

**Verfahren zur Schnellbestimmung
von Strontium-89 und Strontium-90
in Lebensmitteln
bei erhöhter Freisetzung von Radionukliden**

E-Sr-89/Sr-90-LEBM-02

Bearbeiter:

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

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

6.a Verfahren zur Schnellbestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 in Lebensmitteln bei erhöhter Freisetzung von Radionukliden

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren ist bei der Untersuchung aller Lebensmittel (außer Milch u. Milchprodukten, Fisch u. Fischprodukten) anzuwenden, wenn die Deposition radioaktiver Stoffe z. B. infolge störfallbedingter Freisetzungen oder nach Unfällen in kerntechnischen Anlagen zu einer hohen Kontamination der Lebensmittel führt. Es soll dazu dienen, möglichst schnell einen Überblick über das Ausmaß einer möglichen Kontamination der Lebensmittel mit Sr-89 und Sr-90 zu gewinnen.

Das beschriebene Verfahren ist sowohl hinsichtlich der radiochemischen Aufarbeitung als auch hinsichtlich der Messung mit einem wesentlich geringeren Zeitaufwand verbunden, als das Verfahren E-Sr-89/Sr-90-LEBM-01. Der Zeitbedarf beträgt für eine Einzelanalyse zwei, für eine Doppelanalyse drei Tage (1). Das Verfahren setzt voraus, daß ein Ionenchromatographie-Gerät und ein Flüssigszintillationsspektrometer (möglichst in Low-Level-Ausführung) zur Verfügung stehen.

2 Probeentnahme

2.1 Allgemeines

Art der Proben, Umfang der Probeentnahme und Auswahl der Probeentnahmeorte richten sich im Ereignisfall nach den auf dem Strahlenschutzvorsorgegesetz basierenden Meßprogrammen.

Bei der Probeentnahme und weiteren Probenbehandlung sind bei erhöhten spezifischen Aktivitäten besondere Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen, damit radioaktive Stoffe nicht verschleppt und Laboratorien und Meßgeräte nicht kontaminiert werden.

Die Hinweise zur Probeentnahme und Probenauswahl unter E- γ -SPEKT-LEBM-01 (Abschnitt 2) gelten sinngemäß.

Zur Vermeidung von Kontaminationen bei erhöhten Radionuklidimmissionen sollte das Probenmaterial bereits bei der Probeentnahme in gut verschließbare Behälter eingebracht werden (z. B. Polyethylengefäße mit Schraubverschluß oder Polyethylenbeutel).

2.2 Grundsätze der Probenauswahl bei höherer Kontamination

Ziel der Beprobung ist es, einen Überblick über den Grad der Kontamination zu gewinnen. Daher sollte die Probenauswahl aus einer vorgegebenen Gesamtheit eher zufallsbedingt erfolgen. Keinesfalls sollte eine Vorauswahl mit Hilfe eines Kontaminationsmonitors getroffen werden.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode und der Zeitplan der Analyse sind schematisch in Abb. 1 dargestellt. Nach der Veraschung der Probe erfolgt das Lösen der Asche und Entfernen von Silikaten, soweit vorhanden. Durch eine Phosphatfällung werden die Erdalkali- von den Alkali-Elementen isoliert. Strontium wird säulenchromatographisch mit Hilfe des strontiumspezifischen Ionenaustauschers SrSPEC™ von Calcium abgetrennt. In einem ionenchromatographischen Feinreinigungsschritt werden die übrigen Störionen entfernt. Anschließend wird Strontium als Carbonat gefällt, in Toluolsulfonsäure gelöst und in einen Flüssigszintillator-Cocktail überführt. Das Beta-Mischspektrum von Strontium-89, Strontium-90 und aufgewachsenem Yttrium-90 wird in einem Flüssigszintillationsspektrometer aufgenommen und mit einem Rechenprogramm entfaltet und ausgewertet.

Die Analytik des Verfahrens wurde so ausgewählt, daß eine möglichst quantitative chemische Ausbeute erzielt wird. Bei eingearbeitetem Personal und eingefahrener Methode werden Sr-Ausbeuten zwischen 80 und 90 % erzielt. Bei der Berechnung der Ergebnisse kann ein geübtes Labor die durchschnittliche Ausbeute der letzten 5 oder 10 Messungen einsetzen. Für eine Bestimmung der Strontium-Ausbeute eignen sich keine gravimetrischen Verfahren, da nur geringe Strontium-Trägermengen eingesetzt werden. Methoden der Wahl sind Atomabsorptionsspektrometrie oder Flammenphotometrie. Die Bestimmung erfolgt durch Messung des Strontiumgehaltes vor Beginn des Trennungsganges, da der natürliche Strontiumgehalt der Probe im allgemeinen nicht vernachlässigt werden kann. Alternativ kann die Ausbeutebestimmung durch die gammaspektrometrische

Tag	Zeit / h	Arbeitsschritt	Aufgabe
1.	3	Trockenveraschung	Mineralisierung
	2 - 3	Lösen der Asche, Silikantfernung	
	1,5 - 2,0	Sr/Ca-Phosphat-Fällung	Alkali-Abtrennung
2.	1,5	Extraktionschromatographie mit SrSPEC™	Sr/Ca-Trennung
	1	Eindampfen	Aufkonzentrierung
	1,5	Ionenchromatographie	Sr-Ba-Trennung, Feinreinigung
	2	Sr-Carbonatfällung	Isolierung
	1 - 20		Flüssigszintillations-Spektrometrie
		Spektrenentfaltung	Berechnung

Abb. 1: Schema und Zeitplan der Sr-89/Sr-90-Schnellbestimmung

Bestimmung des als Tracer zugesetzten Gammastrahlers Sr-85 erfolgen. Hierbei wird Sr-85 mit einer Aktivität von etwa 10 bis 30 Bq eingesetzt. Sr-85 erhöht bei der LSC-Auswertung den Untergrund im Sr-90-Fenster. Dieser Anteil kann durch Messungen von Standard-Proben berechnet werden.

3.2 Probenvorbereitung und Veraschung

Die Vorgaben des entsprechenden Abschnittes in Kapitel E-Sr-89/Sr-90-LEBM-01 und E- γ -SPEKT-LEBM-02 gelten sinngemäß.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Lösen der Asche

Zur Vermeidung einer Ausfällung im alkalischen Milieu müssen die Silikate aus den Aschen von Pflanzen und Gesamtnahrung entfernt werden.

3.3.1.1 Lösen der Asche mit Kieselsäureabtrennung durch SiO₂-Fällung

5 g getrocknete Asche (mit einem maximalen Calcium-Gehalt von 1 g, siehe E- γ -SPEKT-LEBM-01) werden in eine Porzellanschale (150 ml) gegeben, mit 1 ml Strontiumnitrat-trägerlösung (entsprechend 1 mg Strontium) und 5 ml Bariumchloridträgerlösung (entsprechend 5 μ g Barium) versetzt und mit 2 · 30 ml Salzsäure (12 mol · l⁻¹) bis zur Trockne unter dem Oberflächenverdampfer abgeraucht. Die sich bildende Kruste muß öfter mit einem Glasstab durchstoßen werden. Nach dem zweiten Abrauchen wird die Schale 0,5 Stunden in den vorgeheizten Trockenschrank bei 110 °C gestellt. Danach wird die Probe in der noch warmen Schale mit 8 ml Salzsäure (12 mol · l⁻¹) durchfeuchtet, nach einer Wartezeit von 5 bis 10 Minuten mit 100 ml dest. Wasser in ein Becherglas (250 ml) überführt und auf dem Wasserbad 10 bis 15 Minuten bei 50 bis 60 °C digeriert. Anschließend wird über ein 0,45 μ m-Cellulosemischester-Membranfilter, Durchmesser 5 cm, mit Hahnscher Nutsche warm in ein Becherglas (1 l) filtriert und das Filter mit 50 ml heißem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird verworfen. Weiter bei Schritt 3.3.2.

3.3.1.2 Lösen der Asche mit Kieselsäureabtrennung durch SiF₄-Bildung

Alternativ kann die Kieselsäure auch als SiF₄ mit Flußsäure nach folgender Vorschrift (2) entfernt werden, sofern ein wasserberieseltes («Perchlorsäure») Abzug zur Verfügung steht.

Zur getrockneten Asche (mit einem maximalen Calcium-Gehalt von 1 g) werden 10 ml Salpetersäure (14 mol · l⁻¹), 2 ml Wasserstoffperoxid (9 mol · l⁻¹) und 20 ml Flußsäure (20 mol · l⁻¹) gegeben. Nach einer Stunde wird mit 5 ml Perchlorsäure (7 mol · l⁻¹), 1 ml Strontiumnitrat-trägerlösung (entsprechend 1 mg Strontium) und 5 ml Bariumchlorid-trägerlösung (entsprechend 5 μ g Barium) versetzt und auf dem Sandbad abgeraucht. Das Abrauchen wird nötigenfalls wiederholt bis die Asche von organischen Stoffen und Silikaten befreit ist. Die Probe wird mit 100 ml dest. Wasser aufgenommen und über ein 0,45 μ m-Cellulosemischester-Membranfilter, Durchmesser 5 cm, mit Hahnscher Nutsche in ein Becherglas (1 l) filtriert und das Filter mit 50 ml heißem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird verworfen. Weiter bei Schritt 3.3.2.

3.3.1.3 Lösen der Asche ohne Kieselsäureabtrennung

5 g getrocknete Asche werden in ein Becherglas (250 ml) gegeben, mit 80 ml Salpetersäure (8 mol · l⁻¹) vorsichtig versetzt, 1 ml Strontiumnitrat-trägerlösung (entsprechend 1 mg Strontium) und 5 ml Bariumchlorid-trägerlösung (entsprechend 5 μ g Barium) hin-

zugefügt, zum Sieden erhitzt und zur Trockne eingedampft (ca. 1 Stunde). Die Probe wird mit 100 ml heißer Salzsäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgenommen und 5 Minuten zum Sieden gebracht. Man läßt kurz abkühlen und filtriert heiß über ein $0,45 \mu\text{m}$ -Cellulosemischester-Membranfilter, Durchmesser 5 cm, mit Hahnscher Nutsche in ein Becherglas (1 l) und wäscht das Filter mit 50 ml heißem Wasser. Der Rückstand wird verworfen.

3.3.2 Phosphatfällung

Bei einem zu erwartenden Calcium-Gehalt der Probe von weniger als 50 mg Calcium in der Asche wird mit 5 ml Calciumchloridlösung (entsprechend 100 mg Calcium) versetzt. Angaben zum Calciumgehalt von Nahrungsmitteln finden sich in E- γ -SPEKT-LEBM-01. Anschließend wird die salzsaure Probenlösung mit dest. Wasser auf ein Volumen von 400 ml gebracht und die Lösung auf einem heizbaren Magnetprüher zum starken Sieden erhitzt.

20 g Diammonium-Hydrogen-Phosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (= ca. 150 mMole) werden in 35 ml dest. Wasser gelöst, in einen Tropftrichter gegeben und zur stark siedenden Probenlösung langsam zugetropft. Wenn sich der an der Eintropfstelle bildende Niederschlag nicht mehr auflöst, wird 10 bis 30 Minuten abgewartet, bis die Kristallisation beendet ist (3). Das Probenvolumen, das sich durch das Sieden verringert, wird mit dest. Wasser auf 300 bis 350 ml aufgefüllt. Die Lösung wird wieder zum starken Sieden gebracht und das restliche Fällungsmittel hinzugetropft. Die Lösung wird ca. 5 Minuten am Sieden gehalten. Der heiße Magnetprüher wird gegen einen kalten ausgetauscht und das Probenvolumen mit dest. Wasser auf 400 ml ergänzt. Man läßt die Lösung im kalten Wasserbad kurz abkühlen und fügt zur abgekühlten Lösung 30 ml Ammoniak-Lösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) über einen Tropftrichter hinzu (die Lösung wird dabei auf einen pH-Wert von etwa 10 eingestellt; das Ammoniak muß nicht Carbonat-frei sein, da hier keine Yttrium-Hydroxid-Fällung durchgeführt wird). Die Lösung wird weitere 15 Minuten im Wasserbad unter Rühren abgekühlt. Anschließend wird der Phosphatniederschlag aufgeschlämmt und über eine G4-Fritte (Durchmesser 6,8 cm) abfiltriert (evtl. Filtrat ein zweites Mal über Filterkuchen geben) und 2 mal mit je 30 ml kalter (= Raumtemperatur) Natronlauge ($0,0125 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Der Niederschlag wird ca. 10 Minuten trocken gesaugt und mit einem Glasstopfen festgedrückt.

3.3.3 Calcium/Strontium-Trennung mit Extraktionschromatographie

3.3.3.1 Herstellen der Säule

In eine Glassäule (Maße: $12,5 \text{ cm} \times 1,1 \text{ cm}$ (Länge \times Durchmesser), Gesamt-Volumen 12,8 ml) wird oberhalb des Ablaufhahns ein Glaswollebausch eingebracht und festgedrückt. Der Wattebausch wird in einer Schicht von 10 mm mit Glaskugeln (80 bis 100 mesh), alternativ sauberer feinsten Sand (50 bis 100 mesh, 0,1 bis 0,3 mm), bedeckt. Die Säule wird zu einem Drittel mit dest. Wasser gefüllt. Man läßt 2,5 g des strontiumspezifischen Ionenaustauschers SrSPECTM, Korndurchmesser 50 bis 100 μm , in einem Becherglas mit dest. Wasser aufquellen. Anschließend wird der Ionenaustauscher aufgeschlämmt und in die Säule überführt. Beim Ablassen der Säulenflüssigkeit darf der Ionenaustauscher nicht trocken laufen. (Die Säule darf nicht trocken gefüllt werden, da SrSPECTM bei Zugabe von Wasser oder wäßrigem Lösungsmittel quillt). Der Ionenaustauscher wird mit Glaskugeln, 80 bis 100 mesh, in einer Schicht von 10 mm oben abgedeckt. Das so entstandene Austauscherbett hat eine Bettlänge von ca. 7,2 cm und ein Bettvolumen von ca. 6,8 ml (4).

3.3.3.2 Die Fließgeschwindigkeit bei der Elution beträgt ca. $0,4$ bis $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Sie kann durch Absaugen der Lösung mit einer peristaltischen Pumpe auf 2 bis $4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ erhöht werden. Die Säule wird nacheinander mit 2 Bettvolumina Salpetersäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), 2 Bettvolumina Salpetersäure ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 2 Bettvolumina Salpetersäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aktiviert. Der Phosphatniederschlag wird mit 56 ml heißer Salpetersäure ($7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vorsichtig gelöst (entsprechend 8 Bettvolumina) und die Probe auf die Säule gegeben. Anschließend wird mit 5 Bettvolumina Salpetersäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), 1 Bettvolumen Salpetersäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 1 Bettvolumen Salpetersäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) das Calcium und ein Teil des Bariums ausgewaschen (5). Mit 6 Bettvolumina Salpetersäure ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird das Strontium eluiert und die Fraktion in Schritt 3.3.5 weiter bearbeitet. Die Säule wird mit 2 Bettvolumina Salpetersäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 5 Bettvolumina Salpetersäure ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gereinigt und zum Schluß mit 5 Bettvolumina Salpetersäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) konditioniert.

3.3.4 Aufkonzentrierung

Die ca. 42 ml umfassende Probe wird mit einem Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft, mit 3 ml Salpetersäure ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgenommen und in ein Vorratsfläschchen (z. B. LSC-Fläschchen) überführt.

3.3.5 Ionenchromatographie

Die Feinreinigung erfolgt in einem Ionenchromatographie-Gerät mit Leitfähigkeitsmessung des Eluenten und elektronischer Unterdrückung der Leitfähigkeit des Grundelektrolyten. Es wird ein stark saurer Ionenaustauscher verwendet (Nucleosil 5 SA, Säulenmaße: Durchmesser 10 mm , Länge 250 mm mit Vorsäule). Von der Trennleistung einer neuen Säule muß man sich besonders im Hinblick auf die Strontium-Barium-Trennung vor dem analytischen Einsatz durch einen Testlauf überzeugt haben. Der Elutionsverlauf wird durch Messung der Leitfähigkeit verfolgt. Probenschleife 1 ml , Fluß $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elutionsmittel wird ein mit Natronlauge ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von 5 eingestelltes Gemisch aus Citronensäure ($7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), Ethylendiamin ($3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und Aceton ($5 \text{ Vol.} \%$) verwendet. Nach dem Zusammengeben der Komponenten wird der Eluent über ein $0,45 \mu\text{m}$ -Cellulosemischester-Membranfilter, Durchmesser 5 cm , filtriert. 1 ml der Probenlösung wird durch ein $0,45 \mu\text{m}$ Membranfilter (Spritzenfilter) auf die Säule gegeben (maximaler Strontiumgehalt = 2 mg). Die aus ca. 60 ml Eluent bestehende Strontium-Fraktion wird aufgefangen. Das Barium verläßt die Säule erst im Anschluß an das Strontium. Je nach Trennqualität der Säule muß die Strontium-Fraktion zur Vermeidung einer Kontamination durch Ba-140 eventuell etwas vor dem Barium-Peak geschnitten werden (6).

3.3.6 Strontium-Carbonat-Fällung

Zu den ca. 60 ml des Ionenchromatographie-Eluenten werden in einem Becherglas (250 ml) 2 ml Strontiumnitraträgerlösung (entsprechend 20 mg Strontium) hinzugefügt. Durch tropfenweise Zugabe von Natronlauge ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird auf einen pH-Wert von ca. 12 eingestellt, 2 g festes Ammoniumcarbammat hinzugefügt, die Lösung zum Sieden erhitzt und 30 Minuten mit einem heizbaren Magnetrührer am Sieden gehalten. Die Lösung wird ca. 8 Minuten im Eisbad abgekühlt, über ein $0,45 \mu\text{m}$ -Celluloseacetat-Membranfilter, Durchmesser $2,5 \text{ cm}$, mit Hahnscher Nutsche dekantiert und filtriert, der Rest wird mit Sodalösung ($0,094 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) überführt. Es wird mit 10 ml kaltem dest. Wasser, anschließend mit 3 bis 5 ml Methanol gewaschen und ca. 8 Minuten unter Vakuum trocken gesaugt.

3.3.7 Das Strontiumcarbonat wird zusammen mit dem Membranfilter in das Szintillationsmeßfläschchen überführt und im auf 80 °C vorgeheizten Trockenschrank 2 bis 3 Minuten getrocknet. Das LSC-Fläschchen wird abgekühlt, der Niederschlag mit 2 ml wäßriger Toluolsulfonsäure-Lösung (25 Gew. %) aufgelöst und nach dem Lösen des Carbonats (es ist keine CO₂-Entwicklung mehr zu beobachten) 19 ml Szintillatorlösung hinzugefügt. Zur Vermeidung von Lichteinflüssen wird das LSC-Fläschchen mit Aluminiumfolie umhüllt. Im Anschluß wird 3 Minuten mit dem Reagenzglasschüttler intensiv durchmischt.

4 Messung der Aktivität

Das Spektrum der Szintillatorlösung wird mit einem Low-Level-Flüssigszintillationspektrometer aufgenommen.

Die Probe läßt man 20 Minuten im Probenraum des auf eine Temperatur von 15 °C eingestellten Flüssigszintillationsspektrometers abkühlen. Anschließend wird 10 × 100 Minuten gemessen.

Da die Kalibrierung des Verfahrens relativ aufwendig ist und im Ernstfall keine ausreichende Zeit dafür zur Verfügung stehen dürfte, muß die Kalibrierung rechtzeitig vor den Messungen erfolgen. Zur Kalibrierung des Gerätes und für die Auswertung des Probenpektrums müssen Spektren des Untergrundes und von Meßpräparaten gemessen werden, die jeweils nur eines der Radionuklide Sr-89, Sr-90 bzw. Y-90 enthalten. Dabei muß die Sr-89- bzw. Sr-90-Aktivität exakt bekannt sein. Die Aktivität des Y-90-Präparates muß nicht genau bekannt sein; das Präparat darf jedoch keine Sr-90-Anteile enthalten. Sr-90 **und** Sr-89 werden durch ein Mischspektrum oder durch die Überlagerung der reinen Spektren kalibriert. Die erforderlichen Präparate für die Messung dieser Spektren werden, wie nachfolgend beschrieben, hergestellt:

1. Untergrund: In ein 20 ml-Szintillationszählfläschchen aus kaliumarmem Glas werden 35 mg Strontiumcarbonat (entsprechend 20 mg Strontium), das nach Schritt 3.3.6 hergestellt wurde, in 2 ml wäßriger Toluolsulfonsäure-Lösung (25 Gew.%) gelöst und die Lösung mit 19 ml Szintillatorlösung gemischt.
2. Sr-89-Standard: 1 ml einer wäßrigen Sr-89-Standardlösung (entsprechend einigen hundert Bq), wird zusammen mit 2 ml Strontiumnitraträgerlösung (entsprechend 20 mg Strontium) nach Schritt 3.3.6 als Strontiumcarbonat gefällt. Das Strontiumcarbonat wird in ein 20 ml-Szintillationszählfläschchen aus kaliumarmem Glas gegeben, in 2 ml wäßriger Toluolsulfonsäure-Lösung (25 Gew.%) gelöst und die Lösung mit 19 ml Szintillatorlösung gemischt. Die Sr-89-Standardlösung muß frei sein von signifikanten Aktivitäten an Sr-90. Es wird daher empfohlen, nur relativ frische Standardlösungen zu benutzen. Zur Kontrolle der Sr-90-Aktivität in der Sr-89-Standardlösung sollte im Zweifelsfall der Sr-90-Anteil durch Abtrennen und Messen des Y-90 bestimmt werden.
3. Sr-90-Standard: Ein Sr-90-Standard, der auch das Y-90 enthalten kann, wird aus einer Sr-90-Standardlösung analog wie der Sr-89-Standard hergestellt.
4. Y-90-Standard: 1 ml einer wäßrigen Sr-90-Standardlösung (etwa 300 Bq), die Y-90 im Gleichgewicht enthält, wird über den strontiumspezifischen Ionenaustauscher gereinigt (siehe Schritt 3.3.4). Man fängt die saure, Y-90 enthaltende Fraktion auf. Um das Y-90 aus der Lösung mit inaktivem Strontiumcarbonat zu fällen und dieses in eine Szintillatorlösung zu überführen, wird zuerst 1 ml der Strontiumträgerlösung (entsprechend 20 mg Strontium) zugegeben. Anschließend wird wie unter 3.3 Radiochemische Trennung, Schritte 3.3.6 und 3.3.7, weiter verfahren. Alternativ läßt sich Y-90 auch nach

Schritt 3.3.5 ionenchromatographisch trennen, indem man die Fraktion vom Start bis zum Anfang des Strontiumpeaks auffängt.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Für die Kalibrierung des Flüssigszintillationsspektrometers kann ein Rechen- und Graphikprogramm zur Verfügung gestellt werden, das annähernd gleiche Quenchverhältnisse in allen Meß- und Kalibrierpräparaten voraussetzt. Es basiert auf einem von der Leitstelle F nach dem Prinzip der Spektrensubtraktionsmethode erarbeiteten und in QuickBasic geschriebenen Programm (F-Sr-89/Sr-90-MILCH-02). Dieses Programm wurde in Visual Basic Vers. 3.0 für Windows übertragen und in erweiterter Form an die Erfordernisse des Arbeitens unter Windows™ und dem eingesetzten Flüssigszintillationsspektrometer angepaßt.

Das Programm benötigt die Spektren von Untergrund- und Standard-Präparaten, deren Herstellung in Abschnitt 4 beschrieben ist. Die Aktivitäten von Sr-89 und Sr-90, mit denen die entsprechenden Standardspektren aufgenommen wurden, müssen bekannt sein. Zusätzlich müssen Energiegrenzen für die Unterteilung des gesamten Spektralbereiches in drei verschiedene Regionen A, B und C eingegeben werden. Die Energiefenster sind so zu setzen, daß in den Regionen die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Impulsanteile registriert werden (die Angaben sind beispielhaft für ein im Handel befindliches Low-Level-Flüssigszintillationsspektrometer).

Region	Energiebereich (Kanalzahl)	möglicher Ursprung der Impulse
A	300–700	Untergrund, Y-90, Sr-89, Sr-90
B	700–830	Untergrund, Y-90, Sr-89
C	830–950	Untergrund, Y-90

Zuerst werden alle Regionen der Proben- und Standardspektren von Untergrundbeiträgen bereinigt. Anschließend werden mit Hilfe der Referenzspektren, die mit reinen Y-90- bzw. Sr-89-Präparaten erhalten wurden, die Y-90-Anteile aus den Regionen A und B und der Sr-89-Anteil aus Region A eliminiert, so daß nur die Impulsanteile von Sr-90 bzw. Sr-89 übrigbleiben. Die entsprechenden Standardspektren werden auch benutzt, um Nachweiswahrscheinlichkeiten für Sr-90 und Sr-89 in den Regionen A bzw. B zu ermitteln. Sämtliche Parameter (Energie- bzw. Kanalgrenzen, Kalibrierfaktoren und deren Zählfehler) werden nach der Kalibrierung in zwei Dateien gespeichert und für die Entfaltung und Auswertung von Probenspektren bereitgehalten. Das Programm berechnet neben der spezifischen Probenaktivität beider Radionuklide auch die entsprechenden zählstatistischen Fehler und die Erkennungs- und Nachweisgrenzen in Anlehnung an Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen. Eine ausführliche Darstellung des Entfaltungs- und Auswertungsverfahrens ist in (7) wiedergegeben.

In einem zweiten Teil des Auswerteprogramms kann die Lage der Energiegrenzen automatisch bestimmt werden. Dabei wird durch Verschieben der Referenzspektren eine Anpassung an das Mischspektrum optimiert. Gleichzeitig wird (bei bekanntem Y-90-Gehalt des Y-90-Referenzspektrums) die aufgewachsene Y-90-Aktivität bestimmt und mit der aus der Sr-90-Aktivität zu erwartenden Tochteraktivität verglichen. Die automatisch bestimmten Energiegrenzen können dem Standardprogramm zur Auswertung übergeben werden.

5.1 Rechenbeispiel

In einer mit Sr-89- und Sr-90-Aktivität versetzten Grünkohlprobe wird von dem unter Abschnitt 5 genannten Rechenprogramm folgende spezifische Aktivität von Sr-89 und Sr-90 unter Berücksichtigung von Einwaage (500 g FM), chemischer Ausbeute (88 %), eingesetztem Aliquot (1/3) und Meßzeit (10 × 100 Minuten) ermittelt:

$$c_{\text{Sr-89}} = 9,4 \pm 0,4 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$c_{\text{Sr-90}} = 7,9 \pm 0,3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Fehlerbetrachtung wird auf das Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen verwiesen. Das unter Abschnitt 5 genannte Programm berechnet die zählstatistischen Fehler in Anlehnung an dieses Kapitel.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen wird auf die Ausführungen in Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen verwiesen. Das unter Abschnitt 5 beschriebene Programm berechnet die Nachweis- und Erkennungsgrenzen in Anlehnung an dieses Kapitel.

Mit dem in Abschnitt 5.1 genannten Beispiel werden folgende Nachweisgrenzen der spezifischen Aktivität erreicht:

$$g_{\text{Sr-89}} = 0,17 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g_{\text{Sr-90}} = 0,22 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Als Anhaltspunkt für die erreichbaren Nachweisgrenzen können Werte für Sr-89 von etwa 14 mBq (entsprechend $100 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$) und für Sr-90 von etwa 10 mBq (entsprechend $70 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$) bei einer Meßzeit von 10 × 100 Minuten dienen. Diese Werte wurden aus dem Spektrum einer Blindprobe ermittelt, die weder Sr-89 noch Sr-90/Y-90 enthielt.

Für eine Kurzzeitmessung von 10 Minuten ergibt sich für dieselbe Blindprobe eine Nachweisgrenze von 0,21 Bq (entsprechend $1,5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$) für Sr-89 und von 0,12 Bq (entsprechend $0,85 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$) für Sr-90. Diese Nachweisgrenzen liegen um den Faktor ≥ 50 unter dem niedrigsten in der EURATOM-Verordnung Nr. 3954/87 (8) genannten Höchstwert für Strontiumisotope von $75 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ für Säuglingsnahrungsmittel.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Sofern verfügbar, sind für die radiochemischen Trennungen analysenreine Substanzen zu verwenden.

- Aceton
- Ammoniaklösung (13 mol·l⁻¹)
- Ammoniumcarbammat, fest
- Bariumchloridträgerlösung 1 µg Ba²⁺ pro ml als BaCl₂
- Calciumchloridlösung 20 mg Ca²⁺ pro ml als CaCl₂
- Citronensäure
- Ethylendiamin
- Flußsäure 40 Gew.% (20 mol·l⁻¹)
- Methanol
- Natriumhydroxid (10 mol·l⁻¹, 1 mol·l⁻¹ und 0,0125 mol·l⁻¹)
- Perchlorsäure 70 Gew.% (7 mol·l⁻¹)
- rauchende Salpetersäure 95 bis 96 Gew.% (23 mol·l⁻¹)
- konzentrierte Salpetersäure (14 mol·l⁻¹)
- verdünnte Salpetersäure (8, 6, 1, 0,1, 1·10⁻³ und 1·10⁻⁴ mol·l⁻¹)
- rauchende Salzsäure 37 Gew.% (12 mol·l⁻¹)
- verdünnte Salzsäure (1 mol·l⁻¹)
- Sodalösung 1 Gew.% (0,094 mol·l⁻¹)
- Strontiumnitratträgerlösung 1 bzw. 10 mg Sr²⁺ pro ml als Sr(NO₃)₂
- Toluolsulfonsäurelösung 25 Gew.%, in dest. Wasser gelöst
- Wasserstoffperoxid 30 Gew.% (9 mol·l⁻¹)
- Flüssigszintillatorlösung (z. B. Fa. Canberra-Packard, Insta-Gel®)
- Ionenchromatographiesäule 250 × 10 mm mit Vorsäule
- Kationenaustauscher für die Ionenchromatographie, stark sauer, Nucleosil 5 SA, Fa. Macherey-Nagel
- strontiumspezifischer Ionenaustauscher SrSPEC™, Korndurchmesser 50 bis 100 µm, Fa. Eichrom

7.2 Geräte

- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors
- Flüssigszintillationsmeßfläschchen aus kaliumarmem Glas
- Flüssigszintillationspektrometer (Low-Level-Ausführung) mit Vielkanalanalysator
- Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsmessung und elektronischer Unterdrückung der Leitfähigkeit des Grundelektrolyten, Probenschleife 1 ml
- HPLC-Pumpe
- Membranfilter (Celluloseacetat) 0,45 µm, Durchmesser 2,5 cm
- Membranfilter (Cellulosemischester) 0,45 µm, Durchmesser 5 cm
- Magnetrührer, heizbar
- Personalcomputer für die Auswertung der Betaspektren

Literatur

- (1) Heilgeist, M.: Die schnelle Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in Lebensmitteln – zum Stand der Entwicklung. 10. Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, veranstaltet vom Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, 28.–30. 4. 1998, Hamburg
- (2) Borus-Böszörményi, N., J. Kovács: Bestimmung des Gehaltes an Sr-90 und Sr-89 in Proben tierischer und pflanzlicher Herkunft, J. Radioanal. Chem. 68 (1982) 23–38
- (3) Heilgeist, M.: Improved Method for Strontium/Calcium Coprecipitation by Phosphate for Sr-89 and Sr-90 Analysis in Food, J. Radioanal. Nucl. Chem. 210 (1996) 219–225
- (4) SrSPEC™-Produktprospekt der Fa. Eichrom

- (5) Horwitz, E. P., R. Chiarizia, M. L. Dietz: A Novel Strontium-Selective Extraction Chromatographic Resin, *Solv. Extr. Ion Exch.* 10 (1992) 313–336
- (6) Heilgeist, M.: Einsatz der Ionenchromatographie zur Abtrennung von Radiostrontium aus Lebensmittelproben. 9. Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, veranstaltet vom Institut für Strahlenhygiene des Bundesamtes für Strahlenschutz, 25.–27. 4. 1995, Oberschleißheim
- (7) Tait, D., A. Wiechen: Schnelle simultane Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in Rohmilch durch Flüssigzintillationspektrometrie. 8. Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, veranstaltet vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, 24.–26. Oktober 1990, Berlin
- (8) Verordnung (EURATOM) Nr. 3954/87 des Rates vom 22. Dezember 1987, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften (30. 12. 1987)