

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Sedimentproben

C- γ -SPEKT-SEDIM-01

Bearbeiter:
H. Mundschenk

Leitstelle für Oberflächenwasser, Schwebstoff
und Sediment in Binnengewässern

ISSN 1865-8725

Version Dezember 1993

Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“

2 Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Sedimentproben

1 Anwendbarkeit

Die Überwachung der Sedimente ermöglicht insbesondere die Erfassung der langfristigen Kontamination der Gewässer mit radioaktiven Stoffen. Die Auswirkungen von kerntechnischen Anlagen können anhand geeigneter Leitnuklide (z. B. Co-60, Co-58 u. a.) oft weitab vom Standort der Emittenten in Bereichen erhöhter Sedimentation nachgewiesen werden. Störfallbedingte Einträge sowie Einträge nach atmosphärischen Kernwaffenversuchen sind anhand langlebiger Radionuklide (z. B. Cs-137, Cs-134 u. a.) noch lange nach dem jeweiligen Ereignis nachweisbar (1, 2). Eine Überwachung der Sedimente ist stets angezeigt, wenn im Rahmen von Unterhaltungs- oder Ausbaumaßnahmen von Wasserstraßen und Häfen an der Gewässersohle abgelagerte Feststoffe gebaggert und auf landwirtschaftlich genutzten Anbauflächen ausgebracht oder aber auf Landdeponien gelagert werden müssen.

Mit dem angegebenen Verfahren können die wichtigsten Spalt- und Aktivierungsprodukte in Sedimentproben direkt und ohne radiochemische Aufarbeitung gemessen werden. Zur Erzielung einer hohen Empfindlichkeit des Nuklidnachweises sind möglichst große Probenmengen bei gleichzeitig optimaler Meßgeometrie vorzusehen (3, 4). Bei Meßzeiten von 1000 Minuten und einer Probenmasse von 0,5 kg (Trockenmasse TM) können mit konventionellen Meßanordnungen Nuklidgehalte bis ca. $0,5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ gemessen werden.

2 Probeentnahme

Art der Entnahme und Lage der Entnahmestellen sind derart festzulegen, daß für den untersuchten Flußabschnitt repräsentative Proben erhalten werden (5).

Bei der Überwachung kerntechnischer Anlagen sind Entnahmen oberhalb und unterhalb des Einleitbauwerks unter Beachtung der lokalen Ausbreitungsverhältnisse im Vorfluter vorzunehmen. Bei der großräumigen Überwachung der Gewässer sind Proben insbesondere in den Bereichen zu entnehmen, die entsprechend genutzt oder aber aus verkehrswasserwirtschaftlichen Gründen unterhalten werden müssen. Die Einrichtung von Entnahmestellen auf unbelasteten Flußabschnitten zu Referenzzwecken ist zu empfehlen.

Sedimentproben sind vorzugsweise in Bereichen erhöhter Sedimentation zu entnehmen (Häfen, Stauhaltungen, Seiten- und Altarme, Bühnenfelder u. a.). Die Proben sollten überwiegend (> 90 %) aus Feinkornmaterial mit einer Korngröße von < 0,063 mm bestehen. Die Entnahme sollte stets an den festgelegten Entnahmestellen mit Hilfe geeigneter Sedimentgreifer erfolgen. Hiermit können für die obersten 10 cm der Sohlenschicht ausreichend repräsentative Proben erhalten werden (5).

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Nach dem Entfernen überschüssiger Wasserreste wird die Sedimentprobe feucht in eine Ringschale eingefüllt und gemessen. Nach der Messung wird die Probe oder ein Aliquot hiervon in einem Trockenschrank getrocknet und in einem Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Nuklidgehalte sind stets auf die Trockenmasse (TM) zu beziehen.

Das Messen der Proben in getrockneter bzw. geglühter Form ist ebenfalls problemlos möglich, da die Schüttdichte von zerkleinertem Material i. a. bei $\rho \approx 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ liegt.

3.2 Probenvorbereitung

Die Sedimentprobe muß vor oder nach der Messung stets bis zur Gewichtskonstanz getrocknet bzw. geglüht werden. Zur Veranschaulichung des Einflusses der Probenbehandlung ist der an zwei Chargen von je drei Proben gemessene prozentuale Gewichtsverlust in Abbildung 1 beispielhaft dargestellt (6). Hieraus geht hervor, daß nach einer Vortrocknung der Probe für 2 Stunden bei 105°C (A) bereits eine Glühdauer von 1 Stunde bei 450°C ausreichend war, um Gewichtskonstanz zu erreichen. Der nach dem Glühen verbleibende Anteil q_T lag bei ca. 35 % von der Feuchtmasse m_F der eingesetzten Proben. Im Falle (B) dagegen war eine mindestens achtstündige Vortrocknung bei 105°C erforderlich, um Gewichtskonstanz zu erreichen. Bei dem sich anschließenden Glühen bei 450°C war bereits bei einer Glühdauer von 1 Stunde ein weiterer Rückgang der Probenmasse bis zur Gewichtskonstanz zu beobachten. Je nach Zusammensetzung der Sedimentproben können die q_T -Werte erheblich schwanken. Da der Trocknungsverlauf auch vom Gesamtgewicht m_F sowie vom Wassergehalt der Probe abhängt, ist die Trocknung bei großvolumigen Feststoffproben ggfs. zu verlängern.

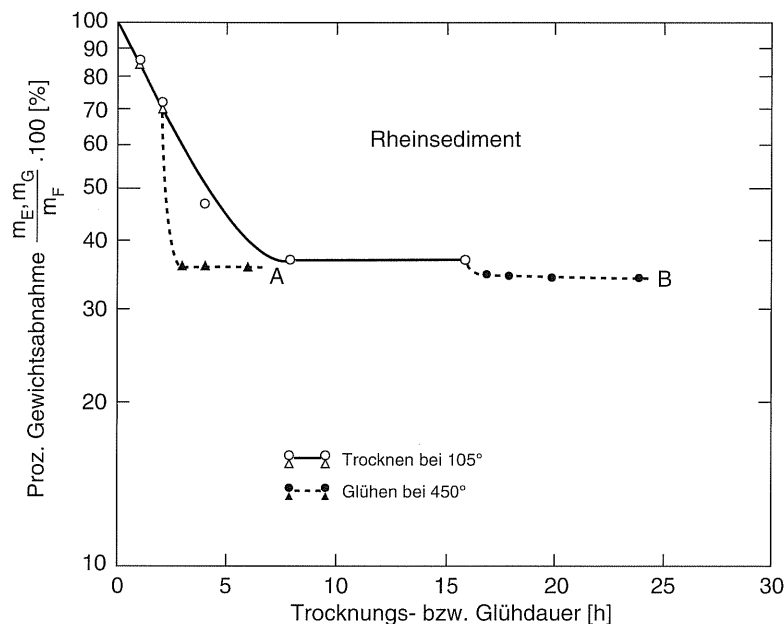


Abb. 1: Verlauf der prozentualen Gewichtsabnahme beim Trocknen bzw. Glühen von Sedimentproben aus dem Rhein. (A): zweistündige Vortrocknung bei 105°C , anschließend Glühen bei 450°C ; (B): 16-stündige Vortrocknung bei 105°C , anschließend Glühen bei 450°C . Feuchtmasse der Ausgangsproben 40–45 Gramm je Probe (Mittelwerte von je 3 Parallelproben).

3.3 Verarbeitung der Probe

3.3.1 Messen der Sedimentprobe in feuchter Form

3.3.1.1 Die feuchte Sedimentprobe von der Masse m_F wird in eine Ringschale bis zur vorgeschriebenen Füllhöhe eingefüllt.

3.3.1.2 Anschließend wird die Probe in einer kalibrierten Meßanordnung gemessen.

3.3.1.3 Nach der Messung wird das feuchte Sediment (m_F) bzw. ein Aliquot (m'_F) in eine Porzellanschale überführt, in einem Trockenschrank 2 Stunden bei 105 °C getrocknet und anschließend in einem Muffelofen 1 Stunde bei 450 °C geblüht.

3.3.1.4 Die als Glührückstand erhaltene Masse m_G bzw. m'_G wird bei der Auswertung der Spektren zur Ermittlung der spezifischen Aktivität der Probe stets zugrundegelegt.

Anmerkung (a)

Weicht die Dichte der gemessenen Probe von der des zur Kalibrierung verwendeten Materials merklich ab, so ist eine entsprechende Selbstabsorptionskorrektur vorzunehmen (10).

Anmerkung (b)

Alternativ kann zu Pkt. 3.3.1.3 eine Trocknung bei 105 °C über Nacht bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz ausreichend sein.

3.3.2 Messen der Sedimentprobe in getrockneter Form

Steht nur wenig oder auch höher kontaminiertes Material zur Verfügung, so kann die Messung der Probe auch in getrockneter Form als Pellet o. ä. durchgeführt werden (siehe Abschnitt 4).

3.3.2.1 Ca. 200 g einer Probe (m_F) werden in einer Porzellanschale im Trockenschrank bei 105 °C 2 Stunden getrocknet und anschließend in einem Muffelofen 1 Stunde bei 450 °C geblüht.

3.3.2.2 Nach dem Erkalten wird der Glührückstand in einem Achatmörser oder einer Kugelmühle staubfein zermahlen.

3.3.2.3 Eine genau abgewogene Menge ($m_G = 86$ Gramm) der feingepulverten Probe wird in einer elektrohydraulischen Presse zu einem zylindrischen Preßling von sehr konstanten Abmessungen (z. B. Probendurchmesser: 50 mm; Probenhöhe: 23 mm; Masse der Probe: ca. 86 Gramm) verarbeitet.

Anmerkung (a)

Die Vorzüge der Pellets liegen vor allem in der ausgezeichneten Reproduzierbarkeit der Meßgeometrie sowie in der Leichtigkeit der Handhabung, Stapelung und Beschriftung im Routinebetrieb.

Anmerkung (b)

Liegt nur sehr wenig Probenmaterial vor, so kann auch eine Messung mit Hilfe konventioneller Meßschalen vorgenommen werden. Hierzu wird die in Wasser suspendierte Probe auf einer Hahn'schen Nutsche o. a. über Membranfilter (Porenweite: 0,45 μ m) abgesaugt und anschließend in einem Trockenschrank 2 Stunden bei 105 °C getrocknet. Der Trockenrückstand liegt hierbei um 1 Gramm und muß genau ermittelt werden.

4 Messung der Aktivität

Halbleitersonden aus Reinstgermanium (p-Typ) sind zur Messung von Radionukliden mit γ -Energien zwischen 50 und 3000 keV geeignet. Hiermit können praktisch alle relevanten Spalt- und Aktivierungsprodukte erfaßt werden. Müssen auch γ -Strahler mit Energien unterhalb von 100 keV gemessen werden, sind mit Vorteil Germaniumdetektoren vom n-Typ oder aber Si(Li)-Detektoren zu verwenden. Weitere Hinweise können Kapitel IV.1.1 dieser Meßanleitungen entnommen werden.

Um die bei den verschiedenen Überwachungsaufgaben anfallenden Sedimentproben flexibel verarbeiten zu können, empfiehlt sich eine Kalibrierung des Detektors mit mehreren Probenkonfigurationen (3, 4). Drei der besonders gebräuchlichen Zählansordnungen sind in Abb. 2 zusammengestellt.

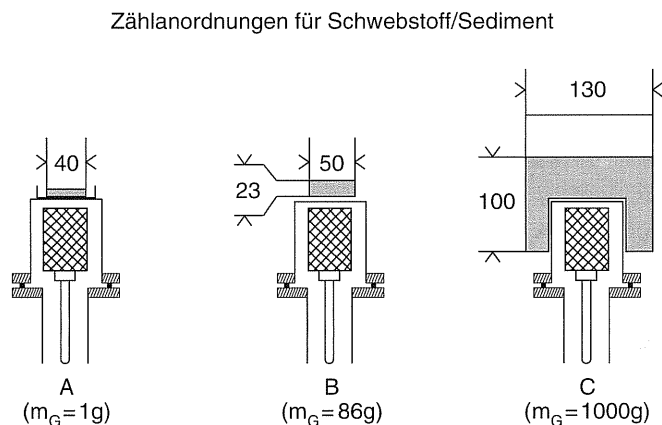


Abb. 2: Verschiedene Zählansordnungen zur γ -spektrometrischen Einzelnuclidbestimmung in Sediment- und Schwebstoffproben (3, 4). Alle Abmessungen in mm.

4.1 Kalibrierung der Meßanordnung

4.1.1 Energiekalibrierung

Hinsichtlich der Energiekalibrierung sei auf die Meßanleitung C- γ -SPEKT-OWASS-01 verwiesen.

4.1.2 Ermittlung der nuklid-/energiespezifischen Peakzählausbeute

Die Bestimmung der energiespezifischen Peakzählausbeute ϵ_γ als Funktion der γ -Energie E_γ hat für jeden Detektor und jede einzelne Zählansordnung gesondert mit Standardpräparaten bekannter Nuklidgehalte a_r zu erfolgen. Hierbei müssen möglichst die gleichen Meßbedingungen hinsichtlich Meßgeometrie, Dichte der Probe u. a. vorliegen, bei denen die eigentlichen Umweltproben auch gemessen werden sollen.

Eine Kalibrierung der Meßanordnung kann nuklidspezifisch oder aber energiespezifisch erfolgen. Hierzu kann das von der Bundesanstalt für Gewässerkunde im Rahmen von Vergleichsanalysen bereitgestellte und mit ausgewählten Radionukliden markierte Material verwendet werden (9, 11). Falls Sedimentproben in getrockneter Form gemessen

werden sollen, bei denen die Schüttdichte i. a. nahe bei $1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ liegt, können auch die von der Phys.-Tech. Bundesanstalt lieferbaren Standardlösungen (Aktivitätsnormale) zur Kalibrierung eingesetzt werden.

Aus der gemessenen Nettopeakzählrate R_n von Nuklid r , der in der Standardprobe vorgegebenen bzw. bekannten spezifischen Aktivität a_r sowie der eingesetzten Probenmasse m erhält man die nuklidspezifische Peakzählausbeute ε_r zu:

$$\varepsilon_r = \frac{R_n}{a_r \cdot m} \quad (1)$$

Unter Berücksichtigung der Emissionshäufigkeit (Emissionswahrscheinlichkeit) p_γ erhält man hieraus die energiespezifische Peakzählausbeute ε_γ zu:

$$\varepsilon_\gamma = \frac{R_n}{a_r \cdot p_\gamma \cdot m} \quad (2)$$

Der Verlauf der energiespezifischen Peakzählausbeute ε_γ ist für den Energiebereich zu ermitteln, in dem Radionuklide bestimmt werden sollen. Hierzu sind nach Möglichkeit γ -Strahler mit nicht koinzidenten Übergängen einzusetzen (z. B. Am-241, Co-57, Ce-139, Ce-141, Hg-203, Cr-51, Sn-113, Be-7, Cs-137, Mn-54, Zn-65, Fe-59 und K-40). In Abb. 3 ist die energiespezifische Peakzählausbeute ε_γ als Funktion von E_γ für drei in der Meßpraxis gebräuchliche Zählordnungen in doppellogarithmischem Maßstab beispielhaft aufgetragen (3, 4).

Aus Abb. 3 kann entnommen werden, daß die höchsten ε_γ -Werte mit Zählordnung A (50 mm-Meßschälchen; $m = 1$ Gramm) erhalten wurden. Da aber in Zählordnung C

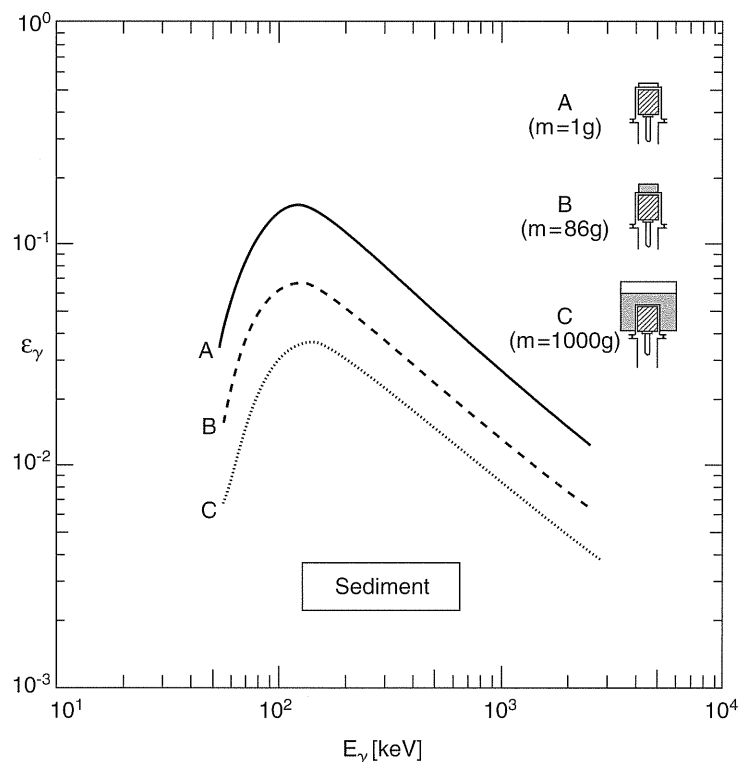


Abb. 3: Energiespezifische Peakzählausbeute ε_γ in Abhängigkeit von der γ -Energie für Zählordnung A, B und C (Sediment-/Schwebstoffmessung)

(Ringschale) eine Probenmasse von 1000 Gramm gemessen werden kann, lassen sich hiermit, bei sonst gleichen Meßbedingungen, wesentlich niedrigere konzentrationsbezogene Erkennungsgrenzen g_r^* erreichen.

4.2 Korrektur der Zählverluste bei Kaskadenstrahlern

Zur Korrektur der Zählverluste sei auf die Meßanleitung C- γ -SPEKT-OWASS-01 und Kapitel IV.1.1 dieser Meßanleitungen verwiesen.

4.3 Störungen

Zu möglichen Störungen werden Angaben in der Meßanleitung C- γ -SPEKT-OWASS-01 gemacht.

5 Berechnung des Analyseergebnisses

Bei einer γ -spektrometrischen Einzelnuklidbestimmung erfolgt die Berechnung der spezifischen Aktivität a_r der getrockneten Sedimentprobe (TM) der Masse m_G nach folgender Beziehung:

$$a_r(t_M) = \frac{R_n}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot m_G} \cdot \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (3)$$

Hierbei ist stets der Beginn der Messung als Bezugszeitpunkt t_M zu wählen. Der Zerfall während der Messung von sehr kurzlebigen Radionukliden wird nach Gleichung 2.25 in Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen entsprechend berücksichtigt.

Wird eine feuchte Sedimentprobe von der Masse m_F eingesetzt und nur ein Aliquot m'_F zur Trocknung verwendet, so erhält man mit dem Glührückstand m'_G der Teilprobe die spezifische Aktivität a_r zu:

$$a_r = \frac{R_n}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot m_F \cdot \frac{m'_G}{m'_F}} = \frac{R_n}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot m_F \cdot q_T} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (3a)$$

mit

$$m_G = m_F \cdot \frac{m'_G}{m'_F} = m_F \cdot q_T \quad \text{kg} \quad (3b)$$

Zur Umrechnung auf den Zeitpunkt der Probeentnahme t_p ist Gleichung 3 entsprechend zu erweitern:

$$a_r(t_p) = \frac{R_n \cdot e^{\lambda_r \cdot (t_M - t_p)}}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot m_G} \cdot \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (4)$$

Der bei einer γ -spektrometrischen Einzelnuklidbestimmung auftretende statistische Zählfehler s_n der Nettopeakzählrate R_n kann aus der mittleren kanalbezogenen Unter-

grundzählrate pro Kanal \bar{R}_0 (s^{-1}), der Halbwertsbreite h (Anzahl der Kanäle) und der Meßzeit t_m (s) wie folgt berechnet werden:

$$s_n = \sqrt{\frac{R_n + 3,40 \cdot h \cdot \bar{R}_0}{t_m}} \quad s^{-1} \quad (5)$$

Da der Verlauf von Photopeaks in guter Näherung durch eine Normalverteilung approximiert werden kann, wird als auswertbarer Peakbereich der Spektrumsabschnitt definiert, der 95 % der gesamten Peakfläche – entsprechend 1,7 h – umfaßt. Somit erhält man den statistischen Zählfehler $s(a_r)$ einer γ -spektrometrischen Einzelnuklidbestimmung zu:

$$s(a_r) = \frac{s_n}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot m_G} = c_r \cdot \frac{s_n}{R_n} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (6)$$

bzw. die relative Standardabweichung (Variationskoeffizient) $s(a_r)/a_r$ zu:

$$\frac{s(a_r)}{a_r} = \frac{s_n}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot m_G \cdot a_r} = \frac{s_n}{R_n} \quad (7)$$

5.1 Rechenbeispiel

Ermittlung der spezifischen Aktivität von Cs-137 einer Sedimentprobe

Zeitpunkt der Probeentnahme:	t_p	= 1. 3. 1991
Zeitpunkt der Messung:	t_M	= 1. 9. 1991
Meßzeit der Probe:	t_m	= 60 000 s
Peakzählausbeute bei 661,6 keV:	ε_γ	= 0,0200
Emissionshäufigkeit für Cs-137:	p_γ	= 0,850
Trockenmasse der Probe (Pellet-Geometrie):	m_G	= 0,086 kg
Zerfallskonstante von Cs-137:	$\lambda_{\text{Cs-137}}$	= $0,0229 \text{ a}^{-1}$ (= $7,26 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$)
Peakhalbwertsbreite in Kanälen (661,6 keV):	h	= 1,5
Peakzählrate	R_n	= $0,080 \text{ s}^{-1}$
Mittlere Zählrate des Untergrundes pro Kanal: (661,6 keV)	\bar{R}_0	= $0,00077 \text{ s}^{-1}$

Hieraus erhält man die gesuchte spezifische Aktivität der Sedimentprobe $a_{\text{Cs-137}}$ zum Zeitpunkt der Messung t_M nach Gleichung 3 zu:

$$a_{\text{Cs-137}}(t_M) = \frac{0,080}{0,0200 \cdot 0,850 \cdot 0,086} = 54,7 \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

und zum Zeitpunkt der Probeentnahme t_p nach Gleichung 4 zu:

$$a_{\text{Cs-137}}(t_p) = 54,7 \cdot e^{0,0229 \cdot 0,50} = 55,3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

Der zugehörige statistische Zählfehler für den Zeitpunkt der Messung t_M wird nach den Gleichungen 5, 6 und 7 erhalten:

$$s(a_{\text{Cs-137}}) = \frac{\sqrt{\frac{0,080 + 3,40 \cdot 1,5 \cdot 0,00077}{60\,000}}}{0,0200 \cdot 0,850 \cdot 0,086} = 0,81 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

Das Ergebnis der Bestimmung von Cs-137 in einer Sedimentprobe zum Zeitpunkt der Probeentnahme t_p mit dem einfachen statistischen Zählfehler lautet somit:

$$a_{\text{Cs-137}}(t_p) = (55,3 \pm 0,8) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

bzw.

$$a_{\text{Cs-137}}(t_p) = 55,3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \pm 1,5\%$$

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Erkennungsgrenzen

Die bei einer γ -spektrometrischen Einzelnuclidbestimmung erreichbaren nuklid- bzw. energiespezifischen Erkennungsgrenzen g_r^* bzw. g_γ^* ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$) werden von weitgehend festliegenden Parametern, wie:

- Spektrumsuntergrund R_0 (abhängig von Abschirmung, Ortsdosisleistung, Detektormaterialien u. a.)
- Peakzählhausbeute ϵ_γ (abhängig von Detektorgröße, Zählgeometrie u. a.)
- Halbwertsbreite h (abhängig von Detektor sowie von Haupt- und Vorverstärker u. a.)

sowie von in weiten Grenzen variablen Größen:

- Probenmasse m
- Meßzeit t_m
- Zusammensetzung der Meßprobe

bestimmt. Da Nuklidgehalte stets auf den Zeitpunkt der Probeentnahme t_p zu beziehen sind, ist bei kurzlebigen Radionukliden auch die Halbwertszeit von Einfluß.

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Zusammensetzung der Meßprobe auf die Höhe des Comptonuntergrundes und damit auf die Erkennungsgrenze g_r^* ist das γ -Spektrum einer schwach belasteten Sedimentprobe (Probe S 1 der Vergleichsanalyse 1992 (11)) in Abbildung 4 beispielhaft dargestellt und der in der gleichen Meßanordnung bei gleichen Meßbedingungen durchgeführten Nulleffektmessung (Abbildung 1 von Meßanleitung C- γ -SPEKT-OWASS-01 und (11)) gegenübergestellt.

Hieraus geht hervor, daß die Höhe des Comptonuntergrundes entscheidend durch die in der Probe enthaltenen überwiegend natürlichen Radionuklide bestimmt wird, wobei das K-40 von besonderem Einfluß ist. So bedeutet beispielsweise eine durch diese Nuklidanteile bewirkte Anhebung des Comptonuntergrundes bei 100 bzw. 1000 keV um einen Faktor von ca. 20 bzw. 10 eine entsprechende Erhöhung der Erkennungsgrenze um einen Faktor von ca. 4,5 bzw. 3,2. Da die Zusammensetzung der Proben sowie q_T von Probe zu Probe z. T. erheblichen Schwankungen unterliegen – damit auch entsprechend die Höhe des Comptonuntergrundes – ist bei der Messung von Sedimentproben, selbst bei ansonsten gleichen Meßbedingungen, stets von schwankenden Erkennungsgrenzen auszuge-

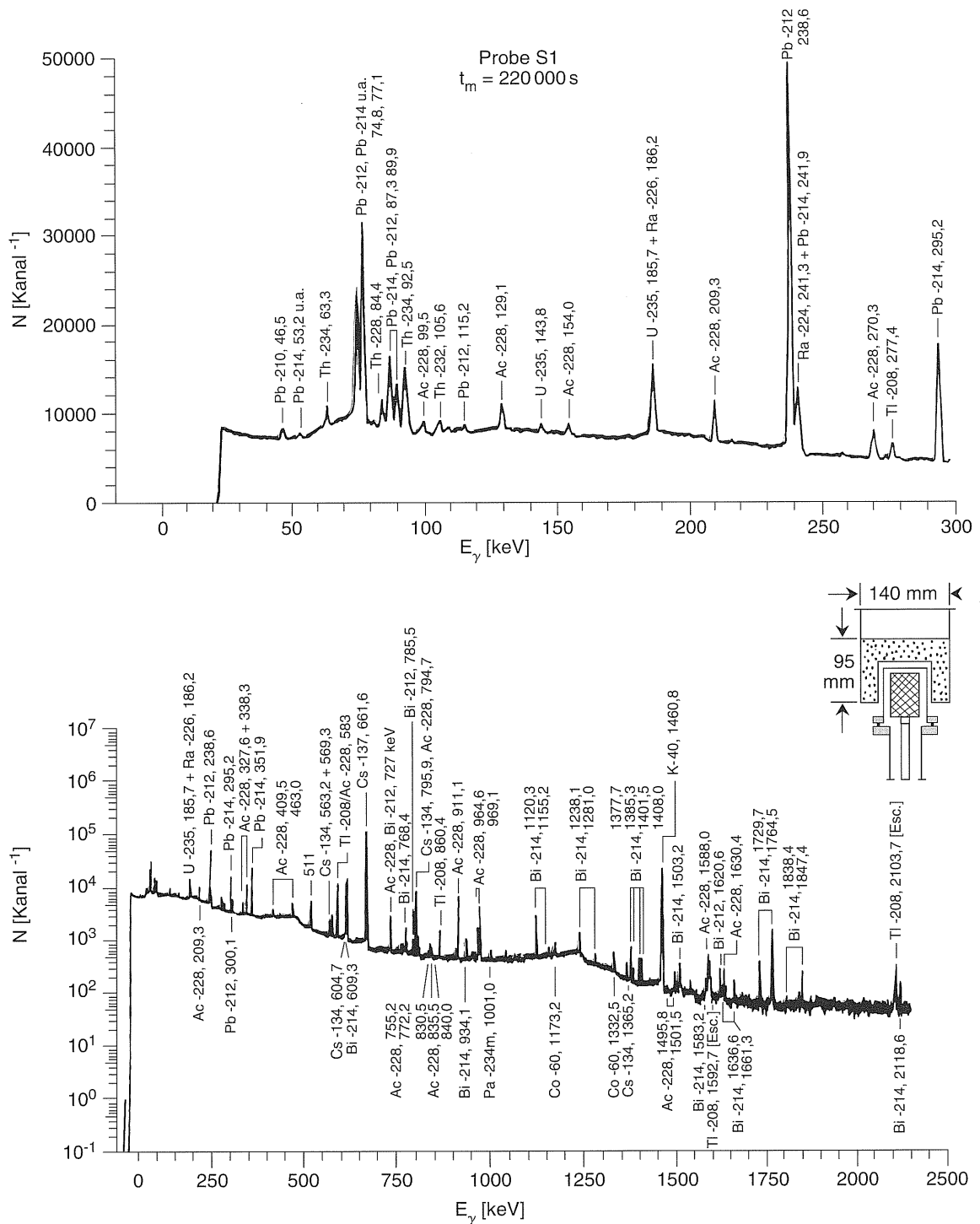


Abb. 4: γ -Spektrum einer schwach belasteten Sedimentprobe (Probe S1, Vergleichsanalyse 1992) für $t_m = 220\,000\text{ s}$ in einer Abschirmung aus Pb (10 cm), Cu (0,2 cm) und Plexiglas (1,0 cm). Siehe auch Abbildung 1 in Meßanleitung C- γ -SPEKT-OWASS-01 sowie (11).

hen. Aus diesem Grunde ist selbst für festliegende Meßbedingungen die Angabe einer verfahrensbezogenen Erkennungsgrenze aufgrund dieser nicht vorhersehbaren Auswirkungen des inhärenten Nulleffektes von realen Sedimentproben nicht möglich. Bei höher belasteten Proben können diese Auswirkungen noch weit gravierender sein.

Zur Berechnung der Erkennungsgrenzen g_r^* werden in der Literatur verschiedene Formeln angegeben, die auf unterschiedlichen Entscheidungskriterien für den Nachweis von Photopeaks beruhen. So wird nach der sog. Zentralkanalmethode (3, 4):

$$g_r^* = \frac{h \cdot k_{1-\alpha}}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot m} \sqrt{\frac{\pi \cdot \bar{R}_o \cdot (1 + 1/n)}{4 \cdot t_m \cdot \ln 2}}$$

$$= \frac{1,064 \cdot h \cdot k_{1-\alpha}}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot m} \sqrt{\frac{\bar{R}_o \cdot (1 + 1/n)}{t_m}} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (8)$$

ein Peak dann als nachgewiesen angesehen, wenn die kanalbezogene differentielle Peakzählrate $R(x_p)$ an der Peakposition x_p (günstigstes Signal-/Untergrundverhältnis!) gerade das $k_{1-\alpha}$ -fache der Standardabweichung der Untergrundzählrate \bar{R}_o erreicht bzw. übersteigt.

Nach der in der DIN 38 404, C 16, angegebenen analogen Beziehung (12):

$$g_r^* = \frac{k_{1-\alpha}}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot m} \sqrt{\frac{2 \cdot 1,7 \cdot h \cdot \bar{R}_o}{t_m}} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (9)$$

dagegen wird ein Photopeak von Nuklid r dann als nachgewiesen betrachtet, wenn die über den Spektrumsabschnitt, der 95 % – entsprechend $1,7 \cdot h$ – des Photopeaks umfaßt, integrierte Zählraten ΣR_i das $k_{1-\alpha}$ -fache der Standardabweichung der über den vergleichbaren Bereich integrierten Untergrundzählrate $\Sigma R_{o,i}$ gerade erreicht bzw. übersteigt. Eine entsprechende Beziehung wird auch in Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen angegeben.

In beiden Fällen wird die erreichbare Erkennungsgrenze durch das energetische Auflösungsvermögen der jeweiligen Meßeinrichtung bzw. die entsprechende Halbwertsbreite h mitbestimmt. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit von γ -spektrometrischen Einzelnuklidbestimmungen sollten daher stets Detektoren mit möglichst hohem Auflösungsvermögen eingesetzt werden ($h < 2 \text{ KeV}$ bei $1,33 \text{ MeV}$ (Co-60)). Zur Abschätzung der mit einer Meßeinrichtung erreichbaren Erkennungsgrenze g_r^* wird die Kenntnis der

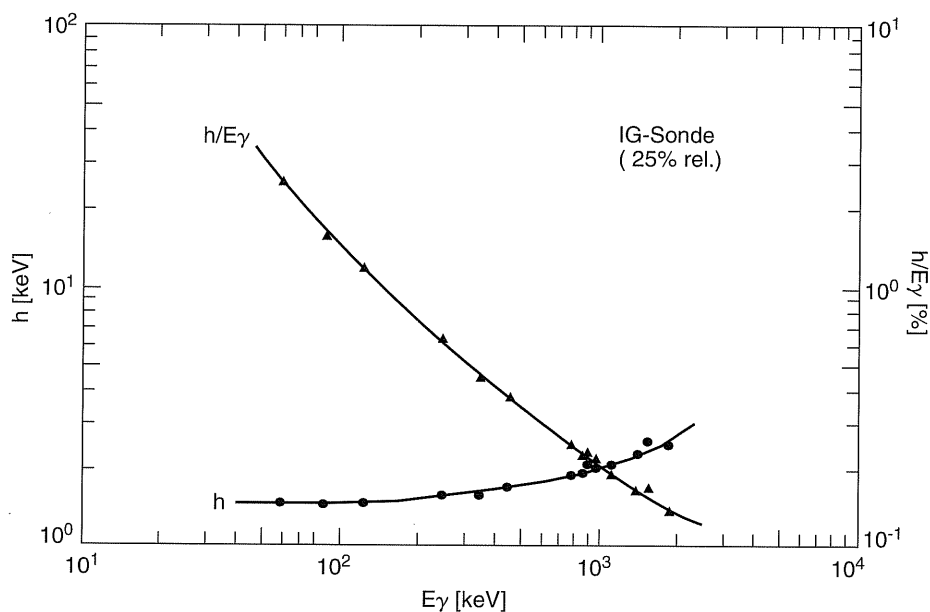


Abb. 5: Absolute bzw. relative Peakhalbwertsbreite h bzw. h/E_γ einer konventionellen Halbleitersonde im Bereich zwischen 50 und 2000 keV

Halbwertsbreiten h im jeweiligen Energiebereich vorausgesetzt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 5 der Verlauf der Halbwertsbreite h in Abhängigkeit von der γ -Energie zwischen 60 und 2000 keV für eine konventionelle Halbleitersonde beispielhaft aufgetragen.

6.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze g_r für Nuklid r kann unter Einbeziehung des Konfidenzkoeffizienten $k_{1-\beta}$ für den Fehler 2. Art aus der Erkennungsgrenze g_r^* wie folgt berechnet werden (siehe Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen):

$$g_r = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{k_{1-\alpha}} \cdot g_r^* \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (10)$$

Auf die Besonderheiten der Meßbedingungen zur Limitierung der Irrtumswahrscheinlichkeit β (Fehler 2. Art) und Gewährleistung einer statistischen Sicherheit von $1 - \beta$ wird nachdrücklich hingewiesen.

Die nach dem beschriebenen Verfahren unter praxisnahen Bedingungen für übliche Meßzeiten erreichbaren Erkennungsgrenzen g_r^* bzw. Nachweisgrenzen g_r sind für eine Reihe relevanter Radionuklide in Tabelle 1 beispielhaft zusammengefaßt. Aus dieser Aufstellung geht hervor, daß die im Routinemeßprogramm zum StrVG sowie in der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen geforderten Nachweisgrenzen von $5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ leicht eingehalten werden können.

Tabelle 1: Unter Zugrundelegung des Nulleffektspektrums eines konventionellen Halbleiterdetektors (25% relative Zählausbeute, bezogen auf einen $3'' \times 3''$ -NaI(Tl)-Detektor und 2,2 keV Halbwertsbreite bei 1332 keV) für zwei Meßzeiten t_m berechnete Erkennungsgrenzen g_r^* ($k_{1-\alpha} = 3,0$) und Nachweisgrenzen g_r ($k_{1-\alpha} = 3,0$ und $k_{1-\beta} = 1,64$) einer Reihe relevanter Radionuklide für Meßanordnung C (Ringschale, $m = 1,0 \text{ kg}$).

Nuklid	E_γ (keV)	g_r^* $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$		g_r $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$	
		$t_m = 6000 \text{ s}$	$t_m = 60000 \text{ s}$	$t_m = 6000 \text{ s}$	$t_m = 60000 \text{ s}$
Cr-51	320,1	4,4	1,4	6,8	2,2
Mn-54	834,8	0,57	0,18	0,88	0,28
Fe-59	1099,3	1,2	0,37	1,9	0,57
Co-57	122,1	0,41	0,13	0,63	0,20
Co-58	810,8	0,51	0,16	0,25	
Co-60	1332,5	0,66	0,21	1,0	0,32
Zn-65	1115,6	1,3	0,41	2,0	0,63
Zr-95	756,7	0,92	0,29	1,4	0,45
Nb-95	765,8	0,51	0,16	0,79	0,25
Ru-103	497,1	0,47	0,15	0,73	0,23
Ag-110m	884,7	0,79	0,25	1,2	0,39
Sb-124	1691,0	1,4	0,44	2,2	0,68
Sb-125	427,9	1,4	0,44	2,2	0,68
Cs-134	795,9	0,57	0,18	0,88	0,28
Cs-137	661,7	0,60	0,19	0,93	0,29
Ba-140	537,4	1,9	0,59	2,9	0,91
Ce-141	145,5	0,66	0,21	1,0	0,32
Cd-144	133,5	3,1	0,97	4,8	1,5

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

- Standardpräparate in Pulverform, markiert mit ausgewählten Radionukliden bekannter spezifischer Aktivität, mit Zertifikat
- Standardlösungen (Aktivitätsnormale) der Phys.-Tech. Bundesanstalt, Braunschweig (alternativ)

7.2 Geräte

- Rechnergestützter Vielkanalanalysator zur Auswertung der γ -Spektren im on-line-Betrieb mit tabellarischer und graphischer Meßwertausgabe
- Halbleiterdetektor aus Reinstgermanium mit einer rel. Zählausbeute von $>25\%$ (bezogen auf eine $3'' \times 3''$ -NaI(Tl)-Sonde) und einer Energieauflösung von <2 keV bei 1,33 MeV (Co-60)
- Trockenschrank
- Muffelofen
- Elektrohydraulische Pulverpresse (z. B. Modell PW 40 E, Fa. P. Weber, Stuttgart-Uhlenbach)
- Achatmörser oder Kugelmühle (z. B. Pulverisette von Fa. A. Fritsch, Idar-Oberstein)
- Ringschalen aus Kunststoff mit 0,5, 1 und 2 Liter Inhalt
- Laborgrundausrüstung

Literatur

- (1) Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung. BMU-Jahresberichte. Herausgeber: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
- (2) Mundschenk, H.: Über Auswirkungen von Kernkraftwerken in Gewässern im Fernbereich der Emittenten am Beispiel des Rheins. 8. Fachgespräch «Überwachung der Umweltradioaktivität». Veranstalter: Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin, 24.–26. Okt. 1990. Tagungsband S. 141–157. Herausgeber: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
- (3) Mundschenk, H.: Sensitivity of a low-level Ge(Li) spectrometer applied to environmental aquatic studies. Nucl. Instr. and Meth. 177 (1980) 563–575
- (4) Mundschenk, H.: Optimierung einer konventionellen Meßeinrichtung zur γ -spektrometrischen Einzelnuclidbestimmung an Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben. 5. Fachgespräch «Überwachung der Umweltradioaktivität». Veranstalter: Bundesforschungsanstalt für Ernährung/Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 22.–24. März 1983. Tagungsband S. 70–92. Herausgeber: Bundesminister des Innern, Bonn
- (5) Mundschenk, H.: Zur Gewinnung repräsentativer Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben in Binnengewässern. 1. Fachliches Kolloquium zum Integrierten Meß- und Informationssystem (IMIS) zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt. Veranstalter: Institut für Strahlenhygiene des Bundesamtes für Strahlenschutz, Neuherberg. 19.–20. April 1989. Tagungsband S. 69–86. Herausgeber: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
- (6) Mundschenk, H.: Analysen- und Meßanleitungen zur Bestimmung radioaktiver Stoffe in Oberflächenwasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Oktober 1980
- (7) Debertin, K., Helmer, R.G.: Gamma- and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors. Elsevier Science Publishers B.V., 1988. North-Holland–Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo
- (8) Crouthanel, C.E.: Applied Gamma-Ray Spectrometry. Pergamon Press, Oxford–New York–Toronto–Sydney–Braunschweig 1970

- (9) Mundschenk, H.: Vergleichsanalyse «Radionuklide im Sediment» 1989. Bericht der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Januar 1990. BfG-0525/ISSN 0934-6635
- (10) Debertin, K., Jianping, R.: Measurements of the activity of radioactive samples in Marinelli beakers. Nucl. Instr. and Meth. 278 (1989) p. 541–549
- (11) Mundschenk, H.: Vergleichsanalyse «Radionuklide im Sediment» 1992. Bericht der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Februar 1993. BfG-0717/ISSN 0934-6635
- (12) DIN 38404, Teil 16: Bestimmung von Radionukliden in Trink-, Grund-, Oberflächenwasser und Abwasser mittels Gammaskpektrometrie (C 16). Deutsches Institut für Normung e.V., April 1989