

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung spezifischer Aktivitäten von Radionukliden in Fisch

G- γ -SPEKT-FISCH-01

Bearbeiter:

G. Kanisch

U. Rieth

A. Krüger

Leitstelle für Fisch und Fischereierzeugnisse, Krustentiere,
Schalentiere, Meereswasserpflanzen

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung spezifischer Aktivitäten von Radionukliden in Fisch

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient zur gammaspektrometrischen Untersuchung von Fischproben, in denen nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG) im IMIS-Routinemessprogramm oder nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen im bestimmungsgemäßen Betrieb (REI) die spezifischen Aktivitäten von Radionukliden zu ermitteln sind.

Das Verfahren ist insbesondere für Low-level-Messungen im Rahmen radioökologischer Untersuchungen geeignet, da infolge einer vorherigen Veraschung niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden.

2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Fisch ist man im Allgemeinen auf die Unterstützung durch die entsprechenden Berufssparten (Fischer, Züchter) bzw. auf das Angebot des Handels angewiesen. Der Probenehmer hat sicherzustellen, dass die zu entnehmende Probe dem Herkunftsgewässer zugeordnet werden kann. Der Ursprungsort der Probe ist möglichst genau festzuhalten. Neben der Artenbezeichnung sind im Süßwasserbereich der Name des Gewässers und bei Fließgewässern nach Möglichkeit der Flusskilometer anzugeben, für Seefisch das Fanggebiet bzw. die Koordinaten des Fangorts. Nach einer Verordnung der Europäischen Union müssen im Markt zu erwerbende Proben mit der Handelsbezeichnung (Artenbezeichnung) und dem Fanggebiet ausgezeichnet sein (1).

Die Probenmenge richtet sich nach dem Untersuchungszweck. Für Untersuchungen nach dem StrVG und der REI sind mindestens 1,5 kg Fischfleisch erforderlich; von einer nicht filetierten Ausgangsprobe müssen daher mindestens 3 kg vorhanden sein. Sollen zusätzlich die spezifischen Aktivitäten von Strontium-, Plutonium- und Americiumisotopen bestimmt werden, ist eine Probenmenge von bis zu 5 kg Fischfleisch erforderlich. Bei einigen Fischarten, z. B. Sprotten, kann wegen deren geringer Größe auch der Gesamtfisch untersucht werden. Das Entscheidungskriterium ist die übliche Verzehrsgewohnheit für die jeweilige Fischart. Es ist darauf zu achten, dass es sich bei den Einzelfischen um verkehrsfähige Exemplare handelt.

Lebende Fische werden am Ort der Probeentnahme sofort getötet, nach Arten sortiert in Kunststoffbeutel verpackt und gekühlt möglichst direkt ins Laboratorium transportiert. Können die Proben hier nicht sofort verarbeitet werden, müssen sie bis zur weiteren Bearbeitung bei ca. -20 °C gelagert werden.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Der Gesamtfisch oder das nach dem Filetieren erhaltene Fischfleisch wird bei 100 °C bis 110 °C getrocknet und anschließend bei einer Ofentemperatur von maximal 420 °C verascht. Die spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in der homogenisierten Asche werden mit einem Germaniumdetektor gemessen.

Die spezifische Aktivität von Iodisotopen kann wegen des niedrigen Siedepunktes von Iod (184 °C) mit der hier vorgestellten Methode quantitativ nicht ermittelt werden. Zum quantitativen Nachweis von Iodisotopen wird auf das Verfahren G- γ -SPEKT-FISCH-02 verwiesen.

3.2 Probenvorbereitung

Alle für die Vorbereitung der Aschen eingesetzten Werkzeuge, z. B. Edelstahl- und Keramikschalen, sowie die Messbecher sind vor jeder Benutzung mit einer Reinigungslösung zu säubern.

Bei der Filetierung von frischem oder aufgetautem Fisch ist darauf zu achten, dass Gräten weitgehend entfernt werden; das erhaltene Fischfleisch wird grob zerkleinert. Fischfleisch oder Gesamtfisch werden zur anschließenden Trocknung in Edelstahl- oder Porzellanschalen, die mit aschefreiem Transparentpapier ausgelegt sind, überführt. Eingefrorene Filetproben werden direkt in den vorbereiteten Edelstahlschalen aufgetaut, da die freiwerdende Gewebeflüssigkeit nicht verworfen werden darf, sondern in die Trocknung und Veraschung einbezogen werden muss. Die eingesetzte Feuchtmasse (FM) ist vor der Trocknung zu ermitteln.

Anschließend werden die Fischproben bis zur Massekonstanz, d. h. für ein bis zwei Tage, bei einer Temperatur von etwa 100 °C bis 110 °C getrocknet und die Trockenmasse (TM) ermittelt; das Verhältnis Feuchtmasse zu Trockenmasse beträgt bei Fischfleisch etwa 5.

Im Veraschungsvorgang ist die Zeitdauer bis zum Erreichen der Endtemperatur vom Fettgehalt des Probenmaterials abhängig; sie liegt für normale Fischproben bei ca. 45 Stunden. Bei fettreichen Fischen, z. B. Aal, Makrele, Hering oder Sprotte, ist sie bis auf 90 Stunden zu verlängern, um eine Entzündung der Probe zu vermeiden. Für eine vollständige Veraschung wird in jedem Fall die Endtemperatur für weitere 96 Stunden bis 154 Stunden gehalten.

Für Fischproben mit durchschnittlichem Fettgehalt hat sich folgendes Temperaturprogramm bewährt:

1. Abschnitt: Temperaturerhöhung auf 230 °C innerhalb von 3 Stunden;
2. Abschnitt: Temperaturerhöhung auf die Endtemperatur von 420 °C innerhalb von weiteren 42 Stunden;
3. Abschnitt: Halten der Endtemperatur für mindestens weitere 96 Stunden, optimal 154 Stunden.

Um eine Verflüchtigung von Caesium auszuschließen, wird eine Endtemperatur von 420 °C gewählt. Versuche haben gezeigt, dass unter den oben genannten Bedingungen etwa 1 % des Caesiums während des Veraschungsvorganges verloren geht.

Anmerkung:

Die Gefahr, dass sich die Proben schon bei etwa 300 °C im Ofen entzünden, ist bei der Veraschung von besonders fettreichen Organen, z. B. Dorschleber, besonders erhöht; deshalb darf die Probe in den Schalen nur als dünne Schicht ausgelegt sein. Außerdem ist eine maximale Endtemperatur von 380 °C zu verwenden.

Nach dem Abkühlen der Asche wird die Aschemasse ermittelt, wobei für Fischfleisch mit einem Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse von etwa 80 (Bereich 65 bis 95) zu rechnen ist. Bei Gesamtfisch kann dieses Verhältnis um den Faktor 2 niedriger sein. Für den Zweck der gammaspektrometrischen Messung sind eventuell in der Asche noch vorhandene schwarze Kohlenstoffreste unerheblich. Die Asche wird mit einem Mörser homogenisiert, in einen geeigneten Messbecher eingefüllt und mit einem Stempel manuell vorsichtig zusammengepresst; die erhaltene Füllhöhe wird dokumentiert. Aus der Masse und Füllhöhe sowie aus dem Durchmesser des Messbechers werden die Dichte und die Messgeometrie ermittelt. Erfahrungsgemäß liegt die Pressdichte bei etwa $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität**4.1 Allgemeines**

Zu grundlegenden Ausführungen zur Gammaspektrometrie wird auf das Allgemeine Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen sowie auf die Literatur (2, 3, 4) verwiesen.

4.2 Kalibrierung**4.2.1 Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit**

Zur Ermittlung der Energieabhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit wird auf das Allgemeine Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen verwiesen.

An dieser Stelle wird eine Kalibrierung mit einem Kalibrierpräparat beschrieben. Ein geeignetes Kalibrierpräparat ist z. B. eine wässrige Lösung eines rückführbaren Aktivitätsnormals oder ein rückführbares kommerzielles Kunstharzpräparat. Sind die Voraussetzungen für eine mathematische Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit gegeben, kann auch dieses Verfahren eingesetzt werden.

Die relativen Standardunsicherheiten der eingesetzten Aktivitäten sollten nicht mehr als 1 % betragen; herstellungsbedingt kann die relative Standardunsicherheit der Aktivität des Pb-210 größer sein. Die Messdauern der Kalibriermessungen sind so zu wählen, dass die relativen Standardunsicherheiten der Nettozählraten der einzelnen Gammalinien einen Wert von 1 % sicher unterschreiten.

Im Folgenden wird die Kalibrierung am Beispiel einer wässrigen Lösung mit einer Dichte von $1,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Salzsäure, $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) beschrieben.

Grundsätzlich stehen zwei Varianten zur Verfügung, die sich bezüglich der Auswahl der Radionuklide bei der Kalibrierung und damit in der Berücksichtigung der Koinzidenzsummen unterscheiden.

4.2.1.1 Kalibrierung mit Einliniennukliden

Es wird eine Kalibrierlösung verwendet, die eine ausreichende Aktivität einer beliebigen Anzahl von Gammastrahlern mit nur einer Emissionslinie im Energiebereich zwischen 100 keV bis 1200 keV enthält, z. B. Sr-85, Cs-137, Mn-54 oder Zn-65. Um die Kalibrierkurve auch für Energien unter 100 keV zu erweitern, muss eine zweite Lösung verwendet werden, die z. B. Pb-210, Am-241, Cd-109 und Co-57 enthält. An die aus Gleichung (1) erhaltenen Werte

$$\varepsilon_W(E_{r,i}) = \frac{R_{n,r,i}}{A_r \cdot p_\gamma(E_{r,i})} \cdot f_2(E_{r,i}) \cdot f_{4,r} \quad (1)$$

wird eine Kurve angepasst.

In Gleichung (1) bedeuten:

A_r Aktivität des zur Kalibrierung verwendeten Radionuklids r zum Referenzzeitpunkt in Bq;

$E_{r,i}$ Gammastrahlungsenergie der Linie i des Radionuklids r in keV;

$\varepsilon_W(E_{r,i})$ von der Energie und Füllhöhe abhängige Nachweiswahrscheinlichkeit in Wasser in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

$R_{n,r,i}$ Nettozählrate der Linie i des Radionuklids r in s^{-1} ;

$f_2(E_{r,i})$ Selbstschwächungskorrektionsfaktor in Wasser relativ zu Salzsäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$):

$$f_2(E_{r,i}) = \frac{\varepsilon_{\text{MC}}(\text{H}_2\text{O})}{\varepsilon_{\text{MC}}(\text{HCl})};$$

ε_{MC} Nachweiswahrscheinlichkeit, berechnet aus Monte Carlo (MC)-Simulationen in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

$f_{4,r}$ Zerfallskorrektionsfaktor des Radionuklids r

$$f_{4,r} = \frac{\lambda_r \cdot t_m}{(1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m})} \cdot e^{-\lambda_r \cdot t_A};$$

t_A Zeitdauer zwischen dem Messdatum und dem Bezugsdatum des Aktivitätsnormalis in s;

t_m Messdauer in s;

$p_\gamma(E_{r,i})$ Emissionswahrscheinlichkeit der Linie i des Radionuklids r .

Für den hochenergetischen Bereich steht nur K-40 als Einlinienstrahler zur Verfügung, durch dessen Verwendung aber lange Messdauern resultieren. Deshalb wird auf das Mehrliniennuklid Y-88 ausgewichen, bei dessen Einsatz allerdings Koinzidenzsummkorrektionen erforderlich sind, um Verfälschungen der Kalibrierkurve zu vermeiden (siehe Abschnitt 4.2.1.2).

4.2.1.2 Kalibrierung mit Mehrliniennukliden

Können bereits bei der Kalibrierung Korrekturen für die Koinzidenzsummung berücksichtigt werden, lässt sich der experimentelle Aufwand deutlich vereinfachen, da der Energiebereich von 47 keV bis 1836 keV mit nur einer Mischlösung abgedeckt werden kann. Neben den in Abschnitt 4.2.1.1 genannten Radionukliden für den niederenergetischen Bereich enthält die eingesetzte Mischlösung zusätzlich Mehrliniennuklide, wie Te-123m, Cr-51, Sn-113, Cs-134, Co-60 und Y-88. An die aus Gleichung (2) erhaltenen Werte

$$\varepsilon_W(E_{r,i}) = \frac{R_{n,r,i}}{A_r \cdot p_\gamma(E_{r,i})} \cdot f_1(E_{r,i}) \cdot f_2(E_{r,i}) \cdot f_{4,r} \quad (2)$$

wird eine Kalibrierkurve angepasst.

In Gleichung (2) bedeutet zusätzlich:

$f_1(E_{r,i})$ Korrektionsfaktor für Koinzidenzsummationen der Linie i des Radionuklids r .

4.2.1.3 Erstellung füllhöhenabhängiger Kalibrierkurven

Eine Kalibrierung ist für verschiedene Füllhöhen durchzuführen. Die Füllhöhen der Kalibrierpräparate orientieren sich am Bereich der zu erwartenden Füllhöhen der Messpräparate. Vier solcher energie- und füllhöhenabhängigen Kalibrierkurven sind in Abbildung 1 dargestellt.

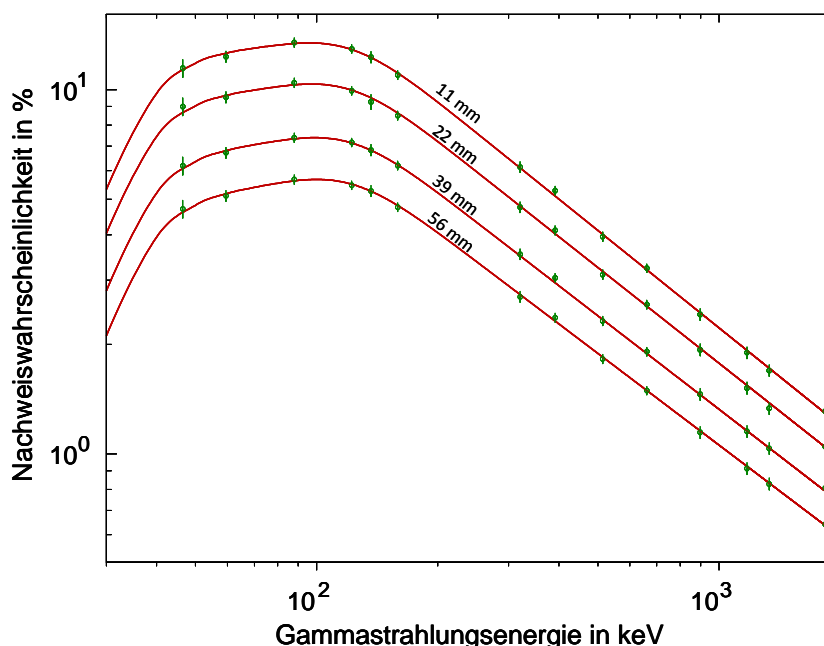


Abb. 1: Gemessene Nachweiswahrscheinlichkeiten in % und angepasste Kurven für verschiedene Füllhöhen von 11 mm bis 56 mm, von oben nach unten angeordnet; bei dem Detektor handelt es sich um einen n-Typ-Detektor mit Aluminium-Endkappe.

4.2.2 Selbstschwächungskorrektur

Die Selbstschwächung innerhalb eines Messpräparates hängt von dessen Dichte, der Elementzusammensetzung sowie den energieabhängigen Massenschwächungskoeffizienten der einzelnen Elemente ab.

Um die nach Abschnitt 4.2.1 erhaltene Nachweiswahrscheinlichkeit in Wasser auf diejenige in Asche zu beziehen, wird ein weiterer Selbstschwächungskorrekturfaktor $f_5(E)$ eingeführt, der von der Energie, der Pressdichte, der Elementzusammensetzung und der Füllhöhe abhängt. Für dessen Berechnung bieten sich spezielle Softwaretools an. Die ungefähre Kenntnis der geometrischen Abmessungen des Detektors ist hierbei ausreichend.

Für Fischfleischaschen kann die in Tabelle 1 zusammengestellte Elementzusammensetzung herangezogen werden, um den Massenschwächungskoeffizienten der Fischfleischasche als gewichtetes Mittel der Massenschwächungskoeffizienten der einzelnen Elemente zu berechnen (5, 10).

Tab. 1: Typische Elementzusammensetzung einer Fischfleischasche

Element bzw. Verbindung	relativer Massenanteil
K	0,245
PO ₄	0,460
Cl	0,109
Na	0,067
ZnO	0,0576
CaO	0,0308
MgO	0,0305

Im Allgemeinen hat sich für den Energiebereich oberhalb von 45 keV die folgende energieabhängige Berechnung des berechneten Selbstschwächungskorrekturfaktors $f_5(E)$ bewährt:

$$f_5(E) = a_1 \cdot E^{a_2} + a_3 \cdot E^{a_4} = \frac{\varepsilon_{MC}(\text{H}_2\text{O})}{\varepsilon_{MC}(\text{Asche})} \quad (3)$$

Darin bedeuten:

$f_5(E)$ Selbstschwächungskorrekturfaktor in Asche relativ zu Wasser;

E Gammastrahlungsenergie in keV;

a_k mit einem Fit anzupassende Parameter ($k = 1, \dots, 4$).

Abbildung 2 zeigt berechnete Kurven der Selbstschwächungskorrekturfaktoren für Fischfleischasche und Salzsäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass $f_5(E)$ im Energiebereich unterhalb 45 keV stark ansteigen kann. Soll die Funktion auch an Messwerte von Energien deutlich unterhalb von 40 keV angepasst werden, kann der Fit durch eine Ergänzung von Gleichung (3) um einen dritten Exponentialterm deutlich verbessert werden.

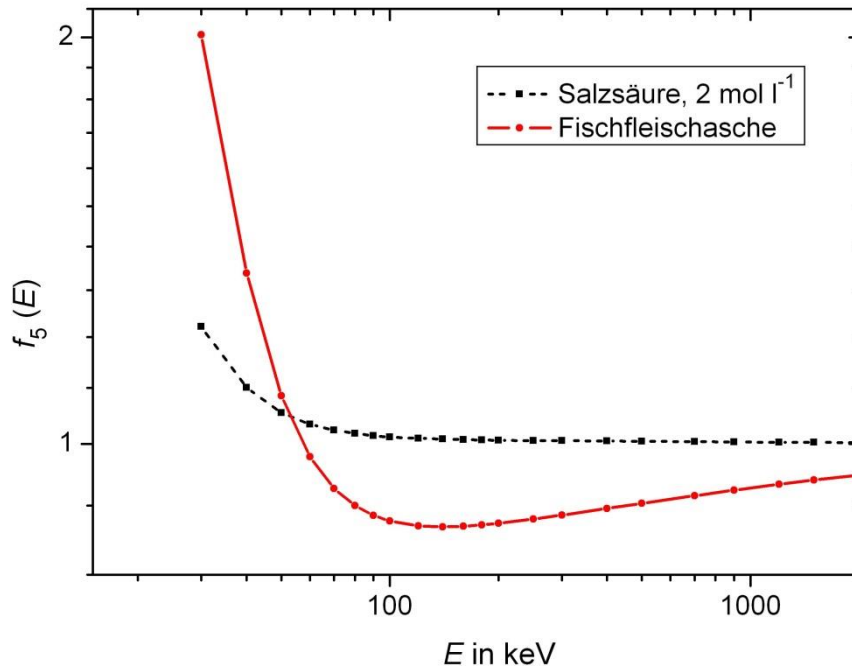


Abb. 2: Berechnete Selbstschwächungskorrekturfaktoren als Funktion der Gammastrahlungsenergie, die bei der Kalibrierung mit Salzsäurelösung ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und der Messung von spezifischen Aktivitäten in der Fischfleischasche auftreten; die Füllhöhe beträgt 40 mm, die Dichte der Asche $0,47 \text{ g cm}^{-3}$ und diejenige der Salzsäure $1,03 \text{ g cm}^{-3}$.

Erfahrungsgemäß liegt die relative Standardunsicherheit von $f_5(E)$ für Photonenenergien oberhalb von etwa 100 keV bei ca. 1,5 %; bei kleineren Energien nehmen die Einflüsse der Messgeometrie und der Zusammensetzung der Asche zu, wodurch die relative Standardunsicherheit deutlich ansteigen kann.

4.2.3 Nachweiswahrscheinlichkeit in Asche

Für die Messung realer Proben ist die Nachweiswahrscheinlichkeit in Asche $\varepsilon_A(E)$ erforderlich. Diese ist der Quotient aus der Nachweiswahrscheinlichkeit in Wasser $\varepsilon_W(E)$ und dem Selbstschwächungskorrekturfaktor $f_5(E)$.

$$\varepsilon_A(E) = \frac{\varepsilon_W(E)}{f_5(E)} \quad (4)$$

Falls die relative Standardunsicherheiten der zur Kalibrierung verwendeten Aktivitäten kleiner als 1 % sind, lassen sich Werte der relativen kombinierten Standardunsicherheit der Nachweiswahrscheinlichkeit in Asche $\varepsilon_A(E)$ im Bereich von ca. 2 % bis 4 % für Photonenenergien oberhalb von etwa 100 keV erreichen; für Photonenenergien unterhalb dieser Grenze kann sie jedoch deutlich höher liegen.

4.3 Nulleffekt

Zur Kontrolle und Erfassung von Kontaminationen des Gammaskpektrometers sollen regelmäßig Nulleffektspektren aufgenommen werden. Die Messdauer sollte mindestens 1,5 Tage bis 3 Tage betragen. Es empfiehlt sich, aus zwei oder drei aufeinander folgenden Nulleffektmessungen für jede Nulleffektlinie einen Mittelwert und aus der Streuung der Einzelwerte eine Standardabweichung zu berechnen. Dabei werden in der Regel die Linien der Ra-226-Zerfallsprodukte, abhängig von der Raumbelüftung, durch größere Streuungen auffallen. Diese können z. B. durch Zufuhr des gasförmig aus dem zur Kühlung eingesetzten Dewargefäß austretendem Stickstoff in die Messkammer minimiert werden.

Für Fischproben ist die zuverlässige Bestimmung der K-40-Nulleffektzählrate von Bedeutung, damit bei der späteren Auswertung die in der Fischprobe ermittelte spezifische K-40-Aktivität zur Kontrolle der richtigen Auswertung verwendet werden kann.

4.4 Messung

Ein Low-level-Gammaskpektrometer ist zur Analyse von Fischfleischasche nicht zwingend erforderlich, da ein wesentlicher Beitrag im Impulshöhenspektrum auf das Comptonpektrum des in der Fischfleischasche befindlichen K-40 zurückgeht. Dieser Beitrag kann den Untergrund der Probe im Vergleich zum Nulleffektspektrum bis zum Dreifachen erhöhen. Üblicherweise liegt die spezifische Aktivität von K-40 im Fischfleisch bei $110 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$, für Gesamtfisch bei ca. $80 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$.

Für die Messungen werden zylindrische Messbecher aus Kunststoff, z. B. Polyvinylchlorid (PVC) verwendet, wobei die Böden möglichst plan sein sollten.

Anmerkung:

PVC hat gegenüber anderen Kunststoffen den Vorteil, aufgrund höherer Absorption kleinerer Photonenenergien, die Nachweiswahrscheinlichkeit für Röntgenlinien zu verringern, die wiederum Einfluss auf die Koinzidenzsummationen (siehe Abschnitt 4.2.1.2) haben können.

Die Messung erfolgt üblicherweise über Nacht. Die Messdauer kann sich jedoch, abhängig von Messzweck oder geforderter Nachweisgrenze, auf bis zu eine Woche verlängern (siehe auch Abschnitt 5.2).

Wenn in der Fischfleischasche Mehrliniennuklide nachgewiesen wurden, muss wie schon bei der Kalibrierung die Koinzidenzsummation berücksichtigt werden. Dazu wird auf das Allgemeine Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen und die Literatur (6, 7, 8) verwiesen.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Bei der Bestimmung spezifischer Aktivitäten von Radionukliden in Fischfleisch treten kaum Interferenzen zwischen Gammalinien verschiedener Radionuklide auf. Deshalb lassen sich die spezifischen Aktivitäten der zu messenden Radionuklide im einfachen Fall aus jeweils einer Gammalinie oder im Falle von Mehrliniennukliden unter Verwendung eines gewichteten Mittelwerts berechnen.

Beim Auftreten von Interferenzen wird auf das Allgemeine Kapitel γ -SPEKT-INTERF dieser Messanleitungen verwiesen.

5.1.1 Berechnung der spezifischen Aktivität aus einer einzelnen Gammalinie

Ist eine Linie des Radionuklids r mit der Nettozählrate $R_{n,r}$ nachgewiesen worden, wird die spezifische Aktivität a_r des Radionuklids r , bezogen auf die Feuchtmasse (FM) und den Zeitpunkt der Probeentnahme, nach Gleichung (5) berechnet:

$$a_r = \varphi \cdot R_{n,r} = \frac{f_1 \cdot f_3}{\varepsilon_A \cdot p_\gamma \cdot m_A \cdot q_F} \cdot e^{\lambda_r \cdot t_A} \cdot R_{n,r} \quad (5)$$

$$\text{mit: } f_3 = \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}}$$

Darin bedeuten:

- $R_{n,r}$ Nettozählrate der Linie des Radionuklids r in s^{-1} ;
- φ verfahrensbezogener Kalibrierfaktor in $Bq \cdot s \cdot kg^{-1}$;
- f_1 Korrektionsfaktor für die Koinzidenzsummation;
- f_3 Korrektionsfaktor für das Abklingen des Radionuklids r während der Messung;
- ε_A Nachweiswahrscheinlichkeit in Asche in $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$ (siehe Abschnitt 4.2.3);
- p_γ Emissionswahrscheinlichkeit der Gammalinie des Radionuklides r ;
- m_A Masse der zur Messung eingesetzten Asche in kg ;
- q_F Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse;
- t_A Zeitdauer zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung in s ;
- t_m Messdauer in s ;
- λ_r Zerfallskonstante des Radionuklids r in s^{-1} .

Die Nettozählrate für die Linie des Radionuklids r ist gemäß Gleichung (6) zusammengesetzt:

$$R_{n,r} = R_{b,r} - R_{T,r} - R_{0,r} \quad (6)$$

Darin bedeuten:

- $R_{b,r}$ Bruttozählrate der Linie des Radionuklids r in s^{-1} ;
- $R_{T,r}$ Linienuntergrundzählrate an der Linie des Radionuklids r , z. B. als Trapezuntergrundzählrate, in s^{-1} ;
- $R_{0,r}$ Nettozählrate an der Linie des Radionuklids r aus dem Nulleffektspektrum in s^{-1} .

Im allgemeinen Ansatz für die Unsicherheit der Nettozählrate gemäß Gleichung (7) werden die Koeffizienten μ_k nach Gleichung (8) ermittelt:

$$u^2(R_{n,r}) = \mu_0 \cdot R_{n,r}^2 + \mu_1 \cdot R_{n,r} + \mu_2 \quad (7)$$

mit den Koeffizienten:

$$\mu_0 = 0 ; \quad \mu_1 = \frac{1}{t_m} ; \quad \mu_2 = \frac{R_{T,r} + R_{0,r}}{t_m} + u^2(R_{T,r}) + u^2(R_{0,r}) \quad (8)$$

Bei Verwendung des Trapezverfahrens (linearer Untergrund) lässt sich der Ausdruck für μ_2 gemäß Gleichung (9) darstellen:

$$\mu_2 = \frac{R_{T,r}}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{0,r} \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{R_{T,0,r}}{t_0} \cdot \left(1 + \frac{b_0}{2L_0} \right) \quad (9)$$

Hierin bedeuten:

t_0 Messdauer des Nulleffektspektrums in s;

b, b_0 Fußbreiten der Linien des Proben- und des Nulleffektspektrums, in Kanälen;

L, L_0 Anzahlen derjenigen Kanäle, über die der Linienuntergrund jeweils links und rechts vom Peak bestimmt wird, für Proben- und Nulleffektspektrum;

$R_{T,0,r}$ Linienuntergrundzählrate an der Linie des Radionuklids r im Nulleffektspektrum, z. B. als Trapezuntergrundzählrate, in s^{-1} .

Gleichung (9) gilt in sehr guter Näherung auch für die empirisch berechnete Untergrundstufenfunktion.

Für die Standardunsicherheit der Nettozählrate $u(R_{n,r})$ folgt aus den Gleichungen (7) bis (9):

$$u^2(R_r) = \frac{R_r}{t_m} + \mu_2 = \frac{R_r}{t_m} + \frac{R_{T,r}}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{0,r} \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{R_{T,0,r}}{t_0} \cdot \left(1 + \frac{b_0}{2L_0} \right) \quad (10)$$

Falls keine entsprechende Linie im Nulleffektspektrum vorhanden ist, entfallen in Gleichung (10) die beiden letzten Terme.

Hierbei ist die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors nach Gleichung (11) zu ermitteln, wobei die Unsicherheiten der Zerfallskorrekturen vernachlässigbar sind:

$$u_{\text{rel}}(\varphi) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(f_1) + u_{\text{rel}}^2(f_3) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon_A) + u_{\text{rel}}^2(p_\gamma) + u_{\text{rel}}^2(m_A) + u_{\text{rel}}^2(q_F)} \quad (11)$$

Die kombinierte Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität a_r wird unter Verwendung von Gleichung (5) berechnet:

$$u(a_r) = \varphi \cdot R_r \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\varphi) + u_{\text{rel}}^2(R_r)} \quad (12)$$

5.1.2 Berechnung der spezifischen Aktivität aus mehreren Gammalinien

Ist eine Anzahl von j Gammalinien des Radionuklids r nachgewiesen worden, die für die Berechnung der Aktivität geeignet sein, kann für j größer eins die spezifische Aktivität a_r des Radionuklids r , bezogen auf die Feuchtmasse (FM) und den Zeitpunkt der Probeentnahme, nach der Gleichung (13) berechnet werden:

$$a_r = \varphi_M \cdot A_r = \frac{e^{\lambda_r \cdot t_A} \cdot f_3}{m_A \cdot q_F} \cdot A_r \quad (13)$$

Hierin ist A_r die aus mehreren Einzellinien als „gewichteter Mittelwert“ berechnete Aktivität zur Zeit der Messung,

$$A_r = u^2(A_r) \cdot \sum_j \frac{A_j}{u^2(A_j)} \quad (14)$$

wobei die Standardunsicherheit $u(A_r)$ durch Gleichung (15) gegeben ist:

$$u^2(A_r) = \frac{1}{\sum_j \frac{1}{u^2(A_j)}} \quad (15)$$

Hierin zählt der Index j die Linien ab. Die Aktivitäten A_j der einzelnen Linien werden analog zu Gleichung (5) berechnet:

$$A_j = \frac{R_{n,j} \cdot f_{1,j}}{\varepsilon_{A,j} \cdot p_{\gamma,j}} = R_{n,j} \cdot \varphi_j \quad (16)$$

Darin bedeuten:

φ_M verfahrensbezogener Kalibrierfaktor in kg^{-1} ;

φ_j verfahrensbezogene Kalibrierfaktoren in $\text{Bq} \cdot \text{s}$;

$R_{n,j}$ Nettozählrate der Linie j in s^{-1} ;

$\varepsilon_{A,j}$ Nachweiswahrscheinlichkeit der Linie j in Asche in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (siehe Abschnitt 4.2.3);

$p_{\gamma,j}$ Emissionswahrscheinlichkeit der Linie j ;

$f_{1,j}$ Korrektionsfaktor für Koinzidenzsummation der Linie j ;

Die Varianzen der A_j werden nach folgender Gleichung berechnet:

$$u^2(A_j) = u^2(R_{n,j}) \cdot \varphi_j^2 + R_{n,j}^2 \cdot u^2(\varphi_j) \quad (17)$$

Werden die Nettozählraten nach dem Trapezverfahren ermittelt, können ihre Standardunsicherheiten nach Gleichung (10) berechnet werden. Wird dagegen ein Linienanpassungsverfahren (Fitten) dafür verwendet, ändert sich in Gleichung (10) der das Trapezverfahren kennzeichnende Faktor $(1+b/(2L))$ in einen vom Anpassungsverfahren abhängigen Faktor f_B , so dass gilt:

$$u^2(R_{n,j}) = \frac{R_{n,j}}{t_m} + \mu_{2,j} \quad (18)$$

$$\mu_{2,j} = \frac{R_{T,j}}{t_m} \cdot f_B + R_{0,r} \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{R_{T,0,r}}{t_0} \cdot \left(1 + \frac{b_0}{2L_0} \right) \quad (19)$$

Der Faktor f_B ist im Prinzip von der mittleren Höhe des Untergrunds je Kanal unter der Linie und vom Verhältnis

$$\frac{R_{n,j} \cdot t_m}{\sqrt{R_{T,j} \cdot t_m}}$$

abhängig. Sind die Nettozählraten nahe der Nachweis- oder der Erkennungsgrenze, kann f_B durch einen festen Wert approximiert werden; siehe dazu das Rechenbeispiel in Abschnitt 5.2.2.

Schließlich wird die Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität wie folgt berechnet:

$$u(a_r) = \varphi_M \cdot A_r \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\varphi_M) + u_{\text{rel}}^2(A_r)} \quad (20)$$

mit

$$u_{\text{rel}}(\varphi_M) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m_A) + u_{\text{rel}}^2(q_F)} \quad (21)$$

Anmerkung:

Die in diesem Abschnitt aufgeführten Rechnungen sind für eine Nachrechnung von Hand bereits zu aufwändig; deshalb wird in dem dazugehörigen Rechenbeispiel (siehe Abschnitt 5.2.2) auf die Software UncertRadio zurückgegriffen. Dies ist insbesondere deswegen erforderlich, weil der hier behandelte Fall bereits eine Anwendung der linearen Entfaltung darstellt und somit die Ermittlung von Erkennungs- und Nachweisgrenze, anders als in Abschnitt 6.1 beschrieben, iterativ verläuft.

5.2 Rechenbeispiel

5.2.1 Berechnung der spezifischen Cs-137-Aktivität

Für die Berechnung der spezifischen Cs-137-Aktivität in 1,1 kg Fischfleisch (FM) werden folgende Zahlenwerte verwendet:

$$\begin{array}{ll}
 m_A & = 0,01317 \text{ kg}; & q_F & = 83,54; \\
 R_{n,Cs-137} & = 0,00632 \text{ s}^{-1}; & \varepsilon_W & = 0,03056 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \\
 R_{T,Cs-137} & = 0,00271 \text{ s}^{-1}; & b/(2L) & = 0,523; \\
 p_\gamma & = 0,8499; & f_1 & = 1,000; \\
 f_5 & = 0,976; & u_{\text{rel}}(m_A) & = 0,004; \\
 u_{\text{rel}}(q_F) & = 0,02; & u(R_{n,Cs-137}) & = 0,000381 \text{ s}^{-1}; \\
 u_{\text{rel}}(\varepsilon_W) & = 0,029; & u_{\text{rel}}(p_\gamma) & = 0,00235; \\
 u_{\text{rel}}(f_1) & = 0; & u_{\text{rel}}(f_5) & = 0,008.
 \end{array}$$

Die Standardunsicherheiten folgender Eingangsgrößen sind vernachlässigbar:

$$\begin{array}{ll}
 t_A & = 1,9788 \cdot 10^7 \text{ s}; & \lambda_{Cs-137} & = 7,30937 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}; \\
 t_m & = 72000 \text{ s}.
 \end{array}$$

Damit ergibt sich der Korrektionsfaktor f_3 für das Abklingen während der Messdauer:

$$f_3 = \frac{7,30937 \cdot 10^{-10} \cdot 72000}{1 - e^{-7,30937 \cdot 10^{-10} \cdot 72000}} = 1,00003$$

Die Nachweiswahrscheinlichkeit in Asche ε_A wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$\varepsilon_A = \frac{0,03056}{0,976} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,03131 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Der nach Gleichung (5) definierte verfahrensbezogene Kalibrierfaktor beträgt:

$$\begin{aligned}
 \varphi &= \frac{1,0 \cdot 1,00003}{0,03131 \cdot 0,8499 \cdot 0,01317 \cdot 83,54} \cdot e^{7,30937 \cdot 10^{-10} \cdot 1,9788 \cdot 10^7} \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} = \\
 &= 34,655 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

Die spezifische Aktivität im Fischfleisch beträgt nach Gleichung (5), bezogen auf die Feuchtmasse (FM):

$$a_{Cs-137} = 34,655 \cdot 0,00632 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,219 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors wird nach Gleichung (11) berechnet:

$$u_{\text{rel}}(\varphi) = \sqrt{0,008^2 + 0,029^2 + 0,00235^2 + 0,004^2 + 0,02^2} = 0,03642$$

Für die Standardunsicherheit der Nettozählrate erhält man aus Gleichung (10) unter Vernachlässigung der beiden letzten Terme:

$$u(R_{\text{Cs-137}}) = \sqrt{\frac{0,00632}{72000} + \frac{0,00271}{72000} \cdot (1 + 0,523)} \text{ s}^{-1} = 3,809 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Die relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität wird nach Gleichung (12) berechnet:

$$u_{\text{rel}}(a_{\text{Cs-137}}) = \sqrt{0,03642^2 + \left(\frac{0,0003809}{0,00632}\right)^2} = 0,0704$$

Damit beträgt die spezifische Cs-137-Aktivität:

$$a_{\text{Cs-137}} = (0,219 \pm 0,015) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

5.2.2 Berechnung der spezifischen Cs-134-Aktivität

Für die Berechnung der spezifischen Cs-134-Aktivität in 3,7 kg Kabeljaufleisch (FM) aus dem Nordatlantik vor Grönland wurde die Asche auf einem Germaniumdetektor mit einem relativen Nachweisvermögen von 35 % etwa 15 Tage lang gemessen und die beiden Hauptlinien bei den Energien von 604,7 keV und 795,9 keV ausgewertet. Folgende Zahlenwerte werden für die Berechnung verwendet:

$$m_A = 0,05121 \text{ kg}; \quad q_F = 72,4;$$

$$u_{\text{rel}}(m_A) = 0,004; \quad u_{\text{rel}}(q_F) = 0,02.$$

Die Eingangswerte für die Berechnung der Aktivitäten der beiden Cs-134-Gammalinien sind:

Gammalinie bei 604,7 keV:

$$R_{n,1} = 4,7955 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \quad \varepsilon_{W,1} = 0,02071 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$R_{T,1} = 4,9727 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \quad p_{\gamma,1} = 0,9763;$$

$$f_{1,1} = 1,1332; \quad f_{5,1} = 0,9243;$$

$$u_{\text{rel}}(\varepsilon_{W,1}) = 0,01950; \quad u_{\text{rel}}(p_{\gamma,1}) = 0,00082;$$

$$u_{\text{rel}}(f_{1,1}) = 0,01209; \quad u_{\text{rel}}(f_{5,1}) = 0,01.$$

Gammalinie bei 795,9 keV:

$$R_{n,2} = 3,835 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \quad \varepsilon_{W,2} = 0,01638 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$R_{T,2} = 4,9608 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \quad p_{\gamma,2} = 0,854;$$

$$f_{1,2} = 1,1368; \quad f_{5,2} = 0,932;$$

$$u_{\text{rel}}(\varepsilon_{W,2}) = 0,01632; \quad u_{\text{rel}}(p_{\gamma,2}) = 0,00105;$$

$$u_{\text{rel}}(f_{1,2}) = 0,01415; \quad u_{\text{rel}}(f_{5,2}) = 0,01.$$

Die Standardunsicherheiten folgender Eingangsgrößen sind vernachlässigbar:

$$\begin{aligned} t_A &= 1,365 \cdot 10^7 \text{ s}; & \lambda_{\text{Cs-134}} &= 1,640 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}; \\ t_m &= 1,314 \cdot 10^6 \text{ s}. \end{aligned}$$

Der Faktor f_B erhält für dieses Beispiel den Wert 1,08. Für den Faktor φ_M aus Gleichung (13) ergibt sich mit $e^{\lambda_r \cdot t_A} \cdot f_3 = 1,1644$ der Wert $\varphi_M = 0,31406 \text{ kg}^{-1}$; nach Gleichung (21) erhält man dessen relative Standardunsicherheit zu $0,020396 \text{ kg}^{-1}$.

Für die φ_j aus Gleichung (16) ergeben sich die Werte $\varphi_1 = 51,7973 \text{ Bq s}$ (604,7 keV) und $\varphi_2 = 75,6845 \text{ Bq s}$ (795,9 keV). Durch Multiplizieren der Werte von $R_{n,j}$ und φ_j wird die zu den beiden Linien gehörenden Aktivitäten zu $A_1 = 0,02484 \text{ Bq}$ und $A_2 = 0,02903 \text{ Bq}$ berechnet.

Die nach den Gleichungen (18, 19) berechneten Unsicherheiten der beiden Nettozählraten betragen $u(R_{n,1}) = 6,6712 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $u(R_{n,2}) = 6,6077 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die Quadrate der relativen Unsicherheiten der φ_j -Werte betragen:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}^2(\varphi_1) &= (0,01209^2 + 0,01^2 + 0,01950^2 + 0,00082^2) \text{ Bq}^2 \cdot \text{s}^2 = \\ &= 6,2709 \cdot 10^{-4} \text{ Bq}^2 \cdot \text{s}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}^2(\varphi_2) &= (0,01415^2 + 0,01^2 + 0,01632^2 + 0,00105^2) \text{ Bq}^2 \cdot \text{s}^2 = \\ &= 5,6767 \cdot 10^{-4} \text{ Bq}^2 \cdot \text{s}^2 \end{aligned}$$

Nach Gleichung (16) berechnet man die Varianzen der Aktivitätswerte der beiden Linien; sie betragen:

$$\begin{aligned} u^2(A_1) &= (6,6712 \cdot 51,7873)^2 + (4,7955 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (6,2709 \cdot 10^{-4} \cdot 51,7873^2) \text{ Bq}^2 = \\ &= 1,23226 \cdot 10^{-5} \text{ Bq}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u^2(A_2) &= (6,6077 \cdot 10^{-5} \cdot 75,6845)^2 + (3,835 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (5,6767 \cdot 10^{-4} \cdot 75,6845^2) \text{ Bq}^2 = \\ &= 2,54883 \cdot 10^{-5} \text{ Bq}^2 \end{aligned}$$

Zunächst berechnet man die Varianz der Aktivität von Cs-134 nach Gleichung (14):

$$\begin{aligned} u^2(A_{\text{Cs-134}}) &= \frac{1}{\frac{1}{1,23226 \cdot 10^{-5}} + \frac{1}{2,54883 \cdot 10^{-5}}} \text{ Bq}^2 = \frac{1}{81151,7 + 39233,7} \text{ Bq}^2 = \\ &= 8,30666 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}^2 \end{aligned}$$

$$u(A_{\text{Cs-134}}) = 2,882 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$$

Nach Gleichung (13) berechnet man den Wert der Aktivität von Cs-134:

$$A_{\text{Cs-134}} = u^2(A_{\text{Cs-134}}) \cdot \sum_j \frac{A_j}{u^2(A_j)}$$

$$A_{\text{Cs-134}} = 8,30666 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{0,02484}{1,23226 \cdot 10^{-5}} + \frac{0,02903}{2,54883 \cdot 10^{-5}} \right) \text{ Bq} =$$

$$= 8,30666 \cdot 10^{-6} \cdot (2015,808 + 1138,95) \text{ Bq} = 0,0262 \text{ Bq}$$

Schließlich berechnet man nach den Gleichungen (12, 20) den Wert der spezifischen Cs-134-Aktivität und die beigeordnete Standardunsicherheit:

$$a_{\text{Cs-134}} = 0,31404 \cdot 0,0262 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 8,2278 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$u(a_{\text{Cs-134}}) = 8,2278 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{0,020396^2 + \left(\frac{2,882 \cdot 10^{-3}}{0,0262} \right)^2} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} =$$

$$= 9,205 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die kombinierte Standardunsicherheit liegt im Routinemessprogramm für die spezifische Cs-137-Aktivität unter 10 %, wobei der größte Beitrag aus der Nettozählrate resultiert. Wird die Selbstschwächungskorrektur auf Fischfleischasche nicht angewendet, führt dies zu einem systematischen Fehler von bis zu 5 %.

Bei Mehrliniennukliden, z. B. Cs-134, muss der Unsicherheitsbeitrag des Korrekturfaktors für die Koinzidenzsumme (siehe Allgemeine Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL und γ -SPEKT/SUMESC dieser Messanleitungen) mit berücksichtigt werden, der bei signifikanten Korrekturen einige Prozent betragen kann.

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnungen der Erkennungsgrenze und der Nachweisgrenze erfolgen nach DIN ISO 11929 (9). Bei Einlinienstrahlern (siehe Abschnitt 5.1.1) können explizit Gleichungen für die Berechnung der Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze angegeben werden. Hierfür sind eine Excel-Datei (siehe Abschnitt 7.3.1) sowie eine Projektdatei zum Programm UncertRadio (siehe Abschnitt 7.3.2) auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Für Mehrlinienstrahler (siehe Abschnitt 5.1.2) können diese Gleichungen nur rechnergestützt gelöst werden. Derzeit steht für die Berechnung eine Projektdatei zur Software UncertRadio (siehe Abschnitt 7.3.2) auf der Internetseite dieser Messanleitung zur Verfügung.

6.1 Gleichungen zur Berechnung

6.1.1 Berechnung der Nachweisgrenze für die spezifische Cs-137-Aktivität

Zur Berechnung der Nachweisgrenze $a_r^\#$ wird zunächst die Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität des Radionuklids a_r^* nach Gleichung (22) ermittelt:

$$a_r^* = \varphi \cdot k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\mu_2} = \varphi \cdot k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{t_m} \cdot (R_{T,r} + R_{0,r}) + u^2(R_{T,r}) + u^2(R_{0,r})} \quad (22)$$

Damit lässt sich die Nachweisgrenze $a_r^\#$ nach Gleichung (23) berechnen:

$$a_r^\# = \frac{a_r^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right\} \quad (23)$$

mit den Hilfsgrößen:

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot (u_{\text{rel}}^2(\varphi))$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot a_r^*} \cdot \left(\frac{\varphi}{t_m} \right)$$

Dabei bedeuten:

$k_{1-\alpha}$ Quantil der Normalverteilung zur Wahrscheinlichkeit des Fehlers 1. Art α ;

$k_{1-\beta}$ Quantil der Normalverteilung zur Wahrscheinlichkeit des Fehlers 2. Art β .

6.1.2 Berechnung der Nachweisgrenze für die spezifische Cs-134-Aktivität

Die Erkennungsgrenze für Mehrlinienstrahler lässt sich noch direkt berechnen, während die anschließende Berechnung der Nachweisgrenze bereits Iterationen erfordert. Einzelheiten können dem Allgemeinen Kapitel EKG/NWG-ISO-01 entnommen werden.

Die Erkennungsgrenze für die spezifische Cs-134-Aktivität wird nach Gleichung (24) berechnet:

$$a_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi_M \cdot u(A_r = 0) = k_{1-\alpha} \cdot \varphi_M \cdot \sqrt{\frac{1}{\sum_j \frac{1}{\varphi_j^2 \cdot \frac{R_{T,j}}{f_B} t_m}}} \quad (24)$$

Die Nachweisgrenze für die spezifische Cs-134-Aktivität wird nach Gleichung (25) abgeschätzt.

$$a_r^\# \approx a_r^* + k_{1-\beta} \cdot u(a_r^\#) \quad (25)$$

mit der iterierten Standardabweichung $u(a_r^{\#1})$:

$$u(a_r^{\#1}) = \sqrt{\left(\frac{a_r^*}{k_{1-\alpha}}\right)^2 + \left[u^2(a_r) - \left(\frac{a_r^*}{k_{1-\alpha}}\right)^2\right] \cdot \frac{a_r^{\#1}}{a_r}}$$

6.2 Rechenbeispiel

6.2.1 Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenze für die spezifische Cs-137-Aktivität

Mit den Zahlenwerten der Eingangsgrößen aus Abschnitt 5.2.1 wird der Koeffizient μ_2 nach Gleichung (9) ermittelt:

$$\mu_2 = \frac{0,00271}{72000} \cdot (1 + 0,523) \text{ s}^{-2} = 5,732 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-2}$$

Damit ergibt sich für die Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität $a_{\text{Cs-137}}^*$ unter Verwendung des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors φ und dem Quantil für die Normalverteilung $k_{1-\alpha} = 3$:

$$a_{\text{Cs-137}}^* = 34,65 \cdot 3,0 \cdot \sqrt{5,732 \cdot 10^{-8}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,0249 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Nach Gleichung (14) beträgt die Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität $a_{\text{Cs-137}}^{\#}$:

$$\begin{aligned} a_{\text{Cs-137}}^{\#} &= \frac{0,0249 \cdot 1,0262}{0,9962} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9962}{1,0262^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3,0^2}\right)} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = \\ &= 0,02565 \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - 0,9460 \cdot (1 - 0,30067)} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,0406 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

mit den Werten der Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot (0,0374^2) = 0,9962$$

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 0,0249} \cdot \left(\frac{34,65}{72000}\right) = 1,0262$$

6.2.2 Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenze für die spezifische Cs-134-Aktivität

Mit den Zahlenwerten der Größen aus Abschnitt 5.2.2 und dem Quantil für die Normalverteilung $k_{1-\alpha} = 3$ wird zunächst folgende Hilfsgröße aus Gleichung (24) berechnet:

$$\sum_j \frac{1}{\varphi_j^2 \cdot \frac{R_{T,j}}{t_m} f_B} = \dots = 1,3401 \cdot 10^5 \text{ Bq}^{-2}$$

Die Erkennungsgrenze für die spezifische Cs-134-Aktivität ergibt sich dann zu:

$$a_{\text{Cs-134}}^* = 3,0 \cdot 0,31406 \cdot \sqrt{\frac{1}{1,3401 \cdot 10^5}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Dieser Wert für die Erkennungsgrenze stimmt sehr gut mit dem Wert überein, der sich mit der Anwendung von UncertRadio ergibt (siehe Abschnitt 7.3.2). Er ist somit kleiner als die beiden Erkennungsgrenzen der einzelnen Linien, die $3,12 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ und $4,55 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ betragen.

Die Nachweisgrenze der spezifischen Cs-134-Aktivität wird nach Gleichung (25) wie folgt iterativ (mit dem ersten Schritt) abgeschätzt:

$$u(a_r^{\#1}) = \sqrt{\left(\frac{2,5736 \cdot 10^{-3}}{3,0}\right)^2 + \left[\left(9,21 \cdot 10^{-4}\right)^2 - \left(\frac{2,5736 \cdot 10^{-3}}{3,0}\right)^2 \right] \cdot \left(\frac{3 + 1,645}{8,2278 \cdot 10^{-3}} \cdot 2,5736 \cdot 10^{-3}\right)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} =$$

$$= 8,888 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\text{Cs-134}}^{\#} \approx 2,5736 \cdot 10^{-3} + 1,645 \cdot 8,888 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 4,036 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Diese iterativ berechnete Nachweisgrenze zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus UncertRadio von $4,031 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ (siehe Abschnitt 7.3.2.2).

7 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

- Reinigungsmittel: z. B. RBS-50-Super-Flüssigkonzentrat 2 %;

7.2 Geräte

Übliche Ausstattung eines radiochemischen Laboratoriums.

7.2.1 Probeentnahme

- Eisbehälter / Kühlbehälter;
- Kunststofftüten;
- Tiefkühltruhe (ca. -18 °C), falls die Proben gelagert werden müssen.

7.2.2 Probenvorbereitung

- Filetierbrett aus Kunststoff;
- scharfe Filetiermesser;
- schnittfeste Handschuhe.

7.2.3 Trocknung/Veraschung

- Veraschungsofen mit katalytischer Nachverbrennung; organische Abgase sollen weitgehend zu CO₂ und H₂O verbrannt werden;
- Edelstahlschalen (V4A) in Abmessungen entsprechend des Kammervolumens des Ofens,
- Transparentpapier mit einem Flächengewicht von etwa 90 g·m⁻² zum Auslegen der Edelstahlschalen;

7.2.4 Kalibrierung und Messung

- gammastrahlende Radionuklide, möglichst Einlinienstrahler; gegebenenfalls in einer Lösung für den gesamten Energiebereich;
- zylindrische Kunststoffgefäße, z. B. aus PVC mit einem Innendurchmesser von ca. 7 cm und einem Fassungsvermögen von ca. 220 ml, mit möglichst ebenem Boden;
- Reinstgermanium-Halbleiterdetektor mit relativem Ansprechvermögen bezogen auf einen 3" x 3" NaI(Tl)-Kristall vorzugsweise zwischen 20 % und 60 % und dessen Halbwertsbreite kleiner als 2,0 keV bezogen auf die 1,33 MeV-Gammlinie des Co-60 ist;
- Messelektronik;
- Bleiabschirmung mit ca. 10 cm Wandstärke.

7.2.5 Auswertung

- Software für die Aufnahme und Auswertung der Gammaspektren;
- Softwaretools für die Berechnungen der Linien- und der totalen Nachweiswahrscheinlichkeiten sowie der Korrekturfaktoren zur Koinzidenzsumimation und Selbstschwächung.

7.3 Programmgestützte Auswertung

7.3.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

7.3.1.1 Berechnung der spezifischen Cs-137-Aktivität

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Fisch							
G- γ -SPEKT-FISCH-01				Version Januar 2016			
Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“ (ISSN 1865-8725)							
Probenbezeichnung:				Variante 1: Einliniennuklid Cs-137			
#Anzahl der Parameter p:	13	Farben:	Werte aus VBA				
k_alpha:	3		Excel-Formeln (Benutzer)				
k_beta:	1,645		Manuelle Werteeingabe				
gamma:	0,05		Def. Excel-Variable (Benutzer)				
			#Schlüsselwörter				
Dateneingabe-Block:				Unsicherheits-Budget:			
#Werte der Parameter p:	Einheit:		Eingabewerte		partielle	Unsicherh.-	Budget
				StdAbw:	Ableitungen	Budget:	in %
p1	#Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb	650,16	25,498235	0,000481292	0,012272103	63,314
p2	Trapez-UG-Zählrate	1/s	2,71000E-03	0,000140	-34,6530414	0,004861951	9,938
p3	b/2L	b2L	5,23000E-01	0,00000E+00	0	0	0,000
p4	Nachweiswahrscheinlichkeit	eps	3,05600E-02	8,86240E-04	-7,16645951	0,006351203	16,958
p5	Emisswahrscheinlichkeit 661,7 keV	p_gamm	8,49900E-01	1,99700E-03	-0,25768561	0,000514598	0,111
p6	Aschemasse	kg	0,01317000	5,26800E-05	-16,6292333	0,000876028	0,323
p7	Verhältnis Feuchtmasse/Aschemasse	qF	83,54000000	1,67080E+00	-0,00262158	0,00438014	8,066
p8	Zeitdifferenz Prnahme->Messbeginn	s	1,97880E+07		1,6008E-10	0	0,000
p9	Halbwertszeit Cs-137	s	9,48300E+08		-3,3466E-12	0	0,000
p10	Faktor f. Selbstschwächungskorrektion	_f2	0,97600000	7,80800E-03	0,224392645	0,001752058	1,291
p11	Messdauer	s	72000,00	0,00000E+00	-4,346E-06	0	0,000
p12	NettoZählrate des NE-Peaks	1/s	0,000E+00	0,00000E+00	-34,6530443	0	0,000
p13	Messdauer der NE-Messung	s	72000,00	0,00000E+00	0	0	0,000
(Liste hier verlängerbar)							
Modell-Block:		c = Faktor * Rn					
Hilfsgleichungen h:		(Formeln)					
	#Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	9,03000E-03			
h1	Zerfallskorrektion Messdauer		_f3	9,99974E-01			
h2	Zerfallskorrektion Probenahmer		_f4	1,01457E+00			
(Liste hier verlängerbar)							
		(Formeln)					
	#Nettozählrate Rn :	1/s	Rn	6,32000E-03			
	#Kalibrierfaktor, verf.-bezogen:	Bq*s/kg	Faktor	34,65304141			
	#Ergebniswert	Bq/kg	Erg	2,19007E-01	0,040542041	<-- von VBA modifizierb. Ergebniswert	
	#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/kg	uErg	1,54230E-02			
	#Erkennungsgrenze	Bq/kg		0,024890348			
	#Nachweisgrenze	Bq/kg		0,040542029			
weitere abgeleitete Werte:							
	Hilfsgröße Omega		Omega	1,00000000			
	Bester Schätzwert	Bq/kg	BestWert	2,19007E-01			
	Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/kg		1,54230E-02			
	u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg		1,88779E-01			
	o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg		2,49236E-01			

Die Excel-Datei findet sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

7.3.1.2 Berechnung der spezifischen Cs-134-Aktivität

Aufgrund der Komplexität der Berechnung steht eine Excel-Datei nicht zur Verfügung.

7.3.2 Ansicht der Resultatseite von UncertRadio

7.3.2.1 Berechnung der spezifischen Cs-137-Aktivität

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheiten-Budget Resultate

Gesamtes Messergebnis für a_Cs137:

Erweiterungsfaktor k: 1.000

Wert der Ergebnisgröße: 0.2190072 Bq/kg FM
 Erweiterte Unsicherheit: 1.5422986E-02 Bq/kg FM
 relative erweit. Unsicherheit: 7.042227 %

Beste Schätzwerte nach Bayes:

Wert der Ergebnisgröße: 0.2190072 Bq/kg FM
 Erweiterte Unsicherheit: 1.5422986E-02 Bq/kg FM

untere Vertrauensgrenze: 0.1887787 Bq/kg FM
 obere Vertrauensgrenze: 0.2492357 Bq/kg FM

Wahrscheinlichkeit zum Vertrauensbereich (1-gamma): 0.9500

Erkennungs- und Nachweisgrenzen:

Erkennungsgrenze (EKG): 2.4890348E-02 Bq/kg FM Iterationen: 1
 Nachweisgrenze (NWG): 4.0540565E-02 Bq/kg FM Iterationen: 6

k_alpha=3.000, k_beta=1.645 Methode: ISO 11929:2010, iterativ

LinFit: Standardunsicherheiten des Fitparameters:

aus der Least-squares-Analyse: 0.0000
 aus Fortpflanzung der beteiligten Größen: 0.0000
 Reduced Chi-square: 0.0000

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen: 50000 Werte <0 einbezogen
 Anzahl der Runs: 5 kleinstes CI

Wert der Ergebnisgröße: 0.0000 rSD%: 0.0000
 Erweiterte Unsicherheit: 0.0000 0.0000
 relative erweit. Unsicherheit: 0.0000 % 0.0000
 untere Vertrauensgrenze: 0.0000 0.0000
 obere Vertrauensgrenze: 0.0000 0.0000
 Erkennungsgrenze (EKG): 0.0000 0.0000
 Nachweisgrenze (NWG): 0.0000 0.0000

aktiver Run: 0

Projekt: I:\Alte Messanleitungen\Word2000\VT-MAL-Gamma_1-Cs-137.txp Fertig!

Die Projektdatei von UncertRadio findet sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

7.3.2.2 Berechnung der spezifischen Cs-134-Aktivität

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheiten-Budget Resultate

Gesamtes Messergebnis für a_Cs134:

Erweiterungsfaktor k: 1.000

Wert der Ergebnisgröße: 8.2297699E-03 Bq/kg FM
 Erweiterte Unsicherheit: 9.2386423E-04 Bq/kg FM
 relative erweit. Unsicherheit: 11.22588 %

Beste Schätzwerte nach Bayes:

Wert der Ergebnisgröße: 8.2297699E-03 Bq/kg FM
 Erweiterte Unsicherheit: 9.2386423E-04 Bq/kg FM

untere Vertrauensgrenze: 6.4190293E-03 Bq/kg FM
 obere Vertrauensgrenze: 1.0040511E-02 Bq/kg FM

Wahrscheinlichkeit zum Vertrauensbereich (1-gamma): 0.9500

Erkennungs- und Nachweisgrenzen:

Erkennungsgrenze (EKG): 2.5737304E-03 Bq/kg FM Iterationen: 1
 Nachweisgrenze (NWG): 4.0311407E-03 Bq/kg FM Iterationen: 4

k_alpha=3.000, k_beta=1.645 Methode: ISO 11929:2010, iterativ

LLSQ: Standardunsicherheiten des Fitparameters:

aus der Least-squares-Analyse: 2.8833026E-03 Bq
 aus Fortpflanzung der beteiligten Größen: 2.8920754E-03 Bq
 Reduced Chi-square: 0.4623

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen: 50000 Werte <0 einbezogen
 Anzahl der Runs: 5 kleinstes CI

Wert der Ergebnisgröße: 0.0000 rSD%: 0.0000
 Erweiterte Unsicherheit: 0.0000 0.0000
 relative erweit. Unsicherheit: 0.0000 % 0.0000
 untere Vertrauensgrenze: 0.0000 0.0000
 obere Vertrauensgrenze: 0.0000 0.0000
 Erkennungsgrenze (EKG): 0.0000 0.0000
 Nachweisgrenze (NWG): 0.0000 0.0000

aktiver Run: 0

Projekt: I:\Alte Messanleitungen\Word2000\VT-MAL-Gamma_1-Cs-134.txp beide Tabellen ausfüllen, dann Button "Berechnung der (restlichen) Unsicherheiten"

Die Projektdatei von UncertRadio findet sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

Literatur

- (1) Verordnung (EG) Nr. 2065/2001 der Kommission vom 22. Oktober 2001 mit Durchführungsbestimmungen zur Verordnung (EG) Nr. 104/2000 des Rates hinsichtlich der Verbraucherinformation bei Erzeugnissen der Fischerei und der Aquakultur. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 23.10.2001, L 278/6
- (2) Gilmore, G.: *Practical Gamma-Ray Spectrometry*. 2nd Edition. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2008. ISBN 978-0-470-86196-7.
- (3) Knoll, G. F.: *Radiation detection and measurement*. 4th Edition. New York: John Wiley & Sons Inc., 2010. ISBN 978-0-470-13148-0.
- (4) Debertin, K., Helmer, R. G.: *Gamma- and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*. Amsterdam: North Holland, 1988. ISBN 978-0-444-87107-7.
- (5) Berger, M. J., et al.: *XCOM: Photon Cross Sections Database*. NIST Standard Reference Database 8 (XGAM) [Online-Datenbank]. Letztes Update: November 2010 [Zugriff am: 03.03.2016].
Verfügbar unter: <http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>
- (6) Debertin, K., Schötzig, U.: *Bedeutung von Summationskorrekturen bei der Gammastrahlen-Spektrometrie mit Germaniumdetektoren*. PTB-Ra-24. Braunschweig: Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 1990. ISBN 3-89429-010-9.
- (7) Kanisch, G., Vidmar, T., Sima, O.: *Testing the equivalence of several algorithms for calculation of coincidence summing corrections*. Appl. Radiat. Isot., 2009, Vol. 67, S. 1952–1956.
- (8) Vidmar, T., Kanisch, G.: *Intrinsic error of the point-source and the LS-curve approximations in treatment of true coincidence summing*. Appl. Radiat. Isot., 2010, Vol. 68, S. 1785–1788.
- (9) DIN ISO 11929:2011 *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen*.
- (10) Souci, S. W., Fachmann, W., Kraut, H.: *Lebensmitteltabelle für die Praxis*. 5. Auflage. Stuttgart: WVG, 2011. ISBN 978-3-8047-2679-6.