

**Verfahren zur gammaspektrometrischen
Bestimmung von Radionukliden
in Krustentieren (Garnelen)**

G- γ -SPEKT-KRUST-01

Bearbeiter:

G. Kanisch
A. Krüger

Leitstelle für Fisch und Fischereierzeugnisse, Krustentiere,
Schalentiere, Meereswasserpflanzen

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 Krustentieren (Garnelen)

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren kann zur Untersuchung von Fleisch von Krustentieren verwendet werden. Nach dieser Meßanleitung ist das Fleisch der Garnelen (*Crangon crangon*) von der Nordseeküste, welches nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (IMIS-Routineprogramm) zu überwachen ist, zu messen.

Das Verfahren geht von einer Messung mit Germanium-Detektor nach einer vorher erfolgten, zeitaufwendigen Veraschung aus. Deshalb ist es insbesondere auch für Low-Level-Messungen an Garnelenfleisch im Rahmen radioökologischer Untersuchungen geeignet, bei denen die für die Ableitungen von Wiederaufarbeitungsanlagen charakteristischen gammastrahlenden Radionuklide, neben den Cäsium-Isotopen z. B. auch Co-60 und Ru-106, erfaßt werden sollen.

2 Probeentnahme

Zur Beschaffung von Garnelenproben von der deutschen Nord- und Ostseeküste besteht die Möglichkeit, sich an Fischereigenossenschaften, oder direkt an Krabbenfischer zu wenden. Vom Krabbenfischer kann man eine genaue Auskunft über die Herkunft der gefischten Garnelen bekommen. Der Probeentnehmer muß sich für die bei Fischereigenossenschaften beschafften Proben genaue Informationen über deren Herkunft geben lassen. Die Garnelen werden hauptsächlich vom Frühjahr bis zum Spätherbst gefangen. Die Probeentnahme in den Wintermonaten ist möglich, sofern diese nicht durch Eisgang behindert wird.

Um die spätere Bearbeitung im Labor erheblich zu vereinfachen, ist anzuraten, sich von der Fischereigenossenschaft bereits gekochte und geschälte Garnelen geben zu lassen. In dieser Form werden sie, zum Verzehr bestimmt, verkauft. Vom Krabbenfischer kann man bereits gekochte Garnelen erhalten, diese müssen später im Labor noch geschält werden, was einen beträchtlichen Arbeitsaufwand darstellt.

Für die Gammamessung nach der Veraschung ist eine Probe von etwa 3 kg gekochter und geschälter Garnelen ausreichend. Die Aschemenge reicht auch für die Durchführung einer anschließenden Sr-90-Bestimmung aus. Die Probe ist gekühlt (Eiskisten) ins Labor zu transportieren. Dort kann die Probe über Nacht gekühlt (aber nicht tiefgefroren) gelagert werden und muß dann möglichst bald verarbeitet werden.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Es werden gekochte und geschälte Garnelen (als Garnelenfleisch bezeichnet) verwendet. Die gesamte erhaltene Feuchtmasse wird getrocknet und anschließend längere Zeit bei einer Ofentemperatur von maximal 450 °C verascht. Die Asche wird daraufhin nach Homogenisierung auf einem Germanium-Halbleiter-Detektor gemessen.

Iod-Isotope können wegen ihrer Verflüchtigung bei der Veraschung mit diesem Verfahren nicht quantitativ gemessen werden. Zur quantitativen Bestimmung von Iod-Isotopen wird auf die Meßanleitung G- γ -SPEKT-KRUST-02 verwiesen.

3.2 Probenvorbereitung

Die Feuchtmasse gekochter und geschälter Garnelen wird zur Trocknung in mit Transparentpapier ausgelegte größere Edelstahlschalen überführt. Die Trocknung in geeigneten Trockenschränken erfolgt 1 bis 2 Tage bei einer Temperatur von etwa 110 °C. Danach wird die Trockenmasse ermittelt. Das Verhältnis Feuchtmasse zu Trockenmasse liegt für Garnelenfleisch bei etwa 4,0.

Die anschließende Veraschung erfolgt ebenso wie bei Fischfleisch. Hierzu wird auf die Meßanleitung G- γ -SPEKT-FISCH-01 verwiesen.

Nachdem die Veraschung beendet und die Probe abgekühlt ist, wird die Aschemasse bestimmt. Für Garnelenfleisch ist mit einem Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse von etwa 40 (Bereich 30 bis 50) zu rechnen. Dieses Verhältnis wird bei der Berechnung des Meßergebnisses für den Bezug auf die Feuchtmasse benötigt. Die Asche wird zum Abschluß mit einem Mörser homogenisiert und dann zur Gammamessung in einen geeigneten, der Menge der Asche angepaßten Meßbecher eingefüllt und darin mit einem Stempel vorsichtig mit Handkraft zusammengepreßt.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Aufarbeitung ist nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

Zur Messung der Aschen wird ein Reinst-Germanium-Detektor eingesetzt [von 20 bis 25 % relativer Nachweiswahrscheinlichkeit verglichen mit einem 3" \times 3"-NaI(Tl)-Detektor für die 1332,5-keV-Linie von Co-60; die Halbwertsbreite h bei 1332,5 keV sollte nicht größer als etwa 2,2 keV sein]. Die für die Abschirmung verwendete Bleiburg sollte eine allseitige Wandstärke von 10 cm besitzen.

Zum Einfluß des K-40-Gehaltes wird auf die Meßanleitung G- γ -SPEKT-FISCH-01 verwiesen. Als Schätzwert für den Gehalt an K-40 im Garnelenfleisch kann man einen Wert von etwa 50 Bq \cdot kg⁻¹ FM annehmen.

Wegen der meist geringen Aschemengen werden zylindrische Meßgefäße aus Kunststoff (PVC) unterschiedlicher Größe verwendet, wobei auch mit wechselnden Füllhöhen im Meßbecher zu rechnen ist. Die Böden der Gefäße sollen möglichst plan sein. Für

Aschemassen von nur wenigen Gramm empfiehlt sich die Verwendung eines 50 ml-Gefäßes, wobei die genaue Zentrierung des Gefäßes auf dem Detektor zu beachten ist.

Zu grundlegenden Ausführungen zur Gammaskpektrometrie wird auf die Kapitel IV.1.1 bis IV.1.3 dieser Meßanleitungen verwiesen.

Die Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit unter Einbeziehung der zu Wasser unterschiedlichen Selbstabsorption erfolgt wie in der Meßanleitung G- γ -SPEKT-FISCH-01. Ebenso sind die dort aufgeführten Anmerkungen zur Ermittlung des Null-effektes zu beachten.

5 Berechnung des Analyseergebnisses

Für die Auswertung von Gammaskpektren stehen kommerzielle Auswerteprogramme für Personal Computer zur Verfügung. Auf die dabei im einzelnen durchzuführenden Berechnungen wird in Kap. IV.1.1 dieser Meßanleitungen ausführlicher eingegangen.

Ist vom Nuklid r eine Gammalinie mit der Netto-Zählrate R_r nachgewiesen worden, errechnet sich die spezifische Aktivität a_r des Nuklids r , bezogen auf die Feuchtmasse (FM) und den Zeitpunkt der Probeentnahme nach der Gleichung 1 (vgl. Meßanleitung G- γ -SPEKT-FISCH-01):

$$a_r = \frac{R_r \cdot f_2}{\varepsilon \cdot p_\gamma \cdot m_A \cdot q_F \cdot f(t_A, t_m, \lambda_r)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (1)$$

Darin bedeuten:

ε = von der Energie und Füllhöhe abhängige Nachweiswahrscheinlichkeit für Wasser

f_2 = Selbstabsorptionskorrektionsfaktor für Asche

p_γ = Gamma-Emissionswahrscheinlichkeit

m_A = Masse der zur Messung eingesetzten Asche in kg

q_F = Verhältnis Feuchtmasse/Aschemasse

t_A = Zeitdifferenz zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung in s

t_m = Meßzeit in s

λ_r = Zerfallskonstante des Nuklids r ($\lambda_r = \ln 2/t_r$) in s^{-1}

t_r = Halbwertszeit des Nuklids r in s

Abklingfaktor:

$$f(t_A, t_m, \lambda_r) = (e^{-\lambda_r \cdot t_A}) \cdot (1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}) / (\lambda_r \cdot t_m)$$

Die Standardabweichung $s(a_r)$ der spezifischen Aktivität a_r lautet:

$$s(a_r) = s(R_r) \cdot a_r / R_r \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (2)$$

wobei die Standardabweichung der Nettozählrate $s(R_r)$ nach dem im Kapitel IV.5.4 vorgestellten Verfahren zu berechnen ist, bzw. vom Auswerteprogramm zu übernehmen ist. Für ein Rechenbeispiel zu Gl. 1 wird auf die Meßanleitung G- γ -SPEKT-FISCH-01 verwiesen.

5.1 Fehlerbetrachtung

Die nach Gl. 2 errechnete Standardabweichung berücksichtigt nur den zählstatistischen Anteil. Hinzu kommt eine Unsicherheit aus der Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit, die im allgemeinen nicht unter 5% und vor allem bei größeren Summationskorrekturen insgesamt bis zu 7% betragen kann. Wenige Prozent an Unsicherheiten bei der Bestimmung der Probenmassen und des Verhältnisses Feuchtmasse zu Aschemasse (andere Fehler sind vernachlässigbar) kommen weiterhin dazu und müssen nach den Regeln des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen, Abschnitt 4.9, zu der zählstatistischen Unsicherheit addiert werden. Erfahrungsgemäß liegt die gesamte Unsicherheit bei etwa 10%.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Berechnung der Nachweisgrenzen erfolgt nach Gleichung 4.32a oder 4.39a in den Abschnitten 4.5 und 4.6 des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen; Rechenbeispiele dafür finden sich auch in den Abschnitten 6.4 bis 6.7 des Kapitels IV.5. Von dem verwendeten Auswertprogramm erhaltene Nachweisgrenzen müssen gegebenenfalls nachträglich korrigiert oder umgerechnet werden, wenn nicht alle Parameter – wie hier in Gl. 1 beschrieben – verwendet werden können. Dies gilt vor allem auch für eine zum Abschnitt 4.5 des Kapitels IV.5 abweichende Definition der Nachweisgrenze im verwendeten Programm.

In Tabelle 1 sind für einige Radionuklide typische, aus mehreren Aschespektren von Garnelenfleisch ermittelte Nachweisgrenzen für eine Ausgangsmenge von etwa 3 kg Feuchtmasse zusammengestellt. Dabei wurde ein Ge-Detektor mit einer relativen Nachweiswahrscheinlichkeit von 24% [relativ zum 3" \times 3" NaI(Tl)-Detektor] mit einer Bleiabschirmung von 10 cm Dicke verwendet. Die Messung erfolgte in einem zylindrischen Meßbecher von 6,8 cm Durchmesser.

Tabelle 1: Typische Nachweisgrenzen für Garnelenfleischaschen für eine zur Veraschung eingesetzte Ausgangsmenge von etwa 3 kg Feuchtmasse
NWG in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM, bezogen auf das Meßdatum, Meßzeit 20 Stunden

Nuklid	E (keV)	NWG $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
Co-60	1332,5	0,050
Ru-103	497,1	0,029
Ru-106	621,8	0,31
Sb-125	427,9	0,091
Cs-134	604,7	0,038
Cs-137	661,7	0,043

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Chemikalien werden nicht benötigt, da radiochemische Trennungen nicht durchzuführen sind.

7.2 Geräte

Probeentnahme

- Eisbehälter/Kühlbehälter

Probenvorbereitung

- Waage
- Trockenschrank

Veraschung

- Veraschungsofen mit katalytischer Nachverbrennung (organische Abgase müssen vollständig zu CO₂ und H₂O verbrannt werden)
- Edelstahlschalen (V4A): 40 × 40 cm, 40 × 20 cm, 20 × 20 cm; Höhe: 6,5 cm
- Transparentpapier zum Auslegen der Edelstahlschalen: Schleicher & Schuell, No. 10 62 05 63, 90/95 g · m⁻²
- Mörser zum Homogenisieren der Asche

Messung

- zylindrische Kunststoffgefäße verschiedener Größe mit möglichst ebenem Boden
- Weitere Geräte sind der Meßanleitung G- γ -SPEKT-FISCH-01 zu entnehmen