

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Milchproben

F- γ -SPEKT-MILCH-01

Bearbeiter:

A. Wiechen
D. Tait

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

ISSN 1865-8725

Version September 1992

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

1 Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Milchproben

1 Anwendbarkeit

Die nachstehend beschriebenen Verfahren sind bei der Untersuchung aller Milchproben anzuwenden, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz und der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen im Routinefall zu überwachen sind.

2 Probeentnahme

Nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz sind im Routinefall monatliche Entnahmen von Rohmilchproben aus Sammel tanks in ausgewählten, größeren Molkereien oder Sammelstellen vorgesehen. Die Molkereien bzw. Sammelstellen sind in einem Probeentnahmeplan festzulegen, so daß von Monat zu Monat dieselben Betriebe beprobt werden können und damit geschlossene Zeitreihen entstehen.

Die Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen sieht während der Grünfütterzeit die Entnahme von jeweils 2 Stichproben bei einem Milcherzeugerbetrieb, vorzugsweise im Bereich der ungünstigsten Einwirkungsstelle, und einer nahegelegenen Molkerei oder Milchsammelstelle vor. Im Fall der Entnahme beim Milcherzeuger muß durch Absprache sichergestellt werden, daß die Proben möglichst von Tieren stammen, die im Hauptbeaufschlagungsgebiet weiden oder aus diesem Sektor mit Grünfütter versorgt werden. Mischprobenherstellung bezüglich des Entnahmeortes oder der Entnahmezeit ist in diesem Fall nicht zulässig.

Die Entnahme flüssiger Proben stellt im Prinzip kein allzu großes Problem dar. Einige Dinge sind jedoch zu beachten, damit die Proben für die in dem jeweiligen Betrieb erzeugte bzw. in der Molkerei durchgesetzte Milch repräsentativ sind: Die Rohmilch muß aus den Sammel tanks der Betriebe oder Stapel tanks der Molkereien gezogen werden, die bereits gefüllt und in denen die Milch durch Umpumpen oder Rühren durchmischt ist. Werden die Proben aus einem Hahn oder Ablaufstutzen entnommen, so muß vor der Entnahme eine dem nicht durchmischten Totvolumen entsprechende Menge ablaufen. Existieren in einem Betrieb mehrere Groß tanks oder werden die Tanks täglich mehrfach gefüllt, so sollte möglichst aus allen Tankfüllungen aliquoten Volumina eine Tagesmischprobe hergestellt werden. Je nach vorgesehener Messung (flüssige Milch, Milchpulver, Asche) ist eine Gesamtprobenmenge zwischen 2 und 10 l zu entnehmen.

Milchproben sollten stets vor dem Transport von der Molkerei oder dem Erzeuger zum Laboratorium durch Zusatz von 3,5 ml 5%iger Natriumazidlösung pro Liter konserviert werden, um eine Säuerung zu verhindern.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die Milchproben werden nach Möglichkeit in flüssiger Form direkt mit einem Ge-Gamma-Spektrometer gemessen. Für den Fall, daß nur ein Gamma-Spektrometer mit geringer Ansprechwahrscheinlichkeit und/oder relativ hohem Untergrund zur Verfügung steht, kann es erforderlich sein, die Proben zu trocknen, evtl. sogar bei Temperaturen unterhalb von 400 °C zu veraschen und die Milchpulver bzw. Aschen zu messen, um die geforderten Nachweisgrenzen zu erreichen. Allerdings können beim Trocknungs-, insbesondere aber beim Veraschungsprozeß bedeutende Mengen an Iodradioisotopen verloren gehen, so daß sie nach dieser Aufarbeitung der Proben nicht mehr quantitativ zu bestimmen sind.

3.2 Probenvorbereitung

Kann die Milchprobe in flüssiger Form gemessen werden, so ist keine weitere Probenvorbereitung erforderlich. Sollte allerdings im Laboratorium nur ein Halbleiterdetektor mit geringer Ansprechwahrscheinlichkeit und/oder eine Bleiabschirmung mit zu hohem Untergrund zur Verfügung stehen, so daß die geforderten Nachweisgrenzen nur mit einem unverhältnismäßigen Zeitaufwand bei der Messung erreicht werden können, muß die Probe getrocknet oder ausnahmsweise sogar verascht werden und dann das Milchpulver bzw. die Asche gemessen werden.

3.2.1 Trocknung

Milchproben lassen sich am besten mit Walzen- oder Sprühtrocknern zu Milchpulver verarbeiten. Sprühtrockner für Kleinmengen von einigen Litern sind auf dem Markt erhältlich. Stehen diese Geräte nicht zur Verfügung, so müssen die Proben auf dem Wasserbad oder unter einem Infrarotstrahler eingedampft und im Trockenschrank bei 102 °C getrocknet werden. Die Milchpulverproben müssen, insbesondere wenn sie durch Trocknen auf dem Wasserbad und im Trockenschrank hergestellt wurden, vor der Messung in einem Flügelmischer zerkleinert und homogenisiert werden.

Eine Alternative zu den vorgenannten Trocknungsverfahren besteht darin, die Milch mit Labenzym dickzulegen und sie dann im Mikrowellengerät zu trocknen. Die optimalen Bedingungen für die Dicklegung und den Trocknungsprozeß müssen in diesem Fall mit dem zur Verfügung stehenden Labenzympräparat und dem jeweils vorhandenen Mikrowellenherd experimentell ermittelt werden. Im Anschluß an den Trocknungsprozeß ist das leicht verhornte Material im Mörser zu zerkleinern und zu homogenisieren.

Die Ausbeute an Milchpulver ist für die Umrechnung der Meßergebnisse auf die flüssige Milch zu ermitteln.

3.2.2 Veraschung

Falls es sinnvoll erscheint, können die nach 3.2.1 hergestellten Milchpulverproben für die gamma-spektrometrische Messung verascht werden. In der Regel kann die Nachweisgrenze bei der Messung der Milchaschen gegenüber der Messung von Milchpulver nicht nennenswert gesenkt werden. Für die Bestimmung von Sr-90 (siehe F-Sr-90-MILCH-01 und F-Sr-90-MILCH-02) ist stets eine Veraschung erforderlich. Dazu wird das Milch-

pulver in Quarzgutschalen bei einer Ofentemperatur unter 400 °C verascht. Die Schalen mit dem Probengut werden in den noch kalten Ofen gestellt. Zunächst wird die Luftzufuhr zum Ofen so stark wie möglich gedrosselt, um eine Verschwelung der Proben zu erreichen und eine Entzündung zu vermeiden. Erst am Ende des Schwelprozesses werden die Luftschieber des Ofens geöffnet. Während des Veraschungsprozesses müssen die Proben einmal aufgerührt werden, um dem Luftsauerstoff Zutritt zu verschaffen und so eine vollständige Zerstörung des organischen Materials zu erreichen. Die Aschen werden nochmals durch Mischen in einem Taumel- oder Rhönradmischer unter Zugabe einiger Achat- oder Porzellankugeln homogenisiert.

Um Ablagerungen von Schwelprodukten in Schornsteinen und dadurch mögliche Schornsteinbrände einerseits und Umweltbelastungen durch die Schwelprodukte andererseits zu vermeiden, ist es zu empfehlen, bei der Veraschung größerer Mengen biologischen Materials einen Veraschungsofen mit katalytischer Nachverbrennung einzusetzen. Besonders bewährt haben sich solche Ofenkonstruktionen, bei denen der Veraschungsraum direkt durch einen großen Durchgangsquerschnitt mit der katalytischen Nachverbrennungseinheit mit zusätzlicher Beheizung verbunden ist.

Die Ascheausbeute ist zu ermitteln, damit die Meßergebnisse auf die Trockenmasse (TM) und die flüssige Milch umgerechnet werden können.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist für die gamma-spektrometrische Messung nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

Zur Gamma-Spektrometrie finden sich grundlegende Ausführungen und Hilfen in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.3 dieser Meßanleitungen.

Die Messung der Gamma-Spektren erfolgt mit einem Ge-Spektrometer (> 15 % relative Ansprechwahrscheinlichkeit verglichen mit einem 3" × 3" NaI(Tl)-Detektor für die 1,33 MeV Linie des Co-60). Flüssige Milch und Milchpulver werden in 1 l-Ringschalen gemessen. Milchaschen preßt man auf ein definiertes Volumen (50 cm³) in eine Schraubdose mit ebenem Boden und mißt diese auf dem Halbleiterdetektor.

Die quantitative Kalibrierung der Gamma-Spektrometer erfolgt mit wässrigen Standardlösungen und muß in der Regel energieabhängig durchgeführt werden, da bei weitem nicht für alle Radionuklide, die in Umweltproben vorkommen können, Standardlösungen zu beschaffen sind. Für die Kalibrierung sollten nach Möglichkeit nur Misch- oder Einzellösungen von Einliniennukliden oder solchen Kaskadenstrahlern verwendet werden, bei denen Summationsverluste in den Linien vernachlässigt werden können. Diese Summationsverluste können bei den heute erhältlichen, großvolumigen Detektorkristallen im Fall einiger Kaskadenstrahler für Ringschalengeometrien Werte bis zu 30 % annehmen! Für die Kalibrierung geeignete Radionuklide sind Am-241, Cd-109, Co-57, Te-123m, Ce-139, Hg-203, Sn-113, Be-7, Sr-85, Cs-137, Mn-54, und Zn-65. I-131 ist zwar in Mischstandards in der Regel nicht enthalten, kann jedoch als Einzelstandardlösung bezogen werden. Es sollte anstelle des ungeeigneten Ba-133 eingesetzt werden, um zwischen den Linien des Te-123m bzw. Ce-139 und den Linien des Be-7 bzw. Cs-137 einen weiteren Eichpunkt zu erhalten. Für die quantitative Kalibrierung oberhalb der 1115,55 keV-Linie des Zn-65 kann auch das K-40 insbesondere dann in Betracht

gezogen werden, wenn ein Gamma-Spektrometer kalibriert werden muß, das selbst einen niedrigen Untergrund an K-40 aufweist. Bei der Kalibrierung bis zu einer Energie von etwa 1800 keV, läßt sich in aller Regel der Einsatz von Y-88 nicht vermeiden, obwohl es als Kaskadenstrahler Summationsverluste aufweist. Es ist daher in Mischstandardlösungen fast immer enthalten. Die Summationsverluste in der Y-88-Linie bei 1836,06 keV kann man dadurch korrigieren, daß man zunächst eine Kalibrierung bis zur Zn-65-Linie bei 1115,55 keV ohne Berücksichtigung der Y-88-Linien durchführt, dann für die 898,4 keV-Linie des Y-88 einen Korrekturfaktor gegen die Nachweiswahrscheinlichkeitskurve bestimmt und mit diesem Faktor die Summationsverluste in der höherenergetischen Linie kompensiert. Diese einfache Korrektur ist möglich, weil beide Y-88-Linien praktisch identische Summationsverluste aufweisen. Danach wird eine neue Kalibrierkurve unter Einschluß der korrigierten Nachweiswahrscheinlichkeit der höherenergetischen Linie des Y-88 approximiert.

Bei Beachtung der obigen Hinweise kann man auch für große Detektoren eine einwandfreie Kalibrierkurve bis zur Energie von etwa 1800 keV erstellen. Das Problem der Summationsverluste tritt jedoch ebenso bei den eigentlichen Probenmessungen auf, wenn kritische Kaskadenstrahler vorhanden sind. Solche Kaskadenstrahler, die in der Milch unmittelbar nach einem nuklearen Ereignis vorkommen können, sind I-132, Cs-134 und La-140. Insbesondere für dosisrelevante Radionuklide, wie z. B. das Cs-134, sollten mit Hilfe einer Kalibrierlösung, die für dieses Radionuklid erhältlich ist, Korrekturfaktoren, bezogen auf die Kalibrierkurve, bestimmt werden, mit denen die Zählraten der auszuwertenden Linien hochgerechnet werden können. Des weiteren sei darauf hingewiesen, daß in der Literatur Rechenprogramme beschrieben sind, mit denen Korrekturfaktoren für Summationsverluste für Kaskadenstrahler für definierte Detektoren und geometrische Anordnungen der Proben mit guter Genauigkeit abgeschätzt werden können. Eine Übersicht über diese Rechenverfahren wird in einem Bericht der PTB, Braunschweig gegeben (1).

Abweichungen der Selbstabsorptionsverluste in der zu messenden Probe gegenüber den Kalibrierlösungen infolge der unterschiedlichen Dichten können bei Messungen flüssiger Milchproben stets vernachlässigt werden, da die Dichten flüssiger Milch nahe 1 liegen (Vollmilch: $1,030 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Magermilch: $1,033 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Die Schüttdichten von Milchpulvern weichen deutlich von 1 ab und liegen je nach Herstellungsverfahren und -bedingungen im Bereich von $0,5$ und $0,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Bei Pulvermessungen in 1 l-Ringschalen liegen für die in der Milch zu erwartenden Radionuklide die aufgrund der geringeren Selbstabsorption erforderlichen Korrekturen im ungünstigsten Fall bei einigen Prozenten und können bei der routinemäßigen Überwachung in aller Regel vernachlässigt werden, zumal die Meßwerte eher zu einer geringfügigen Überschätzung der realen Werte führen. Das gilt auch für die Messung von Milchaschen mit Schüttdichten von $0,50$ bis $0,55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, die in der Regel in sehr kleinen und daher hinsichtlich der Selbstabsorption eher unkritischen Meßgeometrien von allenfalls 50 cm^3 durchgeführt werden.

Für Präzisionsmessungen können die Selbstabsorptionskorrekturen gegen die wässrigen Kalibrierlösungen experimentell in Abhängigkeit von der Energie mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, indem man bekannte Aktivitäten verschiedener Einlinien-nuklide in Medien unterschiedlicher Dichte von $0,3$ bis $2,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ mißt. Die Herstellung von Medien mit Dichten oberhalb von $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, in die die Radionuklide homogen eingebracht werden können, stellt kein Problem dar. Es eignen sich hierfür Salze mit sehr hoher Löslichkeit in Wasser, so z. B. Natriumperchlorat oder Natriumdichromat. Salze, die Elemente mit hoher Ordnungszahl enthalten, sollten nicht benutzt werden, da die zu messenden Proben solche Elemente ebenfalls nicht in nennenswerten Mengen enthalten.

Dichten unter $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ lassen sich mit im Handel erhältlichen Kieselgelen unterschiedlicher, aber stets relativ enger Korngrößenverteilung realisieren. Diese Kieselgele bringt man in der feuchten, handelsüblichen Form in das Meßgefäß ein und tropft die einzubringende Radionuklidlösung möglichst gut verteilt auf die Oberfläche des Gels. Anschließend wird das Gel im Trockenschrank getrocknet, das Meßgefäß mit einem gut schließenden Klemm- oder Schraubdeckel versehen und so lange in einem Taumelmischer geschüttelt, bis eine homogene Verteilung der Radionuklide erreicht ist. Die Verteilung muß evtl. durch mehrfache gamma-spektrometrische Messungen kontrolliert werden.

Auf eine in der Literatur beschriebene Methode der rechnerischen Korrektur von Selbstabsorptionsverlusten sei an dieser Stelle hingewiesen (2).

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Für Personal-Computer stehen zur Auswertung von Gamma-Spektren leistungsfähige Programme verschiedener Software-Anbieter zur Verfügung, die die Aktivitätskonzentration der Radionuklide berechnen. Es sollten solche Programme bevorzugt werden, die für alle wichtigen Radionuklide die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen entsprechend Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen vorsehen (siehe auch Punkt 6) und die Erkennungsgrenze in den Suchalgorithmen als Kriterium für die Entscheidung benutzen, ob eine Linie vom Untergrund verschieden ist oder nicht.

Ergebnisse der Aktivitätskonzentrationen oder deren Nachweisgrenzen sind stets, auch im Fall von Milchpulver- oder Aschemessungen, in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ Milch anzugeben.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Nachweisgrenzen der Gamma-Spektrometrie von Milchproben (auch in Form von Pulvern oder Aschen) werden nicht nur von der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors und den kernphysikalischen Daten der zu messenden künstlichen Radionuklide, sondern insbesondere vom K-40-Gehalt der zu messenden Probe bestimmt, der etwa $50 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ Milch beträgt. Das Untergrundspektrum der Meßanordnung hat in diesem Fall eine geringere Bedeutung.

Die Nachweisgrenzen werden nach Kapitel IV.5, Unterkapitel 4.5, Gleichung 4.32a dieser Meßanleitungen berechnet. Für den Fall, daß die Algorithmen des benutzten Auswerteprogramms für die Berechnung der Nachweisgrenzen nicht der Gleichung in Kapitel IV.5 entsprechen, sind Korrekturen erforderlich, die evtl. nachträglich vorgenommen werden müssen. Beispiele für die Berechnung der Nachweisgrenzen bei der Gammaskpektrometrie finden sich in Kapitel IV.5, Unterkapitel 6.4 und 6.5. Im vorliegenden Fall kann diesen Beispielen analog verfahren werden.

Als Anhaltspunkt für die erreichbaren Nachweisgrenzen mögen die nachfolgenden Werte für die Messung flüssiger Milch (1 l Milch in einer Ringschale), für die Messung von Milchpulver (600 g Pulver in einer 1 l-Ringschale) und für die Messung von Milchasche (30 g Asche in einer 50 cm^3 -Schraubdose) auf dem Detektor (25% relativer Ansprechwahrscheinlichkeit, Abschirmung und Detektor als Low-level-Ausführung, Meßzeit: 12 Stunden) gelten. Die Milch, das daraus hergestellte Pulver und die Milchasche, die für die Nachweisgrenzenbestimmungen eingesetzt wurden, enthielten außer dem natürlichen K-40-Gehalt von $50 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ keine weiteren Gamma-Strahler in nennenswerten

Mengen. Die in der Tabelle aufgeführten Werte für die Nachweisgrenzen des Referenzradionuklids Co-60 und von Radionukliden, die in der Milch vorkommen können, sind auch für den Fall der Pulver- bzw. Aschemessungen auf die flüssige Milch umgerechnet worden und in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben.

Nachweisgrenzen in Milch ($\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$)

Radionuklid	Art der Messung		
	flüssige Milch	Milchpulver	Milchasche
Co-60	0,20	0,06	0,08
I-131	0,14	–	–
Te-132	0,13	0,03	0,03
I-132	0,53	–	–
I-133	0,17	–	–
Cs-134	0,14	0,03	0,04
Cs-136	0,15	0,04	0,04
Cs-137	0,17	0,04	0,04
Ba-140	0,52	0,11	0,08
La-140	0,17	0,03	0,03

Die Wertetabelle weist aus, daß die Messung von Milchpulver gegenüber der Messung flüssiger Milch eine deutliche Absenkung der Nachweisgrenze erlaubt. Die Messung der Aschen bedeutet in der Regel keine weitere Verbesserung, es sei denn, es könnte für die Messung eine sehr viel größere Aschemenge in einer optimierten geometrischen Anordnung eingesetzt werden.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Außer Natriumazid für die Konservierung der Proben und evtl. Labenzym für die Dicklegung der Milch vor dem Trocknen in einem Mikrowellengerät werden keine weiteren Chemikalien benötigt, da radiochemische Trennungen nicht durchzuführen sind.

7.2 Geräte

- Sprühtrockner, alternativ Walzentrockner, Infrarotstrahler, Wasserbad, Trockenschrank, Mikrowellenherd zum Trocknen der Milch (falls erforderlich)
- Veraschungsöfen mit katalytischer Nachverbrennung, Veraschungsschalen aus Quarzglas zum Veraschen von Milchpulver (falls erforderlich)
- Flügelmischer, 3D-, Taumel- oder Rhönradmischer, evtl. Mörser zum Homogenisieren von Pulvern oder Aschen
- Ringschalen oder Schraubdosens für die gamma-spektrometrische Messung
- Ge- bzw. Ge(Li)-Halbleiterdetektor (> 15% relative Ansprechwahrscheinlichkeit, Halbwertsbreite < 2,1 keV bei 1,33 MeV) mit Vorverstärker und Hochspannungsversorgung

- Hauptverstärker (NIM-Modul)
- Analog-Digital-Konverter (NIM-Modul)
- Vielkanalanalysator konventioneller Art oder entsprechender externer Speicher mit mindestens 4096 Kanälen (NIM-Modul)
- Übertakten mit Spannungsversorgung für die Aufnahme von NIM-Modulen
- Personal-Computer oder Workstation mit entsprechender Software für die Auswertung der Gamma-Spektren

Literatur

- (1) Debertin, K. und Schötzig, U.: Bedeutung von Summationskorrekturen bei der Gammastrahlenspektrometrie mit Germaniumdetektoren. PTB RA.24, Braunschweig, Mai 1990
- (2) Debertin, K. und Jianping, R.: Measurement of the Activities of Radioactive Samples in Marinelli Beakers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A278 (1989), 541–549