



**Überwachung der Tritiumaktivitätskonzentration in Wasser
(Niederschlag, Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser)**

Bearbeiter: W. J. Krause, ehem. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz
A. Schmidt, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz
W. Speer, ehem. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz
S. Wisser, FCI - Dr. Sascha Wisser, Mainz
S. Frenzel, Radiochem-Consult Stefan Frenzel

Inhaltsverzeichnis

1	Zweck der Überwachungsmaßnahme.....	2
2	Messgrößen, Maßeinheiten und zu fordernde Nachweisgrenze	2
2.1	Messgrößen.....	2
2.2	Maßeinheiten (SI-System).....	2
2.3	Zu fordernde Nachweisgrenze	3
2.4	Begriffe und Formelzeichen	3
3	Probenentnahme und Messverfahren.....	3
3.1	Grundlagen des Verfahrens.....	4
3.2	Probenentnahme.....	4
3.2.1	Allgemeines	4
3.2.2	Niederschlagswasser	5
3.2.3	Oberflächenwasser.....	5
3.2.4	Grundwasser, Sickerwasser	5
3.2.5	Trinkwasser.....	6
3.2.6	Abwasser.....	6
3.2.7	Wasser biologischer Proben.....	6
3.3	Probenaufbereitung.....	6
3.3.1	Vorbereitungen zur direkten Messung in einem LSC.....	6
3.3.2	Elektrolytische Anreicherung vor der Messung im LSC	7
3.3.3	Herstellung der Messprobe	8
3.4	Messung der Tritiumaktivität.....	9
3.4.1	Einstellung der Messanordnung, Messung des Nulleffekts	9
3.4.2	Kalibrierung der Messanordnung, Gütekenngößen	9
3.4.3	Messung der Probe.....	10
3.5	Auswertung.....	11
3.5.1	Berechnung der Tritiumaktivitätskonzentration bei der direkten Messung im LSC	11
3.5.2	Berechnung der Tritiumaktivitätskonzentration bei der LSC-Messung nach elektrolytischer Anreicherung.....	11
3.6	Betrachtung der Messunsicherheiten	12
3.6.1	Die statistische Zählunsicherheit der Probenmessung	12
3.6.2	Experimentelle Kalibrierunsicherheit	12
3.6.3	Unsicherheitseinflüsse bei der elektrolytischen Anreicherung	12
3.6.4	Gesamtunsicherheit der Tritiumbestimmung.....	13
3.6.5	Gesamtunsicherheit bei der direkten Messung im LSC.....	13
3.6.6	Gesamtunsicherheit bei der LSC-Messung nach elektrolytischer Anreicherung.....	13
3.7	Erkennungs- und Nachweisgrenzen.....	13
3.7.1	Erkennungsgrenzen.....	14
3.7.2	Nachweisgrenzen	14
3.8	Berechnungsbeispiele	14
3.8.1	Direkte Messung im LSC.....	14
3.8.2	LSC-Messung nach elektrolytischer Anreicherung	15
3.9	Aufbewahrung und Kennzeichnung der Proben	16



4	Bewertung des Verfahrens.....	16
5	Dokumentation der Messergebnisse	16
6	Besonderheiten und Bemerkungen	17
7	Literatur	17

1 Zweck der Überwachungsmaßnahme

Das in der Umwelt vorhandene Tritium ist sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs. Als Folge oberirdischer Kernwaffenversuche, der Emissionen von kerntechnischen Anlagen und der Ableitung von Radionuklidanwendern in Forschung und Technik gelangt zusätzlich Tritium in die Umwelt [1]. Eine Überwachung von Tritium ist notwendig, um die Ausbreitung dieses Radionuklids in der Hydrosphäre erfassen und die radiologischen Auswirkungen abschätzen zu können.

Je nach Messstelle und Aufgabenschwerpunkt werden hierbei verschiedene Überwachungsziele verfolgt:

- Kontrolle der Einhaltung der Dosisgrenzwerte nach der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) bei Normalbetrieb kerntechnischer Anlagen und anderweitiger Emittenten sowie bei störfallbedingten Freisetzungen [2],
- Großräumige Überwachung der Atmosphäre und der Gewässer nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG) sowie Erfassung der mittel- und langfristigen Entwicklung der Kontamination [3],
- Untersuchungen zum Verhalten und Verbleib von Tritium in der Hydrosphäre zur Verifizierung der zur Berechnung der Strahlenexposition eingesetzten radioökologischen Rechenmodelle.

Die Überwachungsmaßnahmen werden auf der Grundlage festliegender Messprogramme durchgeführt. Im Falle der großräumigen Überwachung der aquatischen und atmosphärischen Umwelt gemäß StrVG sind Häufigkeit und Art der Messungen im Routinemessprogramm [4] und für den Ereignisfall im Intensivmessprogramm [5] zum StrVG im Einzelnen festgelegt. Zur Überwachung der atmosphärischen und aquatischen Umgebung von kerntechnischen Anlagen können entsprechende Angaben für den bestimmungsgemäßen Betrieb und für Messungen im Störfall/Unfall der Richtlinie für Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) entnommen werden [6].

2 Messgrößen, Maßeinheiten und zu fordernde Nachweisgrenze

2.1 Messgrößen

Messgröße ist die Zählrate des Messgeräts, das zur Bestimmung von Tritium Verwendung findet. Anhand der gerätespezifischen Zählausbeuten und Kalibrierfaktoren werden aus den gemessenen Zählraten Aktivitätskonzentrationen errechnet.

2.2 Maßeinheiten (SI-System)

Die Einheit der Aktivitätskonzentration im Wasser wird in Bq/L angegeben, wobei 1 Bq (Becquerel) = 1 s⁻¹ ist. Die SI-Einheit der spezifischen Aktivität ist Bq/kg. Für Tritium kann eine Umrechnung auf die insbesondere bei Messungen im Grundwasserbereich noch gebräuchliche Einheit TU (tritium unit) erfolgen. Hiernach gilt:

$$1 \text{ TU} = 0,1181 \text{ Bq/kg.}$$

Bezugszeitpunkt für die Aktivitätsangabe ist der Zeitpunkt der Probenentnahme, bei zeitabhängigen Sammelproben die Mitte des Sammelzeitraums.



2.3 Zu fordernde Nachweisgrenze

Je nach Überwachungsziel ist die Tritiumbestimmung mit sehr unterschiedlicher Empfindlichkeit durchzuführen, was im Hinblick auf das erforderliche Probenvolumen, die Art der Probenentnahme und Probenverarbeitung von Bedeutung ist.

Da mit modernen Messeinrichtungen Tritiumgehalte von etwa 5 Bq/L bis 10 Bq/L bei vertretbarem Aufwand noch gemessen werden können, wurde in den gesetzlichen Regelungen zum Messprogramm für den Normalbetrieb die zu fordernde Nachweisgrenze bei der Bestimmung von Tritium in Wasserproben durch die Messstellen der Länder auf 10 Bq/L festgelegt [4, 6]. Unter diesen Messbedingungen können selbst geringfügige Änderungen des Tritiumgehaltes im aquatischen Bereich als Folge der Ableitungen von kerntechnischen Anlagen und sonstigen Isotopenanwendern erfasst und somit das vorgegebene Überwachungsziel erreicht werden. Für die Umweltbehörden des Bundes mit Überwachungsaufgaben nach § 11 StrVG wurden die Nachweisgrenzen auf 0,1 Bq/L für Meerwasser, auf 0,2 Bq/L für Oberflächenwasser und auf 1,0 Bq/L für Niederschlagswasser deutlich herabgesetzt [5]. Die Bestimmung dieser niedrigen Aktivitätsgehalte kann nur mit Hilfe eines Anreicherungsverfahrens für Tritium oder mit einem deutlich höheren Volumen der Messprobe erreicht werden.

2.4 Begriffe und Formelzeichen

r_0	Nulleffektzählrate
r_B	Bruttozählrate
r_N	Nettozählrate
c	Aktivitätskonzentration
ε	Zählausbeute (Wirkungsgrad)
φ_A	Kalibrierfaktor
w	erweiterter verfahrensspezifischer Kalibrierfaktor für die direkte Messung
w_{EI}	erweiterter verfahrensspezifischer Kalibrierfaktor für die elektrolytische Anreicherung
v	Probenvolumen
m_E	Masse des eingesetzten Elektrolyten
m_V	Probenmasse der Ausgangsprobe vor Anreicherung
m_N	Probenmasse nach Anreicherung
m_j	Probenmasse zum Unterbrechungszeitpunkt der Elektrolyse
t_j	Unterbrechungszeitpunkt der Elektrolyse
t_e	Endzeitpunkt der Elektrolyse
t_0	Messdauer der Nulleffektmessung
t_M	Messdauer der Probenmessung
η_A	Tritiumausbeute bei der elektrolytischen Anreicherung
F_A	Anreicherungsfaktor
f_R	Massenreduktionsfaktor
$u(I_N)$	statistische Zähl- oder Messunsicherheit
std	Ergebnisse bei Verwendung eines Aktivitätsstandards

3 Probenentnahme und Messverfahren

Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Tritium in Wasser wurde von verschiedenen Autoren, Ausschüssen und Arbeitskreisen für unterschiedliche Anwendungsbereiche verschiedentlich veröffentlicht [7-13]. Mit Ausnahme von Probenentnahme und Probenaufbereitung ist das eigentliche Messverfahren auch für Wasserproben aus biologischem Material identisch [14, 15]. Die vorliegende Messvorschrift fasst alle für Oberflächenwasser beschriebenen Verfahren zur Tritiumbestimmung in aktualisierter Form zusammen, ergänzt durch Verfahren zur Bestimmung von Tritium in anderen Wasserarten, wie z. B. Abwasser aus kerntechnischen Anlagen.



3.1 Grundlagen des Verfahrens

Eine destillierte Wasserprobe wird in einem festliegenden Volumenverhältnis mit einer geeigneten Szintillatorflüssigkeit ("Szintillatorcocktail") zu einer Messprobe vermischt und anschließend in einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemessen (LSC-Direktmessung). Dieses relativ einfache und leicht handhabbare Verfahren ist zur Bestimmung von Tritiumgehalten im Bereich zwischen 5 Bq/L und einigen GBq/L anwendbar [9-12]. Proben mit höherem Tritiumgehalt sind vor der Bestimmung zu verdünnen; Proben mit niedrigerem Tritiumgehalt müssen vor der Bestimmung elektrolytisch angereichert werden [9, 11, 16-20]. Daneben besteht die Möglichkeit der chemischen Umsetzung der Wasserprobe in ein geeignetes Zählgas (Methan oder Propan), das in einem Proportionalzählrohr bei erhöhter Empfindlichkeit gemessen werden kann [19, 21]. Dieses Verfahren wird allerdings für Überwachungsmessungen im Routinebetrieb wegen des hohen apparativen und personellen Aufwandes nicht eingesetzt.

Zur Bestimmung von Tritium nach elektrolytischer Anreicherung wird das Destillat mit einem Ausgangsvolumen von ca. 265 mL unter Zusatz eines Hilfselektrolyten (Natriumperoxid) über einen Zeitraum von etwa 6 Tagen bei einer Temperatur von etwa 0°C bis auf ein Endvolumen von 10 mL bis 20 mL elektrolytisch zersetzt. Der Elektrolyserückstand, der das Tritium in angereicherter Form enthält, wird in einer Destillationsvorrichtung bis zur Trockne eingengt, um den Salzanteil abzutrennen. Aus einem Aliquot des Destillats wird wiederum die Messprobe hergestellt und gemessen. Mit Hilfe der elektrolytischen Anreicherung lassen sich, in Abhängigkeit vom Volumen der Elektrolysezellen, Tritiumaktivitätskonzentrationen von 0,1 Bq/L bis 0,2 Bq/L noch bestimmen. Hierdurch können z. B. auch die derzeit in Niederschlags- und Oberflächenwasser auftretenden, recht niedrigen Tritiumgehalte noch gemessen werden.

3.2 Probenentnahme

3.2.1 Allgemeines

Zur Realisierung der vorangehend beschriebenen Überwachungsziele sollte die Festlegung der Probenentnahmestellen für Oberflächenwasser stets unter Berücksichtigung der Lage der potenziellen und aktuellen Nutzungsbereiche erfolgen. Hierbei sind Gewässerbereiche, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, von besonderem Interesse; ebenso sind Flussabschnitte in grenzüberschreitenden Bereichen zu überwachen [4]. Im Fall der Abwasserüberwachung sind Proben aus Behältern bevor eine Ableitung des Abwassers stattfindet [6] oder aus dem Ablauf von Kläranlagen zu entnehmen.

Wasserproben sind stets derart zu entnehmen, dass für den überwachten Bereich und die entsprechende Zeitspanne repräsentative Proben erhalten werden. Hierzu sollte die Entnahme von Mischproben mit Hilfe automatischer Wasserprobenehmer vorgenommen werden. Die Wasserproben sind in möglichst unbenutzte Kunststoffbehälter abzufüllen und bis zur Aufbereitung kühl und an einem dunklen Ort (Vermeidung von Algenbildung!) aufzubewahren. Im Falle einer erhöhten Tritiumaktivitätskonzentration bei störfallbedingten Freisetzungen besteht die Möglichkeit der Kontamination der Behälter. Insbesondere ist darauf zu achten, dass keine Verschleppungen stattfinden, d.h. Kunststoffbehälter, in denen Proben höherer Tritiumaktivitätskonzentrationen aufbewahrt wurden, dürfen nicht als Probenentnahmegefäße für unkontaminierte Wasserproben zur Tritiumbestimmung verwendet werden. Besteht der Verdacht, dass stark unterschiedliche Tritiumgehalte in den einzelnen Proben vorliegen, sind Glasgefäße zu verwenden, oder aber die Kunststoffbehälter sind derart zu isolieren, dass eine wechselseitige Tritiumkontamination infolge Diffusion ausgeschlossen werden kann. Bei Verwendung von Kunststoffbehältern muss auch die Möglichkeit der Kontamination durch eventuell vorhandene stärkere Tritiumquellen über die Luftfeuchte in Betracht gezogen werden.

Das erforderliche Probenvolumen richtet sich nach dem angewandten Bestimmungsverfahren. Es soll mindestens 1000 mL betragen und ist so zu bemessen, dass ggf. Wiederholungsmessungen vorgenommen werden können.



Für einzelne aquatische Bereiche wird nachfolgend auf tritiumspezifische Besonderheiten in Zusammenhang mit Art und Ort der Probenentnahme und dem jeweils erwarteten Aktivitätsniveau hingewiesen. Weitere Hinweise zur Probenentnahme können dem Losen Blatt 3.1.12.1 oder anderen Darstellungen entnommen werden [9, 14, 15, 22-30].

3.2.2 Niederschlagswasser

Das in der Atmosphäre in Wasser oder Wasserdampf gebundene Tritium gelangt mit den Niederschlägen auf die Erdoberfläche. Schwankungen des Tritiumgehalts im Niederschlag sind abhängig von der Jahreszeit (jahreszeitlicher Effekt), bei unterschiedlichen Höhenlagen (Höheneffekt), unterschiedlicher Entfernung vom Küstenstreifen (Kontinentaleffekt) und bei Gewitterregen zu erwarten. Die in der Bundesrepublik Deutschland auftretenden Tritiumgehalte liegen derzeit bei 0,5 Bq/L bis 2 Bq/L und sind im Hinblick auf eine Strahlenexposition der Bevölkerung unbedeutend. Während bei der Überwachung kerntechnischer Anlagen in der Bundesrepublik Deutschland Tritium im Niederschlag i. A. keine Rolle spielt, könnten solche Messungen an Standorten von Wiederaufarbeitungsanlagen oder Tritium verarbeitenden Betrieben durchaus zu signifikant erhöhten Werten führen. Verfrachtungen von mit Tritium kontaminiertem Wasserdampf aus diesen Anlagen können bisweilen über Hunderte von Kilometern in der Atmosphäre erfasst und weitab vom Ort der Emission nachgewiesen werden. Schwerpunkte der Überwachung von Niederschlag auf Tritium bilden hierbei:

- Landflächen und Gewässerbereiche mit aktueller oder potenzieller Nutzung in der Umgebung von Wiederaufarbeitungsanlagen und Tritium verarbeitenden Betrieben,
- grenznahe Bereiche in der Umgebung solcher Emittenten im benachbarten Ausland,
- anthropogen unbelastete Landflächen als Referenzstellen.

Bei langfristigen Untersuchungen genügen meist monatliche Sammelpuben (Monatsmischproben). Weitere Hinweise zur Probenentnahme von Niederschlagswasser sind dem Losen Blatt 3.1.12.1 und [22] zu entnehmen.

3.2.3 Oberflächenwasser

Kerntechnische Anlagen und sonstige Emittenten leiten ihre radioaktiven Abwässer intermittierend und in schwankenden Mengen in den Vorfluter ein. Zur Erfassung dieser Einträge sind Proben aus Fließgewässern kontinuierlich zeit- oder mengenproportional als Mischproben zu entnehmen. Bei quasi-kontinuierlichen Aktivitätseinträgen und in stehenden Gewässern genügt dagegen die Entnahme von repräsentativen Stichproben in geeigneten zeitlichen Abständen [24]. Schwerpunkte bilden hierbei:

- Gewässerbereiche mit aktueller oder potenzieller Nutzung (z. B. Trinkwassergewinnung durch Uferfiltration oder Direktentnahme)
- Flussabschnitte in grenzüberschreitenden Bereichen
- Flussmündungen und Ästuare (trichterförmige Mündungen an der Küste)
- Küstengewässer
- unbelastete Flussabschnitte als Referenzstellen.

Bei der Festlegung von Entnahmestellen in Fließgewässern sind insbesondere die hier auftretenden Vorgänge der Quer- und Längsvermischung zu beachten. Das Auftreten von sich über mehrere Kilometer hinziehenden Schichtungen nach Einmündungen von Nebenflüssen durch eingeschränkte Quervermischung ist bei der Entnahme repräsentativer Wasserproben zu berücksichtigen.

Weitere Hinweise zur Probenentnahme von Oberflächenwasser sind dem Losen Blatt 3.1.12.1 und [8, 9, 24] zu entnehmen.

3.2.4 Grundwasser, Sickerwasser

Oberflächennahes Grundwasser wird durch radioaktive Abwässer von Kernkraftwerken und sonstigen Emittenten nur zeitlich verzögert beeinflusst. Dieser Eintrag ist im Wesentlichen auf wasserlösliche



Radionuklide, insbesondere Tritium, begrenzt, das auch in tiefer gelegene Schichten gelangen kann. Die Höhe einer Beeinflussung hängt zudem von der Tiefe des Grundwasserleiters ab. So sind durch wasserundurchlässige Bodenschichten abgetrennte Grundwasserleiter praktisch tritiumfrei (Tritiumgehalt $< 0,1$ Bq/L). Oberflächennahes Grundwasser sowie das vergleichbare Quellwasser ist bis in Höhe des Tritiumgehalts des Niederschlags und in der Nähe größerer Gewässer maximal bis in Höhe deren Tritiumgehalte belastet.

Bei Wasserproben mit sehr geringen Tritiumgehalten (Tritiumgehalt $< 0,1$ Bq/L) sind besondere Vorkehrungen erforderlich: der Transportbehälter ist nach mehrmaligem Spülen bis zum Überlaufen abzufüllen, um den Kontakt mit Raumluft auf ein Minimum zu begrenzen. Bei langfristiger Lagerung und Aufbewahrung als "Nullwasser" ist nach dem Transport die tritiumarme Wasserprobe möglichst in einen gespülten, ggf. vorgetrockneten und gut verschließbaren Stahl- oder Glasbehälter zu überführen. Bei der Entnahme und dem Transport von Wasserproben, insbesondere Sickerwasserproben, bei denen aufgrund besonderer Umstände mit deutlich erhöhten Tritiumgehalten zu rechnen ist, sind geeignete Maßnahmen zur Vermeidung der Kontamination anderer Proben zu treffen.

Weitere Hinweise zur Probenentnahme von Grundwasser und Sickerwasser sind dem Losen Blatt 3.1.12.1 und [25-28] zu entnehmen.

3.2.5 Trinkwasser

Bei der Trinkwassergewinnung durch öffentliche Wasserwerke werden verschiedene Rohwasservorkommen genutzt, wobei in sehr unterschiedlichem Umfang die Möglichkeit einer Kontamination gegeben ist. So kann aus Talsperren gewonnenes Trinkwasser allenfalls durch mit dem Niederschlag eingetragenen Tritium kontaminiert sein. Flusswasser und Uferfiltrat dagegen werden überwiegend durch Einleitungen tritiumhaltiger Abwässer aus kerntechnischen Anlagen beeinflusst. In Grundwässern unter tonigen oder lehmigen, undurchlässigen Deckschichten machen sich Einträge von Tritium erst nach großer zeitlicher Verzögerung oder gar nicht bemerkbar.

Weitere Hinweise zur Probenentnahme sind dem Losen Blatt 3.1.12.1 und [26-28] zu entnehmen.

3.2.6 Abwasser

Mit Tritium belastete Abwässer fallen insbesondere in kerntechnischen Anlagen und in Tritium verarbeitenden Betrieben sowie in verschiedenen Bereichen der Forschung an. Da bisher kein wirtschaftliches Verfahren zur Abtrennung und Dekontamination von Tritium existiert, wird das zunächst in Übergabe- oder Sammelbehältern aufgefangene Abwasser über die Kanalisation in Kläranlagen oder direkt an den Vorfluter abgegeben. Für die Überwachung von Ableitungen aus kerntechnischen Anlagen sind in der KTA-Regel 1504 [31] detaillierte Maßnahmen festgelegt. Eine Überwachung der Abwässer von Isotopenanwendern auf Tritium muss sich an den Anforderungen von § 47 StrlSchV orientieren.

Weitere Hinweise zur Probenentnahme von Abwasser sind dem Losen Blatt 3.1.12.1 und [26,28-30] zu entnehmen.

3.2.7 Wasser biologischer Proben

Die Bestimmung von Tritium in Gewebe- und Oxidationswasser biologischer Proben wie Nahrungsmittel, Fleisch und Pflanzen kann, nach entsprechender Probenvorbehandlung, ebenfalls mit dem hier beschriebenen Messverfahren erfolgen [14,15].

3.3 Probenaufbereitung

3.3.1 Vorbereitungen zur direkten Messung in einem LSC

100 mL einer unfiltrierten Wasserprobe werden in einer konventionellen Destillationsvorrichtung bis zur Trockne destilliert. Hierdurch verbleiben gelöste Salze sowie Schwebstoffanteile im Rückstand. Bei



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.1.12.2

Seite: 7 von 20

Stand: August 2017

Verwendung von Vorrichtungen mit elektrisch beheizten Pilzheizhauben wird hierzu ca. 1 Stunde benötigt. Mit kommerziell erhältlichen Reihenheizgeräten können mehrere Proben gleichzeitig verarbeitet werden. Aus dem Destillat wird die Messprobe hergestellt.

Besteht der Verdacht auf Anwesenheit von anorganischem I-131, so ist der Probe vor der Destillation jeweils 100 mg Na₂SO₃ (fest), 1 mL 0,1-molare KI-Lösung und 1 mL 0,1-molare AgNO₃-Lösung zur Trägerung des Iodids und zur Reduzierung von eventuell vorhandenem Iod zu Iodid zuzusetzen. Anschließend ist die Probe mit wenig festem Na₂CO₃ bis zur alkalischen Reaktion (pH 7 bis 8) zu versetzen.

3.3.2 Elektrolytische Anreicherung vor der Messung im LSC

300 mL einer unfiltrierten Wasserprobe werden in einer konventionellen Destillationsvorrichtung bis zur Trockne destilliert (s. 3.3.1). Hierdurch verbleiben gelöste Salze sowie Schwebstoffanteile im Rückstand. Bei Verwendung von Vorrichtungen mit elektrisch beheizten Pilzheizhauben werden hierzu ca. 2 Stunden benötigt. Mit kommerziell erhältlichen Reihenheizgeräten können mehrere Proben gleichzeitig verarbeitet werden. Bei der Verarbeitung von Proben mit sehr unterschiedlichem Tritiumgehalt ist die Destillationsvorrichtung jeweils mit Aceton zu spülen, um Kontaminationen anderer Proben zu vermeiden. Bei Verdacht auf Anwesenheit von anorganischem I-131 in der Probe ist wie in Abschnitt 3.3.1 zu verfahren. Im Destillat wird anschließend Tritium elektrolytisch angereichert.

Eine Anlage zur elektrolytischen Anreicherung von Wasserproben wurde bereits an anderer Stelle beschrieben [9,16-20]. 265 mL (g) des Destillats werden in einem Becherglas mit 2,6 g Na₂O₂ (m_E, Masse des eingesetzten Elektrolyten \cong 1 % der Probenmasse) versetzt und in Lösung gebracht. Die schwach alkalische Lösung wird anschließend in die gut gereinigte und getrocknete Elektrolysezelle (Anode) eingefüllt. Die exakte Probenmasse m_V der Ausgangsprobe wird durch Differenzwägung der gefüllten und der leeren, vorgewogenen Zelle ermittelt. Nach dem Einsetzen der Kathode und Verschließen wird die Zelle, zusammen mit den übrigen entsprechend beschickten Zellen, in einer Kühltruhe auf ca. 0 °C abgekühlt. Nach Anschluss der Schlauchverbindungen zur Ableitung des bei der Elektrolyse entstehenden Knallgases und eingehender Dichtigkeitsüberprüfung (Kontrolle mit einem Blasenähler) wird die Elektrolyse durch Anlegen einer Gleichspannung von ca. 2,5 V je Zelle gestartet. Zur Vermeidung einer lokalen Erwärmung der Zellen bei der Elektrolyse, die zu erhöhten Verdunstungsverlusten führt, ist die Stromstärke auf 5 A zu begrenzen. Vorrichtungen zur Stabilisierung der Stromstärke sowie zur Temperaturkontrolle (Thermofühler) sind zur Erhöhung der Betriebssicherheit unbedingt erforderlich. Die Luft innerhalb der Kühltruhe ist mittels eines Gebläses ständig umzuwälzen. Darüber hinaus ist im Labor bei Betrieb der Anreicherungsanlage für einen ausreichenden Luftwechsel zu sorgen. Zur Vermeidung der Knallgasbildung im Laborraum sind aus Sicherheitsgründen zweckmäßigerweise in der Nähe der Absaugleitung und über den Elektrolysezellen Gassensoren für Wasserstoff zu installieren, um ggf. die Elektrolyse unterbrechen zu können. Die Elektrolysedauer beträgt für die hier beschriebenen Elektrolysezellen ca. 144 Stunden, wobei das Probenwasser bis auf eine Masse m_N zersetzt wird. Um 1 g Wasser zu elektrolysieren werden 2,9797 Ah benötigt, woraus die elektrolytische Zersetzungskonstante für Wasser von 0,3356 g/(Ah) oder 8,0544 g/(Ad) resultiert. Etwa 20 Stunden vor Ende der Elektrolyse ist aus Sicherheitsgründen eine Zwischenauswaage vorzunehmen. Aus der Masse der bei Unterbrechung der Elektrolyse (Zeitpunkt t_j) noch vorhandenen Lösung, m_j, und dem vorgesehenen Endzeitpunkt der Elektrolyse t_e kann die vorzugebende Stromstärke I ermittelt werden:

$$(1) \quad I = \frac{m_j - (m_v - m_e)}{(t_j - t_e)} \cdot \frac{1 \text{ Ad}}{8,0544 \text{ g}}$$

Um die Stromstärke in der Einheit Ampere zu erhalten, sind in (1) die Massen in Gramm und die Zeitdifferenz in Tagen einzusetzen. Die Stromstärke sollte gegen Ende des Anreicherungs Vorgangs 4 A nicht übersteigen, um überhöhte Stromdichten zu vermeiden. Zum Endzeitpunkt der Elektrolyse beträgt das Endvolumen der



Probenlösung noch etwa 15 mL bis 20 mL. Die exakte Probenmasse m_N wird wiederum durch Differenzwägung der gefüllten und der leeren Zelle erhalten. Die üblicherweise auftretenden Verdunstungsverluste von max. 2 % sind ggf. zu berücksichtigen.

Die Tritiumausbeute bei der elektrolytischen Anreicherung η_A , die von verschiedenen Einflussgrößen (Elektrodenmaterial, Art und Konzentration des Hilfelektrolyten, Beschaffenheit der Kathodenoberflächen, Stromdichte) abhängt, muss vor Aufnahme des Routinebetriebs einer Anreicherungsanlage sowie danach mindestens einmal jährlich für jede einzelne Zelle empirisch mit tritiiertem Wasser bekannter Aktivitätskonzentration $c(\text{std})$ bestimmt werden. Hierzu wird eine Standardprobe unter den üblichen Messbedingungen elektrolysiert, aufgearbeitet und entsprechend ausgemessen.

Der stark alkalische Rückstand wird in einen 50-mL-Rundkolben aus speziellem Borosilikatglas mit größerer Wandstärke überführt (Vorsicht: Verätzungsgefahr!) und der Elektrolyt durch Destillation bis zur Trockne in einer Heizpilzvorrichtung abgetrennt. Bei gleichzeitigem Betrieb mehrerer Elektrolysezellen ist auch der Einsatz eines Reihenheizgerätes zweckmäßig. Zur Vermeidung von Kontaminationen durch andere Proben sind die in Abschnitt 3.2.4, 2. Absatz angeführten Hinweise zu beachten. Das Destillat sollte den pH-Wert 8 nicht überschreiten, ansonsten ist die Destillation zu wiederholen. Aus dem Destillat wird die Messprobe hergestellt (Abschnitt 3.3.3).

Die 50-mL-Rundkolben werden von der stark alkalischen Elektrolytlösung erheblich angegriffen. Beim Einsatz der o.a. wandverstärkten Kolben können sie jedoch mehr als zehnmal wiederverwendet werden. Die entleerten Elektrolysezellen werden mit heißem Leitungswasser zunächst vorgespült, mit destilliertem Wasser nachgespült und anschließend im Trockenschrank über Nacht bei 105 °C getrocknet.

3.3.3 Herstellung der Messprobe

Ein Aliquot der nach Abschnitt 3.3.1 oder 3.3.2 erhaltenen destillierten Wasserprobe wird mit einer Szintillatorflüssigkeit ("Szintillatorcocktail") in einem Messfläschchen gut homogenisiert. Nach Adaptierung im thermostatisierten Messgerät (typisch: 15 °C) kann nach ca. 1 h mit der Messung begonnen werden. Eine Übersicht über die üblicherweise verwendeten Szintillatorflüssigkeiten ist im Abschlussbericht der Vergleichsanalyse "Tritium in Wasser 2002" enthalten [32].

Beim Ansetzen der Messproben kann es zu Chemolumineszenzerscheinungen kommen, die eine Messung stören. Diese Effekte sind jedoch erfahrungsgemäß eine Stunde nach der Herstellung der Messproben wieder abgeklungen. Eine Überprüfung sollte insbesondere bei Verwendung einer neuen Szintillatorflüssigkeit stichprobenartig vorgenommen werden.

Unter der großen Auswahl der von verschiedenen Firmen angebotenen Szintillatorflüssigkeiten haben sich insbesondere Insta-Gel Plus, Pico-Fluor LLT hinsichtlich Empfindlichkeit und der entsprechenden Gütekennziffer als vorteilhaft erwiesen [34-37]. Diese Szintillatorflüssigkeiten liefern bei einem Wasseranteil im Bereich von 40 % bis 50 % sehr gute Messergebnisse. In den letzten 10 bis 15 Jahren wurden neben diesen sog. „klassischen“ Szintillatorflüssigkeiten auch „Sicherheits-Cocktails“ auf der Basis von langkettigen Alkylbenzolen entwickelt, die mit höheren Flammpunkten, geringerer Toxizität und schnellerer biologischer Abbaubarkeit dem gestiegenen Umweltbewusstsein und erhöhten Arbeitsschutzanforderungen Rechnung tragen. Zu diesen Produkten zählen auch Ultima Gold LLT und AquaLight ULL, die sich durch sehr niedrige Nulleffektwerte und hohe Zählausbeuten auszeichnen.

Bei der Messung von niedrigsten Tritiumgehalten sind Messfläschchen aus Niederdruckpolyethylen (NDPE) von Vorteil, da hiermit sehr geringe Nulleffektzählraten erzielt werden. Nachteilig hierbei ist, dass bei Langzeitmessungen (> 1 Woche pro Messprobencharge) die Zählrate infolge Lösungsmitteldiffusion durch die Wandung des Messfläschchens stetig abnimmt, was entsprechend zu korrigieren ist [34, 35, 37]. So ist nach 10 Tagen bei Raumtemperatur und Verwendung von Insta-Gel Plus die zu Messbeginn vorhandene H-3-



Aktivität um etwa 3 % abgesunken. Ultima Gold LLT und AquaLight ULL weisen praktisch keine Diffusion bei Verwendung von Polyethylenfläschchen auf. Glasfläschchen mit dem natürlich vorhandenen K-40 sind dann von Vorteil, wenn über größere Zeiträume gemessen werden muss und erhöhte Nulleffektzählraten toleriert werden können. Im Handel sind auch Glasfläschchen mit niedrigem K-40-Anteil erhältlich, die jedoch relativ teuer sind.

3.4 Messung der Tritiumaktivität

Die Messung von Tritium in Wasserproben wird üblicherweise in einem Flüssigkeitsszintillationspektrometer durchgeführt. Alle handelsüblichen Geräte (siehe Vergleichsanalysen [32, 33]) werden mit Messfläschchen von 20 mL bis 22 mL Inhalt betrieben. Einige Geräte gestatten auch die Verwendung von sog. Minivials mit 5 mL bis 8 mL Inhalt, die in Form von Einsätzen in die üblichen 20-mL-Messfläschchen oder in geeigneten Haltevorrichtungen eingesetzt werden. Bei Überwachungsmaßnahmen werden diese i. Allg. jedoch nicht verwendet, da stets genügend Probenmaterial zur Verfügung steht. Nur die Fa. Hitachi-Aloka bietet auch Messfläschchen mit 100 mL und 145 mL Inhalt an, um ohne Anreicherung eine höhere Empfindlichkeit bei der Tritiummessung zu erzielen.

3.4.1 Einstellung der Messanordnung, Messung des Nulleffekts

Zur Erzielung möglichst günstiger Messbedingungen ist das Verhältnis des β -Spektrums von Tritium zum Spektrum des Nulleffekts durch sorgfältige Einstellung der oberen und unteren Diskriminatorschwellen zu optimieren. Eine Aufnahme der spektralen Impulshöhenverteilung des β -Spektrums von Tritium sowie des Nulleffekts ist somit zu empfehlen. Moderne Messgeräte führen diese Justierung automatisch mit Hilfe eines mitgelieferten ungequenchten Standards durch. Neben der Einstellung der Diskriminatorschwellen beeinflussen auch die Qualität der Photomultiplier (Multialkalikathoden), Art und Umfang der Abschirmung sowie die am Aufstellungsort vorhandene Ortsdosisleistung die Höhe der Nulleffektzählrate [38]. So sind stets sog. "Low-level"-Versionen der Messgeräte zu bevorzugen, um möglichst hohe Gütekennziffern zu erreichen. Hierbei kommen speziell ausgesuchte Photomultiplier und elektronische Diskriminierungsverfahren zum Einsatz.

Die Bestimmung der Nulleffektzählrate r_0 ist mit tritiumarmem oder tritiumfreiem Wasser ("Nullwasser") und langer Messzeit unter den üblichen Messbedingungen durchzuführen. Solches Wasser kann aus alten Grundwasservorkommen erhalten werden. Es ist sicherzustellen, dass der Tritiumgehalt dieses Nullwassers vernachlässigbar ist (z. B. durch Messung des Tritiumgehaltes nach wiederholter elektrolytischer Anreicherung).

Die laborinterne Qualitätssicherung dient zur Aufdeckung zufälliger Fehler eines Bestimmungsverfahrens und zur Prüfung des Langzeitverhaltens der dabei eingesetzten Messgeräte. So sind bei der Tritiumbestimmung die Konstanz der Nulleffektzählrate mit einer Nullwasserprobe und die Stabilität der Zählausbeute mit einer Standardprobe bekannter Tritiumaktivität mindestens wöchentlich und bei jeder Messcharge möglichst zyklisch zu kontrollieren. Mit der regelmäßigen Messung dieses Standards lassen sich auch die Empfindlichkeit der Messanordnung und die Genauigkeit der Messergebnisse überprüfen. Bei Betrieb einer elektrolytischen Anreicherungsanlage ist die Tritiumausbeute der Elektrolysezellen mit einer Standardlösung von bekanntem Tritiumgehalt (50 Bq/L bis 200 Bq/L) mindestens einmal jährlich zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Kontrollmessungen sind in geeigneter Weise zu dokumentieren und aufzubewahren.

3.4.2 Kalibrierung der Messanordnung, Gütekenngrößen

Zur Bestimmung der Tritiumaktivitätskonzentration c einer Wasserprobe ist die Kenntnis der Zählausbeute (Wirkungsgrad) ε oder des Kalibrierfaktors φ_A für definierte Messbedingungen erforderlich. Hierbei sind Kalibrierung der Messanordnung und Messung der eigentlichen Proben stets unter den gleichen Messbedingungen (Geräteeinstellung, Zusammensetzung und Volumen der Messprobe) durchzuführen. Zur Kalibrierung können Standardlösungen (Aktivitätsnormale) beispielsweise der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig (PTB) verwendet werden, wobei zu diesem Zweck und im Gegensatz zur



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.1.12.2

Seite: 10 von 20

Stand: August 2017

Auswertung von Messproben (Abschnitt 3.5) eine Zerfallskorrektur bis zum Messzeitpunkt stets durchzuführen ist.

Aus der gemessenen Bruttozählrate $r_B(\text{std})$ der Standardprobe und der Nulleffektzählrate r_0 oder der Nettozählrate der Standardprobe $r_N(\text{std})$ in s^{-1} , der bekannten absoluten Aktivitätskonzentration $c(\text{std})$ in Bq/g sowie der vorgegebenen Masse der Standardlösung $m(\text{std})$ in g erhält man die Zählausbeute ε für die Tritiummessung zu:

$$(2) \quad \varepsilon = \frac{1}{\varphi_A} = \frac{r_B(\text{std}) - r_0}{c(\text{std}) \cdot m(\text{std})} = \frac{r_N(\text{std})}{c(\text{std}) \cdot m(\text{std})}$$

Die Zählausbeute ε der Messanordnung ist zur Erfassung von Drifterscheinungen wöchentlich zu kontrollieren. Zur Erkennung etwaiger Kontaminationen oder Gerätefehlfunktionen ist auch der Nulleffekt ständig zu überprüfen. Die mit einem Tri-Carb-Messgerät (Modell 3170 TR/SL) für die üblichen Szintillatorcocktails mit optimalem Wasser/Szintillatorverhältnis (Wasseranteil 40 % bis 50 %) in 20-mL-Kunststofffläschchen erhaltenen Nulleffektzählraten liegen im Bereich von $0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $0,07 \text{ s}^{-1}$. Die entsprechenden Zählausbeuten im Bereich von 0,12 bis 0,30.

Bei LSC-Geräten mit drei Photomultiplirröhren kann der automatisch bei der Messung ermittelte TDCR-Wert (TDCR: triple-to-double coincidence ratio) als sehr gute Näherung für die Nachweiswahrscheinlichkeit herangezogen werden [44]. Bei sorgfältiger Geräteeinstellung kann somit auf die oben beschriebene Kalibrierung verzichtet werden.

Zur Charakterisierung der Qualität einer Messanordnung wurden sog. Gütekenngößen (engl.: "figure of merit", FOM) definiert, ohne oder mit Berücksichtigung der Probenmenge. Zum Vergleich der unter unterschiedlichen Messbedingungen bei der Tritiumbestimmung erhaltenen Messergebnisse ist zweckmäßigerweise die Probenmenge mit einzubeziehen [35, 36]. So kann für eine Messanordnung mit der Nulleffektzählrate r_0 , einer Zählausbeute ε für die Tritiummessung sowie einer Probenmenge v [mL] in der eigentlichen Messprobe die Gütekenngöße FOM wie folgt angegeben werden:

$$(3) \quad \text{FOM} = \frac{(\varepsilon \cdot v)^2}{r_0}$$

Die FOM-Werte sorgfältig eingestellter Zählordnungen liegen bei Verwendung von Ultima Gold LLT und 20-mL-NDPE-Fläschchen bei einem Wasseranteil zwischen 40 % und 50 %, je nach Höhe der Nulleffektzählrate, im Bereich von ca. $900 (\text{mL})^2 \cdot \text{s}$ oder größer.

3.4.3 Messung der Probe

Die Messproben werden nach thermischer Anpassung im Messgerät gemessen. Die Messdauer der Proben richtet sich nach der geforderten Erkennungs- oder Nachweisgrenze sowie nach der vorgegebenen statistischen Zählunsicherheit. So müssen z. B. bei der direkten Messung im LSC von Proben mit Tritiumgehalten um etwa 500 Bq/L oder 100 Bq/L Messzeiten von mindestens 10 min oder 100 min vorgegeben werden, um eine statistische Zählunsicherheit (einfache Standardabweichung) von weniger als 5 % zu gewährleisten. Die gewünschte statistische Zählunsicherheit ist am Messgerät vorwählbar. Für Messungen von Standardproben zur Bestimmung der Zählausbeute genügen Messzeiten im Bereich von 10 min. Für Direktmessungen des Tritiumgehalts von Umweltproben können dagegen Messzeiten von einigen hundert bis tausend min erforderlich sein. Zur Vermeidung allzu langer Messzeiten empfiehlt sich in solchen Fällen die vorherige elektrolytische Anreicherung.



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.1.12.2

Seite: 11 von 20

Stand: August 2017

3.5 Auswertung

3.5.1 Berechnung der Tritiumaktivitätskonzentration bei der direkten Messung im LSC

Bei bekannter Zählausbeute ε und Probenvolumen v erhält man die gesuchte Aktivitätskonzentration des Tritiums c einer Probe nach folgender Beziehung:

$$(4) \quad c = \frac{r_B - r_0}{\varepsilon \cdot v} = \frac{r_N}{\varepsilon \cdot v} = \frac{\varphi_A \cdot r_N}{v} = r_N \cdot w$$

Mit $w = \frac{\varphi_A}{v} = \frac{1}{\varepsilon \cdot v}$ erweiterter verfahrensspezifischer Kalibrierfaktor für die direkte Messung in L^{-1}

Mit Hinblick auf die relativ lange Halbwertszeit des Tritiums von $t_{1/2} = 12,33$ Jahren [39] ist eine Zerfallskorrektur zwischen dem Zeitpunkt der Messung und der Probenahme i. Allg. nicht erforderlich. Dies ist jedoch, insbesondere bei langen Standzeiten der Probe, vor der Messung im Einzelfall zu prüfen.

3.5.2 Berechnung der Tritiumaktivitätskonzentration bei der LSC-Messung nach elektrolytischer Anreicherung

Vor der Berechnung der Aktivitätskonzentration ist zunächst der Anreicherungsfaktor F_A für die elektrolytische Anreicherung mit Lösungen bekannter Tritiumaktivitätskonzentration zu ermitteln. Aus der vor der Elektrolyse der Standardprobe von der Masse $(m_V - m_E)_{std}$ gemessenen Nettozählrate $r_{N,V}(std)$ und nach der Elektrolyse im Rückstand von der Masse $(m_N - m_E)_{std}$ gemessenen Zählrate $r_{N,N}(std)$ wird zunächst die Tritiumausbeute η_A für jede Elektrolysezelle errechnet:

$$(5) \quad \eta_A = \frac{r_{N,N}(std) (m_N - m_E)_{std}}{r_{N,V}(std) (m_V - m_E)_{std}}$$

Die bei der Anreicherung von Tritium nach dem vorliegenden Verfahren erreichbaren Ausbeuten liegen üblicherweise bei $\eta_A = 0,95 \pm 0,03$.

Die bei der elektrolytischen Zersetzung von Wasser erfolgende Volumen- bzw. Massenreduktion kann aus den vor und nach der Elektrolyse erhaltenen Massen m_V und m_N unter Berücksichtigung der Masse des zugesetzten Elektrolyten m_E ermittelt und hieraus der entsprechende Massenreduktionsfaktor f_R wie folgt berechnet werden:

$$(6) \quad f_R = \frac{m_V - m_E}{m_N - m_E}$$

Hieraus kann der zur Berechnung des Tritiumgehalts einer Wasserprobe resultierende Anreicherungsfaktor F_A der Zelle wie folgt erhalten werden:

$$(7) \quad F_A = f_R \cdot \eta_A$$

Die Berechnung der Tritiumaktivitätskonzentration c einer Wasserprobe nach elektrolytischer Anreicherung erfolgt nach folgender Beziehung:



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.1.12.2

Seite: 12 von 20

Stand: August 2017

$$(8) \quad c = \frac{r_B - r_0}{\varepsilon \cdot v \cdot f_R \cdot \eta_A} = \frac{r_N}{\varepsilon \cdot v \cdot f_R \cdot \eta_A} = \frac{r_N}{\varepsilon \cdot v \cdot F_A} = r_N \cdot w_{\text{El}}$$

Mit $w_{\text{El}} = \frac{1}{\varepsilon \cdot v \cdot F_A}$ erweiterter verfahrensspezifischer Kalibrierfaktor für die elektrolytische Anreicherung in L^{-1}

Mit Hinblick auf die lange Halbwertszeit des Tritiums ist eine Zerfallskorrektur zwischen dem Zeitpunkt der Messung und der Probenahme im Allgemeinen nicht erforderlich. Dies ist jedoch, insbesondere bei langen Standzeiten der Probe, vor der Messung im Einzelfall zu prüfen.

3.6 Betrachtung der Messunsicherheiten

Im Folgenden werden die verschiedenen Einflüsse betrachtet, die zu Abweichungen einzelner Messergebnisse vom Mittelwert \bar{x} einer Messreihe führen können. Diese Abweichungen sind teils zufallsbedingt, teils systematisch bedingt; bei letzteren wird noch zwischen bekannten und unbekannt systematischen Abweichungen unterschieden.

3.6.1 Die statistische Zählunsicherheit der Probenmessung

Die bei einer Messung von Tritium auftretende statistische Zähl- oder Messunsicherheit $u(r_N)$ (einfache Standardabweichung) der Nettozählrate r_N wird aus den Zählraten und Messzeiten des Nulleffekts, r_0 und t_0 , und der Wasserprobe, r_B und t_M , nach folgender Beziehung erhalten:

$$(9) \quad u(r_N) = \sqrt{\frac{r_B}{t_M} + \frac{r_0}{t_0}}$$

3.6.2 Experimentelle Kalibrierunsicherheit

Die bei der Kalibrierung der Messanordnung auftretende Unsicherheit der Zählzelle ε ist experimenteller Art und wird durch die von der PTB angegebene Unsicherheit der Eichung, der bei der Herstellung der Standardproben auftretenden Wägeunsicherheit sowie der entsprechenden statistischen Zählunsicherheit bei der eigentlichen Messung bestimmt. Durch sorgfältige Einwaage der Standardlösung ($\pm 0,01$ g) sowie durch ausreichend lange Messzeiten der Standardprobe können die beiden letzteren Unsicherheitsanteile leicht auf Werte < 1 % herabgesetzt werden, so dass die relative Unsicherheit $u_{\text{rel}}(\varepsilon)$ somit in erster Linie durch die Kalibrierunsicherheit, die üblicherweise mit 0,3 % bis 1 % angegeben wird, bestimmt wird. Wird die Herstellung der Standardprobe nicht durch Wägung sondern Pipettieren vorgenommen, so kann die hieraus resultierende Pipettierunsicherheit bei der Volumenbestimmung durchaus Werte ≥ 1 % erreichen.

3.6.3 Unsicherheitseinflüsse bei der elektrolytischen Anreicherung

Die relative Unsicherheit bei der Bestimmung der Tritiumausbeute $u_{\text{rel}}(\eta_A)$ muss empirisch an einer größeren Anzahl der eingesetzten Elektrolysezellen ermittelt werden. Hierdurch werden auch solche Einflüsse erfasst, die rechnerisch nicht beschreibbar sind (z. B. Schwankungen der Beschaffenheit der Kathodenoberflächen u.a.). Erfahrungsgemäß liegt diese relative Unsicherheit bei gut präparierten und gewarteten Zellen bei etwa 3 % bis 4 %.

Die bei der Ermittlung des Massenreduktionsfaktors f_R der Zelle aufgrund der Wägeunsicherheit $u(m)$ auftretende relative Unsicherheit $u_{\text{rel}}(f_R)$ kann nach folgender Beziehung abgeschätzt werden [20]:

$$(10) \quad u_{\text{rel}}(f_R) = \frac{u(f_R)}{f_R} = u(m) \cdot \sqrt{\frac{1}{(m_N - m_E)^2} + 2 \cdot \frac{(m_V - m_N)^2}{(m_N - m_E)^2 \cdot (m_V - m_E)^2}}$$

Hierbei wird unterstellt, dass die Bestimmung von m_N , m_V und m_E jeweils durch Differenzwägung mit stets der gleichen Wägeunsicherheit $u(m)$ erfolgt. Die bei der Bestimmung des Massenreduktionsfaktors einer Zelle durch Wägung auftretende Unsicherheit $u_{\text{rel}}(f_R)$ liegt bei einer Wägegenauigkeit von $\pm 0,03$ g unterhalb von 0,5 % und kann somit meist vernachlässigt werden.

3.6.4 Gesamtunsicherheit der Tritiumbestimmung

Die bei einer Tritiumbestimmung erreichbare Genauigkeit wird sowohl durch die zählstatistische Unsicherheit $u_{\text{rel}}(r_N)$ als auch durch die experimentelle Unsicherheit $u_{\text{rel,exp}}$ bestimmt. Hieraus erhält man die relative Gesamtunsicherheit $u_{\text{rel}}(c)$ einer Tritiumbestimmung nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:

$$(11) \quad u_{\text{rel}}(c) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(r_N) + u_{\text{rel,exp}}^2}$$

3.6.5 Gesamtunsicherheit bei der direkten Messung im LSC

Bei der direkten Messung im LSC umfasst die Gesamtunsicherheit nur die Kalibrierunsicherheit der Messanordnung $u_{\text{rel}}(\varepsilon)$ und die statistische Zählunsicherheit $u_{\text{rel}}(r_N)$. Somit beträgt die Gesamtunsicherheit der Tritiumbestimmung bei der direkten Messung im LSC:

$$(12) \quad u(c) = \sqrt{u^2 \cdot (r_N) \cdot w^2 + r_N^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w)} = \sqrt{\left(\frac{r_B}{t_M} + \frac{r_0}{t_0}\right) \cdot w^2 + r_N^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w)}$$

mit

$$(13) \quad u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\varepsilon) + u_{\text{rel}}^2(v)}$$

3.6.6 Gesamtunsicherheit bei der LSC-Messung nach elektrolytischer Anreicherung

Bei diesem Bestimmungsverfahren umfasst die Gesamtunsicherheit die Unsicherheit der Zählausbeute $u_{\text{rel}}(\varepsilon)$, die Unsicherheit der Tritiumausbeute $u_{\text{rel}}(\eta_A)$, die Wägeunsicherheit $u_{\text{rel}}(f_R)$ bei der Bestimmung von f_R der Zelle sowie die statistische Zählunsicherheit $u_{\text{rel}}(r_N)$:

$$(14) \quad u(c) = \sqrt{u^2 \cdot (r_N) \cdot w_{\text{El}}^2 + r_N^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w_{\text{El}})} = \sqrt{\left(\frac{r_B}{t_M} + \frac{r_0}{t_0}\right) \cdot w_{\text{El}}^2 + r_N^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w_{\text{El}})}$$

mit

$$(15) \quad u_{\text{rel}}(w_{\text{El}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\varepsilon) + u_{\text{rel}}^2(v) + u_{\text{rel}}^2(f_R) + u_{\text{rel}}^2(\eta_A)}$$

3.7 Erkennungs- und Nachweisgrenzen

Erkennungs- und Nachweisgrenzen [41] können für ein Bestimmungsverfahren in weiten Grenzen dem jeweiligen Überwachungsziel angepasst werden. Bei der Tritiumbestimmung werden diese Kenngrößen von der Höhe der Nulleffektzählrate und der Zählausbeute der Messanordnung, dem Probenvolumen, den Messzeiten der sog. Nullwasserprobe und der zu untersuchenden Wasserprobe sowie dem Anreicherungsfaktor beeinflusst. Hierbei sind insbesondere die Messzeiten in einem weiten Bereich veränderbar; die anderen Größen liegen dagegen mehr oder weniger fest.



Die nachfolgend angegebenen Formulierungen der Erkennungs- und Nachweisgrenzen wurden gemäß DIN ISO 11929 [41] abgeleitet.

3.7.1 Erkennungsgrenzen

Die mit den vorliegenden Verfahren für vorgegebene Messbedingungen noch bestimmbar kleinsten Tritiumgehalte, die durch die Erkennungsgrenze c^* gekennzeichnet werden, können für eine vorgegebene Irrtumswahrscheinlichkeit α nach folgenden Beziehungen ermittelt werden:

a) bei der direkten Messung im LSC:

$$(16) \quad c^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{r_0 \cdot \left(\frac{1}{t_M} + \frac{1}{t_0} \right)}$$

b) bei der LSC-Messung nach elektrolytischer Anreicherung:

$$(17) \quad c^* = k_{1-\alpha} \cdot w_{\text{El}} \cdot \sqrt{r_0 \cdot \left(\frac{1}{t_M} + \frac{1}{t_0} \right)}$$

3.7.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze $c^\#$ kann bei vorgegebenen Irrtumswahrscheinlichkeiten α und β nach folgenden Beziehungen berechnet werden, die iterativ gelöst werden müssen. Als Startwert für $c^\#$ unter der Wurzel wird die doppelte Erkennungsgrenze ($2 c^*$) empfohlen

a) bei der direkten Messung im LSC:

$$(18) \quad c^\# = c^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\left(\frac{c^\#}{t_M \cdot w} + r_0 \cdot \left(\frac{1}{t_M} + \frac{1}{t_0} \right) \right) \cdot w^2 + \left(\frac{c^\#}{w} \right)^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w)}$$

b) bei der LSC-Messung nach elektrolytischer Anreicherung:

$$(19) \quad c^\# = c^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\left(\frac{c^\#}{t_M \cdot w_{\text{El}}} + r_0 \cdot \left(\frac{1}{t_M} + \frac{1}{t_0} \right) \right) \cdot w_{\text{El}}^2 + \left(\frac{c^\#}{w_{\text{El}}} \right)^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w_{\text{El}})}$$

In Übereinstimmung mit den Messanleitungen der Leitstellen [11] werden $k_{1-\alpha} = 3$, entsprechend $\alpha = 0,14 \%$, und $k_{1-\beta} = 1,645$, entsprechend $\beta = 5 \%$, bei der Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen zugrunde gelegt. Das Bestimmungsverfahren ist für das vorgegebene Überwachungsziel geeignet, wenn die erreichbare Nachweisgrenze $c^\#(\text{H-3})$ kleiner als der vorgegebene Richtwert ist. Auf die Besonderheiten der Messbedingungen zur Limitierung der Irrtumswahrscheinlichkeit β und Gewährleistung einer vorgegebenen statistischen Sicherheit $1-\beta$ wird nachdrücklich hingewiesen.

3.8 Berechnungsbeispiele

3.8.1 Direkte Messung im LSC

Probenvolumen: $v = 0,008 \text{ L}$

rel. Standardmessunsicherheit (Rechteckverteilung angenommen) desselben:



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.1.12.2

Seite: 15 von 20

Stand: August 2017

Zählrohrbeute: $u_{\text{rel}}(v) = 1/\sqrt{3} * 0,5 \% \approx 2,887 \text{ E-}03$
 $\varepsilon = 0,28$
rel. Standardmessunsicherheit (Rechteckverteilung angenommen) derselben:

Messdauer des Nulleffekts: $u_{\text{rel}}(\varepsilon) = 1/\sqrt{3} * 1 \% \approx 5,773 \text{ E-}03$
 $t_0 = 60.000 \text{ s}$
Nulleffektzählrate: $r_0 = 0,05 \text{ s}^{-1}$
Messdauer der Wasserprobe: $t_M = 6.000 \text{ s}$
Bruttozählrate der Wasserprobe: $r_B = 0,333 \text{ s}^{-1}$

Die Berechnung des Tritiumgehalts nach (4) ergibt:

$$c \approx 126 \text{ Bq/L}$$

Die Berechnung der statistischen Zählunsicherheit (Standardabweichung) der Nettozählrate nach (9) ergibt:

$$u(r_N) = 0,0075 \text{ s}^{-1}$$

Die Berechnung der Gesamtunsicherheit des Tritiumgehalts nach (12) und (13) ergibt:

$$u(c) \approx 3,4 \text{ Bq/L}$$

Die Berechnung der Erkennungsgrenze nach (16) für $k_{1-\alpha} = 3$ ergibt:

$$c^* \approx 4,06 \text{ Bq/L}$$

Die Berechnung der Nachweisgrenze nach (18) für $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$ ergibt:

$$c^\# \approx 6,55 \text{ Bq/L}$$

3.8.2 LSC-Messung nach elektrolytischer Anreicherung

Tritiumausbeute: $\eta_A = 0,95$

rel. Standardabweichung (Rechteckverteilung angenommen) derselben:

$$u_{\text{rel}}(\eta_A) = 1/\sqrt{3} * 3 \% \approx 1,732 \text{ E-}02$$

Massenreduktionsfaktor der Probe: $f_R = 17,6$,
mit $m_v = 265,0 \text{ g}$; $m_N = 17,5 \text{ g}$; $m_E = 2,6 \text{ g}$;

rel. Standardmessunsicherheit desselben:

$$u_{\text{rel}}(f_R) = 0,33 \%$$

mit der allgemeinen Wägeunsicherheit $u(m) = 0,03 \text{ g}$;

Anreicherungsfaktor der Probe: $F_A = 16,7$

rel. Standardabweichung desselben: $u_{\text{rel}}(F_A) = 3,02 \%$

Unter Zugrundelegung der Ausgangswerte von Abschnitt 3.8.1 werden folgende Ergebnisse erhalten:

Die Berechnung des Tritiumgehalts nach (8) ergibt:

$$c \approx 7,6 \text{ Bq/L}$$

Die Berechnung der statistischen Zählunsicherheit (Standardabweichung) der Nettozählrate nach (9) ergibt:

$$u(r_N) = 0,0075 \text{ s}^{-1}$$

Die Berechnung der Gesamtunsicherheit des Tritiumgehalts nach (14) und (15) ergibt:

$$u(c) \approx 0,24 \text{ Bq/L}$$

Die Berechnung der Erkennungsgrenze nach (17) für $k_{1-\alpha} = 3$ ergibt:



$$c^* \approx 0,24 \text{ Bq/L}$$

Die Berechnung der Nachweisgrenze nach (19) für $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$ ergibt:

$$c^\# \approx 0,39 \text{ Bq/L}$$

3.9 Aufbewahrung und Kennzeichnung der Proben

Die zur Messung vorgesehenen Wasserproben sind erst nach Abschluss der Messung und Plausibilitätsprüfung der Ergebnisse zu verwerfen, um im Bedarfsfall eine Wiederholung der Bestimmung vornehmen zu können. Für etwaige Prüfzwecke sind zurückgestellte Wasserproben jeweils ein Jahr lang aufzubewahren. Die Proben sollten eindeutig gekennzeichnet und in einer Probeneingangs- und Messprobenkartei erfasst werden.

4 Bewertung des Verfahrens

Die in den amtlichen Überwachungsprogrammen [4, 6] geforderte Nachweisgrenze für die Bestimmung von Tritium in Wasser wird mit der hier angegebenen Messvorschrift für die direkte Messung im LSC erreicht. Messungen an Proben mit Tritiumgehalten von $< 5 \text{ Bq/L}$ können mit der LSC-Messung nach elektrolytischer Anreicherung durchgeführt werden. Durch verlängerte Messzeiten ($t_0 > 100 \text{ min}$) und/oder Erhöhung des Anreicherungs-faktors F_A , z. B. bei Verwendung von Elektrolysezellen mit größerem Inhalt, können die unteren Messgrenzen weiter gesenkt werden. Zum Betrieb einer Anreicherungsanlage und zur Handhabung und Wartung der Elektrolysezellen ist besonders geschultes Laborpersonal erforderlich.

Zur Bestimmung von Tritium im Rahmen besonderer wissenschaftlicher Fragestellungen, wie z. B. in geschütztem Grundwasser und ozeanischem Tiefenwasser bei extrem niedrigen Tritiumgehalten von $< 0,5 \text{ Bq/L}$ ist das flüssigkeitszintillationsspektrometrische Messverfahren nicht mehr ausreichend. Hierfür sind speziell entwickelte Bestimmungsverfahren vorzuziehen [19, 21]. Die sog. He-3/Tritium-Methode basiert auf der massenspektrometrischen Messung des stabilen Tochternuklids He-3 mit Nachweisgrenzen von bis zu $0,6 \text{ mBq/L}$, wodurch Altersbestimmungen und die Erstellung von Tritiumbilanzen in den Weltmeeren ermöglicht werden [42, 43]. Für die Tritiummessung über Massenspektrometrie wird das Probenwasser entgast und das aus dem Tritium nachgebildete He-3 bestimmt. Die Proben werden hierzu nach der Entgasung zum Aufbau des He-3 einen bis mehrere Monate gelagert. Die Probenvolumina liegen bei ca. 50 mL . Die Stärke dieses Verfahrens liegt nicht im hohen Probendurchsatz sondern im geringen Probenvolumen und den erreichbaren Nachweisgrenzen. Hauptanwendungsgebiete sind neben allgemeinen Fragestellungen über Herkunft, Mischung und Alter von Wässern (z. B. in Hydrologie, Limnologie und Meteorologie) deshalb spezielle Fragestellungen, bei denen der Nachweis geringer Tritiumgehalte erforderlich ist (z. B. Ozeanographie) und Messungen bei geringem Probenvolumen (z. B. Tritium in Pflanzen, Eiskerne, Sickerwässer aus Endlagern oder Tiefbohrungen).

5 Dokumentation der Messergebnisse

Die Aktivitätskonzentration des Tritiums in Wasserproben ist stets zusammen mit der Gesamtunsicherheit der Bestimmung in Bq/L anzugeben, wobei die Anzahl der signifikanten Ziffern sich nach der Höhe der Gesamtunsicherheit richtet. Bei der Radioaktivitätsüberwachung sind maximal 3 signifikante Ziffern für einen Messwert i. Allg. ausreichend (Abschnitt 3.8).

Die Gesamtunsicherheit beinhaltet die statistische Zählunsicherheit, abschätzbare Unsicherheiten der Probenaufbereitung, des elektrolytischen Anreicherungsverfahrens und der Kalibrierung der Messanordnung, jedoch nicht die der Probenentnahme. Die DIN-Norm [40] empfiehlt die Angabe des Messergebnisses mit seinem Vertrauensbereich auf dem 95-%-Niveau. Diesem entspricht das Quantil $k_{1-\gamma/2} = 1,960$, wobei hier der Einfachheit halber oft der Wert 2 verwendet wird. Die Beispiele aus Abschnitt 3.8 lauten entsprechend: $c = (126 \pm 7) \text{ Bq/L}$ und $(7,6 \pm 0,5) \text{ Bq/L}$. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit des Ergebnisses ist ggf. eine Zerfallskorrektur zu berücksichtigen.



Ein ggf. erforderlicher Analysenbericht im Sinne einer Labordokumentation sollte enthalten:

- Art und Ziel der Überwachungsmaßnahme und des Überwachungsprogramms; zugrundeliegende Messanleitung
- überwachtes Medium
- Probenentnahmeort, -datum, -uhrzeit, ggf. Sammelzeitraum
- Art der Probenentnahme (z. B. Probenentnahmegesetz, Hinweis auf Verfahren)
- genaue Bezeichnung der Wasserprobe
- Probenvorbehandlung (z. B. Anreicherung), falls durchgeführt
- Angabe des Ergebnisses einschließlich der Gesamtunsicherheit, wie oben
- Angabe der Erkennungs- und Nachweisgrenze (Abschnitt 3.7)
- jede Abweichung vom vorgeschriebenen Bestimmungsverfahren und Angabe der Umstände, die ggf. das Ergebnis beeinflusst haben
- ggf. Namen der Probenentnehmer, Messtechniker und des Laborverantwortlichen.

Die Labordokumentation ist nicht mit der Berichterstattung gleichzusetzen, die gemäß den speziellen Vorschriften der amtlichen Überwachungsprogramme [4, 6] zur Dokumentation der Ergebnisse abzufassen sind.

6 Besonderheiten und Bemerkungen

Die an den amtlichen Überwachungsprogrammen beteiligten Messstellen sind gehalten, sich regelmäßig an den laborexternen Qualitätskontrollen (sog. Vergleichsanalysen oder Ringversuche) zu beteiligen. Diese Maßnahme zur Qualitätssicherung ermöglicht es den Messstellen, sich einen Überblick über den Qualitätsstand ihrer eigenen Messergebnisse zu verschaffen und Hinweise zur evtl. Verbesserung ihrer Messtechnik zu erhalten.

7 Literatur

- [1] Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung, Jahresberichte, 53048 Bonn, Postfach 12 06 29.
- [2] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung - StrlSchV), Neufassung vom 20.7.2001, BGBl. I Nr.38, (2001) S. 1714-1846, zuletzt geändert durch Art. 2 § 3 Abs. 31 des Gesetzes vom 1. September 2005 (BGBl. I Nr.55, (2005) 2618.
- [3] Gesetz zum vorsorgenden Schutz der Bevölkerung gegen Strahlenbelastung (Strahlenschutzvorsorgegesetz - StrVG) vom 19.12.1986, BGBl. I (1986) 2610 - 2614.
- [4] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS) – Anhang I: Routinemessprogramm (RMP), BAnz 58, Nr. 244a, (29.12.2006), 80 S., ISSN 0720-6100.
- [5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS) – Anhang II: Intensivmessprogramm (IMP), BAnz 58, Nr. 244a, (29.12.2006), 80 S., ISSN 0720-6100.
- [6] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) in der Fassung vom 23.03.2006, GMBL 2006, Nr. 14-17, 254 - 336.
- [7] G. T. Peng: Liquid scintillation and Cerenkov counting, in: Radiochemical methods in analysis, Chap.3, Herausgeber: D. I. Coomber, Plenum Press, New York – London (1975).



- [8] H. Mundschenk, W. J. Krause, G. Dersch und P. Wengler: Überwachung der Bundeswasserstraßen auf radioaktive Stoffe im Normal- und Ereignisfall, Bericht BfG-0783, Januar 1994, 208 S., Bundesanstalt für Gewässerkunde, 56003 Koblenz, Postfach 309.
- [9] H. Mundschenk: Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in Oberflächenwasser, Schwebstoff und Sediment; 3. überarbeitete Fassung, Bericht BfG-0650, Januar 1992, Bundesanstalt für Gewässerkunde, 56003 Koblenz, Postfach 309.
- [10] G. Kanisch, H. Rühle, R. Schelenz und A. Wiechen (Red.): Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen, Lose-Blatt-Sammlung, ISBN 0941-939X.
- bis Ende 2006: Elsevier Urban & Fischer Verlag München Germany
- ab 2007: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit,
<http://www.bmub.bund.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/strahlenschutz/radioaktivitaet-in-der-umwelt/messanleitungen/>
- [11] H. Mundschenk: Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in Oberflächenwasser, Schwebstoff und Sediment; Teil C-H-3-OWASS, Stand: 1.12.1993, in [10] 2.Lfg./1994.
- [12] DIN 38 404: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV), Teil 13: Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C): Bestimmung von Tritium (C13), Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN/Normenausschuss Kerntechnik (NKe) im DIN: DEV 20. Lieferung, Mai 1988, 9 S.
- [13] Fachverband für Strahlenschutz e.V. (Herausg.): M. Winter, A. Beutmann, Chr. Wilhelm, A. Lochte (Red.): Empfehlungen zur Überwachung der Umweltradioaktivität (Loseblattsammlung), FS 78-15-AKU, Dezember 1979 (Beginn), Publikationsreihe Fortschritte im Strahlenschutz, ISSN 1013-4506, <http://www.fs-ev.de>.
- [14] S. Strack und M. Winter: Überwachung der Tritiumaktivität in Pflanzen, Blatt 3.1.13 in [13], Oktober 1992, 9 S.
- [15] M. Kanisch und G. Kanisch: Überwachung der Tritiumaktivität in Fisch, Blatt 3.1.18 in [13], Oktober 1988, 8 S.
- [16] P. K. Zutshi und J. Sas-Hubicki: A new cathode treatment for the reproducible electrolytic enrichment of tritium; Int. J. of Appl. Radiat. and Isotopes, 17 (1966) 670.
- [17] J. F. Cameron: Survey of systems for concentration and low background counting of tritium in water, Paper SM-87/25 in: Proc. of Symp. on radioactive dating and methods of low-level counting, 2.-10.3.1967, Monaco, IAEA Wien (1967) 543 - 569.
- [18] G. Sauzay und W. Schell: Analysis of low-level tritium concentrations by electrolytic enrichment and liquid scintillation counting; Int. J. of Appl. Radiat. and Isotopes, 23 (1972) 25.
- [19] H. Rast et al.: Electrolytic enrichment, liquid scintillation and gas counting of low tritium concentration in water; Int. Conf. on low radioactivity measurements and applications, The High Tatras, CSR, 6.-10.10. 1975.
- [20] W. J. Krause und H. Mundschenk: Elektrolytische Anreicherung und Bestimmung von Tritium in Grund- und Oberflächengewässern, Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen (DGM), 22 (1978) 76 - 95.
- [21] M. Wolf, W. Rauert und F. Weigel: Low-level-Messung von Tritium durch Hydrierung von Propadien und Gaszählung von Propan - Traceruntersuchungen in Hydrogeologie und Hydrologie; Bericht GSF-Ber R 250, (1980) 119-132, Neuherberg.
- [22] T. Steinkopff, E. Voelz, H. Völkle und H. Wershofen: Überwachung der Radioaktivität des Niederschlags mittels γ -Spektrometrie, Loses Blatt 3.1.6 in [13], 1994, 4. Lfg.
- [23] Der Bundesminister für Umwelt, Natur und Reaktorsicherheit (Herausg.), G. Busl (Red.): 2. Fachliches Kolloquium zum Integrierten Mess- und Informations-System (IMIS) zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt - Anwendung des Routinemessprogramms in den fünf neuen Ländern, Berlin, 12.-14.10. 1992, (1993).
- [24] H. Mundschenk: Zur Gewinnung repräsentativer Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben in Binnengewässern; in [23], 97 - 114.



- [25] K. J. Vogt, H. W. Jansen, A. Maas und R. Tzschaschel: Grundlagen und Methoden der Umgebungsüberwachung, Bericht JÜL-21-35, April 1961, S.97 ff.
- [26] T. Bünger und H. Rühle: Probenentnahme von Trink- und Grundwasser sowie Abwasser und Klärschlamm aus Kläranlagen; S.87-93 in:
Der Bundesminister für Umwelt, Natur und Reaktorsicherheit (Herausg.), G. Busl (Red.): 1. Fachliches Kolloquium zum Integrierten Mess- und Informations-System (IMIS) zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt - Anwendung des Routinemessprogramms in der Praxis; Neuberger, 18. - 20.4. 1989, (1989).
- [27] H. U. Fusban, J. Arndt, T. Bünger, I. Gans und H. Rühle: Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser und Grundwasser - Teil H- γ -SPEKT-TWASS-01; in [10], 1. Lfg./1992.
- [28] T. Bünger und H. Viertel: Probenentnahme von Trink-, Grund- und Abwasser sowie von Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen; in [23], 115 - 128.
- [29] H. Rühle und I. Gans: Anforderungen an die Erfassung der Abgaben radioaktiver Stoffe mit dem Abwasser von Isotopenanwendern; in: Der Bundesminister des Innern (Hrsg.): 4. Fachgespräch Überwachung der Umweltradioaktivität - Praxis der Überwachung der allgemeinen Umweltradioaktivität, München, 10. - 12.3.1981, (1981) 156 - 176.
- [30] T. Bünger, J. Arndt, H. U. Fusban, I. Gans und H. Rühle: Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in Abwasser und Klärschlamm, Teile H- γ -SPEKT-AWASS-01 und H-H-3-AWASS-01, in [10], 1. Lfg/1992.
- [31] Sicherheitstechnische Regel des Kerntechnischen Ausschusses (KTA) - KTA-Regel 1504: Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit Wasser, Fassung 6/1994, Herausg.: KTA Salzgitter, Carl Heymanns Verlag Köln.
- [32] W. J. Krause: Vergleichsanalyse "Tritium in Wasser 2002", Bericht BfG-1612, Oktober 2008, 109 S., Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz.
- [33] W. Speer: Vergleichsanalyse "Tritium in Wasser 2012", Bericht BfG-1790, Mai 2013, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz.
- [34] J. L. Thompson und D. A. Olehy: Loss of ^{14}C and ^3H from liquid scintillation counting vials; Environmental Sci. and Techn., 11 (1977) 513.
- [35] W. J. Krause: Die Eignung verschiedener Messfläschchen und Szintillatorflüssigkeiten zur Bestimmung von Tritium in Wasser; Z. Wasser-Abwasser-Forschung (WAF), 18 (1985) 141 - 160.
- [36] W. J. Krause: Die Eignung verschiedener Szintillatorflüssigkeiten zur Bestimmung von Tritium in Wasser; Z. Wasser-Abwasser-Forschung (WAF), 13 (1980) 159 - 165.
- [37] J. S. Mestres, P. Rajadel und G. Rauret: A study of several commercial liquid scintillation cocktails for measurement of low levels of tritium in water; in: J. E. Noakes, F. Schönhofer, H. A. Polach (Red.): Int. Conf. on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry 1992, Wien, 14.-18.9.1992, (1993) 165-171, ISBN 0-9638314-0-2 RADIOCARBON.
- [38] W. Weiss, W. Roether und G. Becker: Determination of blanks in low-level tritium measurements; Int. J. of Appl. Rad. and Isotopes, 27 (1976) 217 - 225.
- [39] U. Schötzig und H. Schrader: Halbwertszeiten und Photonen-Emissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden; 5. erweiterte Aufl., Bericht der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, PTB-Ra-16/5, Braunschweig, Mai 2000.
- [40] DIN 1319: Grundbegriffe der Messtechnik, Teil 3: Begriffe für die Messunsicherheit und für die Beurteilung von Messgeräten und Messeinrichtungen, August 1983, Normenausschuss Einheiten und Formelgrößen (AEF) im DIN und Ausschuss Qualitätssicherung und angewandte Statistik (AQS) im DIN, 14 S., Beuth-Verlag, Berlin.
- [41] Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung - Grundlagen und Anwendungen (ISO 11929:2010, DIN ISO 11929, 2011, Beuth-Verlag Berlin.
- [42] J. Sültenfuß: Das Radionuklid Tritium im Ozean: Messverfahren und Verteilung von Tritium im Südatlantik und im Weddellmeer, Berichte zur Polarforschung, 256 (1998) 200 S.



- [43] J. Sültenfuß, M. Rein, and W. Roether: The Bremen mass spectrometric facility for the measurement of helium isotopes, neon, and tritium in water, Int. Symp. on Quality Assurance for Analytical Methods in Isotope Hydrology, IAEA Proceedings, IAEA-CN 119-7 (2007).
- [44] C. Wanke, K. Kossert, O. J. Nähle: Investigations on TDCR measurements with the Hidex 300 SL using a free parameter model, Applied Radiation and isotopes, Vol. 70, (2012), 2176 – 2183.

Bitte beachten Sie den Hinweis im Losen Blatt 1.3 „Erläuterungen zur Loseblattsammlung“.