren Beitrag zur Untergrundzählrate. Deshalb sollten kaliumarme Zählfläschchen speziell bei der Bestimmung niedriger Aktivitätskonzentrationen eingesetzt werden.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

5.1.1 Ergebnisgröße

Die Aktivitätskonzentration des Tritiums c zum Zeitpunkt der Probeentnahme wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$c = \frac{\varphi_A}{V} \cdot e^{\frac{\ln 2}{t_{H-3}} \cdot t_A} \cdot (R_b - R_0) = \varphi \cdot R_n \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

- R_b Bruttozählrate des Messpräparats, in s^{-1} ;
- R_n Nettozählrate des Messpräparats, in s^{-1} ;
- R_0 Nulleffektzählrate der Messeinrichtung, in s^{-1} ;
- t_{H-3} Halbwertszeit von Tritium, in s;
- t_A Zeitspanne zwischen Probeentnahme (Mitte des Sammelzeitraums) und Messung, in s;
- V Volumen des zur Messung eingesetzten Aliquots, in l;
- φ verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $Bq \cdot s \cdot l^{-1}$;
- φ_A aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor, in $Bq \cdot s$.

5.1.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

Die kombinierte Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$u(c) = c \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(R_n) + u_{\text{rel}}^2(\varphi)} \quad (4)$$

Die relative Standardunsicherheit der Nettozählrate bzw. die Typ-A-Unsicherheit wird nach Gleichung (5)

$$u_{\text{rel}}(R_n) = \frac{u(R_n)}{R_n} = \frac{1}{R_n} \cdot \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}} \quad (5)$$

und die relative Standardunsicherheit des Kalibrierfaktors bzw. die Typ-B-Unsicherheit nach Gleichung (6) ermittelt:

$$u_{\text{rel}}(\varphi) = \frac{u(\varphi)}{\varphi} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\varphi_A) + u_{\text{rel}}^2(V)} \quad (6)$$

Dabei bedeuten in den Gleichungen (4) bis (6):

- t_m Messdauer des Messpräparats, in s;
- t_0 Messdauer der Nulleffektmessung, in s.
- $u(c)$ Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration, in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
- $u(R_n)$ Standardunsicherheit der Nettozählrate, in s^{-1} ;
- $u(\varphi)$ Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors, in $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$;
- $u_{\text{rel}}(R_n)$ relative Standardunsicherheit der Nettozählrate;
- $u_{\text{rel}}(V)$ relative Standardunsicherheit des Volumens;
- $u_{\text{rel}}(\varphi)$ relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors;
- $u_{\text{rel}}(\varphi_A)$ relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors;

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.

Mit den Zahlenwerten

R_b	=	0,075 s^{-1} ;	R_0	=	0,061 s^{-1} ;
t_m	=	$6 \cdot 10^3 \text{ s}$;	t_0	=	$18 \cdot 10^3 \text{ s}$;
t_A	=	$10,37 \cdot 10^6 \text{ s}$;	$t_{\text{H-3}}$	=	$0,3885 \cdot 10^9 \text{ s}$;
V	=	$8 \cdot 10^{-3} \text{ l}$;	$u_{\text{rel}}(V)$	=	0,02;
φ_A	=	4,17 $\text{Bq} \cdot \text{s}$;	$u_{\text{rel}}(\varphi_A)$	=	0,10

wird für den verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor nachstehender Wert erhalten:

$$\varphi = \frac{4,17 \text{ Bq} \cdot \text{s}}{8 \cdot 10^{-3} \text{ l}} \cdot e^{\frac{\ln 2}{10,37 \cdot 10^6 \text{ s}} \cdot 0,3885 \cdot 10^9 \text{ s}} = 511,7 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$$

Damit wird die Aktivitätskonzentration von H-3 nach Gleichung (3) erhalten:

$$c = 511,7 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1} \cdot (0,075 \text{ s}^{-1} - 0,061 \text{ s}^{-1}) = 7,164 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Werte der relativen Standardunsicherheiten der Nettozählrate und des Kalibrierfaktors werden nach den Gleichungen (5) und (6) berechnet:

$$u_{\text{rel}}(R_n) = \frac{1}{0,075 \text{ s}^{-1} - 0,061 \text{ s}^{-1}} \cdot \sqrt{\frac{0,075 \text{ s}^{-1}}{6 \cdot 10^3 \text{ s}} + \frac{0,061 \text{ s}^{-1}}{18 \cdot 10^3 \text{ s}}} = 0,285$$

$$u_{\text{rel}}(\varphi) = \sqrt{0,10^2 + 0,02^2} = 0,102$$

Mit diesen Werten und nach Umstellung der Gleichung (4) wird die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration wie folgt ermittelt:

$$u(c) = 7,164 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \sqrt{0,285^2 + 0,102^2} = 2,169 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die H-3-Aktivitätskonzentration in der Probe beträgt damit

$$c = (7,164 \pm 2,169) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

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 Kalibrierfaktors beinhaltet die Standardunsicherheit der Aktivität des eingesetzten Kalibrierstandards und die Standardunsicherheit des verwendeten Quenchwerts. Anreicherungsseffekte, die durch nicht vollständige Destillation der Probe auftreten, sind ebenso wie die Standardunsicherheiten der Zeitangaben vernachlässigbar.

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt nach der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [4].

Ein Excel-Tabellenblatt (siehe Abschnitt 7.1) sowie eine Projektdatei zum Programm UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2) sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Weiterführende Betrachtungen zu den charakteristischen Grenzen finden sich im Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen.

6.1 Gleichungen zur Berechnung

6.1.1 Erkennungsgrenze

Die Erkennungsgrenze der H-3-Aktivitätskonzentration c^* wird nach Gleichung (7) berechnet:

$$c^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (7)$$

Dabei ist $k_{1-\alpha}$ das Quantil der Standardnormalverteilung für den Fehler 1. Art.

6.1.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze der H-3-Aktivitätskonzentration $c^\#$ wird nach Gleichung (8) ermittelt:

$$c^\# = c^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{[c^\# \cdot u_{\text{rel}}(\varphi)]^2 + \varphi^2 \cdot \left[\frac{c^\#}{t_m \cdot \varphi} + R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) \right]} \quad (8)$$

Die iterativ lösbare Gleichung (8) kann durch Quadrierung und Anwendung der Lösungsformel für quadratische Gleichungen in die explizite Gleichung (9) umgewandelt werden:

$$c^\# = \frac{c^* \cdot \psi}{\theta} + \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (9)$$

mit den Hilfsgrößen:

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) \quad (10)$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot c^*} \cdot \frac{\varphi}{t_m} \quad (11)$$

Dabei ist $k_{1-\beta}$ das Quantil der Standardnormalverteilung für den Fehler 2. Art.

6.1.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Bei diesem Verfahren werden die Grenzen des probabilistisch symmetrischen Überdeckungsintervalls verwendet.

Die untere und die obere Grenze des Überdeckungsintervalls werden dabei nach den Gleichungen (12) und (13) ermittelt. Mit der oberen Grenze des Überdeckungsintervalls wird beispielsweise die Einhaltung von Genehmigungswerten überprüft [1].

$$c^{\triangleleft} = c - k_p \cdot u(c) \quad (12)$$

$$c^{\triangleright} = c + k_q \cdot u(c) \quad (13)$$

Dabei bedeuten in den Gleichungen (12) und (13):

c^{\triangleleft} untere Grenze des Überdeckungsintervalls der Aktivitätskonzentration, in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;

c^{\triangleright} obere Grenze des Überdeckungsintervalls der Aktivitätskonzentration, in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$.

k_p Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit p ;

k_q Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit q ;

Anmerkung:

Die Grenzen des Überdeckungsintervalls sind in diesem Fall symmetrisch um den Messwert angeordnet und die Quantile ergeben sich für $\gamma = 0,05$ zu $k_p = k_q = k_{1-\gamma/2} = 1,96$. Deren Berechnung kann über die in Excel® – geprüft für die Versionen 2010 bis 2019 – hinterlegte statistische Formeln $\text{NORM.S.INV}(p)$ bzw. $\text{NORM.S.INV}(q)$ erfolgen.

Für ausführliche Informationen wird auf den Abschnitt 5.3 und den Anhang F des Allgemeinen Kapitels CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen verwiesen.

6.2 Rechenbeispiel

Mit den Werten des Rechenbeispiels aus Abschnitt 5.2 und $k_{1-\alpha} = 1,645$ [1] wird nach Gleichung (9) folgende Erkennungsgrenze erhalten:

$$c^* = 1,645 \cdot 511,7 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \sqrt{0,061 \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{6 \cdot 10^3 \text{ s}} + \frac{1}{18 \cdot 10^3 \text{ s}} \right)} = 3,10 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit $k_{1-\beta} = 1,645$ und den nach den Gleichungen (10) und (11) ermittelten Werten für die Hilfsgrößen θ und ψ

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 0,10^2 = 0,973$$

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 3,10 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}} \cdot \frac{511,7 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}}{6 \cdot 10^3 \text{ s}} = 1,037$$

berechnet sich die Nachweisgrenze nach Gleichung (9):

$$c^{\#} = \frac{3,10 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1,037}{0,9718} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{0,9718}{1,037^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{1,645^2} \right)} \right] = 6,62 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Anmerkung:

Bei einem Probevolumen von 8 ml sind Nachweisgrenzen von ca. 10 Bq·l⁻¹ realistisch. Durch eine Verlängerung der Messdauer auf je 500 Minuten für Messpräparat und Nulleffekt kann die Nachweisgrenze auf ca. 5 Bq·l⁻¹ gesenkt werden.

Die Werte für die untere und ober Grenze des Überdeckungsintervalls sind nach den Gleichungen (12) und (13) unter Berücksichtigung der Quantile $k_p = k_q = 1,96$:

$$c^{\Delta} = 7,164 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} - 1,96 \cdot 2,167 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 2,92 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c^{\nabla} = 7,164 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} + 1,96 \cdot 2,167 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 11,41 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7 Softwaregestützte Auswertung

7.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium im Abwasser

H-H-3-AWASS-01 Version Juni 2022
 Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG: Probe 1

#Anzahl der Parameter p	8
k.alpha	1,645
k.beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von Excel-Variablen

Anwender:	Daten- und Parametereingabe
	Definition Excel-Variablen
	Eingabe Excel-Formeln

Excel-VBA: #Schlüsselwörter
 Werte aus VBA

Dateneingabe-Block:				Unsicherheits-Budget:			
#Werte der Parameter p	Einheit	Excel-Variable	Eingabewerte	StdAbw	partielle Ableitungen	Unsicherh.-Budget	Budget in %
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb		450	2,1213E+01	0,085282437	1,809113687	69,72610408
p 2 Messdauer	tm		6000	0	-0,006396176	0	0
p 3 Nulleffekt	R0		0,061	1,8409E-03	-511,6946225	0,941975306	18,90352155
p 4 Messdauer Nulleffekt	t0		18000	0	0	0	0
p 5 Halbwertszeit Tritium	_tH3		3,89E+08	0	3,41162E-10	0	0
p 6 Sammelzeitraum	tA		1,04E+07	0	-1,27812E-08	0	0
p 7 Volumen Aliquot	V		0,008	1,6000E-04	-895,4646938	0,143274351	0,43732125
p 8 Aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor	_phiA		4,17	4,1700E-01	1,717919596	0,716372472	10,93305312
(Liste hier verlängern)							

Modell-Block			
c = phix * Rn			
Hilfsgleichungen h	Einheit	Excel-Variable	Formeln
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	0,075
h 2 Abklingfaktor Tritium		_f1	1,0187E+00
(Liste hier verlängern)			
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	1,4000E-02
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/l	phix	5,3098E+02
#Ergebniswert	Bq/l	Erg	7,4338E+00
#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/l	uErg	2,1665E+00
#Erkennungsgrenze	Bq/l		3,0991E+00
#Nachweisgrenze	Bq/l		6,6151E+00

6,615144344 <-- von VBA modifizierb. Ergebniswert

weitere abgeleitete Werte

Hilfsgröße Omega	Bq/l	Omega	9,9970E-01
Beste Schätzwert	Bq/l	BestWert	7,4362E+00
Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/l		2,1624E+00
u. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/l		3,1982E+00
o. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/l		1,1680E+01

Rechnen!

Das zugehörige Excel-Tabellenblatt ist auf der Internetseite dieser Messanleitung verfügbar.

7.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

The screenshot shows the 'Resultate' (Results) tab of the UncertRadio software. It displays the following data:

Gesamtes Messergebnis für c:

Wert der Ergebnisgröße:	7,4338	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	2,2482	Bq/l
relative env.(Std.-)Unsicherheit:	30,243	%
Beste Schätzwerte nach Bayes:		<input type="checkbox"/> min. Coverage-Intervall
Wert der Ergebnisgröße:	7,4376	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	2,2419	Bq/l
untere Bereichsgrenze:	3,0449	Bq/l
obere Bereichsgrenze:	11,841	Bq/l

Erweiterungsfaktor k: 1,0
Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für c:

Erkennungsgrenze (EKG):	3,216	Bq/l	Iterationen:	1
Nachweisgrenze (NWG):	6,864	Bq/l	Iterationen:	6

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen:	100000	<input type="checkbox"/> Werte <0 einbezogen		
Anzahl der Runs:	1	<input type="checkbox"/> min. Coverage-Intervall		
primärer Messwert:	7,4355	Bq/l	relSD%:	0,096
Unsichh. primärer Messwert:	2,2631	Bq/l		0,224
Wert der Ergebnisgröße:	7,4371	Bq/l		0,096
erweiterte Unsicherheit:	2,2605	Bq/l		0,224
relative env.(Std.-)Unsicherheit:	30,395	%		
untere Bereichsgrenze:	3,1873	Bq/l		0,599
obere Bereichsgrenze:	12,072	Bq/l		0,158
Erkennungsgrenze (EKG):	3,2247	Bq/l		0,406
Nachweisgrenze (NWG):	6,7607	Bq/l		0,293

aktiver Run: 1 IT: 9 Start MC

Die zugehörige UncertRadio-Projektdatei ist auf der Internetseite dieser Messanleitung verfügbar.

8 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Natriumcarbonat, Na_2CO_3 ;
- Natriumiodid, NaI : wasserfrei;
- Natriumsulfit, Na_2SO_3 : wasserfrei;
- tritiumarmes Wasser (Nullwasser): z. B. tiefes Grundwasser aus Vorkommen ohne Zufluss von der Oberfläche;
- Szintillator: z. B. Quicksafe A.

8.2 Geräte

Für das Verfahren wird folgende Ausstattung benötigt:

- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors;
- Destillationsapparaturen aus Glas mit Schlißverbindungen NS 14/23, bestehend aus:
 - 50 ml-Kolben (Vorlage);

- 100 ml-Kolben (Blase);
 - Vorstoß;
 - Rohr (ca. 30 cm lang) als Kolonne, z. B. Vigreux-Kolonne;
 - Liebigkühler;
 - Aufsatz, z. B. nach Claisen;
 - Heizhaube;
- Zählfläschchen aus Polyethylen (PE) oder K-40-armem Glas, Nennvolumen 20 ml;
- Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (LSC).

Literatur

- [1] KTA 1504:2017, *Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit Wasser*.
- [2] L'Annunziata, M. F., Kessler, M. J.: *Chapter 7 - Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice*. In: L'Annunziata, M. F. (Hrsg.): *Handbook of Radioactivity Analysis* Amsterdam: Academic Press, 2012, S. 423-573.
- [3] Krause, W. J.: *Die Eignung verschiedener Messfläschchen und Szintillatorflüssigkeiten zur Bestimmung von Tritium in Wasser*. Zeitschrift für Wasser- und Abwasser-Forschung, 1985, Vol. 18 (3), S. 141-160.
- [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)*.