

# **Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Eisen-55 und Nickel-63 im Abwasser**

H-Fe-55/Ni-63-AWASS-01

Bearbeiter:

S. Hofmann

M. Beyermann

C. Lucks

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

# Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Eisen-55 und Nickel-63 im Abwasser

## 1 Anwendungsbereich

Das vorliegende Verfahren ist zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Eisen-55 (Fe-55) und Nickel-63 (Ni-63) in Abwasserproben aus kerntechnischen Anlagen und Einrichtungen mittels Flüssigkeitsszintillationszählung (LSC) nach KTA-Regel 1504 [1] geeignet. Die Eisengehalte in zu untersuchenden Proben müssen kleiner als  $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , die Nickelgehalte kleiner als  $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  sein. Andere Radioisotope von Eisen und Nickel müssen bei der Berechnung der Fe-55- bzw. Ni-63-Aktivitätskonzentration berücksichtigt werden. Die Nachweisgrenzen betragen bei einem Probenvolumen von 0,25 l für Fe-55 etwa  $1 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  und für Ni-63 etwa  $0,5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  und liegen damit unter den geforderten Nachweisgrenzen nach KTA-Regel 1504 [1].

Andere wässrige Proben können ebenfalls mit diesem Verfahren untersucht werden.

## 2 Probeentnahme

Bezüglich der repräsentativen Probeentnahme und der Trägerung mit inaktiven Eisen- und Nickelionen wird auf das Verfahren H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01 verwiesen.

Üblicherweise wird ein Probenvolumen von einem Liter entnommen. Die Wasserprobe wird mit etwa 10 ml Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) pro Liter auf einen pH-Wert von 1 angesäuert, um sie zu stabilisieren.

## 3 Analyse

### 3.1 Prinzip des Verfahrens

Bei diesem extraktionschromatographischen Verfahren wird für die Doppelbestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Fe-55 und Ni-63 ein Probenvolumen von etwa 0,6 Liter benötigt.

Eisen und Nickel werden durch eine Hydroxidfällung aus der Probenlösung angereichert. Der aufgelöste Hydroxidniederschlag wird dann zur Abtrennung von Eisen auf einen mit Octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl-carbamoyl-methyl-phosphinoxid in Tri-n-butyl-phosphat (CMPO/TBP) beladenen Träger (TRU-Resin<sup>®</sup>) aufgebracht [2, 3, 4]. Der Durchlauf und die erste Waschlösung werden vereinigt und zur Nickelbestimmung verwendet; eine zweite Waschlösung enthält störende Lanthanide (Ln) und Actinide (An) und wird verworfen. Anschließend wird Eisen mit verdünnter Salzsäure eluiert.

**Anmerkung:**

Bei Vorhandensein hoher Konzentrationen von Alphastrahlern wie Uranisotopen wird das Eisen mit 10 ml Salpetersäure ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) eluiert, um die Alphastrahler sicher zurückzuhalten. Dadurch verringert sich jedoch das Nachweisvermögen der Flüssigkeitsszintillationszählung.

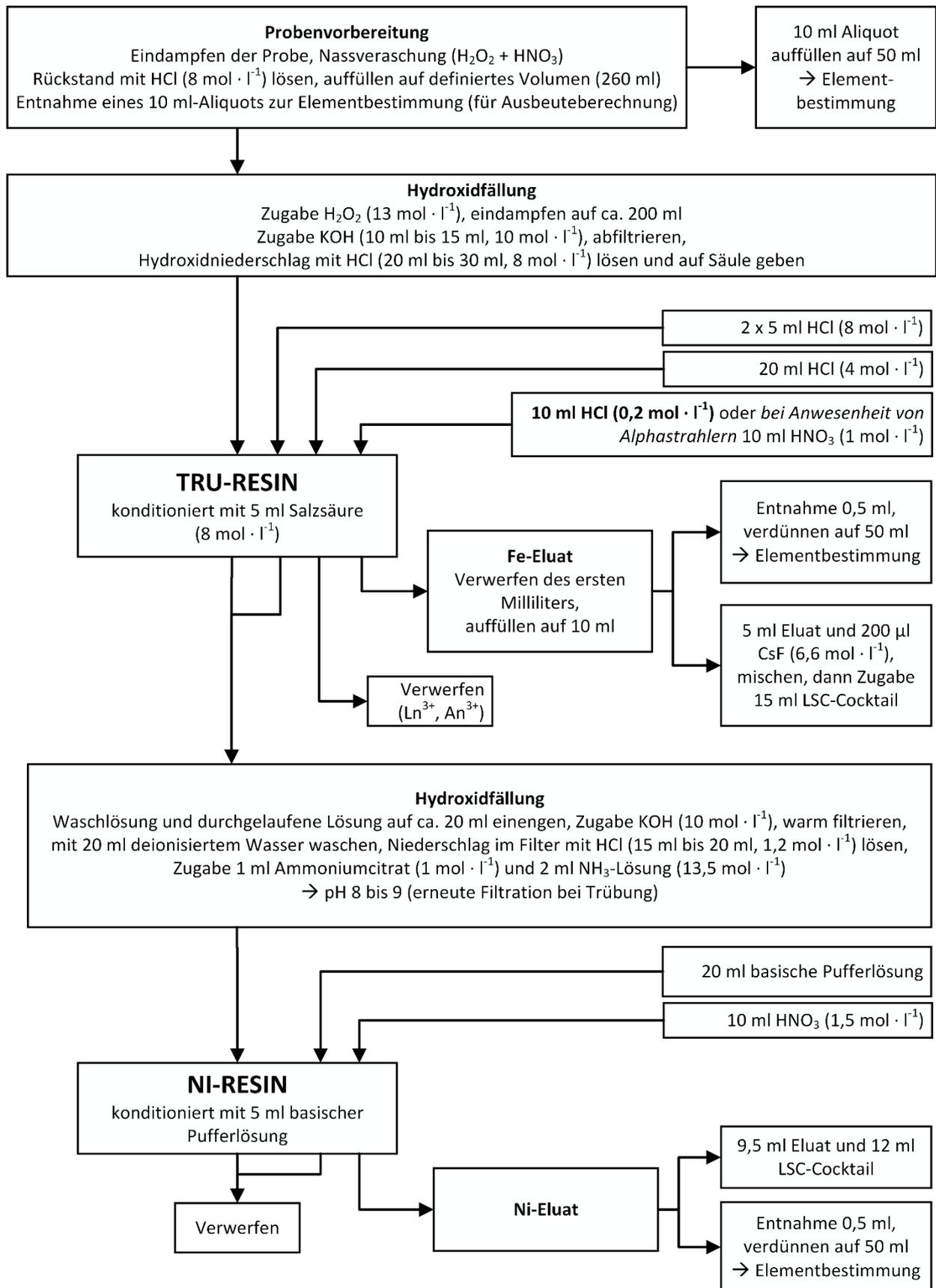
Die Nickelfraktion wird erneut einer Hydroxidfällung unterzogen. Der aufgelöste Hydroxidniederschlag wird auf einen mit Butandioxim-(2,3) [ältere Bezeichnung: Dimethylglyoxim, DMG] beladenen Träger (NI-Resin<sup>®</sup>) gegeben [5]. Der Durchlauf und die erste Waschlösung werden verworfen. Nickel wird mit verdünnter Salpetersäure von der Säule gewaschen.

Sowohl die Gehalte als auch die chemischen Ausbeuten von Eisen und Nickel werden beispielsweise durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) oder Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt. Die Aktivitätsmessung der radioaktiven Eisen- und Nickelisotope erfolgt mit einem LSC [6].

**Anmerkung:**

Die nuklidspezifische Aktivitätsbestimmung der radioaktiven Eisen- bzw. Nickelisotope ist mit einem LSC nur über Spektrenentfaltung möglich. Da die betrachteten Aktivitätskonzentrationen von Fe-55 und Ni-63 gegenüber denen anderer radioaktiver Eisen- und Nickelisotope dominieren, ist eine Spektrenentfaltung selten erforderlich. Falls die Anwesenheit von Fe-59 nicht ausgeschlossen werden kann, ist eine gamma-spektrometrische Untersuchung zu empfehlen (siehe Abschnitt 4.1).

Das Verfahren ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.



**Abb. 1:** Schematische Darstellung des extraktionschromatographischen Trennungsgangs

## 3.2 Probenvorbereitung

### 3.2.1 Elementbestimmung von Eisen und Nickel an der Gesamtprobe

**3.2.1.1** Die gesamte Wasserprobe wird durch intensives Durchmischen homogenisiert.

**Anmerkung:**

Bei Wasserproben mit hohen Schwebstoffgehalten oder sedimentierten Bestandteilen wird ein Nassaufschluss der gesamten Wasserprobe empfohlen. Das Vorgehen entspricht den Schritten 3.2.2.1 und 3.2.2.2. Die aufbereitete Gesamtprobe wird mit ca. 10 ml konzentrierter Salzsäure ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) aufgenommen und die Lösung anschließend mit deionisiertem Wasser auf das ursprüngliche Probenvolumen aufgefüllt.

**3.2.1.2** Ein Aliquot von ca. 10 ml wird entnommen und über einen Spritzenfilter filtriert.

**3.2.1.3** Die Eisen- und Nickelgehalte im Filtrat werden mit AAS oder ICP-OES bestimmt. Liegen die Eisen- bzw. Nickelkonzentrationen unter  $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , wird so viel Eisen- bzw. Nickelträger zugegeben, damit eine jeweilige Konzentration von ca.  $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  erreicht wird.

### 3.2.2 Elementbestimmung von Eisen und Nickel an der Analysenlösung

**3.2.2.1** Von der homogenisierten Wasserprobe wird ein Aliquot von 260 ml in ein 400-ml-Becherglas überführt und auf einem Sandbad zur Trockne eingedampft.

**3.2.2.2** Der Rückstand wird mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und mit 5 ml Wasserstoffperoxidlösung ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) versetzt. Die Lösung wird langsam bis zur Trockne eingengt. Dieser Schritt wird wiederholt, bis sämtliche organischen Bestandteile zersetzt sind.

**3.2.2.3** Der Rückstand wird unter Rühren und Erwärmen mit ca. 5 ml konzentrierter Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) aufgenommen.

**3.2.2.4** Nach dem Abkühlen und gegebenenfalls Filtrieren wird die klare Lösung mit deionisiertem Wasser auf das Ausgangsvolumen von 260 ml aufgefüllt.

**3.2.2.5** Zur Bestimmung der Eisen- und Nickelgehalte vor der radiochemischen Trennung,  $c_{e,0}$ , werden 10 ml der Lösung in einen 50-ml-Messkolben überführt und der Messkolben bis zur Markierung mit deionisiertem Wasser aufgefüllt.

**3.2.2.6** Die Konzentrationen von Eisen und Nickel werden mit AAS oder ICP-OES bestimmt.

### 3.3 Radiochemische Trennung

#### 3.3.1 Anreicherung von Eisen und Nickel

**3.3.1.1** Die restliche Lösung aus Schritt 3.2.2.4 (250 ml) wird mit einigen Tropfen einer Wasserstoffperoxidlösung ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) versetzt, um  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  zu oxidieren. Anschließend wird die Lösung auf ein Volumen von ca. 200 ml eingedampft.

**3.3.1.2** Die Eisen- und Nickelhydroxide werden mit 10 ml bis 15 ml Kaliumhydroxidlösung ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) als voluminöser Niederschlag in der Hitze vollständig gefällt.

**Anmerkung:**

Die Alkalität der Lösung wird mit einem pH-Papier überprüft. Bei Bedarf wird weitere Kaliumhydroxidlösung ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zugegeben.

**3.3.1.3** Der Niederschlag wird über ein Weißbandfilter mit einem Schnelllauftrichter abfiltriert. Das Filtrat wird in einem 400-ml-Becherglas aufgefangen.

**3.3.1.4** Das Becherglas, das den Niederschlag enthielt, wird mit möglichst wenig deionisiertem Wasser nachgespült. Das Spülwasser wird über den Filter mit dem Niederschlag (Schritt 3.3.1.3) gegeben. Die gesammelten Filtrate werden verworfen.

**3.3.1.5** Der auf dem Filter befindliche Hydroxidniederschlag wird mit 20 ml bis 30 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst. Das Filtrat wird in einem 50-ml-Becherglas aufgefangen.

**3.3.1.6** Der Filter wird mit wenig Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gespült. Die Spüllösung wird ebenfalls in dem Becherglas aus Schritt 3.3.1.5 aufgefangen.

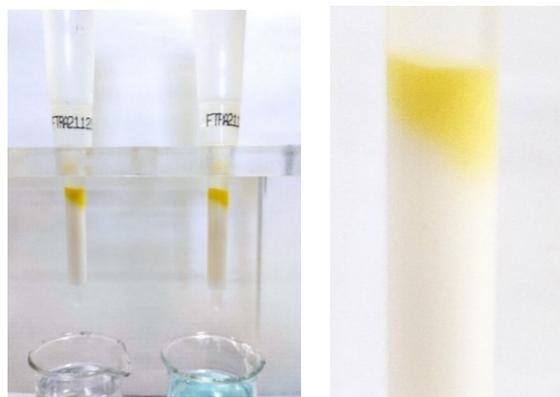
#### 3.3.2 Abtrennung von Eisen

**3.3.2.1** Die für die Eisenabtrennung eingesetzte TRU-Säule wird mit 5 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) konditioniert.

**3.3.2.2** Die Lösung im Becherglas aus Schritt 3.3.1.6 wird auf die konditionierte TRU-Säule aufgegeben. Der Durchlauf wird in einem weiteren Becherglas aufgefangen.

**Anmerkung:**

Auf der TRU-Säule zurückgehaltene Chloridoferrationen ( $[\text{FeCl}_4]^-$ ) bilden ein breites gelbes Band (siehe Abbildung 2).



**Abb. 2:** Gelbes Band von Chloridoferrationen auf der TRU-Säule

**3.3.2.3** Das Becherglas aus Schritt 3.3.1.6 wird zweimal mit 5 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen und die Waschlösungen ebenfalls auf die Säule gegeben. Die Waschlösungen werden im Becherglas aus Schritt 3.2.2.2 aufgefangen. Diese Eluate werden für die Ni-63-Bestimmung nach Abschnitt 3.3.3 verwendet.

**3.3.2.4** Falls die Anwesenheit störender dreiwertiger Lanthanide und Actinide wie Americium nicht ausgeschlossen werden kann, werden diese mit weiteren 20 ml Salzsäure ( $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) von der Säule gewaschen. Die Waschlösung wird verworfen.

**3.3.2.5** Wenn eine Gelbfärbung nur im oberen Drittel der Säule auftritt, wird 1 ml Salzsäure ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf die Säule gegeben. Das Eluat wird verworfen.

**3.3.2.6** Anschließend wird  $\text{Fe}^{3+}$  mit 10 ml Salzsäure ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) von der TRU-Säule eluiert.

**Anmerkung:**

Bei Konzentrationen von Alphastrahlern (siehe Abschnitt 4.4) größer als  $1 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  sollte anstelle mit 10 ml Salzsäure ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) mit 10 ml Salpetersäure ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) eluiert werden, um die Alphastrahler auf der TRU-Säule zurückzuhalten. Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass sich der Quencheffekt bei der LSC-Messung erhöht.

**3.3.2.7** Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute von Eisen werden 0,5 ml des Eluats in einen 50-ml-Messkolben pipettiert. Nach dem Auffüllen mit deionisiertem Wasser bis zur Markierung wird die Eisenkonzentration bestimmt.

**3.3.2.8** Es werden 5 ml des Eluats in ein 20-ml-Zählfläschchen aus Polyethylen überführt und durch Zugabe von 200  $\mu\text{l}$  Cäsiumfluoridlösung ( $6,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) entfärbt. Anschließend werden 15 ml Szintillationscocktail zugegeben. Das Messpräparat wird durch Schütteln homogenisiert.

### **3.3.3 Abtrennung von Nickel**

**3.3.3.1** Die Lösung aus Schritt 3.3.2.3 wird auf dem Heizrührer auf ein Volumen von etwa 20 ml eingeeengt.

**3.3.3.2** Nickelhydroxid wird nach Abkühlung der Lösung mit 10 ml bis 15 ml Kaliumhydroxidlösung ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) als voluminöser Niederschlag vollständig gefällt.

**Anmerkung:**

Die Alkalinität der Lösung wird mit einem pH-Papier überprüft. Bei einem pH-Wert kleiner 10 wird weitere Kaliumhydroxidlösung ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zugegeben. Die Lösung kann sich stark erhitzen.

**3.3.3.3** Die warme Lösung wird über ein Weißbandfilter filtriert; das Becherglas wird mit 20 ml deionisiertem Wasser gespült. Die Spüllösung wird über den Filter mit dem Niederschlag gegeben. Das Filtrat wird verworfen.

**3.3.3.4** Der Weißbandfilter wird in ein 100-ml-Becherglas überführt. Der Hydroxidniederschlag auf dem Filter wird mit 15 ml bis 20 ml Salzsäure ( $1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst. Der Filter wird anschließend unter sorgfältigem Spülen mit wenig Salzsäure ( $1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) entnommen.

**3.3.3.5** Nach Zusatz von 1 ml Diammoniumhydrogencitratlösung ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wird der pH-Wert mit etwa 2 ml Ammoniaklösung ( $13,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf 8 bis 9 eingestellt.

**3.3.3.6** Tritt in der Lösung eine Trübung auf, muss sie erneut über ein Weißbandfilter filtriert werden. Anschließend wird das Becherglas mit etwa 2 ml bis 5 ml einer basischen Pufferlösung (pH-Wert 8 bis 9, siehe Abschnitt 8.1) ausgespült. Der Filter mit dem Rückstand wird verworfen.

**Anmerkung:**

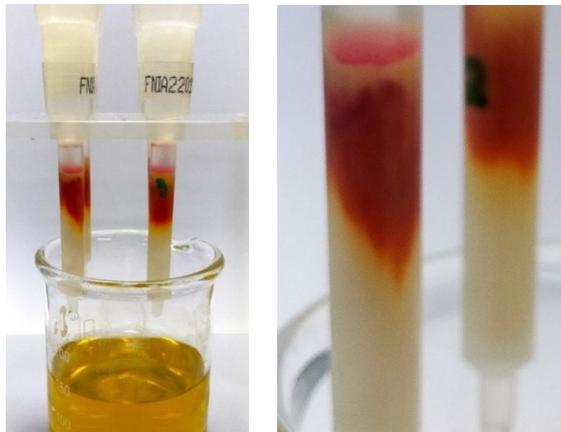
Die Trübung besteht aus Hydroxiden störender Metallionen, die keine Amminkomplexe gebildet haben. Diese würden die im Folgenden verwendete NI-Säule verstopfen.

**3.3.3.7** Die NI-Säule wird mit 5 ml einer basischen Pufferlösung (pH-Wert 8 bis 9, siehe Abschnitt 8.1) konditioniert.

**3.3.3.8** Die Lösung aus Schritt 3.3.3.3 bzw. 3.3.3.6 wird auf die konditionierte NI-Säule aufgetragen. Der auf der Säule ausfallende Nickel-DMG-Komplex ist nach kurzer Zeit als rotes Band zu erkennen (siehe Abbildung 3). Die durchgelaufene Lösung wird verworfen.

**Anmerkung:**

Die Säulenkapazität beträgt etwa  $3 \text{ mg Ni}^{2+}$ ; bei höherem Nickelgehalt in der Lösung muss die Lösung auf mehrere NI-Säulen aufgeteilt werden. Da der Nickel-DMG-Komplex auf dem Trägermaterial ausfällt, läuft die Lösung unter Umständen langsam durch. Deshalb darf die Säule nur drucklos betrieben werden. Jede NI-Säule darf nur einmal verwendet werden.



**Abb. 3:** Ansicht des Nickel-DMG-Komplexes als rotes Band auf der NI-Säule

**3.3.3.9** Anschließend wird die Säule mit 20 ml basischer Pufferlösung gewaschen. Die Waschlösung wird verworfen.

**Anmerkung:**

Sind hohe Gehalte an radioaktiven Kobaltisotopen zu erwarten, sollte mit ca. 60 ml basischer Pufferlösung gewaschen werden, bis die Waschlösung farblos ist (siehe Abschnitt 4.3).

**3.3.3.10** Durch Aufgeben von 10 ml Salpetersäure ( $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wird der Nickel-DMG-Komplex zerstört; die freigesetzten  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen werden dabei eluiert. Das Eluat wird in einem 20-ml-Zählfläschchen aufgefangen.

**3.3.3.11** Aus dem Eluat wird ein Aliquot von 1 ml in einen 50-ml-Messkolben überführt und mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Mit dieser Lösung wird die chemische Ausbeute von Nickel bestimmt.

**3.3.3.12** Das restliche Eluat wird mit 12 ml Szintillationscocktail versetzt und durch Schütteln gemischt.

## 4 Messung der Aktivität

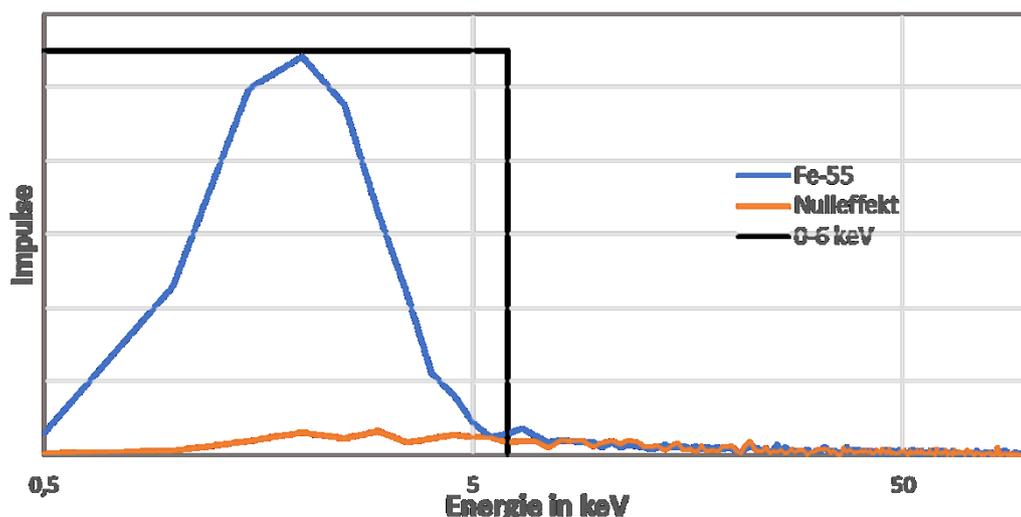
### 4.1 Allgemeines

#### 4.1.1 Messung von Eisen-55

Die Aktivität von Fe-55 wird durch Messung der niederenergetischen Röntgenstrahlung ( $K_{\alpha}$ : 5,9 keV und  $K_{\beta}$ : 6,5 keV) in einem LSC in einem Energiebereich von 0 keV bis 6 keV bestimmt. Der Energiebereich von 6 keV bis 2 000 keV sollte ebenfalls protokolliert und mit dem entsprechenden Energiebereich des mitgemessenen Blindwertpräparats (siehe Abschnitt 4.3) verglichen werden, um Verunreinigungen störender Radionuklide erkennen zu können (siehe Abschnitt 4.4). Die Impulshöhenverteilung ist am Beispiel eines Fe-55-Messpräparats in Abbildung 4 dargestellt.

#### Anmerkung:

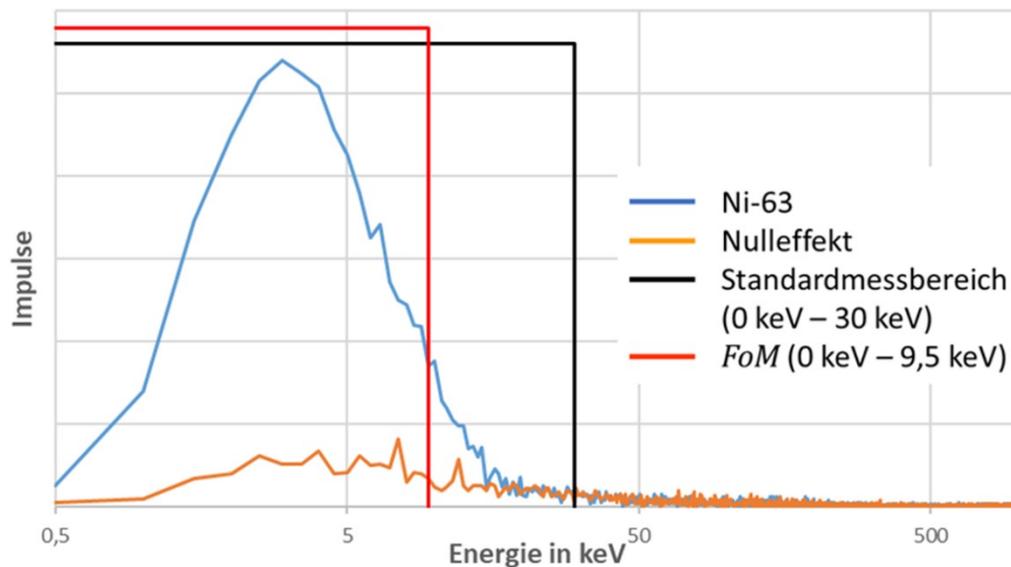
Die LSC-Messung der Fe-55-Aktivität wird durch anwesendes Fe-59 gestört, da beide Emissionsspektren überlappen. Von der Gesamtzählrate muss der Fe-59-Anteil subtrahiert werden. Der Anteil der vom Fe-59 herrührenden Zählrate an der Gesamtzählrate im Energiebereich von Fe-55 ist von der Fe-59-Aktivität abhängig und beträgt ca. 15 %, wenn im Messpräparat vergleichbare Fe-55- und Fe-59-Aktivitäten vorliegen. Eine genauere Abschätzung ist durch lineare Entfaltung der überlappenden LSC-Spektren möglich. Die Störung kann aber auch durch eine Anpassung des Fe-55-Energiebereichs minimiert werden.



**Abb. 4:** LSC-Spektren eines Fe-55-Messpräparats und eines mitgemessenen Blindwertpräparats im Energiebereich von 0 keV bis 6 keV.

### 4.1.2 Messung von Nickel-63

Die Aktivität des Ni-63 wird durch Messung der Betastrahlung mit einer maximalen Beta-Energie  $E_{\beta, \max}$  von 67 keV in einem LSC im Energiebereich von 0 keV bis 30 keV bestimmt. Die Impulshöhenverteilung ist am Beispiel eines Ni-63-Messpräparats in Abbildung 5 dargestellt.



**Abb. 5:** LSC-Spektren eines Ni-63-Messpräparats und eines mitgemessenen Blindwertpräparats im Energiebereich von 0 keV bis 30 keV bzw. bei optimaler  $FoM$  von 0 keV bis 9,5 keV.

Für die Optimierung der Auswertung sollte der betrachtete Energiebereich so gewählt werden, dass die „Figure of Merit“ ( $FoM$ ) eines mitgemessenen LSC-Standardpräparats bekannter Aktivität maximiert wird. Dabei gilt Gleichung (1):

$$FoM = \frac{\varepsilon_r^2}{R_0} = \frac{(R_{b,Std} - R_0)^2}{A_{Std}^2 \cdot R_0} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$\varepsilon_r$  Nachweisvermögen für das Radionuklid  $r$ , in  $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$R_{b,Std}$  Bruttozählrate des LSC-Standardpräparats, in  $\text{s}^{-1}$ ;

$R_0$  Nulleffektzählrate, in  $\text{s}^{-1}$ ;

$A_{Std}$  Aktivität der eingesetzten Standardlösung, in Bq.

#### Anmerkung:

In Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung, des Szintillationscocktails und des Messgerätes kann eine weitere Optimierung des Energiebereichs anhand der  $FoM$  erforderlich werden.

## 4.2 Kalibrierung

Zur Kalibrierung werden Kalibrierpräparate mit unterschiedlichen Aktivitätskonzentrationen verwendet, deren Aktivitäten auf ein Fe-55- bzw. Ni-63-Aktivitätsnormal rückführbar sind. Die Kalibrierpräparate werden analog zu den Messpräparaten hergestellt (siehe Schritte 3.3.2.8 bzw. 3.3.3.12).

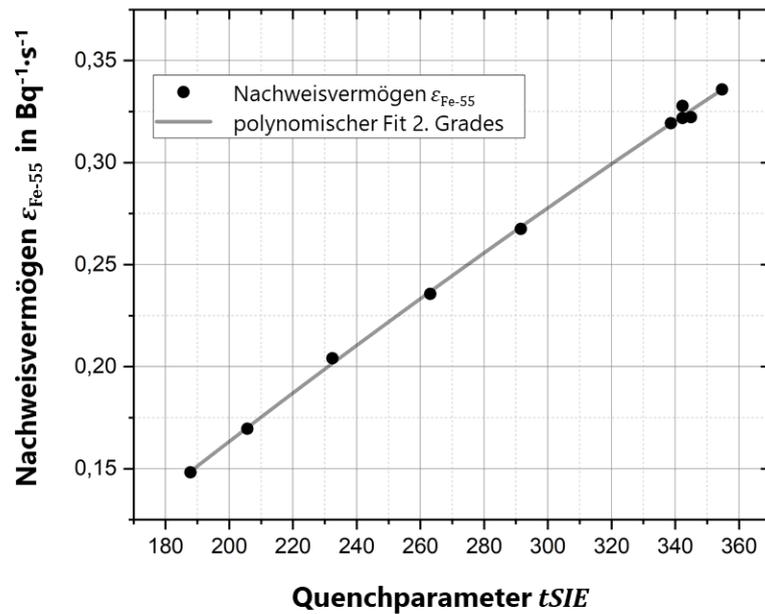
Bei LSC-Messungen kommt es beispielsweise durch Verunreinigungen des Messpräparats zu einer Verschiebung des Impulshöhenspektrums zu immer niedrigeren Energien und damit zu einer Abnahme des Nachweisvermögens. Dieser Effekt wird als Quench bezeichnet [7, 8]. Zur Korrektur dieses Effektes wird eine Quenchkurve aufgenommen. Dazu wird bei gleichbleibender Aktivität des betrachteten Radionuklids durch Zugabe quenchender Stoffe wie Nitromethan oder Tetrachlorkohlenstoff im Volumenbereich von 0 µl bis 30 µl zu den Kalibrierpräparaten deren Konzentration systematisch erhöht. Die Kalibrierpräparate werden mit den unter Abschnitt 4.1 beschriebenen Energiebereichseinstellungen gemessen, wobei der herstellerspezifische Quenchparameter, z. B.  $tSIE$ , automatisch bestimmt wird.

Das Nachweisvermögen des betrachteten Radionuklids,  $\varepsilon_r$ , wird in Abhängigkeit vom Quenchparameter als Regressionspolynom ermittelt. In den Abbildungen 6 und 7 sind diese Funktionen für die Bestimmung der Fe-55- bzw. der Ni-63-Aktivität grafisch dargestellt. Der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktor für das betrachtete Radionuklid  $r$ ,  $\varphi_{A,r}$ , wird nach Gleichung (2) berechnet.

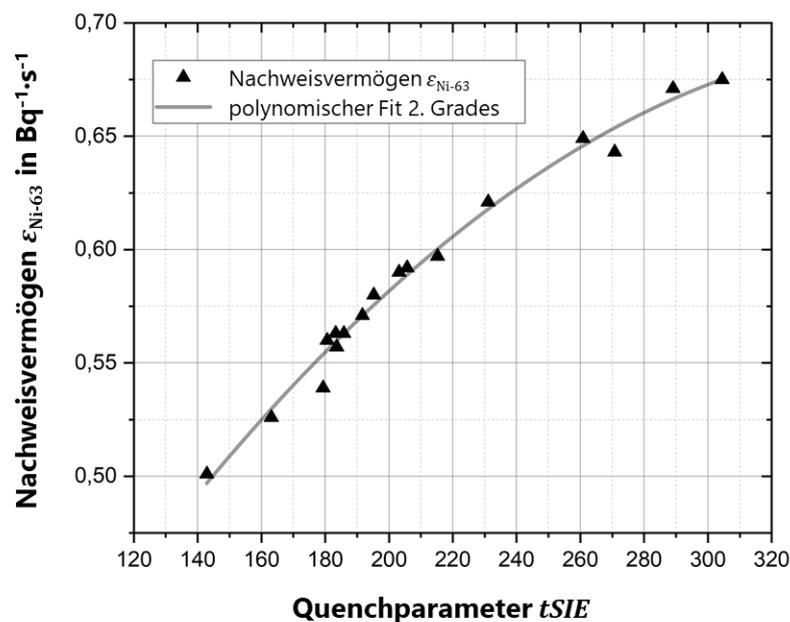
$$\varphi_{A,r} = \frac{1}{\varepsilon_r} \quad (2)$$

Für den hier betrachteten Quenchparameter  $tSIE$  wird das Nachweisvermögen nach Gleichung (3) berechnet, wobei eine polynomiale Funktion (hier zweiten Grades) mit den Koeffizienten  $v_1$ ,  $v_2$  und  $v_3$  an die Messdaten angepasst wird.

$$\varepsilon_r = v_1 + v_2 \cdot tSIE + v_3 \cdot tSIE^2 \quad (3)$$



**Abb. 6:** Nachweisvermögen für Eisen-55,  $\epsilon_{\text{Fe-55}}$ , in Abhängigkeit vom gerätespezifischen Quenchparameter  $tSIE$ .



**Abb. 7:** Nachweisvermögen für Nickel-63,  $\epsilon_{\text{Ni-63}}$ , in Abhängigkeit vom gerätespezifischen Quenchparameter  $tSIE$ .

Bei üblichen Quenchwerten

- für die Messung der Fe-55-Aktivität von  $tSIE = 300$  und
- für die Messung der Ni-63-Aktivität von  $tSIE = 200$

ergeben sich die Kalibrierfaktoren  $\varphi_{A,\text{Fe-55}}$  von  $2,78 \text{ Bq} \cdot \text{s}$  bzw.  $\varphi_{A,\text{Ni-63}}$  von  $1,73 \text{ Bq} \cdot \text{s}$ .

### 4.3 Messung

Die Aktivitäten von Eisen-55 bzw. Nickel-63 in den entsprechenden Messpräparaten werden nach mindestens dreistündigem Abklingen der Chemolumineszenz im Dunkeln und im Kühlen, idealerweise im Probenraum der Messeinrichtung, mit einem LSC üblicherweise 6 000 Sekunden gemessen. Gleichartige Blindwertpräparate werden bei jeder Messreihe mitgemessen.

**Anmerkung:**

Das zur Messung eingesetzte Eluat muss nach Schritt 3.3.2.8 entfärbt werden, da sonst ein sehr hoher Farbquench auftritt. Nach Zusatz von Szintillationscocktail tritt häufig Chemolumineszenz in der Regel nach drei Stunden ab, kann bei Fe-55-Messpräparaten unter Umständen erst nach ca. 20 Stunden auf ein vernachlässigbares Niveau im Energiebereich von 0 keV bis 200 keV abgeklungen sein. (siehe Abschnitt 4.1).

Verfügt das Messgerät über eine automatische Lumineszenzkorrektur, ist diese Option unbedingt zu nutzen. Besteht diese Möglichkeit nicht, kann die abklingende Lumineszenz nur durch Wiederholungsmessungen erkannt werden.

### 4.4 Störungen

Sowohl die chemische Trennung als auch die LSC-Messung können durch hohe Kobaltkonzentrationen über  $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  sowie durch Anwesenheit von Eisen-59 und betastrahlenden Actiniden gestört werden.

#### 4.4.1 Störung der Nickelbestimmung durch Eisen und Kobalt

Die Nickelbestimmung wird bei unvollständiger Abtrennung der Eisenisotope und/oder bei hohen Kobaltkonzentrationen durch Bildung von DMG-Komplexen des  $\text{Fe}^{2+}$  (rot gefärbt) bzw. des  $\text{Co}^{2+}$  (braun gefärbt) gestört. Im Unterschied zum Ni-DMG-Komplex, der auf der Säule ausfällt, sind diese Komplexe in wässriger Diammoniumhydrogencitratlösung löslich. Für das vollständige Auswaschen dieser Komplexe wird gegebenenfalls ein größeres Volumen an Waschwasser benötigt (siehe Schritt 3.3.3.9). Um die Güte der Kobaltabtrennung zu überprüfen, wird das Impulshöhenspektrum im Energiebereich von 30 keV bis 2 000 keV betrachtet. In diesem Energiebereich muss die Zählrate derjenigen des mitgemessenen Nulleffektspektrums entsprechen.

#### 4.4.2 Störung der Eisenbestimmung durch betastrahlende Actinide

Bei der Bestimmung von Fe-55 stören betastrahlende Actinide wie Pu-241, da vierwertige Plutonium- und Thoriumionen sowie Uranylionen in salzsaurer Lösung in der TRU-Säule ein ähnliches Retentionsverhalten zeigen wie dreiwertige Eisenionen [2, 4]. Deshalb wird für die Elution im Schritt 3.3.2.6 anstelle der Salzsäure ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) Salpetersäure ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) verwendet. Dabei verbleiben die Actinide auf der TRU-Säule, die Eisenionen werden ausgewaschen. Sollten im Fe-55-Messpräparat dennoch Pu-241 bzw. Th-234 vorliegen, wird die von ihnen ausgehende Betastrahlung bei der LSC-Messung ebenfalls

in dem Energiebereich für Fe-55 registriert. Um die Güte der Actinidenabtrennung zu überprüfen, wird das Impulshöhenspektrum im Energiebereich von 6 keV bis 2 000 keV betrachtet. In diesem Energiebereich muss die Zählrate derjenigen des mitgemessenen Nulleffektspektrums entsprechen.

**Anmerkung:**

Die LSC-Messung des Eiseneluats erfolgt wie in Abschnitt 4.1 beschrieben. Durch den Wechsel von Salzsäure zu Salpetersäure erhöht sich der Quench und verringert sich das Nachweisvermögen.

## 5 Berechnung der Analyseergebnisse

### 5.1 Ergebnisgröße

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration für das betrachtete Radionuklid  $r$  erfolgt nach Gleichung (4)

$$c_r = \varphi_r \cdot R_{n,r} = \varphi_r \cdot (R_{b,r} - R_0) \quad (4)$$

mit

$$\varphi_r = \frac{\varphi_{A,r}}{\eta_e} \cdot \frac{V_E}{V_P \cdot V_M} \cdot f_{1,r} \quad (5)$$

Die chemische Ausbeute von Eisen bzw. Nickel,  $\eta_e$ , wird bei den im Verfahren verwendeten Volumina für die Entnahme der Aliquote und deren Auffüllen nach Gleichung (6) erhalten:

$$\eta_e = \frac{c_{E,e}}{c_{0,e}} \quad (6)$$

Der Abklingkorrektionsfaktor  $f_{1,r}$  berechnet sich entsprechend Gleichung (7):

$$f_{1,r} = e^{\ln 2 \cdot \frac{t_A}{t_r}} \quad (7)$$

Dabei bedeuten in den Gleichungen (4) bis (7):

$c_r$	Aktivitätskonzentration des Radionuklids $r$ , in Bq;
$c_{E,e}$	Konzentration des betrachteten Elements $e$ im verdünnten Eluat, in $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
$c_{0,e}$	Konzentration des betrachteten Elements $e$ in der verdünnten Ausgangslösung vor dem Trennungsgang, in $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
$f_{1,r}$	Abklingkorrektionsfaktor für das Radionuklid $r$ für den Zeitraum zwischen Bezugszeitpunkt und Messbeginn;
$R_{b,r}$	Bruttozählrate des Radionuklids $r$ , in $\text{s}^{-1}$ ;
$R_{n,r}$	Nettozählrate des Radionuklids $r$ , in $\text{s}^{-1}$ ;
$R_0$	Nulleffektzählrate, in $\text{s}^{-1}$ ;

$t_A$	Zeitspanne zwischen Bezugszeitpunkt und Messbeginn, in s;
$t_r$	Halbwertszeit des Radionuklids r, in s;
$V_E$	Volumen des Eluats, in l;
$V_M$	Volumen des Aliquots des Eluats zur Herstellung des Messpräparats, in l;
$V_P$	Probenvolumen, das für den chemischen Trennungsgang eingesetzt wurde, in l;
$\eta_e$	chemische Ausbeute des Elements e;
$\varphi_{A,r}$	aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor des Radionuklids r, in Bq · s;
$\varphi_r$	verfahrensbezogener Kalibrierfaktor des Radionuklids r, in Bq · s · l <sup>-1</sup> .

## 5.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

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

Die kombinierten, relativen Standardunsicherheiten der Aktivitätskonzentrationen von Fe-55 bzw. Ni-63 werden nach Gleichung (8) berechnet:

$$u_{\text{rel}}(c_r) = \frac{u(c_r)}{c_r} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(R_{n,r}) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_r)} \quad (8)$$

Die relative Standardunsicherheit der Nettozählrate  $u_{\text{rel}}(R_{n,r})$  erfolgt nach Gleichung (9):

$$u_{\text{rel}}(R_{n,r}) = \frac{u(R_{n,r})}{R_{n,r}} = \frac{1}{R_{n,r}} \cdot \sqrt{\frac{R_{b,r}}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}} \quad (9)$$

### Anmerkung:

Der Beitrag von  $u_{\text{rel}}(R_{n,r})$  zur Gesamtunsicherheit der Aktivitätskonzentration spielt nur bei niedrigen Zählraten bzw. kurzen Messdauern eine nennenswerte Rolle.

Die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors als Träger der Typ-B-Unsicherheiten wird nach Gleichung (10) ermittelt:

$$u_{\text{rel}}(\varphi_r) = \frac{u(\varphi_r)}{\varphi_r} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\varphi_{A,r}) + u_{\text{rel}}^2(\eta_e) + u_{\text{rel}}^2(f_{1,r}) + \sum_j u_{\text{rel}}^2(V_j)} \quad (10)$$

und

$$u_{\text{rel}}(f_{1,r}) = \frac{u(f_{1,r})}{f_{1,r}} = \frac{\ln 2}{t_r} \cdot \sqrt{u^2(t_A) + \left[ u(t_r) \cdot \frac{t_A}{t_r} \right]^2} \quad (11)$$

Dabei bedeuten in den Gleichungen (8) bis (11):

$t_m$  Messdauer des Messpräparats, in s;

$t_0$  Messdauer der Nulleffektmessung, in s.

$u_{\text{rel}}(x)$  relative Standardunsicherheit einer beliebigen Größe  $x$  oder einer tabellierten Konstante;

$u(x)$  Standardunsicherheit einer beliebigen Größe  $x$  oder einer tabellierten Konstante, in der jeweiligen Einheit;

Bei der Betrachtung der Unsicherheiten des Analysenergebnisses ist zu beachten:

- Der Beitrag der relativen Standardunsicherheit der Nettozählrate zur Gesamtunsicherheit der Aktivitätskonzentration spielt nur bei niedrigen Zählraten bzw. kurzen Messdauern eine nennenswerte Rolle.
- Die relativen Standardunsicherheiten der Kalibrierfaktoren ergeben sich aus den statistischen Kenngrößen der Regression (Berechnung der Zählausbeutefunktionen) bzw. werden anhand wiederholter Kalibrierungen geschätzt.
- Die relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute berücksichtigt bereits die Unsicherheiten von Pipettier- und Verdünnungsvorgängen.
- Die absoluten Standardunsicherheiten der Volumenangaben z. B. für Pipetten und Messgefäße entsprechen den Angaben der Hersteller.
- Die Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors  $f_{1,r}$  wird berücksichtigt, wenn die Zeitspanne zwischen Bezugszeitpunkt und Messbeginn,  $t_A$ , mehrere Halbwertszeiten des betrachteten Radionuklids umfasst. Die Unsicherheit von  $t_A$  ist abhängig von der Genauigkeit der Angaben von Bezugs- und Messzeitpunkt.
- Die Unsicherheit der Halbwertszeit des betrachteten Radionuklids wird der Literatur [9] entnommen.
- Die Standardunsicherheit der Messdauer ist im Allgemeinen vernachlässigbar.

## 6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [10]. Für weiterführende Betrachtungen wird auf das Allgemeine Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen verwiesen [11].

### 6.1 Erkennungsgrenze

Die Erkennungsgrenze der Aktivitätskonzentrationen der betrachteten Radionuklide,  $c_r^*$ , wird nach Gleichung (12) berechnet:

$$c_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi_r \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left( \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (12)$$

Dabei ist  $k_{1-\alpha}$  das Quantil der Standardnormalverteilung für den Fehler 1. Art. Für Messungen nach KTA-Regel 1504 beträgt der Wert 1,645 [1].

**Anmerkung:**

Das Quantil  $k_{1-\alpha}$  ist dem Messzweck anzupassen [11].

## 6.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentrationen der betrachteten Radionuklide,  $c_r^\#$ , wird nach Gleichung (13) ermittelt:

$$c_r^\# = c_r^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{[c_r^\# \cdot u_{\text{rel}}(\varphi_r)]^2 + \varphi_r^2 \cdot \left[ \frac{c_r^\#}{t_m \cdot \varphi_r} + R_0 \cdot \left( \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) \right]} \quad (13)$$

Die iterativ lösbare Gleichung (13) kann nach Quadrierung und Anwendung der Lösungsformel für quadratische Gleichungen in die explizite Gleichung (14) transformiert werden.

$$c_r^\# = \frac{c_r^* \cdot \psi}{\theta} + \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left( 1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (14)$$

Die in Gleichung (14) verwendeten Hilfsgrößen setzen sich wie folgt zusammen:

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi_r) \quad (15)$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot c_r^*} \cdot \frac{\varphi_r}{t_m} \quad (16)$$

Dabei ist  $k_{1-\beta}$  das Quantil der Standardnormalverteilung für den Fehler 2. Art. Der Wert beträgt üblicherweise 1,645 [1, 11].

## 6.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Bei diesem Verfahren werden die Grenzen des probabilistisch symmetrischen Überdeckungsintervalls verwendet [1].

Für die Grenzen des Überdeckungsintervalls zu einer Wahrscheinlichkeit  $1 - \gamma$  werden zuerst die Wahrscheinlichkeiten für die Quantile des unteren und oberen Überdeckungsintervalls nach den Gleichungen (17) und (18) berechnet:

$$p = \omega \left( \frac{c_r}{u(c_r)} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\gamma}{2} \right) \quad (17)$$

$$q = 1 - \omega \left( \frac{c_r}{u(c_r)} \right) \cdot \frac{\gamma}{2} \quad (18)$$

Für Messungen nach KTA-Regel 1504 wird für  $1 - \gamma$  der Wert 0,9 verwendet [1].

Die untere und die obere Grenze des Überdeckungsintervall werden dann nach den Gleichungen (19) und (20) ermittelt:

$$c_r^{\triangleleft} = c_r - k_p \cdot u(c_r) \quad (19)$$

$$c_r^{\triangleright} = c_r + k_q \cdot u(c_r) \quad (20)$$

Dabei bedeuten in den Gleichungen (17) bis (20):

- $p$       Wahrscheinlichkeit für das Quantil der unteren Grenze des Überdeckungsintervalls;
- $q$       Wahrscheinlichkeit für das Quantil der oberen Grenze des Überdeckungsintervalls;
- $k_p$      Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit  $p$ ;
- $k_q$      Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit  $q$ ;
- $c_r^{\triangleleft}$     untere Grenze des Überdeckungsintervalls der Aktivitätskonzentration, in  $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ ;
- $c_r^{\triangleright}$     obere Grenze des Überdeckungsintervalls der Aktivitätskonzentration, in  $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ .

## 7 Rechenbeispiel

Die Auswertung kann manuell (siehe Abschnitt 7.1) oder softwaregestützt mit Excel<sup>®</sup> oder UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2) erfolgen. Ein Excel<sup>®</sup>-Tabellenblatt sowie eine Projektdatei zum Programm UncertRadio sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

### 7.1 Manuelle Auswertung

Bei der manuellen Auswertung werden die Zwischenergebnisse und das Endergebnis mit vier signifikanten Stellen gerundet angegeben.

Im Folgenden wird mit den nachstehenden Zahlenwerten beispielhaft die Berechnung der Fe-55-Aktivitätskonzentration, der zugehörigen Standardunsicherheit und der charakteristischen Grenzen durchgeführt.

$R_b$	=	$0,475 \text{ s}^{-1}$ ;	$R_0$	=	$0,08 \text{ s}^{-1}$ ;
$t_m$	=	$6\,000 \text{ s}$ ;	$t_0$	=	$6\,000 \text{ s}$ ;
$t_A$	=	$24,192 \cdot 10^6 \text{ s}$ ;	$u(t_A)$	=	$86,4 \cdot 10^3 \text{ s}$ ;
$t_{\text{Fe-55}}$	=	$86,69 \cdot 10^6 \text{ s}$ ;	$u(t_{\text{Fe-55}})$	=	$0,25 \cdot 10^6 \text{ s}$ ;
$V_E$	=	$10 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ ;	$u(V_E)$	=	$0,2 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ ;
$V_M$	=	$5 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ ;	$u(V_M)$	=	$0,1 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ ;
$V_P$	=	$0,25 \text{ l}$ ;	$u(V_P)$	=	$2 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ ;
$c_{\text{E,Fe-55}}$	=	$1,92 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ;	$c_{0,\text{Fe-55}}$	=	$2,00 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
$v_1$	=	$-9,86 \cdot 10^{-2}$ ;	$tSIE$	=	$300$ ;
$v_2$	=	$1,42 \cdot 10^{-3}$ ;	$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Fe}})$	=	$0,05$ ;
$v_3$	=	$-5,48 \cdot 10^{-7}$ ;	$u_{\text{rel}}(\varphi_{\text{A,Fe-55}})$	=	$0,1$ .

Der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktor für das Radionuklid Fe-55 wird nach Gleichung (2), die chemische Ausbeute für Eisen nach Gleichung (6) und der Abklingkorrektionsfaktor nach Gleichung (7) berechnet.

$$\varphi_{\text{A,Fe-55}} = \frac{1}{-9,86 \cdot 10^{-2} + (1,42 \cdot 10^{-3} \cdot 300) + (-5,48 \cdot 10^{-7} \cdot 300^2)} \approx 3,596$$

$$\eta_{\text{Fe}} = \frac{1,92 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}}{2,00 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}} = 0,96$$

$$f_{1,\text{Fe-55}} = e^{\ln 2 \cdot \frac{24,192 \cdot 10^6 \text{ s}}{86,69 \cdot 10^6 \text{ s}}} \approx 1,213$$

Der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor wird nach Gleichung (5) ermittelt:

$$\varphi_{\text{Fe-55}} \approx \frac{3,596}{0,96} \cdot \frac{10 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{0,25 \text{ l} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ l}} \cdot 1,213 \approx 36,36 \text{ l}^{-1}$$

Damit wird die Aktivitätskonzentration von Fe-55 nach Gleichung (4) erhalten:

$$c_{\text{Fe-55}} \approx 36,36 \text{ l}^{-1} \cdot (0,475 \text{ s}^{-1} - 0,08 \text{ s}^{-1}) \approx 14,36 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für die Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit wird der Wert der relativen Standardunsicherheiten der Nettozählrate nach Gleichung (9) berechnet:

$$u_{\text{rel}}(R_{\text{n,r}}) = \frac{1}{0,475 \text{ s}^{-1} - 0,08 \text{ s}^{-1}} \cdot \sqrt{\frac{0,475 \text{ s}^{-1}}{6000 \text{ s}} + \frac{0,08 \text{ s}^{-1}}{6000 \text{ s}}} \approx 0,0243$$

Mit den Werten für die relative Standardunsicherheit nach Gleichung (11) und den relativen Standardunsicherheiten für die verwendeten Volumina

$$u_{\text{rel}}(f_{1,\text{Fe-55}}) = \frac{\ln 2}{86,69 \cdot 10^6 \text{ s}} \cdot \sqrt{(86,4 \cdot 10^3 \text{ s})^2 + \left(0,25 \cdot 10^6 \text{ s} \cdot \frac{24,192 \cdot 10^6 \text{ s}}{86,69 \cdot 10^6 \text{ s}}\right)^2} \approx$$

$$\approx 8,879 \cdot 10^{-4}$$

$$\sum_j u_{\text{rel}}^2(V_j) = \left(\frac{0,2 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ l}}\right)^2 + \left(\frac{0,1 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ l}}\right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{0,25 \text{ l}}\right)^2 \approx 0,864 \cdot 10^{-3}$$

wird die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors nach Gleichung (10) ermittelt:

$$u_{\text{rel}}(\varphi_{\text{Fe-55}}) = \sqrt{0,1^2 + 0,05^2 + (8,879 \cdot 10^{-4})^2 + 0,864 \cdot 10^{-3}} \approx 0,1156$$

Mit diesen Werten und nach Umstellung der Gleichung (8) wird die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration wie folgt ermittelt:

$$u(c_{\text{Fe-55}}) \approx 14,36 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \sqrt{0,0243^2 + 0,1156} \approx 1,697 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Fe-55-Aktivitätskonzentration in der Probe beträgt damit:

$$c_{\text{Fe-55}} \approx (14,36 \pm 1,697) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Erkennungsgrenze der Fe-55-Aktivitätskonzentration wird mit dem Wert für das Quantil der Standardnormalverteilung für den Fehler 1. Art  $k_{1-\alpha} = 1,645$  wird nach Gleichung (12) berechnet:

$$c_{\text{Fe-55}}^* \approx 1,645 \cdot 36,36 \text{ l}^{-1} \cdot \sqrt{0,08 \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{6000 \text{ s}} + \frac{1}{6000 \text{ s}}\right)} \approx 0,3088 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit dem Wert für das Quantil der Standardnormalverteilung für den Fehler 2. Art  $k_{1-\beta} = 1,645$  und den nach den Gleichungen (15) und (16) ermittelten Werten für die Hilfsgrößen  $\theta$  und  $\psi$

$$\theta \approx 1 - 1,645^2 \cdot 0,1156^2 \approx 0,9638$$

$$\psi \approx 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 0,3088 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}} \cdot \frac{36,36 \text{ l}^{-1}}{6000 \text{ s}} \approx 1,027$$

lässt sich die Nachweisgrenze nach Gleichung (14) berechnen:

$$c_{\text{Fe-55}}^{\#} \approx \frac{0,3088 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1,027}{0,9638} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9638}{1,015^2} \cdot \left( 1 - \frac{1,645^2}{1,645^2} \right)} \right] \approx 0,6580 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Zur Berechnung der Grenzen des probabilistisch symmetrischen Überdeckungsintervalls werden die Wahrscheinlichkeiten für die Quantile des unteren und oberen Überdeckungsintervalls nach den Gleichungen (17) und (18) berechnet:

$$p \approx \omega \left( \frac{14,36 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}}{1,697 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}} \right) \cdot 0,95 \approx 0,9499$$

$$q \approx 1 - \omega \left( \frac{14,36 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}}{1,697 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}} \right) \cdot 0,05 \approx 0,950$$

Für die Grenzen des probabilistisch symmetrischen Überdeckungsintervalls werden nach den Gleichungen (19) und (20) folgende Werte ermittelt:

$$c_r^{\triangleleft} \approx 14,36 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} - 1,6448 \cdot 1,697 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \approx 11,57 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_r^{\triangleright} \approx 14,36 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} + 1,6449 \cdot 1,697 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \approx 17,15 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 7.2 Softwaregestützte Auswertung

### 7.2.1 Ansicht des Excel®-Tabellenblatts

**Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Eisen-55 und Nickel-63 im Abwasser**

H-Fe-55/Ni-63-AWASS-01

Version Juli 2023

Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG:

Abwasser

ANALYT: Fe-55

<b>#Anzahl der Eingangsgrößen</b>	11
<b>k_alpha</b>	1,645
<b>k_beta</b>	1,645
<b>gamma</b>	0,1

**Erstellen von  
Excel-Variablen**

<b>Anwender:</b>	Definition Größen / Excel-Varial
	Eingabe Excel-Formeln
	Eingabe Werte Eingangsgrößen

**Excel-VBA:** **#Schlüsselwörter**  
Werte aus VBA

DATENEINGABE					UNSIKERHEITSBUDGET		
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Varial	Eingabewerte abs.	StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget	Budget in %
p 1	<b>#Bruttoimpulsanzahl Nb</b>	Nb	2850	53,39	0,006060293	0,323531111	3,635472184
p 2	Messdauer	s	tm	6000	0	-0,00287864	0
p 3	Nulleffektzählrate	1/s	R0	0,08	3,651E-03	-36,3617578	0,132774367
p 4	Messdauer Nulleffekt	s	t0	6000	0	0	0
p 5	Halbwertszeit Eisen	s	_tFe	8,669E+07	0	-3,2048E-08	0
p 6	Zeitraum Bezugszeitpunkt-Messbeginn	s	tA	2,419E+07	0	1,14841E-07	0
p 7	Volumen Eluat	l	VE	1,000E-02	2,000E-04	1436,289433	0,287257887
p 8	Volumen Aliquot Eluat	l	VM	5,000E-03	1,000E-04	-2872,57599	0,287257599
p 9	Probenvolumen	l	VP	0,25	2,000E-03	-57,4515199	0,11490304
p 10	chemische Ausbeute		_eta	0,96	4,800E-02	-14,9613333	0,718143999
p 11	aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor	Bq*s	_phiA	3,596	3,596E-01	3,994130794	1,436289433
(Liste hier verlängerbar)							

MODELL				Erg = phi * Rn
Abgeleitete Größen				(Formeln)
h 1	<b>#Bruttozählrate Rb</b>	1/s	Rb	0,475
h 2	Zerfallskorrektionsfaktor Eisen		_f1	1,213E+00
(Liste hier verlängerbar)				
	<b>#Nettozählrate Rn</b>	1/s	Rn	0,395
	<b>#Kalibrierfaktor, verf.-bez.</b>	Bq*s/l	phi	3,636E+01
	<b>#Ergebniswert</b>	Bq/l	Erg	14,3629
	<b>#kombin. Stdunsicherheit</b>	Bq/l	uErg	1,6968
	<b>#Erkennungsgrenze</b>	Bq/l		0,3089
	<b>#Nachweisgrenze</b>	Bq/l		0,6580

0,65796138 <-- von VBA modifizierb. Ergebniswert

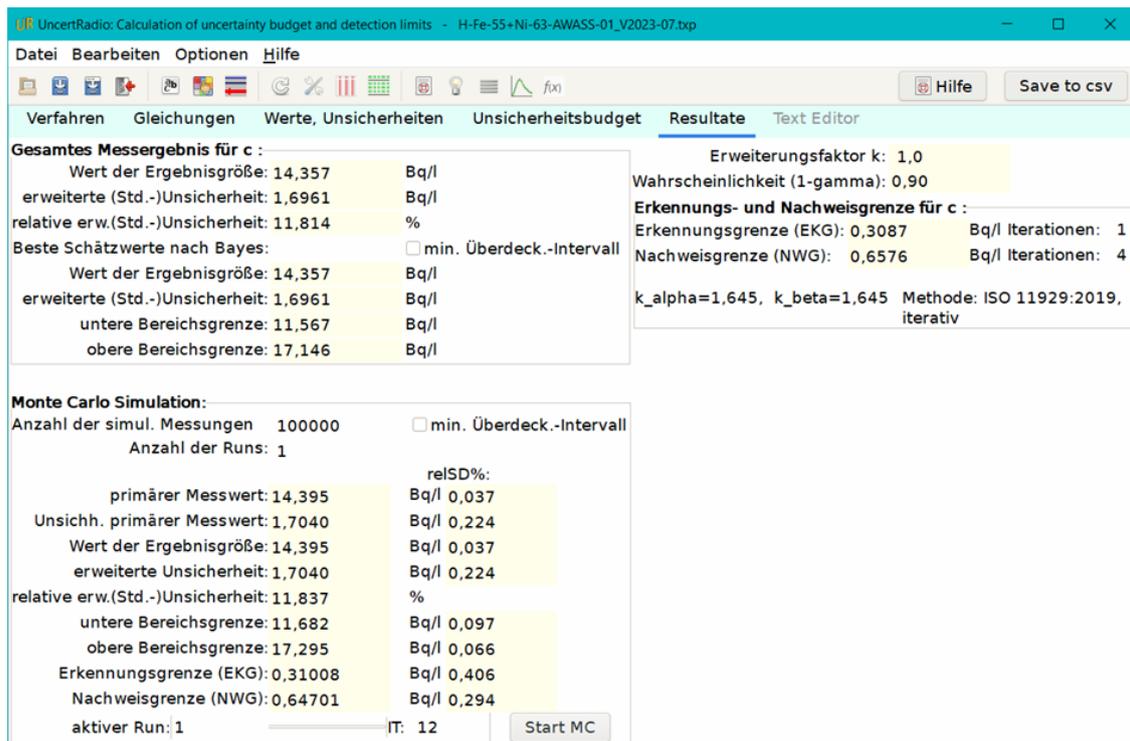
**Rechnen!**

**WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN**

<b>Hilfsgröße Omega</b>		Omega	1,0000
<b>Bestער Schätzwert</b>	Bq/l	BestWert	14,3629
<b>Stdunsicherheit des b. Schätzwerts</b>	Bq/l		1,6968
<b>u. Grenze d. Überdeckungsintervalls</b>	Bq/l		11,5719
<b>o. Grenze d. Überdeckungsintervalls</b>	Bq/l		17,1539

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

## 7.2.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite



UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - H-Fe-55+Ni-63-AWASS-01\_V2023-07.bxp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget **Resultate** Text Editor

**Gesamtes Messergebnis für c :**

Wert der Ergebnisgröße:	14,357	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,6961	Bq/l
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	11,814	%

Beste Schätzwerte nach Bayes:  min. Überdeck.-Intervall

Wert der Ergebnisgröße:	14,357	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,6961	Bq/l
untere Bereichsgrenze:	11,567	Bq/l
obere Bereichsgrenze:	17,146	Bq/l

Erweiterungsfaktor k: 1,0  
Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,90

**Erkennungs- und Nachweisgrenze für c :**

Erkennungsgrenze (EKG):	0,3087	Bq/l Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG):	0,6576	Bq/l Iterationen: 4

k\_alpha=1,645, k\_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

**Monte Carlo Simulation:**

Anzahl der simul. Messungen 100000  min. Überdeck.-Intervall  
Anzahl der Runs: 1

primärer Messwert:	14,395	Bq/l	relSD%:	0,037
Unsichh. primärer Messwert:	1,7040	Bq/l		0,224
Wert der Ergebnisgröße:	14,395	Bq/l		0,037
erweiterte Unsicherheit:	1,7040	Bq/l		0,224
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	11,837	%		
untere Bereichsgrenze:	11,682	Bq/l		0,097
obere Bereichsgrenze:	17,295	Bq/l		0,066
Erkennungsgrenze (EKG):	0,31008	Bq/l		0,406
Nachweisgrenze (NWG):	0,64701	Bq/l		0,294

aktiver Run: 1 IT: 12 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.

- Ammoniaklösung, NH<sub>3</sub>: 13,5 mol · l<sup>-1</sup> (25 %);
- Cäsiumfluoridlösung, CsF: 6,6 mol · l<sup>-1</sup>;
- Diammoniumhydrogen-citratlösung: 1 mol · l<sup>-1</sup>;
- Fe-Trägerlösung: 1 mg Fe<sup>3+</sup> pro ml Lösung:  
2,42 g Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat (FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O) in 500 ml Salpetersäure (0,1 mol · l<sup>-1</sup>);
- Kaliumhydroxidlösung, KOH: 10 mol · l<sup>-1</sup>;
- NI-Resin: vorgefertigte Säule mit 2 ml Säulenbettvolumen (entsprechend 0,5 g Harz);
- Ni-Trägerlösung: 1 mg Ni<sup>2+</sup> pro ml Lösung:  
0,81 g Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat (NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O) in 200 ml Salzsäure (0,1 mol · l<sup>-1</sup>);

- basische Pufferlösung:  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ :  
Diammoniumhydrogencitratlösung eingestellt mit Ammoniaklösung ( $13,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf pH 8,5;
- Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ :  $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- Salzsäure,  $\text{HCl}$ :  $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- Szintillationscocktail: z. B. Quicksafe A, Insta Gel Plus;
- TRU-Resin: vorgefertigte Säule mit 2 ml Säulenbettvolumen (entsprechend 0,7 g Harz);
- Wasserstoffperoxid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (30 %) in Wasser.

## 8.2 Geräte

Für das Verfahren wird folgende Ausstattung benötigt:

- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors;
- optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) oder Flammen-Atomabsorptionsspektrometer (AAS);
- Zählfläschchen mit einem Volumen von 20 ml;
- Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (LSC).

## Literatur

- [1] KTA 1504:2022-11, *Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit Wasser*.
- [2] Horwitz, E. P., Chiarizia, R., Dietz, M. L., Diamond, H., Nelson, D. M.: *Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography*. Analytica Chimica Acta, 1993, Vol. 281 (2), S. 361-372.
- [3] *Eichrom Ideas*. Eichrom Industries Inc., 1997, Vol. 4, Nr. 1, 6 S.
- [4] Huff, E. A., Huff, D. R.: *TRU-Spec and RE-Spec chromatography – basic studies and applications*. 34<sup>th</sup> ORNL/DOE Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology, Gatlinburg (USA), 5.-7. October 1993, S. 58.
- [5] *Eichrom Ideas*. Eichrom Industries Inc., 1996, Vol. 3, Nr. 2, 6 S.
- [6] Hou, X., Dai, X.: *Chapter 2 - Environmental liquid scintillation analysis*. In: L'Annunziata, M. F. (Hrsg.): *Handbook of Radioactivity Analysis, Volume 2: Radioanalytical Applications*. San Diego (USA): Academic Press, 2020, S. 41-136.
- [7] L'Annunziata, M. F., Taracón, A., Bagán, H., García, J. F.: *Chapter 6 - Liquid scintillation analysis: principles and practice*. In: L'Annunziata, M. F. (Hrsg.): *Handbook of Radioactivity Analysis, Volume 1: Radiation Physics and Detectors*. San Diego (USA): Academic Press, 2020, S. 575-801.

- [8] Thomson, J., Temple, S.: *Chapter 7 - Sample preparation techniques for liquid scintillation analysis*. In: L'Annunziata, M. F. (Hrsg.): *Handbook of Radioactivity Analysis, Volume 1: Radiation Physics and Detectors*. San Diego (USA): Academic Press, 2020, S. 803-860.
- [9] Bé, M.-M., Chisté, V., Dulieu, C., Browne, E., Baglin, C., Chechev, V., et al.: *Table of Radionuclides*. Monographie BIPM-5, Vol. 3. Sèvres (F): Bureau International des Poids et Mesures, 2006. ISBN 92-822-2218-7.
- [10] Normenreihe DIN EN ISO 11929:2021-11, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (Teile 1 - 3)*.
- [11] 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, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): *Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung*. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bmu.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 27.10.2023].