

**Verfahren zur Bestimmung
von Strontium-89 und Strontium-90
in Lebensmitteln**

E-Sr-89/Sr-90-LEBM-01

Bearbeiter:

O. Frindik
M. Heilgeist
W. Kalus
R. Schelenz

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und
Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

6 Verfahren zur Bestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 in Lebensmitteln

1 Anwendbarkeit

Im folgenden wird eine detaillierte Beschreibung des Analysen- und Meßverfahrens für Sr-89 und Sr-90 gegeben, das seit vielen Jahren angewandt und erprobt wurde. Die Methode ist anwendbar für alle Arten von biologischem Material wie Gesamtnahrung, Lebensmittel, pflanzliche und tierische Produkte.

2 Probeentnahme

Bezüglich der Probeentnahme wird auf das Verfahren E- γ -SPEKT-LEBM-01 verwiesen.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Verfahren beruht auf folgenden Prinzipien: Die Ascheneinwaage zur Analyse richtet sich nach dem Calciumgehalt der Aschen. Daher ist eine Calciumbestimmung vorab erforderlich. In Gegenwart inaktiver Trägerisotope werden Sr-90 und Sr-89 zusammen mit den Erdalkalien als Oxalat gefällt. Beim pH-Wert 4 bleiben Eisen als Oxalatkomplex und die Phosphorsäure als Alkaliphosphat in Lösung. Nach der Zerstörung der Erdalkalioxalate durch Glühen erfolgt auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit der Nitrate in rauchender Salpetersäure die Abtrennung des Strontiums von Calcium. Strontiumnitrat wird von eventuell mitgefällten anderen Radionukliden (Ba-140, Zr-95, Ce-144, Ra, Th) gereinigt und die β -Aktivität der Tochter Y-90 mit einem Antikoinzidenzmeßplatz gemessen.

Die Gesamtaktivität, verringert um die Summe der Aktivität von Sr-90 und Y-90, ergibt zu einem festgesetzten Zeitpunkt die Sr-89-Aktivität.

3.2 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung ist produktabhängig und bis zur Herstellung der Asche bei E- γ -SPEKT-LEBM-01 beschrieben. Falls die Asche durch Kohlenstoff schwarz gefärbt ist, muß nochmals bei ca. 700 °C nachverascht werden, da sonst Verluste von Sr-89 und Sr-90 durch Adsorption an Kohlenstoff entstehen können.

3.3 Radiochemische Trennungen

3.3.1 Bestimmung des Calciumgehaltes

Es werden 0,2 bis 1,0 g Asche in ein 250 ml-Becherglas eingewogen. Man löst in ca. 40 ml dest. Wasser und 5 ml 32 %iger ($10,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salzsäure. Man erhitzt auf 80°C und fügt 25 ml wäßrige ($0,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Oxalsäurelösung hinzu. Die ungelöste Asche wird abfiltriert. Die Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von Ammoniumhydroxid ($13,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf den pH-Wert 4 gebracht. Der pH-Wert kann am besten gegen Brom-Kresolgrün-Indikator (grünblaue Farbe) oder mit Universalindikatorpapier eingestellt werden. Man läßt die Lösung 1 bis 2 Stunden stehen und filtriert durch einen gewogenen Filtertiegel der Porosität 4.

Der Rückstand wird mit 0,1 %iger ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Ammoniumoxalat-Lösung und mit Methanol gewaschen. Danach wird 30 Minuten im Trockenschrank bei 110 bis 115°C getrocknet und nach dem Abkühlen das Calcium durch Auswaage als Calciumoxalat-Monohydrat bestimmt.

Der Calciumgehalt der Asche ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$m_{\text{Ca}} = m_{\text{CaOx}} \cdot 0,2743 \quad (1)$$

3.3.2 Oxalatfällung

Eine ca. 1 g Ca^{++} -Ionen enthaltende Aschenmenge, die über Nacht bei 110 bis 120°C im Trockenschrank getrocknet wurde, wägt man in ein 500 ml-Becherglas ein, versetzt mit 10 ml Strontium-Trägerlösung ($10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$, siehe Abschnitt 4.1), gibt je nach Aschenmenge 100 bis 200 ml 16 %ige ($4,7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salzsäure hinzu und löst unter Erwärmen auf dem Wasserbad bei 70°C . Es werden ca. 16 g Oxalsäure zugegeben und unter weiterem Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Falls weniger als 200 ml Salzsäure zur Lösung der Asche erforderlich waren, ist mit dest. Wasser auf 200 ml aufzufüllen.

Man läßt abkühlen, gibt 10 ml 50 %ige ($6,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Ammoniumacetat-Lösung hinzu und stellt mit 25 %igem ($13,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Ammoniumhydroxid unter Rühren auf einen pH-Wert von 4,0 ein (pH-Meter).

Fällt anstelle eines weißen Niederschlages ein brauner Niederschlag aus, so ist nicht genügend Oxalsäure vorhanden, um Eisen komplex in Lösung zu halten. Man löst dann noch weitere 8 g Oxalsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad und stellt nach dem Abkühlen den pH-Wert erneut mit 25 %igem ($13,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Ammoniumhydroxid auf 4,0 ein.

Die ausgefällten Erdalkalioxalate läßt man mindestens 4 Stunden im abgedeckten Becherglas im Trockenschrank bei 50°C (am besten über Nacht) stehen.

Der Oxalatniederschlag wird anschließend mit Hilfe einer Porzellannutsche durch zwei Schwarzbandfilter von 7 cm Durchmesser, zwischen denen sich ein Glasfaserfilter (z. B. Schleicher und Schüll, Nr. 8) befindet, filtriert. Der Rückstand wird mit dest. Wasser gewaschen. Das Filtrat wird verworfen, wenn keine Cs-137-Bestimmung erwünscht ist.

Der Rückstand wird mit den Schwarzbandfiltern (ohne Glasfaserfilter) in einen ausgeglühten Porzellantiegel überführt. Dabei sind auch Rückstände auf dem Glasfaserfilter und am Nutschenrand zu berücksichtigen. Man trocknet ca. 1 Stunde im Trockenschrank bei 110°C und glüht anschließend ca. 1 Stunde bei 900°C in einem Muffelofen.

Nach dem Abkühlen gibt man zum Glührückstand etwa 20 bis 30 ml dest. Wasser und tropfenweise 32 %ige ($10,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salzsäure bis zur Lösung hinzu. Falls viel Sand in

der Probe war, wird die Lösung filtriert. Andernfalls wird ohne Rücksicht auf ungelöstes Material in einem 250 ml-Becherglas mit einem Oberflächenverdampfer zur Trockne eingedampft.

3.3.3 Kieselsäureabtrennung

Der verbleibende Rückstand wird mit 32 %iger ($10,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salzsäure befeuchtet, gut durchgerührt und erneut eingedampft, wobei entstehende Krusten öfter mit dem Glasstab zerstört werden. Diese Behandlung des Rückstandes wird dreimal vorgenommen. Man stellt die Probe mit einem Uhrglas bedeckt über Nacht in einen Trockenschrank und läßt den Rückstand bei 120°C altern.

Der so behandelte Rückstand wird mit 50 ml dest. Wasser und 5 ml 32 %iger ($10,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt, gut aufgerührt und anschließend durch ein Weißbandfilter heiß in ein 500 ml-Zentrifugenglas filtriert.

Der Rückstand wird nochmals heiß ausgewaschen und verworfen.

3.3.4 Erdalkalicarbonatfällung

Das Filtrat wird mit 25 %iger ($8,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Natronlauge auf pH 3 eingestellt und zur vollständigen Fällung der Erdalkalicarbonate mit ca. 30 ml 25 %iger ($2,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Man läßt die Carbonate ca. 2 Stunden auf dem Wasserbad bei 70°C stehen. Nach dem Abkühlen wird 20 Minuten zentrifugiert und der Überstand abgesaugt.

3.3.5 Salpetersäuretrennung

Die Carbonate werden in dem ursprünglichen 500 ml-Zentrifugenglas in 50 ml dest. Wasser und 5 bis 10 ml rauchender Salpetersäure ($24,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Unter Rühren (Magnetrührer) und Kühlen im Eisbad läßt man aus einem Tropftrichter 150 ml rauchende Salpetersäure ($24,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) langsam eintropfen. Nach Beendigung der Fällung rührt man noch ca. 10 Minuten und läßt dann 1 Stunde im Eisbad stehen. Danach wird 15 Minuten bei $2000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ abzentrifugiert, der Überstand mit einer Kapillare abgesaugt und anschließend die Salpetersäuretrennung wiederholt.

Den Strontiumnitratniederschlag löst man in 50 ml dest. Wasser und läßt wie bei der ersten Fällung 150 ml rauchende Salpetersäure ($24,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) unter Rühren und Kühlen zutropfen. Nach einer Stunde wird erneut abzentrifugiert und der Überstand abgesaugt. Das Strontiumnitrat löst man in wenig dest. Wasser und spült in ein 250 ml-Zentrifugenglas über.

Die Strontiumnitrat-Lösung wird mit 25 %iger ($8,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Natronlauge neutralisiert (pH 7) und anschließend im Wasserbad bei 70°C erwärmt. Durch Zugabe von ca. 2 bis 3 g festem Natriumcarbonat wird das Strontiumcarbonat ausgefällt. Man läßt 10 bis 15 Minuten im heißen Wasserbad stehen und zentrifugiert nach dem Abkühlen anschließend 15 Minuten. Der Überstand wird mit einer Kapillare abgesaugt.

Der Strontiumcarbonatniederschlag wird im Zentrifugenglas mit 10 ml dest. Wasser dispergiert und 22,5 ml rauchende Salpetersäure ($24,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) langsam zugegeben.

Rühren und Kühlen erfolgt wie bei den vorangegangenen Salpetersäuretrennungen. Die Fällung bleibt 1 Stunde im Eisbad stehen. Danach wird abzentrifugiert und der Überstand abgesaugt.

3.3.6 Bariumabtrennung

Das Strontiumnitrat wird in 10 ml dest. Wasser gelöst, 1 ml Barium-Trägerlösung ($10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Ba}^{2+}$) hinzugefügt, und mit 25%iger ($8,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Natronlauge genau auf pH 4,7 eingestellt. Danach werden 1 ml ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Essigsäure, 2 ml ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Ammoniumacetat-Lösung zugesetzt und mit dest. Wasser auf ca. 30 ml ergänzt (siehe Bemerkung 1).

Die Lösung wird 5 Minuten in ein Wasserbad (ca. 70°C) gestellt und 1 ml ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Natriumchromat-Lösung unter Rühren zugetropft. Anschließend wird 10 Minuten unter Rühren in einem Eisbad gekühlt und in ein 250 ml-Zentrifugenglas abfiltriert (Weißbandfilter). Der abfiltrierte Niederschlag wird verworfen (siehe Bemerkung 2).

Das Filtrat aus der Bariumabtrennung wird in der Wärme mit festem Natriumcarbonat (2 bis 3 g) langsam versetzt, um starkes Aufschäumen zu vermeiden. Es wird 10 Minuten im Wasserbad bei ca. 70°C unter Rühren erwärmt, anschließend 10 Minuten gekühlt, der Niederschlag abzentrifugiert und zweimal mit 10 ml ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und erneut abzentrifugiert (siehe Bemerkung 3). Der Überstand wird abgesaugt und verworfen.

Bemerkungen

1. Der pH-Wert muß hier genau eingestellt werden, da sonst bei niedrigerem pH-Wert Bariumchromat nicht vollständig ausfällt. Bei höherem pH-Wert dagegen kann Strontium teilweise als Hydroxid ausfallen.
2. Die Kühlung im Eisbad ist wegen der relativ guten Löslichkeit des Bariumchromat-Niederschlags nötig. Falls kein gelber Niederschlag fällt, läßt man die Lösung längere Zeit ohne Rühren stehen (z. B. über Nacht).
3. Das Auswaschen mit Natriumcarbonat-Lösung dient zur Verminderung der Löslichkeit des Strontiumcarbonats. Chromat- und andere Fremdionen bleiben in Lösung.

3.3.7 Yttriumhydroxidfällung

Erste Fällung

Das Strontiumcarbonat wird mit 2 ml ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salpetersäure gelöst, mit 1 ml 10%igem ($2,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Wasserstoffperoxid, 1 ml Eisen-Trägerlösung ($10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$) und 20 ml dest. Wasser versetzt. Es wird 5 Minuten im Wasserbad bei ca. 70°C erhitzt; in der Hitze werden mit Ammoniakgas die Hydroxide ausgefällt. Das Einleiten von Ammoniakgas wird noch 5 Minuten vom Beginn der Fällung an fortgesetzt. Der Zeitpunkt der ersten Yttriumhydroxid-Ausfällung wird als Startzeitpunkt für die Gleichgewichtseinstellung als t_a (Datum, Uhrzeit) notiert (siehe Bemerkung 1). Der Hydroxidniederschlag wird in ein 250 ml-Zentrifugenglas abfiltriert (Schwarzbandfilter) und mit heißem dest. Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat wird aufgeköcht und mit 25%iger ($2,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Natriumcarbonat-Lösung (ca. 20 ml) versetzt. Man läßt die Carbonatfällung ca. 15 Minuten auf dem Wasserbad bei 70°C stehen und filtriert nach dem Abkühlen durch Absaugen mit einer Glasfritte der Porosität 4. Man löst das Strontiumcarbonat auf dem Glasfilter mit 16%iger ($4,7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salzsäure, saugt die Lösung ab, führt sie in eine Polyethylenflasche von ca. 60 ml über und versetzt mit 5 ml Yttrium-Trägerlösung ($5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Y}^{3+}$). Zur Einstellung des Y-90-Gleichgewichts wird die Probe 20 Tage gelagert (siehe Bemerkung 2).

Bemerkungen

1. Dieser Schritt bewirkt die Reinigung des Strontiums von nichtgeträgerten Nukliden durch Mitfällung am Eisenhydroxid (Scavenger-Fällung).
2. Ist die Lagerzeit der Probe geringer als 20 Tage, muß dies bei der Berechnung der Analysenergebnisse berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 5).

Zweite Fällung

Nach 20 Tagen wird die Strontiumcarbonat-Lösung in ein 250 ml-Zentrifugenglas überführt, nach Zugabe von ca. 2 g Ammoniumchlorid im Wasserbad bei ca. 70 °C erwärmt und zur Fällung des Yttriumhydroxids Ammoniakgas eingeleitet. Man setzt die Einleitung von Ammoniakgas noch 5 Minuten von Beginn der Fällung an fort. Der Zeitpunkt der Fällung t_b wird notiert.

Danach wird abgekühlt und 20 Minuten bei 2000 U · min⁻¹ zentrifugiert. Der Überstand der Hydroxidfällung wird zur Bestimmung der Summe von Sr-89 und Sr-90 in ein 250 ml-Zentrifugenglas überführt.

Das Yttriumhydroxid wird einmal mit 10 ml dest. Wasser gewaschen und zentrifugiert. Das Washwasser wird dem Überstand zur Sr-89-Bestimmung hinzugefügt.

Dritte Fällung

Man löst das Yttriumhydroxid in wenig 32%iger (10,2 mol · l⁻¹) Salzsäure, verdünnt mit dest. Wasser auf ca. 100 ml, gibt 2 g Ammoniumchlorid hinzu und wiederholt die Hydroxidfällung wie bei der zweiten Fällung beschrieben. Nach Abkühlung wird erneut zentrifugiert und der Überstand abgesaugt.

3.3.8 Yttriumoxalatfällung

Der Niederschlag der dritten Yttriumhydroxidfällung wird in der gerade notwendigen Menge (ca. 1 bis 2 ml) (6 mol · l⁻¹) Salpetersäure in der Wärme gelöst. Es wird mit ca. 100 ml dest. Wasser verdünnt und nach Erwärmen im Wasserbad bei 70 °C mit 20 ml einer wäßrigen 8%igen (0,9 mol · l⁻¹) Oxalsäurelösung versetzt. Man läßt im Wasserbad stehen bis sich der Oxalatniederschlag gut abgesetzt hat, läßt abkühlen und zentrifugiert 10 Minuten bei 2000 U · min⁻¹. Der Überstand wird abgesaugt. Das Yttriumoxalat wird einmal mit kaltem dest. Wasser gewaschen. Danach zentrifugiert man und saugt das Washwasser ab. Der Niederschlag wird wie unter 3.3.10. beschrieben zur Messung vorbereitet.

3.3.9 Strontiumcarbonatfällung

Die vereinigten Überstände der zweiten Yttriumhydroxidfällung werden in einem 250 ml-Zentrifugenglas zum Sieden erhitzt und zur Entfernung des Ammoniaks ca. 30 Minuten unter Rühren (Magnetrührer) am Sieden gehalten. Danach wird mit 15 ml 25%iger (2,4 mol · l⁻¹) Natriumcarbonat-Lösung das Strontiumcarbonat gefällt und bis zum Absitzen des Niederschlags auf dem Wasserbad bei ca. 70 °C stehengelassen.

Nach dem Abkühlen wird 10 Minuten bei 2000 U · min⁻¹ zentrifugiert und der Überstand abgesaugt. Das Strontiumcarbonat wird dreimal mit ca. 10 ml kaltem dest. Wasser aufgewirbelt, zentrifugiert und das Washwasser abgesaugt. Der letzte Überstand darf keine alkalische Reaktion zeigen (pH-Universalindikator). Der Niederschlag wird wie nachfolgend beschrieben zur Messung vorbereitet.

3.3.10 Herstellung der Meßpräparate

Zur Aufnahme des Niederschlags (Yttriumoxalat, Strontiumcarbonat) dient die in Abbildung 1 wiedergegebene Anordnung. Diese besteht aus einem Aluminium-Meßschälchen (Durchmesser: 30 mm, Höhe: 8 mm) und einer V2A-Hülse. Das abschraubbare Oberteil (Höhe: 77 mm) besitzt ein Feingewinde (M 36 × 1,5 mm) mit eingelassener Nute für O-Ringe (28 × 2,5 mm). Das untere Gegenstück dient zur Aufnahme des Meßschälchens. Die Abdichtung erfolgt durch O-Ringe.

Zunächst wird zur Bestimmung der chemischen Ausbeuten ein leeres, bei 100 °C getrocknetes, Meßschälchen gewogen. Nach der Bestimmung des Nulleffektes (siehe Abschnitt 4) wird es in die Anordnung zur Meßpräparatherstellung eingefügt und abgedichtet.

Der zu messende Niederschlag (Y-Oxalat, Sr-Carbonat) wird mit Methanol in die V2A-Hülse überführt und 15 Minuten bei 3000 U · min⁻¹ zentrifugiert.

Das überstehende Methanol wird mit einer feinen Kapillare, die nur bis zum Schälchenrand reichen darf, abgesaugt (siehe Abbildung 1).

Der Niederschlag wird einmal mit Methanol ausgewaschen, zentrifugiert und die Waschflüssigkeit abgesaugt. Das Meßpräparat wird 1 Stunde bei 80 °C getrocknet, im Exsikkator abgekühlt, gewogen und danach mit wenigen Tropfen einer 5 %igen (0,05 kg · kg⁻¹) UhuLösung (Alleskleber extra) in Aceton befestigt. Zu diesem Zweck läßt man aus einer feinen Kapillare einige Tropfen am Schälchenrand entlanglaufen, bis sich die UhuLösung vom Rand bis zur Mitte gezogen hat. Nach dem Abdunsten des Acetons erhält man ein fertiges Meßpräparat.

Zur Berechnung der chemischen Ausbeuten wird auf die Gleichungen 2 und 3 in Abschnitt 4.3 verwiesen.

4 Messung der Aktivität

Die Messung der beta-aktiven Präparate erfolgt mit einem Durchflußzählrohr mit Abschirmzählrohr in Antikoinzidenzschaltung. Mit dieser Anordnung läßt sich die Nulleffektzählrate auf ca. 0,008 bis 0,017 s⁻¹ vermindern. Die Größe des Nulleffektes der Zählordnung beeinflusst die Nachweisgrenze und ist bei der Messung geringer Aktivitäten von großer Bedeutung.

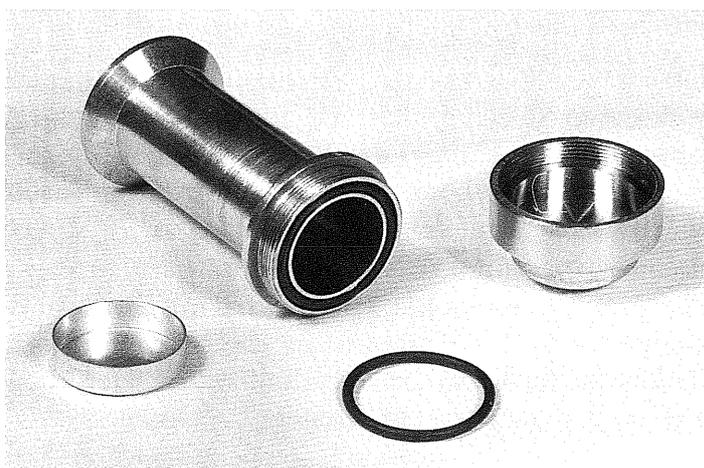


Abb. 1: Anordnung zur Herstellung der Meßpräparate

Vor der Herstellung der Meßpräparate werden von jedem Meßschälchen die Nulleffekte mit einer Meßzeit von etwa 60000 s bestimmt. Das leere Schälchen ist dabei unter den gleichen Bedingungen im Low-Level-Zählgerät zu messen wie später das Präparat.

Um die Zählausbeute zu bestimmen, muß die Meßanordnung kalibriert werden.

4.1 Herstellung und Test der Strontiumträgerlösung

24,15 g Strontiumnitrat werden in einen 1 l-Meßkolben gegeben und mit bidest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt, das entspricht $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$. Zur Überprüfung werden von dieser Lösung dreimal je 10 ml in getrennte 50 ml-Bechergläser einpipettiert, mit bidest. Wasser auf 20 ml aufgefüllt und 5 Minuten auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Mit einer ca. 0,06 %igen ($0,035 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Ammoniaklösung wird ein pH-Wert von 8 eingestellt. Tropfenweise wird 10 ml gesättigte Natriumcarbonat-Lösung zugegeben, auf dem Wasserbad 5 Minuten erhitzt und danach im Eisbad gekühlt. Der Niederschlag wird durch eine gewogene Glasfritte der Porosität 4 filtriert, zweimal mit je 2 ml bidest. H_2O und zweimal mit je 2 ml Methanol gewaschen und kräftig abgesaugt. Das Strontiumcarbonat wird im Trockenschrank 40 Minuten bei 110°C getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und nach 30 Minuten gewogen.

Berechnung:
$$m_{\text{Sr}} = \frac{m_{\text{SrCO}_3} \cdot 0,5935}{10} \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$$

m_{Sr} = Masse Sr^{2+} in mg

m_{SrCO_3} = Masse SrCO_3 in mg

0,5935 = Umrechnungsfaktor von SrCO_3 in Sr^{2+}

10 = vorgelegtes Volumen der Trägerlösung in ml

Bemerkung

Die Bestimmung der chem. Ausbeute an Strontium-90 kann auch wahlweise über Sr-85 als Tracer oder durch Messung des Strontiums mittels Atomabsorption erfolgen (wie in der Vorschrift H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01 beschrieben).

4.2 Herstellung und Test der Yttriumträgerlösung

17,06 g $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in einen 1 l-Meßkolben gegeben, in bidest. H_2O gelöst und bis zur Marke aufgefüllt, das entspricht $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Y}^{3+}$.

Zur Überprüfung werden von dieser Lösung dreimal je 10 ml in getrennte 50 ml-Bechergläser einpipettiert und 3 ml ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salpetersäure hinzugegeben. Nachdem man 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt hat, setzt man 20 ml einer 8 %igen ($0,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Oxalsäurelösung zu, erhitzt nochmals 10 Minuten auf dem Wasserbad und kühlt dann in kaltem Wasser ab. Man filtriert den Niederschlag durch eine gewogene Glasfritte der Porosität 4 und wäscht zweimal mit je 10 ml bidest. H_2O , zweimal mit je 10 ml Methanol und einmal mit 10 ml Diethylether. Der Yttriumoxalatniederschlag wird im Trockenschrank 30 Minuten bei 110°C getrocknet und nach dem Abkühlen (im evakuierten Exsikkator) gewogen.

Berechnung:
$$m_{\text{Y}} = \frac{m_{\text{YOx}} \cdot 0,313}{5} \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$$

m_Y = Masse Y^{3+} in mg

m_{YOx} = Masse $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ in mg.

Da die Angaben über den Wassergehalt von Yttriumoxalat schwanken, wurde diejenige Zusammensetzung gewählt, die eigenen empirischen Ermittlungen am nächsten kam

0,313 = Umrechnungsfaktor von Yttriumoxalat in Y^{3+}

5 = vorgelegtes Volumen der Trägerlösung in ml

Bemerkung

Die Ausbeute an Yttrium-90 kann auch wahlweise durch komplexometrische Titration ermittelt werden (wie in der Vorschrift F-Sr-90-MILCH-02 beschrieben).

4.3 Sr-90- und Y-90-Kalibrierung

In drei 100 ml-Zentrifugengläser gibt man jeweils 10 ml ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salzsäure, sowie 5, 7, bzw. 10 ml Strontiumträgerlösung und 2, 4, bzw. 5 ml Yttriumträgerlösung.

In die Zentrifugengläser werden jeweils 1 ml einer Sr-90-Lösung genau bekannter Aktivitätskonzentration (ca. 370 Bq) gegeben, die im Gleichgewicht mit Y-90 ist. Das jeweilige Zentrifugenglas wird 30 Minuten auf ein siedendes Wasserbad gestellt und anschließend Ammoniakgas eingeleitet. Dabei fällt das Yttriumhydroxid aus. Der Zeitpunkt der Fällung t_p ist zu notieren. Nach Abkühlung wird der Niederschlag abzentrifugiert (20 Minuten bei $2000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$) und für die Y-90-Kalibrierung verwendet. Der Überstand wird für die Sr-90-Kalibrierung in ein 250 ml-Becherglas überführt. Das Yttriumhydroxid wird zweimal mit bidest. H_2O ausgewaschen und abzentrifugiert. Das Waschwasser wird mit dem zuvor erhaltenen Überstand vereinigt.

Den Yttriumhydroxid-Niederschlag löst man unter Rühren in möglichst wenig ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salpetersäure (ca. 1 ml), gibt 5 ml bidest. H_2O zu und erhitzt 10 Minuten auf dem Wasserbad. Durch Zugabe von 20 ml 8%iger ($0,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Oxalsäurelösung fällt man das Yttriumoxalat aus und digeriert 20 Minuten auf dem Wasserbad. Danach wird abgekühlt, zentrifugiert und der Niederschlag wie in Abschnitt 3.3, Nr. 3.3.10 zur Messung vorbereitet. Nach dem Wägen als Yttriumoxalat wird sofort etwa 30 000 s gemessen und der Zeitpunkt des Meßbeginns für jedes Präparat notiert. Die chemische Ausbeute η_{Y-90} wird für jedes der 3 Präparate nach folgender Gleichung berechnet:

$$\eta_{Y-90} = \frac{m_{YOx} \cdot 0,313}{m_Y} \quad (2)$$

m_{YOx} = Masse Yttriumoxalat in mg

m_Y = Masse an zugesetztem Y^{3+} in mg

0,313 = Umrechnungsfaktor von Yttriumoxalat in Yttrium

Zur Berechnung der Nachweiswahrscheinlichkeit ε wird auf Abschnitt 5 verwiesen.

Der Überstand der Y-90-Abtrennung wird zur Sr-90-Kalibrierung mit 5 ml 32%iger ($10,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salzsäure angesäuert, mit 1 ml Eisen-III-nitrat-Lösung ($5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Fe^{3+}) versetzt und auf dem Wasserbad auf ca. 70°C erhitzt. Durch Einleitung von Ammoniakgas wird das Eisen als Hydroxid gefällt. Der Zeitpunkt der Fällung t_x wird als Null-Zeit für die Sr-90-Bestimmung notiert. Der Eisen-III-hydroxid-Niederschlag wird durch ein Schwarzbandfilter in ein 250 ml-Zentrifugenglas filtriert und mit wenig heißem bidest. H_2O ausgewaschen. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad erhitzt und durch Zugabe von 10 ml 25%iger ($2,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Natriumcarbonat-Lösung das Strontiumcar-

bonat ausgefällt. Man läßt noch 5 Minuten auf dem Wasserbad (70 °C) stehen und kühlt danach im Eisbad ab. Nach dem Zentrifugieren wird der Strontiumcarbonatniederschlag, wie in Abschnitt 3.3, Nr. 3.3.10 beschrieben, zur Messung vorbereitet. Nach dem Wägen als Strontiumcarbonat wird ohne Verzögerung 30 000 s gemessen und der Zeitpunkt des Meßbeginns für jedes Präparat notiert.

Die chemische Ausbeute $\eta_{\text{Sr-90}}$ wird für jedes der 3 Präparate nach folgender Gleichung berechnet:

$$\eta_{\text{Sr-90}} = \frac{m_{\text{SrCO}_3} \cdot 0,5935}{m_{\text{Sr}}} \quad (3)$$

m_{SrCO_3} = Masse Strontiumcarbonat in mg

m_{Sr} = Masse an zugesetztem Sr^{2+} in mg (bezogen auf die zugesetzte Trägerlösung)

0,5935 = Umrechnungsfaktor von Strontiumcarbonat in Strontium

Zur Berechnung der Nachweiswahrscheinlichkeit ε wird auf Abschnitt 5 verwiesen.

4.4 Sr-89-Kalibrierung

In drei 100 ml-Zentrifugengläser gibt man jeweils 10 ml ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salzsäure, sowie 5, 7, bzw. 10 ml Strontiumträger-Lösung und 2, 4, bzw. 5 ml Yttriumträger-Lösung. Man setzt den Zentrifugengläsern jeweils 1 ml einer Sr-89-Lösung genau bekannter Aktivitätskonzentration hinzu (ca. 3,7 Bq), die zuvor mit Salzsäure angesäuert wurde. Das jeweilige Zentrifugenglas wird 30 Minuten auf ein siedendes Wasserbad gestellt und anschließend Ammoniakgas eingeleitet. Dabei fällt das Yttriumhydroxid aus. Nach Abkühlung wird der Niederschlag abzentrifugiert (20 Minuten bei $2000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$) und der Überstand für die Sr-89-Kalibrierung in ein 250 ml-Becherglas überführt. Der Yttriumhydroxidniederschlag wird zweimal mit bidest. H_2O gewaschen, zentrifugiert, und das Washwasser mit dem zuvor erhaltenen Überstand vereinigt.

Der Yttriumhydroxidniederschlag wird verworfen. Der Überstand wird mit 5 ml 32 %iger ($10,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Salzsäure angesäuert, mit 1 ml Eisen-III-nitrat-Lösung ($5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$) versetzt und auf dem Wasserbad auf ca. 70 °C erhitzt. Durch Einleiten von Ammoniakgas wird das Eisen als Hydroxid gefällt. Der Zeitpunkt der Fällung t_u wird notiert.

Der Eisenhydroxidniederschlag wird in ein 200 ml-Zentrifugenglas filtriert (Schwarzbandfilter) und mit wenig heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad erhitzt, und durch Zugabe von 10 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung das Strontiumcarbonat ausgefällt. Man läßt noch 5 Minuten auf dem Wasserbad bei ca. 70 °C stehen und kühlt danach im Eisbad ab. Nach dem Zentrifugieren wird der Strontiumcarbonatniederschlag, wie in Abschnitt 3.3, Nr. 3.3.10 beschrieben, zur Messung vorbereitet. Nach dem Wägen als Strontiumcarbonat wird ohne Verzögerung 30 000 s gemessen und der Zeitpunkt des Meßbeginns für jedes der 3 Präparate notiert.

Die chemische Ausbeute $\eta_{\text{Sr-89}}$ wird nun für jedes der 3 Präparate bestimmt:

$$\eta_{\text{Sr-89}} = \frac{m_{\text{SrCO}_3} \cdot 0,5935}{m_{\text{Sr}}} \quad (4)$$

m_{SrCO_3} = Masse Strontiumcarbonat in mg

m_{Sr} = Masse an zugesetztem Sr^{2+} in mg (bezogen auf die zugesetzte Trägerlösung)

0,5935 = Umrechnungsfaktor von Strontiumcarbonat in Strontium

Zur Berechnung der Nachweiswahrscheinlichkeit ε wird auf Abschnitt 5 verwiesen.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

In den nachfolgenden Gleichungen der Abschnitte 5 und 6 werden folgende Symbole verwendet:

Symbol	Größe	Einheit
$A_{Y-90}(t_p)$	Aktivität der zugesetzten Y-90-Kalibrierlösung zur Zeit t_p	s^{-1} (bzw. Bq)
$A_{Sr-90}(t_x)$	Aktivität der zugesetzten Sr-90-Kalibrierlösung zur Zeit t_x	s^{-1} (bzw. Bq)
$A_{Sr-89}(t_u)$	Aktivität der zugesetzten Sr-89-Kalibrierlösung zur Zeit t_u	s^{-1} (bzw. Bq)
$f_{Y-90} = e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t}$	Zerfallsfaktor von Y-90 während der Zeitspanne t	
$f_{Sr-89} = e^{-\lambda_{Sr-89} \cdot t}$	Zerfallsfaktor von Sr-89 während der Zeitspanne t	
$F_{Y-90} = 1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t}$	Aufbaufaktor für das Nachwachsen von Y-90 für die Zeitspanne t	
$R_n(t_p)$	Nettozählrate zum Zeitpunkt t_p	s^{-1}
$R_n(t_u)$	Nettozählrate zum Zeitpunkt t_u	s^{-1}
$R_n(t_x)$	Nettozählrate zum Zeitpunkt t_x	s^{-1}
$R_n(t_m)$	Nettozählrate zum Zeitpunkt t_m	s^{-1}
R'_n	Auf die chemische Ausbeute bezogene Nettozählrate	s^{-1}
t_a	Zeitpunkt der 1. Abtrennung des Y-90 vom Sr-90 mit Hilfe der $Fe(OH)_3$ -Fällung bei der Meßprobe	
t_b	Zeitpunkt der 2. Abtrennung des Y-90 vom Sr-90 als $Y(OH)_3$ nach dem Einstellen des Gleichgewichts nach 20 Tagen bei der Meßprobe	
t_p	Zeitpunkt der 1. Abtrennung des Y-90 vom Sr-90 als $Y(OH)_3$ bei der Kalibrierprobe des Sr-90	
t_w	Zeitspanne zwischen t_p und t_M	
t_x	Zeitpunkt der 2. Abtrennung des Y-90 vom Sr-90 mit Hilfe der $Fe(OH)_3$ -Fällung bei der Kalibrierprobe	
t_Y	Zeitspanne zwischen t_u und t_M	h
t_M	Zeitpunkt nach Ablauf der Hälfte der Meßzeit t_m	
t_v	Zeitspanne zwischen t_x und t_M	s
t_u	Zeitpunkt der $Fe(OH)_3$ -Fällung bei der Kalibrierprobe des Sr-89	
$\lambda_{Sr-90} = \frac{\ln 2}{t_{Sr-90}}$	Zerfallskonstante des Sr-90	s^{-1}
$\lambda_{Y-90} = \frac{\ln 2}{t_{Y-90}}$	Zerfallskonstante des Y-90	s^{-1}
$\lambda_{Sr-89} = \frac{\ln 2}{t_{Sr-89}}$	Zerfallskonstante des Sr-89	s^{-1}
t_{Sr-89}	Halbwertszeit von Sr-89	s

Symbol	Größe	Einheit
t_{Y-90}	Halbwertszeit von Y-90	s
t_{Sr-90}	Halbwertszeit von Sr-90	s
φ	aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor	Bq · s
$k_{1-\alpha}$	Quantile der Normalverteilung (Fehler 1. Art)	
$k_{1-\beta}$	Quantile der Normalverteilung (Fehler 2. Art)	
k	$k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}$	
t	Zeitspanne zwischen t_b (Zeitpunkt der 2. Y-90-Abtrennung) und t_M (Zeitpunkt der halben Meßzeit)	h
R_b	Bruttozählrate	s^{-1}
R_o	Nulleffektzählrate	s^{-1}
$R_{n(Y-90)}$	Nettozählrate für das Y-Oxalatpräparat	s^{-1}
η_Y	chemische Y-Ausbeute	
ε_{Y-90}	Nachweiswahrscheinlichkeit für Y-90	$Bq^{-1} \cdot s^{-1}$
$t_{m(Y-90)}$	Meßzeit der Probe (Y-Oxalatpräparat)	s
$t_{o(Y-90)}$	Meßzeit des Nulleffektes (Y-Oxalatpräparat)	s
t_A	Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt der Probenentnahme t_1 und dem Zeitpunkt der 2. Y-90-Abtrennung t_b	d
$R_{n(Sr-89 + Sr-90)}$	Nettozählrate (Sr-Carbonatpräparat)	s^{-1}
η_{Sr}	chemische Sr-Ausbeute	
ε_{Sr-90}	Nachweiswahrscheinlichkeit für Sr-90	$Bq^{-1} \cdot s^{-1}$
ε_{Sr-89}	Nachweiswahrscheinlichkeit für Sr-89	$Bq^{-1} \cdot s^{-1}$
m_F	Feuchtmasse	kg
m_A	Masse der Asche	kg
q_F	Verhältnis Feuchtmasse/Aschemasse	
f_{t_1}	Zerfallsfaktor für Sr-89 für die Zeitspanne t_A	
$t_{m(Sr-89 + Sr-90)}$	Meßzeit der Probe (Sr-Carbonatpräparat)	s
$t_{o(Sr-89 + Sr-90)}$	Meßzeit des Nulleffektes (Sr-Carbonatpräparat)	s

Zur Erläuterung der nicht aufgeführten Symbole und Größenbezeichnungen wird auf die Zusammenfassung im Kapitel III.2 verwiesen.

5.1 Berechnung der Nachweisgrenzen

5.1.1 Mit dem ermittelten Wert von η_{Y-90} wird die Nettozählrate R_n des Y-90 korrigiert. Zur Zerfallskorrektur der gemessenen Zählrate ermittelt man die Zeitspanne t_w und berechnet den Zerfallsfaktor f_{Y-90} .

$$f_{Y-90} = e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_w}$$

Die Zählrate zur Zeit t_p beträgt dann:

$$R_n(t_p) = \frac{R_n(t_M)}{f_{Y-90}} s^{-1} \quad (5)$$

Die auf eine chemische Ausbeute von 100 % bezogene Nettozählrate $R'_n(t_p)$ erhält man nach folgender Gleichung:

$$R'_n(t_p) = \frac{R_n(t_p)}{\eta_{Y-90}} \text{ s}^{-1} \quad (6)$$

Die Nachweiswahrscheinlichkeit ε_{Y-90} wird für jedes der 3 Präparate nach folgender Gleichung berechnet:

$$\varepsilon_{Y-90} = \frac{R'_n(t_p)}{A_{Y-90}(t_p)} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (7)$$

Die Nachweiswahrscheinlichkeit ε ist von der Schichtdicke des Präparates abhängig. Da unter gleichen Meßbedingungen (gleiche Fläche der Meßschälchen) die Masse des Präparates der Schichtdicke entspricht, wird ε_{Y-90} über der Masse des Präparates in halblogarithmischem Maßstab aufgetragen. Aus einer entsprechenden Regressionsfunktion kann die Zählausbeute für die jeweilige Präparatmasse rechnerisch ermittelt werden.

5.1.2 Mit dem Wert von η_{Sr-90} wird die Nettozählrate R_n des Sr-90 korrigiert. Zur Korrektur der gemessenen Aktivität berechnet man den Aufbaufaktor F_{Y-90}

$$F_{Y-90} = 1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_v}$$

Die Nettozählrate R_n wird nach folgender Gleichung korrigiert:

$$R_n(t_x) = R_n - (R_n \cdot F_{Y-90}) \text{ s}^{-1} \quad (8)$$

Diese Gleichung gilt nur, wenn die Aufbauzeit für Y-90 kleiner als 8 Stunden ist. Daher sollte die Kalibrierung innerhalb dieser Zeitspanne durchgeführt werden. Andernfalls ist Gleichung 11 anzuwenden.

Die auf die chemische Ausbeute bezogene Nettozählrate $R'_n(t_x)$ erhält man aus der korrigierten Nettozählrate $R_n(t_x)$ nach folgender Gleichung:

$$R'_n(t_x) = \frac{R_n(t_x)}{\eta_{Sr-90}} \text{ s}^{-1} \quad (9)$$

Für die Nachweiswahrscheinlichkeit ε_{Sr-90} erhält man:

$$\varepsilon_{Sr-90} = \frac{R'_n(t_x)}{A_{Sr-90}(t_x)} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (10)$$

$$\varepsilon_{Sr-90} = \frac{R_n}{\eta_{Sr-90} \cdot A_{Sr-90}(t_x)} - \varepsilon_{Y-90} \cdot F_{Y-90} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (11)$$

Die Nachweiswahrscheinlichkeit ε_{Sr-90} wird über der Präparatmasse in halblogarithmischem Maßstab aufgetragen. Aus einer entsprechenden Regressionsfunktion kann die

Nachweiswahrscheinlichkeit für die jeweilige Präparatmasse, die unter sonst gleichen Bedingungen der Schichtdicke entspricht, rechnerisch ermittelt werden.

5.1.3 Zur Zerfallskorrektur der gemessenen Zählrate R_n von Sr-89 ermittelt man die Zeitspanne t_Y und berechnet den Zerfallsfaktor $f_{\text{Sr-89}}$

$$f_{\text{Sr-89}} = e^{-\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot t_Y}$$

Die Nettozählrate R_n zur Zeit t_u errechnet man dann nach folgender Gleichung:

$$R_n(t_u) = \frac{R_n(t_M)}{f_{\text{Sr-89}}} \text{ s}^{-1} \quad (12)$$

Die auf die chemische Ausbeute $\eta_{\text{Sr-89}}$ bezogene Nettozählrate $R'_n(t_u)$ wird wie folgt berechnet:

$$R'_n(t_u) = \frac{R_n(t_u)}{\eta_{\text{Sr-89}}} \text{ s}^{-1} \quad (13)$$

Für die Nachweiswahrscheinlichkeit $\varepsilon_{\text{Sr-89}}$ erhält man:

$$\varepsilon_{\text{Sr-89}} = \frac{R'_n(t_u)}{A_{\text{Sr-89}}(t_u)} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (14)$$

Es wird die Nachweiswahrscheinlichkeit $\varepsilon_{\text{Sr-89}}$ über der Masse des Präparats aufgetragen. Wie bei der Y-90- und Sr-90-Kalibrierung kann man so die Nachweiswahrscheinlichkeit $\varepsilon_{\text{Sr-89}}$ für die jeweilige Präparatmasse unter sonst gleichen Bedingungen mittels einer Regressionsfunktion rechnerisch ermitteln.

5.2 Bemerkung zur Berechnung der Analysenergebnisse

Bei der Berechnung der Analysenergebnisse, Nachweisgrenzen und Standardabweichungen werden vereinfachende Modelle angewandt, die hinreichend genaue Werte liefern. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Berechnungsverfahren ist die Einhaltung der in dieser Anleitung beschriebenen analytischen Bedingungen. Änderungen in der Analysenmethode sind zu vermeiden, wenn neben Sr-90 und Y-90 auch Sr-89 zu bestimmen ist. Es können jedoch Gründe vorliegen, die ein Abweichen von der vorgeschriebenen Arbeitsweise für die Analyse von Sr-90 und Y-90 erfordern. Ist kein Sr-89 vorhanden, sind bei der Berechnung der Analysenergebnisse die folgenden Regeln zu beachten:

5.2.1 Beträgt die Zeitspanne t_1 zwischen Probeentnahme und Beginn der Analyse mehrere Monate, dann ist der Zerfall des Sr-90 (Halbwertszeit 28,2 Jahre) zu berücksichtigen. Die gemessene Aktivität wird durch Multiplikation mit dem reziproken Zerfallsfaktor auf den Zeitpunkt der Probeentnahme korrigiert:

$$f(t_1) = e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_1} \quad (15)$$

Der Faktor $f(t_1)$ kann in den Zähler der Gleichung 20 eingesetzt werden.

5.2.2 Wird zwischen der 1. und 2. Yttriumhydroxidfällung (t_2) nicht 20 Tage bis zur

Gleichgewichtseinstellung von Sr-90 und Y-90 gewartet, sondern das Y-90 bereits früher abgetrennt, dann ist mit dem Aufbaufaktor $f(t_2)$ zu korrigieren:

$$f(t_2) = \frac{\lambda_{Y-90} - \lambda_{Sr-90}}{\lambda_{Y-90} \cdot \left[e^{-\lambda_{Sr-90} \cdot t_2} - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_2} \right]} \quad (16)$$

t_2 = Zeitspanne zwischen t_a und t_b

Der Faktor $f(t_2)$ kann in diesem speziellen Fall mit sehr guter Näherung durch den Wert von $1/F_{Y-90}$ errechnet werden, wobei F_{Y-90} durch die Gleichung

$$F_{Y-90} = 1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_2} \quad (17)$$

definiert ist.

Er wird in den Zähler der Gleichung 20 für die Berechnung von a_{Y-90} eingesetzt. $f(t_2)$ beträgt etwa 1, wenn die Gleichgewichtseinstellung nach 20 Tagen erreicht ist.

5.2.3 Ist die Zeitspanne t_3 zwischen der 2. Yttriumabtrennung und dem Beginn der Messung größer als 3 Tage, ist der Korrekturfaktor $f(t_3)$ zu verwenden:

$$f(t_3) = e^{\lambda_{Y-90} \cdot t_3} \quad (18)$$

Eine Korrektur der Zählrate für den Zerfall während der Meßzeit t_m kann durch folgenden Faktor erfolgen:

$$f(t_m) = \frac{\lambda_{Y-90} \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_m}} \quad (19)$$

Das Produkt $f(t_3) \cdot f(t_m)$ ersetzt den üblicherweise für die Berechnung von a_{Sr-90} in Gleichung 20 verwendeten Zerfallsfaktor $1/f_{Y-90}$, der die Zeit von der 2. Yttrium-Abtrennung t_b bis zur halben Meßzeit t_m erfaßt. Das Produkt ist im Zähler der Gleichung 20 einzusetzen.

5.3 Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-90

5.3.1 Die Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-90 nach Einstellung des Gleichgewichtes (20 Tage nach der Eisenhydroxidfällung) über Y-90 erfolgt nach:

$$a_{Sr-90} = \frac{R_n(Y-90)}{f_{Y-90} \cdot \eta_Y \cdot \eta_{Sr} \cdot \varepsilon_{Y-90} \cdot m_A \cdot q_F} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (20)$$

Die Korrektur auf das Datum der Probeentnahme ist in Gleichung 15 beschrieben.

5.3.2 Berechnung der Standardabweichung der spez. Aktivität des Sr-90

$$s_n = \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_o}{t_o}} \text{ s}^{-1} \quad (21)$$

$$s_{a(Sr-90)} = s_{n(Y-90)} \cdot \frac{a_{Sr-90}}{R_n(Y-90)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (22)$$

5.3.3 Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-89

Die Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-89 nach Einstellung des Gleichgewichtes von Sr-90 mit Y-90 wird folgendermaßen durchgeführt:

Zunächst wird nach Gleichung 23 die Nettozählrate $R_{n(\text{Sr-89})}$ ermittelt:

$$R_{n(\text{Sr-89})} = R_{n(\text{Sr-89} + \text{Sr-90})} - R_{n(\text{Y-90})} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{Sr-90}} + \varepsilon_{\text{Y-90}} \cdot F_{\text{Y-90}}}{f_{\text{Y-90}} \cdot \eta_{\text{Y}} \cdot \varepsilon_{\text{Y-90}}} \text{ s}^{-1} \quad (23)$$

Anschließend berechnet man die auf den Zeitpunkt der Probeentnahme korrigierte spezifische, auf die Feuchtmasse (FM) bezogene Aktivität von Sr-89:

$$a_{\text{Sr-89}} = \frac{R_{n(\text{Sr-89})}}{f_{\text{Sr-89}} \cdot \eta_{\text{Sr}} \cdot \varepsilon_{\text{Sr-89}} \cdot m_{\text{A}} \cdot q_{\text{F}} \cdot f_{t_1}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (24)$$

5.3.4 Berechnung der Standardabweichung der spez. Aktivität des Sr-89

Die Standardabweichung der Nettozählrate der Summenmessung von Sr-89 + Sr-90 errechnet man nach Gleichung 21.

Die Standardabweichung der errechneten Nettozählrate von Sr-89 erhält man nach Gleichung:

$$S_{n(\text{Sr-89})} = \sqrt{s_{n(\text{Sr-89} + \text{Sr-90})}^2 + x_1^2 \cdot s_{n(\text{Y-90})}^2} \text{ s}^{-1} \quad (25)$$

x_1 siehe Gleichung 31 a

$$s_{a(\text{Sr-89})} = S_{n(\text{Sr-89})} \cdot \frac{a_{\text{Sr-89}}}{R_{n(\text{Sr-89})}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (26)$$

5.4 Rechenbeispiele

Nach dem Trennungsgang ergeben sich für das Y-90-Präparat folgende Zahlenwerte:

t	$= 16,00 \text{ h}$	η_{Y}	$= 0,98$
$f_{\text{Y-90}}$	$= 0,8411$	$\varepsilon_{\text{Y-90}}$	$= 0,28 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
R_{b}	$= 0,20 \text{ s}^{-1}$	$t_{\text{m}(\text{Y-90})}$	$= 60\,000 \text{ s}$
R_{o}	$= 0,0125 \text{ s}^{-1}$	$t_{\text{o}(\text{Y-90})}$	$= 60\,000 \text{ s}$
$R_{n(\text{Y-90})}$	$= 0,1875 \text{ s}^{-1}$		

Für das Sr-89 + Sr-90-Präparat wurden folgende Zahlenwerte ermittelt:

t_{A}	$= 50,5 \text{ d}$	$R_{n(\text{Sr-89} + \text{Sr-90})}$	$= 0,4375 \text{ s}^{-1}$
t	$= 25,5 \text{ h} = 1,6 \text{ d}$	$\varepsilon_{\text{Sr-90}}$	$= 0,18 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$F_{\text{Y-90}}$	$= 0,2410$	$\varepsilon_{\text{Sr-89}}$	$= 0,23 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$f_{\text{Sr-89}}$	$= 0,9856$	m_{F}	$= 0,800 \text{ kg}$
R_{b}	$= 0,45 \text{ s}^{-1}$	m_{A}	$= 0,006 \text{ kg}$
R_{o}	$= 0,0125 \text{ s}^{-1}$	q_{F}	$= 133,3$
η_{Sr}	$= 0,70$	$t_{\text{m}(\text{Sr-89} + \text{Sr-90})}$	$= 60\,000 \text{ s}$
f_{t_1}	$= 0,5$	$t_{\text{o}(\text{Sr-89} + \text{Sr-90})}$	$= 60\,000 \text{ s}$

5.4.1 Beispiel zur Berechnung der spezifischen Aktivität des Sr-90 über das Y-90:

$$a_{\text{Sr-90}} = \frac{0,1875}{0,8411 \cdot 0,98 \cdot 0,70 \cdot 0,28 \cdot 0,006 \cdot 133,3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

$$a_{\text{Sr-90}} = \underline{1,45 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}}$$

5.4.2 Beispiel zur Berechnung der Standardabweichung der spezifischen Aktivität von Sr-90:

$$s_{n(\text{Y-90})} = \sqrt{\frac{0,20}{60000} + \frac{0,0125}{60000}} \text{ s}^{-1}$$

$$s_{n(\text{Y-90})} = \underline{1,882 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

$$s_{a(\text{Sr-90})} = 1,882 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1,45}{0,1875} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

$$s_{a(\text{Sr-90})} = \underline{0,0146 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}}$$

Das Endergebnis lautet: $\underline{a_{\text{Sr-90}} = 1,45 \pm 0,015 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}}$

5.4.3 Beispiel zur Berechnung der spezifischen Aktivität des Sr-89:

$$R_{n(\text{Sr-89})} = 0,4375 - 0,1875 \cdot \frac{0,18 + 0,28 \cdot 0,2410}{0,8411 \cdot 0,98 \cdot 0,28} \text{ s}^{-1}$$

$$R_{n(\text{Sr-89})} = \underline{0,2364 \text{ s}^{-1}}$$

$$a_{\text{Sr-89}} = \frac{0,2364}{0,9856 \cdot 0,70 \cdot 0,23 \cdot 0,006 \cdot 133,3 \cdot 0,5} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

$$a_{\text{Sr-89}} = \underline{3,72 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}} \text{ am Probeentnahmetag}$$

5.4.4 Beispiel zur Berechnung der Standardabweichung der spezifischen Aktivität von Sr-89:

$$s_{n(\text{Sr-89} + \text{Sr-90})} = \sqrt{\frac{0,45}{60000} + \frac{0,0125}{60000}} \text{ s}^{-1}$$

$$s_{n(\text{Sr-89} + \text{Sr-90})} = \underline{2,776 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

Errechnete Nettozählrate von Sr-89

$$x_1 = \frac{0,18 + 0,28 \cdot 0,2410}{0,8411 \cdot 0,98 \cdot 0,28} = 1,0723$$

$$s_{n(\text{Sr-89})} = \sqrt{(2,776 \cdot 10^{-3})^2 + 1,0723^2 \cdot (1,882 \cdot 10^{-3})^2} \text{ s}^{-1}$$

$$s_{n(\text{Sr-89})} = \underline{0,0043 \text{ s}^{-1}}$$

Das Endergebnis lautet: $\underline{a_{\text{Sr-89}} = 3,72 \pm 0,003 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}}$

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Ergänzend zu Kapitel IV.5 werden die hier benutzten Gleichungen für die Berechnung der Nachweisgrenzen angegeben:

Zur Berechnung der Nachweisgrenze für Sr-90 über die Messung von Y-90 gilt folgende Gleichung:

$$G_{\text{Sr-90}} = \varphi \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{R_{\text{o(Y-90)}}}{t_{\text{m(Y-90)}}} \cdot \left(1 + \frac{t_{\text{m(Y-90)}}}{t_{\text{o(Y-90)}}}\right)} \text{ Bq} \quad (27)$$

Bei Bezug der Nachweisgrenze $G_{\text{Sr-90}}$ auf die Feuchtmasse einer Lebensmittelprobe gilt:

$$g_{\text{Sr-90}} = G_{\text{Sr-90}} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Sr}} \cdot \eta_{\text{Y}} \cdot f_{\text{Y-90}} \cdot m_{\text{A}} \cdot q_{\text{F}}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (28)$$

In entsprechender Weise läßt sich, sofern Sr-90 und Y-90 nicht vorhanden sind, die Nachweisgrenze $G_{\text{Sr-89}}$ berechnen.

$$G_{\text{Sr-89}} = \varphi \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{R_{\text{o(Sr-89)}}}{t_{\text{m(Sr-89)}}} \cdot \left(1 + \frac{t_{\text{m(Sr-89)}}}{t_{\text{o(Sr-89)}}}\right)} \text{ Bq} \quad (29)$$

Der Wert für $g_{\text{Sr-89}}$ kann nach folgender Gleichung ermittelt werden:

$$g_{\text{Sr-89}} = G_{\text{Sr-89}} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Sr}} \cdot f_{\text{Sr-89}} \cdot m_{\text{A}} \cdot q_{\text{F}}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (30)$$

Im Ereignisfall muß ausschließlich nach Gleichung 31 u. 32 verfahren werden.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze von Sr-89 in Gegenwart von Sr-90 und Y-90 gilt:

$$G_{\text{Sr-89}} = \varphi \cdot k \cdot \sqrt{\frac{R_{\text{o(Sr-89+Sr-90)}}}{t_{\text{m(Sr-89+Sr-90)}}} \cdot \left[1 + \frac{t_{\text{m(Sr-89+Sr-90)}}}{t_{\text{o(Sr-89+Sr-90)}}}\right] + \frac{x_1 \cdot R_{\text{n(Y-90)}}}{t_{\text{m(Sr-89+Sr-90)}}} + (x_1 \cdot S_{\text{n(Y-90)}})^2} \text{ Bq} \quad (31)$$

wobei für x_1 folgender Ausdruck gilt:

$$x_1 = \frac{\varepsilon_{\text{Sr-90}} + \varepsilon_{\text{Y-90}} \cdot F_{\text{Y-90}}}{f_{\text{Y-90}} \cdot \eta_{\text{Y}} \cdot \varepsilon_{\text{Y-90}}} \quad (31a)$$

Bei Umrechnung der Nachweisgrenze $G_{\text{Sr-89}}$ auf die Feuchtmasse der jeweiligen Lebensmittelprobe gilt:

$$g_{\text{Sr-89}} = G_{\text{Sr-89}} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Sr}} \cdot f_{\text{Sr-89}} \cdot m_{\text{A}} \cdot q_{\text{F}}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (32)$$

6.1 Rechenbeispiele

Die Nachweisgrenze $G_{\text{Sr-90}}$ ergibt sich nach Gleichung 27 unter Berücksichtigung des Kalibrierfaktors:

$$\varphi = \frac{1}{0,28}$$

$$G_{\text{Sr-90}} = \frac{4,645}{0,28} \cdot \sqrt{\frac{0,0125}{60000} \cdot \left(1 + \frac{60000}{60000}\right)} \text{ Bq}$$

$$G_{\text{Sr-90}} = \underline{0,011 \text{ Bq}}$$

Für die Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität im Lebensmittel erhält man nach Gleichung 28:

$$g_{\text{Sr-90}} = 0,011 \cdot \frac{1}{0,70 \cdot 0,98 \cdot 0,8411 \cdot 0,006 \cdot 133,3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g_{\text{Sr-90}} = \underline{0,024 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

Da x_1 bereits berechnet wurde, erhält man für die Nachweisgrenze $G_{\text{Sr-89}}$ durch Einsetzen der Zahlenwerte in Gleichung 31:

$$G_{\text{Sr-89}} =$$

$$\frac{4,645}{0,23} \cdot \sqrt{\frac{0,0125}{60000} \cdot \left[1 + \frac{60000}{60000}\right]} + \frac{1,0723 \cdot 0,1875}{60000} + (1,0723 \cdot 1,882 \cdot 10^{-3})^2 \text{ Bq}$$

$$G_{\text{Sr-89}} = \underline{0,057 \text{ Bq}}$$

Für die feuchtmassebezogene Nachweisgrenze im Lebensmittel gilt nach Gleichung 32:

$$g_{\text{Sr-89}} = 0,057 \cdot \frac{1}{0,70 \cdot 0,9856 \cdot 0,006 \cdot 133,3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

$$g_{\text{Sr-89}} = \underline{0,103 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

- Strontiumträgerlösung (10 mg Sr^{2+} pro ml H_2O): 24,15 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pro l bidest. H_2O
- Yttriumträgerlösung (5 mg Y^{3+} pro ml H_2O): 17,0605 g YCl_3 pro l bidest. H_2O
- Bariumträgerlösung (10 mg Ba^{2+} pro ml H_2O): 15,16 g BaCl_2 pro l bidest. H_2O
- Eisenträgerlösung (10 mg Fe^{3+} pro ml H_2O): 72,34 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ pro l bidest. H_2O
- Salpetersäure $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 415,45 ml 65%ige HNO_3 werden auf 1000 ml verdünnt
- Essigsäure $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 343,14 ml Eisessig werden auf 1000 ml verdünnt

- Natriumchromatlösung $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 32,39 g Na_2CrO_4 pro l bidest. H_2O
- Ammoniumacetatlösung $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 231,2 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pro l bidest. H_2O
- Natriumcarbonatlösung $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 105,99 g Na_2CO_3 pro l bidest. H_2O
- Natriumcarbonatlösung 25 %ig ($2,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Ammoniumacetatlösung 50 %ig ($6,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Ammoniumoxalatlösung 0,1 %ig ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salzsäure 32 %ig ($10,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salzsäure 16 %ig ($4,7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Oxalsäure
- Oxalsäure, 8 %ige Lösung in H_2O ($0,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Ammoniak, 25 %ige Lösung in H_2O ($13,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Natronlauge 25 %ig ($8,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salpetersäure, rauchend ($24,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Ammoniumchlorid
- Methanol p. a.
- NH_3 -Gas, Druckgasflasche
- UHU-Lösung (UHU-Alleskleber extra) 5 %ig (5 g UHU/100 ml Aceton)
- Wasserstoffperoxid, 10 %ig ($2,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Diethylether

7.2 Geräte

- Muffelofen für die Nachveraschung
- Weißbandfilter, $\varnothing 125 \text{ mm}$ (z. B. Schleicher und Schüll, Nr. 589/2), aschefreie Rundfilter für quantitative Analysen mittelschnell, Filtrationszeit (s) nach Prüfsystem Herzog = 140, Schwarzbandfilter, $\varnothing 125 \text{ mm}$ (z. B. Schleicher und Schüll, Nr. 589/1), aschefreie Rundfilter für quantitative Analysen schnell, Filtrationszeit (s) nach Prüfsystem Herzog = 50
- Schwarzbandfilter, aschefrei, $\varnothing 70 \text{ mm}$ (z. B. Schleicher und Schüll, Nr. 589/1)
- Glasfaserfilter, $\varnothing 70 \text{ mm}$ (z. B. Schleicher und Schüll, Nr. 8)
- Saugflasche und Porzellannutsche
- Teflon-Vakuumpumpe
- Tiegel zum Veraschen aus Porzellan, hohe Form, $\varnothing 60 \text{ mm}$, $h = 75 \text{ mm}$
- pH-Meter
- Infrarotoberflächenverdampfer, $\varnothing 30 \text{ cm}$
- Zentrifuge für 500 ml- und 250 ml-Zentrifugengläser
- Zentrifuge für 100 ml-Zentrifugengläser
- 500 ml-Zentrifugengläser
- 250 ml-Zentrifugengläser
- 100 ml-Zentrifugengläser
- Glasfritten, Porosität 4
- V2A-Metall-Zentrifugenhülsen mit abschraubbarem Boden
- Magnetrührer
- Rührstäbchen
- Meßschälchen, hohe Form, $\varnothing 30 \text{ mm}$, $h = 8 \text{ mm}$ (über den Fachhandel zu beziehen)
- Low-Level-Beta-Zählgerät (über entsprechende Hersteller zu beziehen)

Literatur

- (1) Scarpitta, S., Fisenne, I.M.: EML Procedures Manual. Report HASL-300-Ed. 27-Vol. 1, Nov. 1990, Section 4.5, p. 195–236
- (2) Atomic Energy of Canada, Ltd.: Radiochemical Procedures for Strontium and Yttrium. Report CRC-688, 1957, 17 p.
- (3) Martell, E. A.: The Chicago Sunshine Method, Absolute Assay of Strontium-90 in Biological Materials, Soils, Waters, and Air Filters. Report AECU-3262, May 1956, 59 p.
- (4) Bryant, F. J., Morgan, A., Spicer, G. S.: The Determination of Radiostrontium in Biological Materials. Report AERE-R-3030, August 1959, 35 p.
- (5) Herrmann, G., Erdelen, G.: Radiochemische Methoden zur Bestimmung von Radionukliden, Strontium 89 und 90. Schriftenreihe Strahlenschutz, Heft 10, 1959, 72 S., Verlag Gersbach und Sohn GmbH, Braunschweig
- (6) World Health Organization: Methods of Radiochemical Analysis, 3. Strontium. WHO, Geneva, 1966, p. 52–83
- (7) Determination of Strontium-89 and Strontium-90 in Water, Vegetation, Soil, and Biological Tissue. Report EMSL-LV-0539-17, March 1979, p. 65–72
- (8) Krieger, H. L., Whittaker, E. L.: Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in Drinking Water, Section 9, Radioactive Strontium in Drinking Water, Method 905.0. Report EPA-600/4-80-32, August 1980, p. 58–74