



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

Blatt: 3.1.12.3
Seite: 1 von 24
Stand: März 2017

Überwachung der Aktivität gammastrahlender Radionuklide im Wasser
(Niederschlag, Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser)

Bearbeiter: W. J. Krause, ehem. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz
H. Mundschenk[†], ehem. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz,
G. Dersch, ehem. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz
H. Rühle, Berlin, ehem. Bundesamt für Strahlenschutz, Berlin
Th. Steinkopff, Deutscher Wetterdienst, Offenbach

Inhaltsverzeichnis

1	Zweck der Überwachungsmaßnahme.....	2
2	Messgrößen, Maßeinheiten und zu fordernde Nachweisgrenzen	2
2.1	Messgrößen	2
2.2	Maßeinheiten (SI-System)	2
2.3	Zu fordernde Nachweisgrenzen	3
3	Probenentnahme- und Messverfahren	3
3.1	Grundlagen des Verfahrens.....	4
3.2	Probenentnahme.....	5
3.2.1	Allgemeines.....	5
3.2.2	Niederschlagswasser.....	5
3.2.3	Oberflächenwasser.....	6
3.2.4	Grundwasser, Sickerwasser	7
3.2.5	Trinkwasser	7
3.2.6	Abwasser	7
3.2.7	Wasser biologischer Proben	8
3.3	Probenvorbereitung und Herstellung der Messprobe.....	8
3.3.1	Niederschlag.....	8
3.3.2	Oberflächenwasser.....	8
3.4	Messung der Aktivität.....	10
3.4.1	Messanordnung.....	10
3.4.2	Kalibrierung der Messanordnung	10
3.4.3	Korrektur der Zählverluste bei Kaskadenstrahlern.....	12
3.4.4	Störungen.....	13
3.4.5	Nulleffektmessung und Qualitätssicherung.....	13
3.5	Auswertung.....	14
3.6	Betrachtung der Unsicherheiten.....	15
3.6.1	Die statistische Zählunsicherheit der Probenmessung.....	15
3.6.2	Experimentelle Unsicherheiten der Bestimmung.....	16
3.6.3	Beiträge zur systematischen Unsicherheit.....	16
3.6.4	Standardmessunsicherheit des erweiterten Kalibrierfaktors w	16
3.6.5	Gesamtunsicherheit der gammaspektrometrischen Bestimmung.....	17
3.7	Erkennungs- und Nachweisgrenzen.....	17
3.7.1	Erkennungsgrenzen	17
3.7.2	Nachweisgrenzen.....	18
3.8	Berechnungsbeispiele.....	18
3.9	Aufbewahrung und Kennzeichnung der Proben	20
4	Bewertung des Verfahrens.....	20
5	Dokumentation der Messergebnisse.....	21
6	Besonderheiten und Bemerkungen.....	21
7	Literatur	21



1 Zweck der Überwachungsmaßnahme

Die in der Umwelt vorhandenen radioaktiven Stoffe sind sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs. Als Folge oberirdischer Kernwaffenversuche, des Reaktorunfalls von Tschernobyl, der Emissionen von kerntechnischen Anlagen und der Ableitungen von Radionuklidanwendern in Forschung und Technik gelangten zusätzliche Radionuklide in die Umwelt [1]. Die in den verschiedenen Medien des aquatischen Bereichs auftretende Kontamination mit radioaktiven Stoffen unterliegt großen lokalen wie temporalen Schwankungen.

Die Überwachung des Niederschlags und der Gewässer auf radioaktive Stoffe hat schwerpunktmäßig insbesondere in folgenden Bereichen zu erfolgen:

- (1) Überwachung der aquatischen Umgebung von kerntechnischen Anlagen nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) [2],
- (2) großräumige Überwachung der Atmosphäre (hier: Niederschlag) und der Gewässer nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG) [3].

Je nach Messstelle und Aufgabenschwerpunkt werden hierbei verschiedene Überwachungsziele verfolgt:

- (a) Kontrolle der Einhaltung der Dosisgrenzwerte nach der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) bei Normalbetrieb kerntechnischer Anlagen und anderweitiger Emittenten sowie bei störfallbedingten Freisetzungen [4],
- (b) Erfassung und Darstellung der mittel- und langfristigen Entwicklung der Kontamination in der Atmosphäre sowie in oberirdischen Gewässern und Grundwässern,
- (c) Untersuchungen zum Verhalten und Verbleib der Radionuklide in der Hydrosphäre zur Verifizierung der zur Berechnung der Strahlenexposition eingesetzten radioökologischen Rechenmodelle.

Die Überwachungsmaßnahmen werden auf der Grundlage festliegender Messprogramme durchgeführt.

Zur Überwachung der atmosphärischen und aquatischen Umgebung von kerntechnischen Anlagen können entsprechende Angaben für Messungen im bestimmungsgemäßen Betrieb und für Messungen im Störfall/Unfall der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) entnommen werden [2]. Im Falle der großräumigen Überwachung der aquatischen und atmosphärischen Umwelt gemäß StrVG sind Häufigkeit und Art der Messungen im Routine-Messprogramm [5] und für den Ereignisfall im Intensiv-Messprogramm [6] zum StrVG im Einzelnen festgelegt.

2 Messgrößen, Maßeinheiten und zu fordernde Nachweisgrenzen

2.1 Messgrößen

Messgröße ist die Zählrate des Messgeräts, das zur Bestimmung gammastrahlender Radionuklide Verwendung findet. Anhand der gerätespezifischen Zählausbeuten und Kalibrierfaktoren werden aus den gemessenen Zählraten die Aktivitätskonzentrationen in Bq/L oder die spezifischen Aktivitäten in Bq/kg errechnet.

2.2 Maßeinheiten (SI-System)

Die Einheit der Aktivitätskonzentration im Wasser wird in Bq/L angegeben, wobei 1 Bq (Becquerel) = 1 Zerfall s^{-1} ist. Die SI-Einheit der spezifischen Aktivität ist Bq/kg. Durch Verknüpfung der Aktivitätskonzentration im Niederschlag in Bq/L mit der Niederschlagshöhe in mm (wobei $mm \equiv L/m^2$ ist) wird die Deposition in Bq/m^2 angegeben.

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



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

Blatt: 3.1.12.3
 Seite: 3 von 24
 Stand: März 2017

2.3 Zu fordernde Nachweisgrenzen

Je nach Überwachungsziel ist die gammaspektrometrische Bestimmung von Einzelnukliden mit unterschiedlicher Empfindlichkeit durchzuführen, was im Hinblick auf das erforderliche Probenvolumen, die Art der Probenentnahme und Probenverarbeitung von Bedeutung ist. Die Nachweisgrenzen der einzelnen Radionuklide in einem Spektrum hängen von der Zusammensetzung des Nuklidgemisches ab, das grundsätzlich - als Null-effekt - auch einen Anteil natürlicher Radionuklide enthält (z. B. K-40, Zerfallsprodukte der Uran- und Thoriumreihen). Die Compton-Kanten höherenergetischer Gammastrahler beeinträchtigen die Empfindlichkeit des Nachweises niedrig- und mittlereenergetischer Gammastrahler in unterschiedlichem Maße. Aus diesem Grunde werden die Nachweisgrenzen für gammaspektrometrische Bestimmungen üblicherweise auf das Bezugsnuklid Co-60 bezogen. Dies gilt auch für die in Tabelle 1 zitierten Werte, die aufgrund ihrer Komplexität tabellarisch dargestellt sind.

Tabelle 1: Geforderte Nachweisgrenzen in Bq/L gemäß REI [2] und AVV-IMIS [5, 6] bei der gammaspektrometrischen Messung von Einzelnukliden

Medium	REI		AVV-IMIS				
	bestimmungsgemäßer Betrieb	Störfall	RMP [5]		IMP [6]		
			Bund	Länder	Bund Phase 1 u. 2	Bund Phase 3	Länder Phase 2 u. 3
Niederschlag	0,05	10	0,005	---	5	0,005	10
Oberflächenwasser	0,05	10	0,01	0,05	5	0,01	10
Grundwasser	0,05	10	---	0,05	---	---	10
Trinkwasser	0,05	10	---	0,05	---	---	10
Abwasser	---	---	---	0,1	---	---	---
Grund-/Sickerwasser aus Hausmülldeponien	---	---	---	0,1	---	---	---

Anmerkung: RMP – Routinemessprogramm; IMP – Intensivmessprogramm; Phase 1 – vor und während der Ausbreitung radioaktiver Stoffe; Phase 2 – unmittelbar nach der Ausbreitung radioaktiver Stoffe; Phase 3 – nach der Ausbreitung radioaktiver Stoffe, wenn die Anfangskontaminationen deutlich zurückgegangen sind.

Mit diesen Nachweisgrenzen können selbst geringfügige Änderungen des Gehaltes an Gammastrahlern im aquatischen Bereich als Folge der Ableitungen von kerntechnischen Anlagen und sonstigen Isotopenanwendern empfindlich erfasst und somit die vorgegebenen Überwachungsziele erreicht werden.

3 Probenentnahme- und Messverfahren

Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung gammastrahlender Radionuklide in Wasser wurde von verschiedenen Autoren, Ausschüssen und Arbeitskreisen für unterschiedliche Anwendungsbereiche veröffentlicht [7-15]. Mit Ausnahme von Probenentnahme und Probenaufbereitung ist das gammaspektrometrische Messverfahren für Wasserproben hiermit identisch, welche aus biologischem Material gewonnenen wurden. In der vorliegenden Messvorschrift werden die insbesondere für Oberflächenwasser seither beschriebenen Verfahren zur Bestimmung gammastrahlender Radionuklide zusammengefasst, aktualisiert und durch analog für andere Wässer anzuwendende Verfahren, wie z. B. Abwasser aus kerntechnischen Anlagen, ergänzt. Das Messverfahren muss hierbei so konzipiert sein, dass die Kontrolle der maximal zulässigen Aktivitätsabgaben mit Wasser nach § 47 StrlSchV mit hinreichender statistischer Sicherheit gewährleistet werden kann.



3.1 Grundlagen des Verfahrens

Generell ist zwischen der Probenentnahme von Niederschlag und anderen Wässern zu unterscheiden. Bei letzteren liegen direkt bei Probenentnahme große Volumina vor, die weiterzuverarbeiten sind. Die Niederschlagsprobe hingegen nimmt entsprechend der stattfindenden Niederschlagsereignisse sukzessive während des veranschlagten Sammelintervalls zu. Daher werden unterschiedliche Verfahren zur Probenentnahme und zur weiteren Verarbeitung eingesetzt, die an anderer Stelle (z. B. im Losen Blatt 3.1.12.1 [24]) ausführlich beschrieben werden.

Zur Bestimmung der in Oberflächenwässern im **Normalfall** auftretenden Aktivitätskonzentrationen an Gammastrahlern ist eine Anreicherung aus größeren Probenvolumina unerlässlich. Volumina von etwa 50 L sind zu empfehlen und durchaus noch handhabbar. Unter praxisnahen Bedingungen können hierbei noch Aktivitätskonzentrationen von bis zu 0,0005 Bq/L bestimmt werden. Solche empfindlichen Messungen sind u. a. im Rahmen von radioökologischen Untersuchungen durchzuführen. Hierdurch kann die langfristige Entwicklung der Kontamination der Gewässer mit radioaktiven Stoffen verfolgt und die Auswirkungen der verschiedenen Quellen oder Emittenten anhand ausgewählter Leitnuklide aufgezeigt werden. Die zu bestimmenden Radionuklide werden als schwerlösliche Verbindungen aus größerem Probenvolumen unter Zusatz bentonitischer Flockungshilfsmittel nach einer modifizierten Bentonitmethode ausgefällt [12, 16]. Während einige Spalt- und Aktivierungsprodukte als schwerlösliche Phosphate gebunden werden, werden Cs-134 und Cs-137 an einem Ionenaustauscher vom Typ $K_2ZrOFe(CN)_6$ und I-131 an AgI fixiert [8, 12]. Die schwerlöslichen Niederschläge werden durch sukzessive Zugabe der Fällungskomponenten in der Probe zunächst vorgebildet. Diese derart vorgeformten, z. T. kolloidalen Verbindungen werden anschließend an aktiviertem Montmorillonit (z. B. "Aquamount B") in Kombination mit einem Polyelektrolyten (z. B. "Kerafloc A 4005") adsorptiv mitgefällt. Der abgetrennte Fällungsrückstand wird nach entsprechender Aufarbeitung in entweder feuchter oder auch getrockneter Form in Ringschalen überführt und gemessen. Die bei diesem Verfahren auftretenden chemischen Ausbeuten η_f werden mit dotierten Wasserproben gesondert bestimmt.

In geringer Konzentration vorliegende Radionuklide werden insbesondere bei Niederschlag aber auch bei anderen Wasserproben, als Alternative zur Fällung, durch Eindampfen derselben in einem Rotationsverdampfer oder ähnlichem aufkonzentriert. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch der höhere Zeit- und Energieaufwand bei großvolumigen Wasserproben im Vergleich zur Fällungsmethode. Die täglich oder wöchentlich gesammelte Niederschlagsprobe wird ungefiltert als Gesamtdosition (nass und trocken) entnommen und das Volumen durch schonendes Eindampfen reduziert. Zum Ende des Sammelzeitraums, im Normalbetrieb eine Monatsprobe, wird die Gesamtprobe zur Trockne eingedampft.

Im **Ereignisfall**, bei störfallbedingten Freisetzungen mit erhöhten Aktivitätskonzentrationen, muss dagegen in kurzer Zeit eine Vielzahl von Messungen durchgeführt werden, um eine Übersicht über die aufgetretene Kontamination zu erhalten. Hierbei sind Direktmessungen in 1-L-Ringschalen oder 200-mL- bzw. 1000-mL-Polyethylenflaschen vorzunehmen. Mit relativ kurzen Messzeiten (< 60 min) können hiermit noch Nachweisgrenzen von 5 Bq/L (bezogen auf Co-60) gemäß Intensiv-Messprogramm [6] gemessen werden. Die Dosisäquivalente dieser Aktivitätskonzentrationen sind ausreichend niedrig, so dass damit die auf den relevanten Expositionspfaden (z. B. "Trinkwasserpfad" u. a.) resultierenden Dosisbeiträge empfindlich erfasst werden können.

Zur Durchführung gammaspektrometrischer Einzelnuklidmessungen haben sich hochauflösende Halbleiterdetektoren aus Reinstgermanium (HPGe p-Typ- oder n-Typ-Germanium) durchgesetzt. Sie sind den Szintillationssonden aus Na(Tl) hinsichtlich Energieauflösung und Empfindlichkeit des Nuklidnachweises deutlich überlegen. Die Vorzüge einer solchen Bestimmung von Gamma-Strahlern liegen vor allem darin, dass:

- Sehr komplexe Nuklidgemische ohne aufwendigere radiochemische Auftrennungen analysiert und ausgewertet werden können,



- die Auswertung der aufgenommenen Gamma-Spektren (Peaksuche, -identifikation, -integration, Berechnung des Nuklidgehaltes, Halbwertszeitkorrektur u. a.) mit modernen rechnergestützten Mess- und Auswerteeinrichtungen im Onlinebetrieb vorgenommen werden kann,
- mit Ausnahme weniger Radionuklide (z. B. reine Beta-Strahler) praktisch alle wichtigeren Spalt- und Aktivierungsprodukte bestimmt werden können.

3.2 Probenentnahme

3.2.1 Allgemeines

Zur Realisierung der vorangehend beschriebenen Überwachungsziele sollte die Festlegung der Probenentnahmestellen für die einzelnen aquatischen Medien (d. h. Niederschlag, Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser) stets unter Berücksichtigung der Lage der potentiellen oder aktuellen Nutzungsbereiche erfolgen. Hierbei sind Bereiche, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, von besonderem Interesse; ebenso sind Flussabschnitte in grenzüberschreitenden Bereichen zu überwachen [5]. Im Fall der Abwasserüberwachung sind Proben aus Behältern zu entnehmen, bevor eine Ableitung des Abwassers stattfindet [2] oder im Ablauf aus Kläranlagen.

Wasserproben sind stets derart zu entnehmen, dass für den überwachten Bereich und die entsprechende Zeitspanne repräsentative Proben erhalten werden. Hauptsächlich bei Oberflächenwässern sollte die Entnahme von Mischproben mit Hilfe automatischer Wasserprobennehmer vorgenommen werden. Die Wasserproben sind in möglichst unbenutzte Kunststoffbehälter abzufüllen und bis zur Aufbereitung kühl und an einem nicht zu hellen Ort (Algenbildung!) aufzubewahren. Auf die Möglichkeit der Kontamination der Behälter im Falle erhöhter Umgebungsaktivität bei störfallbedingten Freisetzungen wird hingewiesen. Ggf. sind entsprechende Kontrolluntersuchungen mit aktivitätsfreien Probenbehältern sowie Nullmessungen durchzuführen. Insbesondere sind im Ereignisfall, zur Vermeidung von Adsorptions- und Fällungserscheinungen während der Messung, die Proben vorher mit Salpetersäure anzusäuern (pH 1).

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

Für verschiedene Wässer wird im Folgenden auf Besonderheiten für gammastrahlende Radionuklide 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 [24] oder anderen Darstellungen entnommen werden [9, 15, 17, 18, 22, 28, 30].

3.2.2 Niederschlagswasser

Die in der Atmosphäre in Wasser oder Wasserdampf gebundenen Radionuklide sowie radioaktive Aerosole gelangen mit den Niederschlägen (nasse Deposition) auf die Erdoberfläche. Schwankungen ihrer Gehalte im Niederschlag sind abhängig von der Jahreszeit (jahreszeitlicher Effekt), bei unterschiedlichen Höhenlagen (Höheneffekt), unterschiedlicher Entfernung vom Küstenstreifen (Kontinentaleffekt) und bei Gewitterregen zu erwarten. Die auftretenden Aktivitätskonzentrationen für Cs-137 liegen derzeit bei 0,5 bis 5 mBq/L und sind im Hinblick auf eine Strahlenexposition der Bevölkerung in radiologischer Hinsicht unbedeutend.

Während bei der Überwachung kerntechnischer Anlagen in der Bundesrepublik Deutschland im Normalfall Spalt- und Aktivierungsprodukte im Niederschlag i. Allg. keine Rolle spielen, könnten solche Messungen im Ereignisfall durchaus zu signifikant erhöhten Werten führen, wie der Reaktorunfall in Tschernobyl gezeigt hat. Verfrachtungen von mit Radionukliden kontaminiertem Wasserdampf können in einem Ereignisfall bisweilen über Hunderte von Kilometern in der Atmosphäre erfasst und die Auswirkungen weitab vom Ort der Emission nachgewiesen werden. Schwerpunkte der Überwachung von Niederschlag auf Radionuklide bilden hierbei:



- Landflächen und Gewässerbereiche mit aktueller oder potentieller Nutzung in der Umgebung kerntechnischer Anlagen,
- grenznahe Bereiche in der Umgebung solcher Emittenten im benachbarten Ausland und
- anthropogen unbelastete Landflächen als Referenzstellen.

Im Normalfall ist die Messung von Monatsproben ausreichend. Zur Probenentnahme empfiehlt sich ein wöchentliches oder tägliches Intervall mit entsprechend bemessenem Auffangbehälter. Die entnommenen Wochen- oder Tagesproben werden sukzessive zu einer Monatsprobe eingedampft und der gemessene Monatswert unter Berücksichtigung der Niederschlagshöhe ($\text{Bq/L} \cdot \text{L/m}^2$) als Gesamtdosition in Bq/m^2 (Summe aus nasser und trockener Deposition) angegeben. Eine ausführliche Beschreibung zur Probenentnahme von Niederschlagswasser sind dem Losen Blatt 3.1.12.1 [24] und [17, 18] zu entnehmen. Eine kontinuierliche Übersicht der Deposition wird durch das tägliche Messen von Tagesproben erreicht.

Bei langen Probenentnahmeintervallen muss berücksichtigt werden, dass zwischen dem Termin der letzten nassen Deposition und dem Ende des Probenentnahmeintervalls ausschließlich Trockendeposition erfolgen kann. Infolgedessen sollte die Niederschlagsauffangfläche am Ende des Probenentnahmeintervalls mehrmals mit einer geringen Menge Wasser (frei von Radioaktivität) gespült und das Spülwasser der entnommenen Niederschlagsprobe zugeführt werden. Das Volumen des Spülwassers geht nicht in die Berechnung der Aktivitätskonzentration ein.

Bei täglicher Probenentnahme und ausbleibender Nassdeposition wird die erfolgte Trockendeposition durch Spülen der Niederschlagsauffangfläche mit Wasser erfasst. Nach Eindampfen des Spülwassers wird die verbleibende Aktivität der Trockendeposition zugeordnet.

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 quasikontinuierlichen Aktivitätseinträgen und in stehenden Gewässern genügt dagegen die Entnahme von repräsentativen Stichproben in geeigneten zeitlichen Abständen [23, 24]. Schwerpunkte bilden hierbei:

- Gewässerbereiche mit aktueller bzw. potentieller Nutzung (z. B. Trinkwassergewinnung durch Uferfiltration oder Direktentnahme),
- Flussabschnitte in grenzüberschreitenden Bereichen,
- Flussmündungen und Ästuarare,
- Küstengewässer und
- unbelastete Flussabschnitte als Referenzstellen.

Je nach Überwachungsziel sind in Wasserproben u. U. verschiedene charakteristische Radionuklide (sog. Leitnuklide) zu bestimmen. So ist bei der großräumigen Überwachung der Bundeswasserstraßen insbesondere das Cs-137 aus dem Reaktorunfall von Tschernobyl zu messen. Bei der Überwachung kerntechnischer Anlagen im Fernbereich der Standorte stehen die Radionuklide Tritium (siehe LB 3.1.12.2 [43]) und Co-60 im Vordergrund des Interesses. Bei der Überwachung von Isotopenanwendern und medizinischen Einrichtungen im Fernbereich der Emittenten ist insbesondere auf das Auftreten von I-131 zu achten.

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.



Bei der Probenentnahme ist dem Verhalten und Chemismus der zu bestimmenden Radionuklide Rechnung zu tragen. Je nach ihrem chemischen Verhalten verteilen sich die Radionuklide auf die verschiedenen Matrices des aquatischen Bereichs. So treten die Nuklide I-131, Cs-134, Cs-137 u. a. vorzugsweise in gelöster Form, Co-58, Co-60 und Ce-144 u. a. bevorzugt in partikulärer Form auf.

Zu den Messungen von Radionukliden in Oberflächengewässern werden stets unfiltrierte Wasserproben eingesetzt. Hierbei wird der an Schwebstoff gebundene Aktivitätsanteil in der Gesamtprobe miterfasst. Über eine Messung des Schwebstoffgehaltes c_{Sch} und der spezifischen Aktivität von Schwebstoff a_{Sch} kann zwischen gelöstem und partikularem Nuklidanteil in der Probe unterschieden werden. Bei mittleren Schwebstoffgehalten ($c_{Sch} = 25 \text{ g/m}^3$) können - je nach Radionuklid - durchaus merkbare Anteile an Schwebstoff gebunden vorliegen. Bei erhöhten Schwebstoffgehalten ($c_{Sch} > 100 \text{ g/m}^3$) kann der partikuläre Nuklidanteil auf 90 % und mehr ansteigen und ist dann getrennt zu ermitteln (siehe LB 3.1.12.1 [24]).

Von einer Untersuchung filtrierter Wasserproben wird Abstand genommen, da die hierbei gewonnenen Messwerte bei der Abschätzung der Strahlenexposition beispielsweise auf dem Expositionspfad "Bewässerung landwirtschaftlicher Anbauflächen" eine zu optimistische Aussage ergäben [15, 19].

Weitere Hinweise zur Probenentnahme sind dem Los Blatt 3.1.12.1 [24] und [9, 23, 30] zu entnehmen.

3.2.4 Grundwasser, Sickerwasser

Oberflächennahes Grundwasser wird durch radioaktive Abwässer aus Kernkraftwerken und sonstigen Emittenten nur zeitlich verzögert beeinflusst. Dieser Eintrag ist im Wesentlichen auf wasserlösliche Nuklide und Tritium begrenzt, das auch in tiefer gelegene Schichten gelangen kann. Ionisierbare und partikuläre Radionuklide werden üblicherweise von der festen Matrix innerhalb weniger Zentimeter Bodentiefe adsorbiert.

Weitere Hinweise zur Probenentnahme sind dem Los Blatt 3.1.12.1 [24] und [17, 25, 26, 27] 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 eingetragene Radionuklide kontaminiert sein. Flusswasser dagegen wird überwiegend durch Einleitungen radioaktiver Abwässer aus kerntechnischen Anlagen beeinflusst.

Weitere Hinweise zur Probenentnahme sind dem Los Blatt 3.1.12.1 [24] und [25, 26, 27] zu entnehmen.

3.2.6 Abwasser

Mit Radionukliden belastete Abwässer fallen insbesondere in kerntechnischen Anlagen und bei Isotopenerzeugern oder -anwendern sowie in verschiedenen Bereichen der Forschung an. Mit Ausnahme von Tritium, für das bisher kein wirtschaftliches Verfahren zur Abtrennung und Dekontamination existiert, wird das zunächst in Übergabe- oder Sammelbehältern aufgefangene Abwasser über entsprechende Mischbettfilter gereinigt. Abwässer, die nur relativ kurzlebige Radionuklide enthalten, werden ggf. auch in besonderen Behältern zum Abklingen stehen gelassen und erst nach erfolgter Aktivitätsprüfung 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 radioaktive Stoffe muss sich an den Anforderungen von § 47 StrlSchV orientieren.

Weitere Hinweise zur Probenentnahme sind dem Los Blatt 3.1.12.1 [24] und [25, 26, 27 - 29] zu entnehmen.



3.2.7 Wasser biologischer Proben

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

3.3 Probenvorbereitung und Herstellung der Messprobe

3.3.1 Niederschlag

3.3.1.1 Eindampfen

Speziell bei Niederschlag bietet sich das sukzessive Eindampfen der täglich oder wöchentlich entnommenen Proben an. Dabei wird das Volumen kontinuierlich auf einige 100 mL reduziert. Nach Entnahme der letzten Niederschlagsprobe wird die Gesamtprobe für den gesamten Sammelzeitraum endgültig in einem Präparateschälchen zur Trockne eingeengt.

3.3.1.2 Herstellung der Messprobe

Im Normalfall wird die eingedampfte Monatsprobe direkt spektrometriert.

Im Ereignisfall wird ein Aliquot des gesammelten Niederschlags (1 L) direkt in der Ringschale oder in einer 1-L-Kunststoffflasche gemessen.

3.3.2 Oberflächenwasser

3.3.2.1 Anreicherung durch Fällung nach dem Bentonit-Verfahren (Normalfall)

Die in geeigneter Weise entnommene oder gesammelte Wasserprobe wird ohne jegliche Vorbehandlung unfiltriert zur weiteren Aufarbeitung eingesetzt. Die im Folgenden ursprünglich nur für Oberflächenwasser ausgearbeitete Probenvorbereitung zur Herstellung der Messproben ist auch für Grund-, Trink- und Abwasser anwendbar. Alternativ hierzu sind auch andere Verfahren geeignet [25, 27].

Bei der Anreicherung von Radionukliden nach dem Bentonit-Verfahren wird von einem Probenvolumen von $V = 50$ L ausgegangen. Wird ein kleineres oder größeres Probenvolumen und damit verminderte oder erhöhte Empfindlichkeit des Nuklidnachweises zugrundegelegt, ist der folgende Ansatz entsprechend anzupassen. Hierbei wird wie folgt vorgegangen:

- 1) Ein Teil der unfiltrierten Probe von ca. 15 L wird in einen Kunststoffbehälter (60 L) eingefüllt und folgende Zusätze werden als Mischlösung hinzugefügt:
 - 10 mL KI-Lösung (100 mg I⁻)
 - 10 mL CsCl-Lösung (100 mg Cs⁺)
 - 10 mL CeCl₃-Lösung (100 mg Ce⁺⁺⁺)
 - (10 mL BaCl₂-Lösung (100 mg Ba⁺⁺); nur bei anschließender Ba-140-Bestimmung)
 - (10 mL SrCl₂-Lösung (100 mg Sr⁺⁺); nur bei anschließender Sr-89/Sr-90-Bestimmung)
 - 10 mL CoCl₂-Lösung (100 mg Co⁺⁺)
 - 20 mL MnCl₂-Lösung (100 mg Mn⁺⁺)
 - 10 mL ZnCl₂-Lösung (100 mg Zn⁺⁺)Anschließend wird 1 g Na₂SO₃ sowie der Rest der unfiltrierten Probe von 35 L unter Rühren zugesetzt.
- 2) 10 mL AgNO₃-Lösung (100 mg Ag⁺) unter Rühren hinzufügen.
- 3) Herstellung des Kaliumzirkonylhexacyanoferrat(II)-Ionenaustauschers:
Zu 50 mL ZrOCl₂-Lösung werden in einem 1000-mL-Becherglas 50 mL K₄Fe(CN)₆-Lösung unter Rühren zugegeben und anschließend mit 100 mL dest. Wasser verdünnt.
- 4) Der unter 3) hergestellte Ionenaustauscher K₂ZrOFe(CN)₆ wird nun unter Rühren sukzessive der Probe zugesetzt. Nach der Zugabe wird für weitere 30 min gerührt.



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

Blatt: 3.1.12.3

Seite: 9 von 24

Stand: März 2017

- 5) Nun werden 60 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in wenig dest. Wasser gelöst und unter Rühren zugegeben.
- 6) Anschließend erfolgt die Zugabe von 400 mL Aquamont B-Lösung (aktivierter Montmorillonit).
- 7) Daraufhin werden 100 – 150 mL konzentrierte NH_4OH -Lösung (10-molar) bis zur alkalischen Reaktion (pH 8 - 9) zugesetzt und für weitere 30 min gerührt.
- 8) Dann werden 200 mL Kerafloc-Lösung (Polyelektrolyt) zugesetzt und für ca. 3 min gerührt; Niederschlag für mindestens 1 h absetzen lassen.
- 9) Nach dem Absetzen des Niederschlags wird der Überstand abgehebert oder abgesaugt und verworfen. Der Niederschlag wird nun in verschließbare Zentrifugenflaschen (1000 mL) überführt und anschließend bei 3000 U/min für 30 min zentrifugiert. Der Überstand wird wiederum dekantiert und verworfen.

Tabelle 2: Chemische Ausbeuten η_r mit der jeweiligen Standardabweichung $u(\eta_r)$, ermittelt für n Einzelproben, für verschiedene Radionuklide bei der Fällung nach dem Bentonit-Verfahren aus großen Probenvolumina [12, 16].

Radionuklid	$\eta_r \pm u(\eta_r)$ in %	n
Mn-54	$88,4 \pm 5,8$	13
Co-58	$85,2 \pm 8,5$	13
Zn-65	$85,8 \pm 5,4$	13
Y-88	$89,8 \pm 8,0$	13
Cd-109	$83,2 \pm 10,0$	13
I-133	$90,0 \pm 4,2$	10
Ba-133	$90,8 \pm 9,2$	10
Cs-134	$86,4 \pm 4,1$	5
Ce-144	$86,6 \pm 5,2$	8

Anmerkung:

Die chemischen Ausbeuten η_r bei der Fällung müssen unter praxisnahen Bedingungen mit dotierten Wasserproben gesondert bestimmt werden. Die beim Bentonit-Verfahren unter den beschriebenen Bedingungen durch Mitfällung erreichten Ausbeuten η_r sind beispielhaft für einige wichtige Radionuklide in Tabelle 2 zusammengestellt [12, 16].

- 10) Der Rückstand wird in eine Ringschale (500 mL) eingefüllt und anschließend in feuchtem Zustand gemessen.

Anmerkung:

Auch wenn die Wasserprobe mittels Rotationsverdampfer o. ä. eingengt wurde, ist das Konzentrat mit den evtl. auftretenden Salzküsten nach Abs. 10 weiterzuverarbeiten.

Ist neben der gammaspektrometrischen Messung auch eine Bestimmung von Sr-89/Sr-90 und Ba-140 vorgesehen, ist wie folgt zu verfahren:

- 11) Nach der Messung wird der Rückstand in einen 1000 mL-Zentrifugenbehälter überführt und sukzessive mit konzentrierter HCl -Lösung (10 molar) eluiert (siehe auch [20] LB 3.1.12.4, Abschnitt 3.3.2.1, Schritt 6, sowie [32] Abschnitte 2.1.2 und 2.2).

3.3.2.2 Probenvorbereitung im Ereignisfall

Im Ereignisfall, bei störfallbedingten Freisetzungen mit erhöhten Aktivitätskonzentrationen, wird die unfiltrierte Probe direkt in einer Ringschale gemessen:

- 1) Die Probe wird vorzugsweise in eine 1-L-Ringschale eingefüllt und gemessen.



- 2) Bei Verdacht auf Anwesenheit von I-131 in anorganischer Form ist der Probe zuvor 1 mL KI-Lösung (10 mg I⁻) sowie 0,2 g Na₂SO₃ zuzusetzen und mit wenig konzentrierter H₂SO₄ anzusäuern (pH 1).

Anmerkung:

Bei der Untersuchung von Wasserproben im Ereignisfall ist insbesondere die Kontaminationsgefahr zu beachten. Je nach Lage sind in verstärktem Umfang Null- und Kontrollmessungen mit kontaminationsfreien Ringschalen durchzuführen.

3.4 Messung der Aktivität

3.4.1 Messanordnung

Mit den derzeit kommerziell erhältlichen Halbleiterdetektoren aus Reinstgermanium (p-Typ) - geeignet zur Messung von Radionukliden mit Gamma-Energien im Bereich von 100 bis 3000 keV - können praktisch alle relevanten Spalt- und Aktivierungsprodukte erfasst werden. Müssen auch Gammastrahler mit Energien unterhalb 100-keV noch gemessen werden, sind vorzugsweise Germaniumdetektoren vom n-Typ zu verwenden.

Als Detektoren kommen ausschließlich großvolumige Halbleitersonden mit einem Volumen von mindestens 100 cm³ und mit mindestens 25 % Zählraumbeute relativ zu einem 3"x3"-NaI(Tl)-Detektor zu Anwendung. Die Energieauflösung sollte bei max. 1,9 keV für 1,33 MeV von Co-60 betragen. Zur Untersuchung von Umweltproben empfiehlt sich die Anschaffung von Detektoren in Low-level-Ausführung, bei deren Herstellung besonders aktivitätsarme Materialien und Bauteile verwendet wurden. Die Aufnahme und Auswertung der Gammaskpektren erfolgt zweckmäßigerweise mit Hilfe von rechnergestützten Mess- und Auswerteeinrichtungen im Onlinebetrieb. Pro Spektrum sollten mindestens 4000 Kanäle zur Verfügung stehen.

Zur Steigerung der Empfindlichkeit der Messanordnung ist eine sorgfältige Abschirmung des Detektors mit aktivitätsarmen Materialien vorzusehen. Hierzu kann folgende abgestufte Abschirmung empfohlen werden, mit der gleichzeitig auch die sekundäre Streu- bzw. Fluoreszenzstrahlung des Bleis, die eine Bestimmung von Radionukliden mit Gamma-Energien < 100 keV bisweilen stört, innerhalb der Abschirmung wirksam reduziert werden kann [33]:

Pb (10 cm) - Cd (0,2 cm) - Cu (0,5 cm) - Plexiglas (1 cm)

Mit der Absenkung des Spektrumuntergrundes kann die Erkennungsgrenze herabgesetzt und damit die Empfindlichkeit der Messung gesteigert werden. Im mittleren Energiebereich bewirkt eine Verstärkung der Abschirmung von 5 auf 10 cm Blei eine Reduktion des Untergrundes um einen Faktor von ca. 4 und damit eine Steigerung der Empfindlichkeit um einen Faktor von ca. 2. Hauptanteil ist das aus der Umgebungsstrahlung herrührende K-40 mit einer Energie von $E_{\gamma} = 1460$ keV, das den Comptonuntergrund und damit die erreichbaren Erkennungsgrenzen der einzelnen Radionuklide entscheidend mitbestimmt.

3.4.2 Kalibrierung der Messanordnung

Um die bei den verschiedenen Überwachungsaufgaben anfallenden Proben möglichst effizient verarbeiten zu können, empfiehlt sich eine Kalibrierung der Messanordnung unter gleichen Bedingungen wie bei den eigentlichen Messungen und über einen möglichst großen Energiebereich. Darüber hinaus ist eine Kalibrierung des Detektors mit mehreren Probenbehältern sinnvoll, um den in der Messpraxis auftretenden unterschiedlichen Anforderungen entsprechen zu können [34, 36]. Drei in der radiometrischen Wasseranalytik gebräuchliche Messanordnungen sind in Abb. 1 zusammengestellt. Die höchste Empfindlichkeit wird hierbei mit Ringschalen erreicht, die auch mit 0,5 und 2 L Inhalt erhältlich sind.

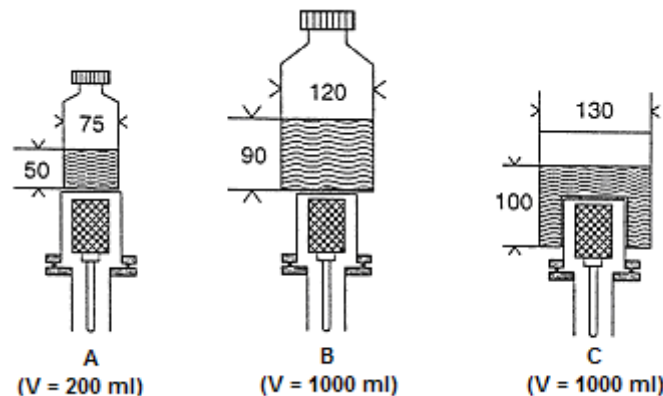


Abb. 1: Verschiedene Messanordnungen zur gammaspektrometrischen Einzelnuklidbestimmung an Wasserproben [34]

Zur Durchführung der Kalibrierung sollten zertifizierte Standardlösungen (Aktivitätsnormale) der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig (PTB) verwendet werden.

3.4.2.1 Energiekalibrierung

Die Energiekalibrierung der Messanordnung ist für den Energiebereich vorzunehmen, in dem Radionuklide in den zu untersuchenden Proben bestimmt werden sollen. Hierbei sollte die Verstärkereinstellung so gewählt werden, dass eine Energieauflösung von maximal 0,5 keV/Kanal eingehalten wird.

Zur Kalibrierung sollten Präparate mit langlebigen Radionukliden verwendet werden, deren Gamma-Energien [35] über den gesamten Energiebereich verteilt sind. Wegen der hohen integralen Linearität der derzeit erhältlichen Analog-Digital-Konverter (ADC) ist eine Dreipunktkalibrierung i. Allg. ausreichend (z. B. Am-241: 59,5 keV; Cs-137: 661,6 keV; K-40: 1460,8 keV).

Eine Überprüfung der Energiekalibrierung mit geeigneten Standardproben sollte täglich vorgenommen werden, um eventuelle Drifterscheinungen von Verstärkern u. a. erkennen und ggf. korrigieren zu können.

3.4.2.2 Ermittlung der nuklid- und energiespezifischen Peakzählausbeuten

Die Bestimmung der Peakzählausbeute ε_γ als Funktion der Gamma-Energie E_γ hat für jeden Detektor und jede einzelne Zählordnung gesondert mit Standardproben bekannter Nuklidgehalte zu erfolgen. Hierbei müssen die gleichen Messbedingungen hinsichtlich Messgeometrie, Probendichte u. a. eingehalten werden, unter denen die eigentlichen Umweltproben gemessen werden sollen.

Die Kalibrierung einer Messanordnung zur Absolutbestimmung von Radionuklidgehalten erfolgt in der Regel energiespezifisch. Aus der gemessenen Peaknettozählrate R_n (in s^{-1}) von Nuklid r , der Emissionswahrscheinlichkeit p_γ [35], der bekannten Aktivitätskonzentration c_r (in Bq/L) - z. B. durch die Standardprobe vorgegeben - sowie dem eingesetzten Volumen V (in L) erhält man die energiespezifische Peakzählausbeute ε_γ zu:

$$\varepsilon_\gamma = \frac{R_n}{c_r \cdot p_\gamma \cdot V} \quad (1)$$

Die nuklidspezifische Peakzählausbeute ε_r lässt sich hieraus berechnen zu:

$$\varepsilon_r = \frac{R_n}{c_r \cdot V} \quad (2)$$

Der Verlauf der energiespezifischen Peakzählausbeute ϵ_γ ist für den Energiebereich zu bestimmen, in dem Radionuklide bestimmt werden sollen. Hierzu sind nach Möglichkeit Gammastrahler mit nicht koinzidenten Übergängen einzusetzen (d. h. Am-241, Co-57, Ce-139, Ce-141, Hg-203, Cr-51, Sn-113, Be-7, Cs-137, Mn-54, Zn-54, Fe-59 und K-40). In Abb. 2 ist die energiespezifische Peakzählausbeute ϵ_γ als Funktion von E_γ für drei in der Messpraxis besonders gebräuchliche Zählordnungen (Abb. 1) in doppeltlogarithmischem Maßstab aufgetragen [34, 36].

Hieraus kann entnommen werden, dass die energiespezifische Peakzählausbeute ϵ_γ der beiden Messanordnungen A und C im gesamten Energiebereich nahezu übereinstimmt. Da Zählordnung C jedoch mit 1000 mL (g) das fünffache Probenvolumen von Messanordnung A (200 mL (g)) aufweist, können mit Messanordnung C bei sonst gleichen Messbedingungen um einen Faktor 5 niedrigere konzentrationsbezogene Erkennungsgrenzen c_r^* erhalten werden. Aufgrund der wesentlich günstigeren Messgeometrie werden mit Ringschalen (Messanordnung C) bei sonst gleichen Messbedingungen um einen Faktor von ca. 3 niedrigere Erkennungsgrenzen erreicht als mit Kautexflaschen (Messanordnung B).

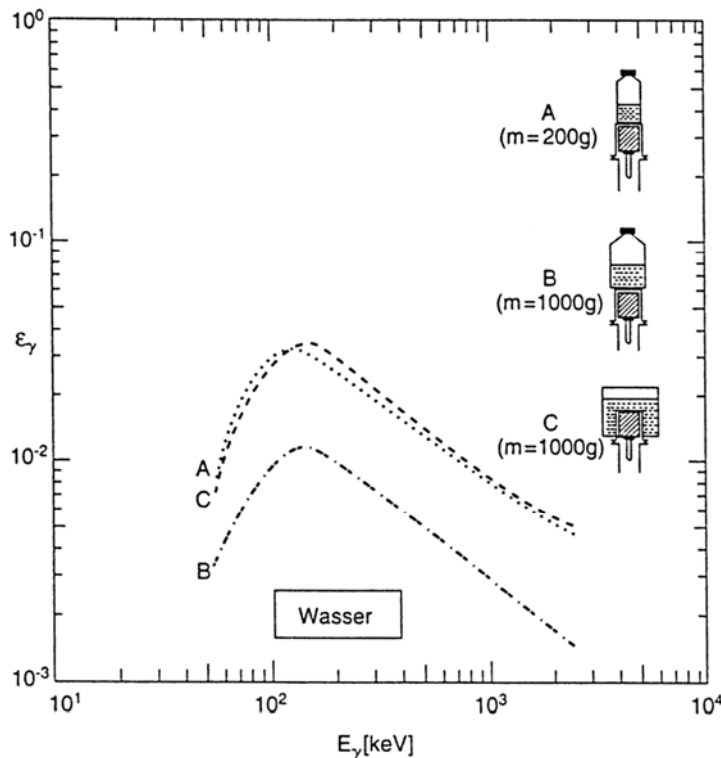


Abb. 2: Beispiel einer energie- und detektorspezifischen Peakzählausbeute ϵ_γ in Abhängigkeit von der Gammaenergie für Messanordnung A, B und C (Wassermessung)

Zur Überprüfung der Langzeitkonstanz der Peakzählausbeuten, d. h. des Verlaufs der Zählausbeutefunktion, sind in angemessenen zeitlichen Abständen und insbesondere nach Reparaturen entsprechende Kontrollmessungen mit Standardpräparaten vorzunehmen.

3.4.3 Korrektur der Zählverluste bei Kaskadenstrahlern

Die bei Kaskadenstrahlern (z. B. Co-60, Cs-134, Y-88 u. a.) infolge Summenpeakbildung auftretenden Zählverluste, die insbesondere bei Zählordnungen mit hohen Zählausbeuten von Bedeutung sind, müssen entsprechend berücksichtigt werden [34]. Die einfachste Möglichkeit zur Ermittlung von entsprechenden Korrek-



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

Blatt: 3.1.12.3
Seite: 13 von 24
Stand: März 2017

turfaktoren f_{SK} besteht darin, dass der Verlauf der Zählausbeutefunktion im Energiebereich, in dem Kaskadenstrahler erwartet werden, zunächst mit Gammastrahlern mit nicht koinzidenten Übergängen bestimmt wird. Aus der hierbei erhaltenen energiespezifischen Peakzählausbeute ε_γ (ohne Summenkoinzidenz (SK)) bei der Energie E_γ und dem mit einem Kaskadenstrahler bei der gleichen Energie E_γ erhaltenen Wert ε_γ (mit SK) kann der gesuchte Korrekturfaktor f_{SK} auf einfache Weise erhalten werden [35]:

$$f_{SK} = \frac{\varepsilon_\gamma(\text{ohne SK})}{\varepsilon_\gamma(\text{mit SK})} \quad (3)$$

Mit f_{SK} sind somit die bei der Messung eines Kaskadenstrahlers erhaltenen Nuklidgehalte a_i zu multiplizieren, um hinsichtlich der Summenkoinzidenz korrigierte Werte angeben zu können. Durch Verknüpfen von f_{SK} und p_γ der Linie des Kaskadenstrahlers kann erreicht werden, dass bereits entsprechend korrigierte Werte bei der rechnergestützten Auswertung unmittelbar ausgegeben werden. Weitere Beziehungen zur Korrektur der bei Kaskadenstrahlern auftretenden Koinzidenzverluste werden an anderer Stelle angegeben [33, 34, 37]. Bei Verwendung von 1-L-Ringschalen liegen die Verluste bei typischen Kaskadenstrahlern (Co-60, Cs-134, Y-88) bei ca. 5 %.

3.4.4 Störungen

Bei der Auswertung linienreicher Gammaskpektren können, trotz der hohen energetischen Auflösung moderner Halbleiterdetektoren, bisweilen Zwischenglieder der natürlichen Zerfallsreihen die Anwesenheit von Spalt- und Aktivierungsprodukten mit gleicher oder nahezu gleicher Energie vortäuschen. Die Kenntnis der im Null-effektspektrum der jeweiligen Messanordnung auftretenden Radionuklide und ihrer Photopeaks wird daher vorausgesetzt. Die gleichen Störungen können aber auch von den in der einzelnen Probe enthaltenen natürlichen Nukliden ausgehen.

Die Dichte der zu messenden Proben und der zur Kalibrierung verwendeten Matrix muss (nahezu) übereinstimmen. Andernfalls ist eine entsprechende Selbstabsorptionskorrektur erforderlich.

Während der Messung auftretende Inhomogenitäten der flüssigen Probe verändern die Messgeometrie und müssen vermieden werden. Das Absetzen von partikularen Teilen in einer wässrigen Probe kann durch Rühren während oder aber durch Gelieren der Probe vor der Messung wirksam unterbunden werden.

Bei der Untersuchung von Proben mit höheren Radionuklidgehalten (Ereignisfall) ist zu beachten, dass aufgrund des begrenzten zeitlichen Auflösungsvermögens der Messelektroniken mit dem Auftreten von nicht mehr durch "Live-Timer" korrekt korrigierten Zählverlusten ("Totzeitverluste") gerechnet werden muss [13]. Üblicherweise erkennen die Messelektroniken diese Verluste und korrigieren diese durch eine Verlängerung der Messzeit (real time) im Vergleich zur eingestellten Messzeit (live time). Zu beachten ist, dass diese Korrekturen i. Allg. nur bis ca. 20 % Totzeitverluste zuverlässig ausgleichen. Andernfalls muss die Probe verdünnt oder ein Aliquot hiervon zur Messung eingesetzt werden.

3.4.5 Nulleffektmessung und Qualitätssicherung

Zur Erfassung etwaiger Kontaminationen und Unregelmäßigkeiten sind Nulleffektmessungen in regelmäßigen Abständen (z. B. monatlich, besser wöchentlich) unter gleichen Messbedingungen und mit langer Messdauer (mindestens 30 Stunden) durchzuführen. Die Bestimmung der Nulleffektrate R_0 ist zweckmäßigerweise mit destilliertem Wasser in kontaminationsfreien, den verwendeten Messanordnungen (Abb. 1) entsprechenden Probenbehältern vorzunehmen.

Die laborinterne Qualitätssicherung dient zur Aufdeckung zufälliger Unsicherheiten eines Bestimmungsverfahrens und zur Prüfung des Langzeitverhaltens der dabei eingesetzten Messgeräte. So sind bei der Bestimmung von Gammastrahlern die Konstanz des energieabhängigen Nulleffektes und die Stabilität der Peakzählausbeuten entsprechender Standardproben regelmäßig zu kontrollieren. Mit diesen Messungen lassen sich



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

Blatt: 3.1.12.3
Seite: 14 von 24
Stand: März 2017

auch die Empfindlichkeit der Messanordnung und die Genauigkeit der Messergebnisse überprüfen. Die Ergebnisse dieser Kontrollmessungen sind in geeigneter Weise zu dokumentieren und aufzubewahren.

3.5 Auswertung

In den nachfolgenden Gleichungen werden folgende Symbole verwendet:

t_M	:	Zeitpunkt zum Beginn der Messung
t_p	:	Zeitpunkt der Probenentnahme
t_m	:	Messzeit in s
λ_r	:	Zerfallskonstante von Nuklid r in 1/s
c_r	:	Aktivitätskonzentration c_r in Bq/L von Nuklid r
R_n	:	Nettopeakflächenzählrate in s^{-1}
V	:	Volumen der Wasserprobe in L
ε_r	:	Nuklidspezifische Peakzählausbeute von Nuklid r in 1/(Bq·s)
ε_γ	:	Energiespezifische Peakzählausbeute in 1/s
η_r	:	Radiochemische Ausbeute
p_γ	:	Emissionswahrscheinlichkeit des Gammaphotons von Nuklid r
w	:	Erweiterter Kalibrierfaktor
h	:	Peakhalbwertsbreite in Anzahl Kanäle
r_0	:	Mittlere Peakuntergrundzählrate in 1/(Kanal·s)
b	:	Linienfußbreite in Anzahl Kanäle
f_{SK}	:	Korrekturfaktor bei Kaskadenstrahler (s. Abschnitt 3.4.3)

Bei einer gammaspektrometrischen Bestimmung erfolgt die meist rechnergestützt durchgeführte Ermittlung der Aktivitätskonzentration c_r in Bq/L von Nuklid r in einer Wasserprobe vom Volumen V in L bei einer Messdauer t_m in s zum Zeitpunkt der Mitte des Messzeitintervalls nach folgender Beziehung:

$$c_r = \frac{R_n}{\varepsilon_r \cdot \eta_r \cdot V} = \frac{R_n}{\varepsilon_\gamma \cdot \eta_r \cdot p_\gamma \cdot V} \quad (4)$$

Zählverluste bei Kaskadenstrahlern (Co-60, Cs-134 u. a.) sind entsprechend Abschnitt 3.4.3 zu korrigieren:

$$c_r = \frac{R_n \cdot f_{SK}}{\varepsilon_r \cdot \eta_r \cdot V} = \frac{R_n \cdot f_{SK}}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot \eta_r \cdot V} \quad (5)$$

Als Bezugszeitpunkt einer Radionuklidkonzentration im Rahmen der Aktivitätsbestimmung ist stets der Zeitpunkt zum Beginn der Messung t_M zu wählen. Für kurzlebige Radionuklide sind daher die rechten Seiten der Gleichungen (4) und (5) mit dem Korrektionsfaktor

$$\frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - \exp(-\lambda_r \cdot t_m)} \quad (6)$$

zu multiplizieren. Bei Nichtberücksichtigung dieses Korrektionsfaktors wird im Fall des I-131 bereits nach 5,5 Stunden Messdauer eine systematische Unsicherheit von ~1 % erreicht.

Zur weiteren Umrechnung der Aktivitätskonzentration auf den Zeitpunkt der Probenentnahme t_p (siehe auch Abschnitt 2.2) sind die rechten Seiten der Gleichungen (4) und (5) noch mit einem weiteren Korrektionsfaktor

$$\exp(\lambda_r(t_M - t_p)) \quad (7)$$

zu multiplizieren. Mit den Korrektionsfaktoren (6) und (7) ist Gleichung (5) im allgemeinsten Fall

$$c_r = \frac{R_n \cdot f_{SK}}{\varepsilon_\gamma \cdot \eta_r \cdot p_\gamma \cdot V} \cdot \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - \exp(-\lambda_r \cdot t_m)} \cdot \exp(\lambda_r(t_M - t_p)) \quad (8)$$

Durch die Verwendung eines erweiterten Kalibrierfaktors w wird Gleichung (8) zu



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

Blatt: 3.1.12.3

Seite: 15 von 24

Stand: März 2017

$$c_r = w \cdot R_n \quad (9)$$

mit

$$w = \frac{f_{SK}}{\varepsilon_\gamma \cdot \eta_r \cdot p_\gamma \cdot V} \cdot \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - \exp(-\lambda_r \cdot t_m)} \cdot \exp(\lambda_r (t_M - t_p)) \quad (10)$$

3.6 Betrachtung der Unsicherheiten

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

In DIN 1319 Teil 3 [38] wird für die Abweichungen einzelner Messwerte vom berichtigten Mittelwert (früher „Messfehler“, ein Begriff, der teilweise noch in einzelnen Bestimmungsverfahren in den Messanleitungen [18] verwendet wird) der Begriff "Unsicherheit", im Besonderen „Messunsicherheit“ definiert.

Systematische Messunsicherheitsbeiträge des Typs B (s. u.) sind für dieses Verfahren nicht numerisch bekannt. Solche Parameter können im Rahmen der Bayes-Statistik als Zufallsvariablen mit subjektiven Wahrscheinlichkeitsverteilungen behandelt werden, wobei für die Parameterschätzung konkrete Beobachtungsdaten und a-priori-Verteilungen verwendet werden. Nur wenn die systematischen Messunsicherheitsbeiträge auf diese Weise erfasst werden, dürfen sie zusammen mit jenen des Typs A (s. u.) quadratisch summiert werden. Andernfalls sind sie getrennt zu behandeln, da sich systematische Abweichungen linear anstatt quadratisch fort-pflanzen.

Entsprechend dem „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM) [39] sind Unsicherheiten vom Typ A statistisch untermauerte, auf Auswertungen von Messreihen beruhende Informationen (sowohl zählstatistische als auch nicht-zählstatistische Beiträge). Unsicherheiten vom Typ B sind alle anderen, nicht statistisch untermauerten, jedoch plausiblen Informationen, wie z. B. Erfahrungswerte oder anhand von Fakten nachvollziehbare Vermutungen, die auch konservative Schätzungen beinhalten können.

3.6.1 Die statistische Zählunsicherheit der Probenmessung

Die bei einer gammaspektrometrischen Einzelnuklidbestimmung auftretende statistische Zählunsicherheit $u(R_n)$ (einfache Standardabweichung) der Nettopeakzählrate R_n in s^{-1} kann aus der kanalbezogenen mittleren Untergrundzählrate r_0 in s^{-1} Kanal $^{-1}$, der Peakhalbwertsbreite h (Anzahl Kanäle) und der Messdauer t_m in s wie folgt berechnet werden:

$$u(R_n) = \sqrt{\frac{R_n + 3,40 \cdot h \cdot r_0}{t_m}} \quad (11)$$

Da der Verlauf von Photopeaks in guter Näherung durch eine Normalverteilung beschrieben werden kann, wird als auswertbarer Peakbereich der Spektrumabschnitt definiert, der 95 % der gesamten Peakfläche umfasst. Für die statistische Zählunsicherheit $u(c_r)$ einer gammaspektrometrischen Einzelnuklidbestimmung gilt:

$$u(c_r) = \frac{u(R_n)}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot \eta_r \cdot V} \quad (12)$$

und für die relative Standardabweichung $u(c_r)/c_r$ der statistischen Zählunsicherheit (Variationskoeffizient):

$$\frac{u(c_r)}{c_r} = \frac{u(R_n)}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot \eta_r \cdot V \cdot c_r} \quad (13)$$



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

Blatt: 3.1.12.3
Seite: 16 von 24
Stand: März 2017

3.6.2 Experimentelle Unsicherheiten der Bestimmung

3.6.2.1 Kalibrierunsicherheit

Die bei der Kalibrierung der Messanordnung auftretende Unsicherheit der Zählzählbeute ε_γ 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 zählstatistischen Unsicherheit bei der eigentlichen Messung bestimmt. Durch sorgfältige Einwaage der Standardlösung (maximal $\pm 0,01$ g) sowie durch ausreichend lange Messzeiten der Standardprobe können die beiden letzteren Unsicherheitsanteile leicht auf Werte unterhalb von 1 % minimiert werden, so dass die relative Unsicherheit der Zählzählbeute $u(\varepsilon_\gamma)/\varepsilon_\gamma$ somit in erster Linie durch die Unsicherheit der Eichung, die üblicherweise mit 0,3 - 1 % angegeben wird, bestimmt wird. Wird die Herstellung der Standardprobe nicht durch Wägung sondern durch Pipettieren vorgenommen, so kann die hieraus resultierende Pipettierunsicherheit bei der Volumenbestimmung durchaus Werte von 1 % und darüber erreichen.

3.6.2.2 Unsicherheiten bei der Probenbehandlung

Die nach Eingang der Probe in das Labor ggf. erforderliche Probenbehandlung (Aliquotierung, Filterung, Anreicherung, chemische Verfahrensschritte) bis zur Herstellung der Messprobe ist mit einzelnen, unterschiedlich großen Unsicherheiten verbunden. Diese können durch Vorversuche ermittelt oder abgeschätzt werden. Ihre Größe hängt vom Umfang der Probenbehandlung ab und ist sicherlich bei der Messung des unveränderten Probengutes in der Ringschale am geringsten oder gegenüber der Kalibrierunsicherheit sogar vernachlässigbar.

3.6.3 Beiträge zur systematischen Unsicherheit

Systematische Unsicherheiten der gammaspektrometrischen Bestimmung entstehen i. Allg. durch Nichtberücksichtigung oder Unkenntnis

- der Zerfallskorrekturen (siehe Abschnitt 3.5),
- der Korrektur der Zählverluste bei Kaskadenstrahlern (siehe Abschnitt 3.4.3) und
- der sog. "Totzeit-Korrektur" (siehe Abschn. 3.4.4).

Unter diesen ist die durch Nichtberücksichtigung des radioaktiven Zerfalls resultierende systematische Unsicherheit am besten und schnellsten quantifizierbar und einfach zu beseitigen. Zur Beseitigung der anderen Ursachen ist eine verbesserte, d. h. aufwendigere Kalibrierung unter Berücksichtigung der o. a. Abschnitte durchzuführen.

3.6.4 Standardmessunsicherheit des erweiterten Kalibrierfaktors w

Die Standardmessunsicherheit des erweiterten Kalibrierfaktors w setzt sich aus den Unsicherheiten all seiner Eingangsgrößen wie folgt zusammen:

$$u(w) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial w}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)} \quad (14)$$

wobei x_i die i -te Eingangsgröße ist und n die Anzahl der Eingangsgrößen darstellt.

Im Folgenden wird angenommen, dass die Unsicherheit der Zeitmessung, Emissionswahrscheinlichkeit und Zerfallskonstante gegenüber anderen Unsicherheitsbeiträgen klein sind und somit nicht berücksichtigt werden müssen. Mit dieser Vereinfachung bleiben nur noch multiplikative Unsicherheitsbeiträge zur Unsicherheit $u(w)$ übrig. Bei reiner Multiplikation oder Division lässt sich die relative Standardmessunsicherheit des erweiterten Kalibrierfaktors $u_{\text{rel}}(w)$ wie folgt berechnen:

$$u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(f_{\text{SK}}) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon_\gamma) + u_{\text{rel}}^2(\eta_r) + u_{\text{rel}}^2(V)}. \quad (15)$$



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

Blatt: 3.1.12.3

Seite: 17 von 24

Stand: März 2017

3.6.5 Gesamtunsicherheit der gammaspektrometrischen Bestimmung

Die bei einer gammaspektrometrischen Bestimmung von Einzelnukliden erreichbare Genauigkeit wird sowohl durch die zählstatistische Unsicherheit $u(R_n)$ als auch durch die experimentelle Unsicherheit des erweiterten Kalibrierfaktors $u(w)$ bestimmt. Hieraus erhält man die relative Gesamtunsicherheit $u(c_r)$ einer gammaspektrometrischen Radionuklidbestimmung zu:

$$u(c_r) = \sqrt{R_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(R_n)} \quad (16)$$

3.7 Erkennungs- und Nachweisgrenzen

In den nachfolgenden Gleichungen werden folgende Symbole verwendet:

- $k_{1-\alpha}$: Quantil der standardisierten Normalverteilung für den Fehler 1. Art
 $k_{1-\beta}$: Quantil der standardisierten Normalverteilung für den Fehler 2. Art

Erkennungs- und Nachweisgrenzen können für ein Bestimmungsverfahren in weiten Grenzen dem jeweiligen Überwachungsziel angepasst werden. Dabei sind jedoch bestimmte Vorgaben zu beachten (siehe z. B. [2, 5, 6]). Bei einer hochauflösenden gammaspektrometrischen Einzelnuklidbestimmung werden diese Kenngrößen von weitgehend festliegenden oder bekannten bzw. leicht ermittelbaren Parametern, wie

- Spektrumuntergrund R_0 (abhängig von Abschirmung, Ortsdosisleistung, Detektormaterialien u. a.),
- Halbwertsbreite h (abhängig von Detektor sowie Haupt- und Vorverstärker)

sowie von in weiten Grenzen variierenden Größen, wie

- Probenvolumen V ,
- Messdauer t_m , und
- Zusammensetzung der Messprobe

bestimmt. Da die Aktivitätskonzentrationen i. Allg. auf den Zeitpunkt der Probenentnahme t_p zu beziehen sind, ist insbesondere bei kurzlebigen Nukliden auch die Halbwertszeit von Einfluss.

Um für vorgegebene Messbedingungen verschiedene Messanordnungen hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit miteinander vergleichen zu können, können bei der Berechnung der Kenngrößen stets die ohne Proben gemessenen Nulleffektspektren zugrunde gelegt werden. Bei einem Vergleich der Aktivitätskonzentration verschiedener Proben müssen auch die probenspezifischen Einflüsse berücksichtigt werden und demzufolge sind auch die entsprechenden Nulleffektproben zu messen. Realistische Proben enthalten stets merkliche Gehalte von insbesondere natürlichen Radionukliden (K-40, Radionuklide aus den natürlichen Zerfallsreihen u. a.), die zudem von Probe zu Probe schwanken. Diese erhöhen den Compton-Untergrund in nicht vorhersehbarer Weise, so dass die Kenngrößen für gleiche Messbedingungen stets erhöht sind und sich darüber hinaus von Probe zu Probe unterscheiden (siehe LB 3.1.14 [44]). Die erhaltenen Kennwerte stimmen dann mit den bei den eigentlichen Messungen erreichbaren Erkennungsgrenzen g^* und Nachweisgrenzen $g^\#$ überein, wenn die Volumina der Messproben minimal und die hierin enthaltenen Gammastrahler natürlicher wie künstlicher Herkunft vernachlässigbar sind.

Die Erkennung- und die Nachweisgrenze werden nach DIN ISO 11929 berechnet [45].

3.7.1 Erkennungsgrenzen

Zur Berechnung der für vorgegebene Messbedingungen noch bestimmbarsten kleinsten Radionuklidkonzentrationen - gekennzeichnet durch die Erkennungsgrenze c_r^* für das Nuklid r - werden für eine vorgegebene Irrtumswahrscheinlichkeit α in der Literatur verschiedene Formeln angegeben, die auf unterschiedlichen Entscheidungskriterien beruhen. Diese sind vereinbar mit den Vorgaben nach DIN ISO 11929.



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

Blatt: 3.1.12.3
 Seite: 18 von 24
 Stand: März 2017

Eine auf dem Trapezverfahren basierende Beziehung ist im DIN-Arbeitskreis 2.12 des Normenausschusses Kerntechnik angegeben ([45]). Daraus wurde die vereinfachte Beziehung:

$$c_r^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{b \cdot r_0}{t_m} \left(1 + \frac{b}{2L} \right)} \quad (17)$$

abgeleitet, wobei r_0 die mittlere Zählrate des Nulleffekts pro Kanal, b die Linienfußbreite (Kanäle) und L die Zahl der jeweils links und rechts der Gamma-Linie (Peak) zur Untergrundbestimmung verwendeten, benachbarten Kanäle ist. Zur Ermittlung der Kenngrößen wird empfohlen [41, 42], L nicht größer als $b/2$ zu wählen. Für den Grenzfall $L = b/2$ erhält man aus Gl. (12) eine weitere Vereinfachung:

$$c_r^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{2b \cdot r_0}{t_m}} \quad (18)$$

Unter der Voraussetzung einer Linienfußbreite $b = 1,7$ h führt diese Beziehung zu identischen Werten der ebenfalls nach dem Trapezverfahren basierenden, expliziten Formulierung in DIN 38404 C 16 [14].

Demzufolge wird der Photopeak eines Nuklids dann als nachgewiesen betrachtet, wenn die berechnete Nettozählrate $R_n = \Sigma r_{n,i}$ über dem Spektrumabschnitt, der 95 % - entsprechend 1,7 h (etwa in der Mitte des empfohlenen Bereichs $h < b < 2,5$ h [45]) - des Photopeaks umfasst, das $k_{1-\alpha}$ -fache der Standardabweichung der über den vergleichbaren Bereich gemessenen Untergrundzählrate $R_0 = \Sigma r_{u,i}$ gerade erreicht oder übersteigt. Hierbei ist zu bedenken, dass Einzelwerte in der Nähe der Erkennungsgrenze für $k_{1-\alpha} = 3$ eine relative Standardabweichung von bis zu 100 % aufweisen und eine Berücksichtigung der Werte von c_r^* bei negativem Nachweis bei weiterführenden Berechnungen (z. B. Bilanzierung, Mittelwertbildung u. a.) ohnehin mit größter Zurückhaltung zu erfolgen hat.

3.7.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze $c_r^\#$ kann aus der Erkennungsgrenze wie folgt berechnet werden

$$c_r^\# = c_r^* + k_{1-\beta} \sqrt{c_r^{\#2} \cdot u_{rel}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{c_r^\#}{w \cdot t_m} + \frac{2b \cdot r_0}{t_m} \right)} \quad (19)$$

Die Berechnung der Nachweisgrenze hängt wieder von der Nachweisgrenze ab und muss daher iterative berechnet werden. Als Startwert der Iteration wird ($n=0$)

$$c_{r,0}^\# = 2 \cdot c_r^* \quad (20)$$

verwendet und in die folgende Rekursionsformel

$$c_{r,n+1}^\# = c_r^* + k_{1-\beta} \sqrt{c_{r,n}^{\#2} \cdot u_{rel}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{c_{r,n}^\#}{w \cdot t_m} + \frac{2b \cdot r_0}{t_m} \right)} \quad (21)$$

eingesetzt. Die Iteration wird solange durchgeführt, bis sich in den signifikanten Stellen ein stabiles Ergebnis ergibt.

3.8 Berechnungsbeispiele

Berechnung der Cs-134-Konzentration einer unfiltrierten Wasserprobe in einer Ringschale:

Zeitpunkt der Probenentnahme:	t_p	= 20.6.2008, 12.00 Uhr
Beginn der Messung:	t_M	= 20.8.2008, 8.00 Uhr
Messzeit der Probe:	t_m	= 28.800 s (8 Stunden)
Bezugszeitpunkt:	t_p	= 20.6.2008, 12.00 Uhr
Peakzählausbeute bei 604,7 keV:	ε_γ	= 0,01305



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

Blatt: 3.1.12.3
Seite: 19 von 24
Stand: März 2017

Emissionshäufigkeit für Cs-134:	p_γ	= 0,976
Radiochemische Ausbeute:	η_r	= 0,86
Probenvolumen:	V	= 10 L
Zerfallskonstante von Cs-134:	$\lambda_{\text{Cs-134}}$	= $9,190 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$
Peakhalbwertsbreite (604,7 keV):	H	= 3,5 Kanäle (= 1,7 keV)
Nettopeakzählrate der Wasserprobe:	R_n	= 0,0025 s^{-1}
Mittlere Zählrate des Untergrundes, pro Kanal:	r_0	= 0,00045 s^{-1} (= r_u)
Mittlere Zählrate des Untergrundes unter dem Peak:	R_0	= 0,0026 s^{-1}
Konfidenzkoeffizient für den Fehler 1. Art	$k_{1-\alpha}$	= 3
Konfidenzkoeffizient für den Fehler 2. Art	$k_{1-\beta}$	= 1,645

Berechnung der Cs-134-Konzentration zum Zeitpunkt der Messung t_M nach Gl. (4) (die Berücksichtigung des Korrektionsfaktors nach Gl. (6) ist nicht erforderlich): $c_{\text{Cs-134}}(t_M) = 0,023 \text{ Bq/L}$

Berechnung der Cs-134-Konzentration zum Zeitpunkt der Probenahme t_p nach Gl. (4) unter Berücksichtigung des Korrektionsfaktors nach Gl. (7): $c_{\text{Cs-134}}(t_p) = 0,024 \text{ Bq/L}$

Eine Korrektur von ca. 6 % infolge der Zählverluste dieses Kaskadenstrahlers blieb in diesem Beispiel zur Vereinfachung unberücksichtigt.

Berechnung der zählstatistischen Unsicherheit (Standardabweichung) der Cs-134-Konzentration für den Zeitpunkt der Messung t_M nach Gln. (11) und (12): $u_n(c_{\text{Cs-134}}) = \pm 0,0048 \text{ Bq/L}$ ($\cong \pm 21 \%$)

Angenommene experimentelle Kalibrierunsicherheit der Messanordnung bei $E_\gamma = 604,7 \text{ keV}$: $u_{\text{rel}}(w) = 2,0 \%$

Bei Messung einer unfiltrierten Probe in der Ringschale liegt kein experimenteller Probenbehandlungsfehler vor.

Berechnung der Gesamtunsicherheit der Cs-134-Konzentration (Genauigkeit) nach Gl. (16), unter der Voraussetzung, dass keine systematischen Unsicherheiten vorliegen, zum Zeitpunkt der Probenahme t_p :

$$u_g(c_{\text{Cs-134}}) = \pm 0,0050 \text{ Bq/L} (\cong \pm 21 \%)$$

Berechnung der Erkennungsgrenze nach Gl. (18) für $k_{1-\alpha} = 3$:

$$c_{\text{Cs-134}}^* = 0,012 \text{ Bq/L}$$

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

$$c_{\text{Cs-134}}^\# = 0,017 \text{ Bq/L}$$

Berechnung der Co-60-Konzentration einer unfiltrierten Wasserprobe in einer Ringschale:

Zeitpunkt der Probenentnahme:	t_p	= 20.6.2008, 12.00 Uhr
Beginn der Messung:	t_M	= 20.8.2008, 8.00 Uhr
Messzeit der Probe:	t_m	= 28.800 s (8 Stunden)
Bezugszeitpunkt:	t_p	= 20.6.2008, 12.00 Uhr
Peakzählausbeute bei 1332,5 keV:	ε_γ	= 0,006876
Emissionshäufigkeit für Co-60:	p_γ	= 0,99983
Radiochemische Ausbeute:	η_r	= 0,852
Probenvolumen:	V	= 50 L
Zerfallskonstante von Co-60:	$\lambda_{\text{Co-60}}$	= $3,5998 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$
Peakhalbwertsbreite (1332,5 keV):	h	= 3,9 Kanäle (= 1,9 keV)



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

Blatt: 3.1.12.3
Seite: 20 von 24
Stand: März 2017

Nettopeakzählrate der Wasserprobe bei 1332,5 keV:	R_n	= 0,0025 s ⁻¹
Mittlere Zählrate des Untergrundes, pro Kanal:	r_0	= 0,00045 s ⁻¹ (= r_u)
Mittlere Zählrate des Untergrundes unter dem Peak:	R_0	= 0,00333 s ⁻¹ , (~ 7,4 Kan)

Berechnung der Co-60-Konzentration zum Zeitpunkt der Messung t_M nach Gl. (4) (die Berücksichtigung des Korrektionsfaktors nach Gl. (6) ist nicht erforderlich): $c_{Co-60}(t_M) = 0,0085$ Bq/L

Berechnung der Co-60-Konzentration zum Zeitpunkt der Probenahme t_p nach Gl. (4) unter Berücksichtigung des Korrektionsfaktors nach Gl. (7): $c_{Co-60}(t_p) = 0,0087$ Bq/L

Eine Korrektur infolge der Zählverluste dieses Kaskadenstrahlers blieb in diesem Beispiel zur Vereinfachung unberücksichtigt.

Berechnung der zählstatistischen Unsicherheit (Standardabweichung) der Co-60-Konzentration für den Zeitpunkt der Messung t_M nach Gln. (11) und (12): $u_n(c_{Co-60}) = \pm 0,0019$ Bq/L ($\cong \pm 21,2$ %)

Angenommene experimentelle Kalibrierunsicherheit der Messanordnung bei $E_\gamma = 1332,5$ keV: $u_{rel}(w) = 2,0$ %.

Bei der Messung der nach Bentonitfällung aus 50 L Wasserprobe gewonnenen Restmenge von 1 L Probe in einer Ringschale liegt die experimentelle Unsicherheit der radiochemischen Ausbeute bei durchschnittlich 10 %. Bei der Messung einer unfiltrierten Probe in der Ringschale liegt keine experimentelle Probenbehandlungsunsicherheit vor.

Berechnung der Gesamtunsicherheit der Co-60-Konzentration nach Gl. (16), unter der Voraussetzung, dass keine systematischen Unsicherheiten vorliegen, zum Zeitpunkt der Probenahme t_p :

$$u_g(c_{Co-60}) = \pm 0,0021 \text{ Bq/L } (\cong \pm 23,5 \%)$$

Berechnung der Erkennungsgrenze nach Gl. (18) für $k_{1-\alpha} = 3$:

$$c_{Co-60}^* = 0,0047 \text{ Bq/L}$$

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

$$c_{Co-60}^\# = 0,0117 \text{ Bq/L}$$

Mit dieser Abschätzung der Nachweisgrenze $c_{Co-60}^\#$ wurde gezeigt, dass der im Routine-Messprogramm zum StrVG für Messstellen des Bundes geforderte Wert von 0,01 Bq/L für Co-60 bei 8 Stunden Messdauer und vorliegender Messanordnung nicht eingehalten wird.

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 müssen zur Rückverfolgbarkeit der Messergebnisse eindeutig gekennzeichnet und sollten zur erleichterten Auffindbarkeit in einer Probeneingangs- und Messprobenkartei erfasst werden.

4 Bewertung des Verfahrens

Die in den amtlichen Überwachungsprogrammen [2, 5] geforderten Nachweisgrenzen für die Bestimmung gammastrahlender Radionuklide in Wasser werden mit der hier angegebenen Messvorschrift bei entsprechend angepassten Messzeiten für die Messung mit hochauflösenden Halbleiterdetektoren in geeignet abgeschirmten Messanordnungen erreicht. Im Allgemeinen müssen die Radionuklide in den Wasserproben jedoch angereichert werden. Durch verlängerte Messzeiten und/oder Erhöhung des Probenvolumens können die Erkennungsgrenzen weiter gesenkt werden.



5 Dokumentation der Messergebnisse

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

Die Gesamtunsicherheit beinhaltet die zählstatistische Unsicherheit, abschätzbare Unsicherheiten der Probenaufbereitung und der Kalibrierung der Messanordnung, jedoch nicht die der Probenentnahme. Die DIN-Norm [45] 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. Das Beispielergebnis aus Abschnitt 3.8 lautet entsprechend: $c_{Cs-134} = (0,024 \pm 0,010)$ Bq/L.

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

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

Die Labordokumentation ist nicht mit der Berichterstattung gleichzusetzen, die gemäß den speziellen Vorschriften der Überwachungsprogramme [2, 5] zur Dokumentation der Ergebnisse abzufassen sind.

6 Besonderheiten und Bemerkungen

Die an den Überwachungsprogrammen beteiligten Messstellen sind gemäß AVV-IMIS verpflichtet, sich regelmäßig an den laborexternen Qualitätskontrollen (sog. Vergleichsanalysen oder Ringversuchen) zu beteiligen. Diese Maßnahme zur Qualitätssicherung ermöglicht es den Messstellen, sich einen Überblick über den Qualitätsstand ihrer eigenen Messergebnisse zu verschaffen und Hinweise zu möglichen Verbesserungen ihrer Messverfahren zu erhalten.

7 Literatur

- [1] Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung, Jahresberichte, 53048 Bonn, Postfach 12 06 29
- [2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) in der Fassung vom 23.03.2006, GMBI. 2006, Nr. 14 - 17, S. 254 - 336
- [3] Gesetz zum vorsorgenden Schutz der Bevölkerung gegen Strahlenbelastung (Strahlenschutzvorsorgegesetz - StrVG) vom 19.12.1986, BGBl. I (1986) S. 2610 - 2614, zuletzt geändert durch Art. 1 G vom 8.4.2008, BGBl. I (2008) 686



- [4] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung - StrlSchV), Neufassung vom 30.6.1989, BGBl. I Nr. 34, (1989) S. 1321 - 1375, zuletzt geändert durch Art. 2 § 3 Abs. 31 des Gesetzes vom 1.9.2005, BGBl. I (2005) 2618
- [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 I: Routinemessprogramm (RMP), BAnz 58, Nr. 244a, (29.12.2006), 80 S., ISSN 0720-6100
- [6] 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
- [7] J. Holluta: Vereinheitlichte Arbeitsvorschrift für die Durchführung der Radioaktivitätsmessungen im Flusswasser und ihre Berechnung, 6. Bericht des Gasinstituts der Technischen Hochschule Karlsruhe, 1956
- [8] W. E. Proust, E. R. Russel und H. J. Groh: Ion exchange absorption of caesium by potassium hexacyanocobalt (II)-ferrate (II), J. Inorg. Nucl. Chem. **27** (1965) S. 473 - 479
- [9] J. H. Harley et al.: HASL Procedures Manual, US Atomic Energy Commission, New York, 1972
- [10] H. Mundschenk: Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Cs-137 in Flusswasser, DGM 18 (1974) S. 72 - 77
- [11] H. Mundschenk: Zur Selektivität und Empfindlichkeit von NaI(Tl)- und Ge(Li)-Messsonden in der radioökologischen und radiometrischen Wasseranalytik,
DGM 20 (1976) 13-20 (Teil I)
DGM 22 (1978) 161-173 (Teil II)
DGM 23 (1979) 97-106 (Teil III)
- [12] H. Mundschenk: Analysen- und Messanleitungen zur Bestimmung der Radioaktivität in Oberflächenwasser, Schwebstoff- und Sedimentproben, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Oktober 1980
- [13] H. Mundschenk: Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität von Oberflächenwasser, Schwebstoff und Sediment, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht BfG-0057, September 1982, 2. überarbeitete Fassung
- [14] DIN 38404, Teil 16: Bestimmung von Radionukliden in Trink-, Grund-, Oberflächenwasser und Abwasser mittels Gammaskopimetrie (C 16), Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und Normenausschuss Kerntechnik (NKe) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, April 1989
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, Band I, C 16, 22. Lfg. 1989, 15 S., Verlag Chemie Weinheim-New York
- [15] H. Mundschenk: Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität von Oberflächenwasser, Schwebstoff und Sediment, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht BfG-0650, Januar 1992, 3. überarbeitete Fassung
- [16] H. Mundschenk: Zur Anreicherung und Bestimmung geringer Gehalte von Sr-90/Y-90 in Wasserproben, DGM **23** (1979) S. 64 - 72
- [17] 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
- [18] 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



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

Blatt: 3.1.12.3

Seite: 23 von 24

Stand: März 2017

- 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/>, Einsichtnahme 10.03.2017

- [19] H. Mundschenk in [18]: Teil C 3: Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Oberflächenwasser (C- γ -SPEKT-OWASS-01) 15 S., 2. Lfg. 1994
- [20] Empfehlungen zur Überwachung der Umweltradioaktivität. Lose-Blatt-Sammlung des AKU im Fachverband für Strahlenschutz e. V. (Herausg.), Bericht FS-78-15-AKU, Karlsruhe, Dezember 1979 (Beginn), Publikationsreihe Fortschritte im Strahlenschutz, ISSN 1013-4506, <http://www.fs-ev.org/arbeitskreise/umweltueberwachung/loseblattsammlung/>, Einsichtnahme: 10.03.2017
- [21] Th. Steinkopff, E. Voelz, H. Völkle und H. Wershofen: Überwachung der Radioaktivität des Niederschlags mittels γ -Spektrometrie, Loses Blatt 3.1.6 in [20], 1994, 4. Lfg.
- [22] 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 Routine-Messprogramms in der Praxis; Neuherberg, 18. - 20.4.1989, (1989)
- [23] H. Mundschenk: Zur Gewinnung repräsentativer Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben in Binnengewässern; in [22], S. 97 - 14
- [24] W. J. Krause, W. Speer, Th. Steinkopff, Th. Bünger: Entnahme von Wasser-, Schwebstoff-, Sediment- und Klärschlammproben unterschiedlicher Herkunft zur Überwachung auf radioaktive Stoffe, LB 3.1.12.1, 18 S., Stand: September 2008, in [20]
- [25] T. Bünger und H. Rühle: Probenentnahme von Trink- und Grundwasser sowie Abwasser und Klärschlamm aus Kläranlagen; in [22], S. 87 - 93
- [26] T. Bünger und H. Viertel: Probenentnahme von Trink-, Grund- und Abwasser sowie von Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen; in [22], S. 115 - 128
- [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 [18], 1. Lfg./1992
- [28] H. Rühle und I. Gans: Anforderungen an die Erfassung der Abgaben radioaktiver Stoffe mit dem Abwasser von Isotopenanwendern; in: Der Bundesminister des Innern, Bonn (Hrsg.): 4. Fachgespräch Überwachung der Umweltradioaktivität - Praxis der Überwachung der allgemeinen Umweltradioaktivität, München, 10. - 12.3.1981, (1981) S. 156 - 176
- [29] 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 [18], 1. Lfg./1992
- [30] H. Mundschenk, W. J. Krause, G. Dersch und P. Wengler: Überwachung der Bundeswasserstraßen auf radioaktive Stoffe im Normal- und Ereignisfall, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht BfG-0783, Januar 1994, 208 S.
- [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, BAnz 238a, 20.12.1994; neueste Fassung: 11/2007)
- [32] Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung; Bericht einer Ad-hoc-Arbeitsgruppe des Arbeitskreises Umweltüberwachung (AKU), FS-08-147-AKU, Februar 2008, 203 S., TÜV Media GmbH Köln, ISSN 1013-4506, ISBN 978-3-8249-1119-6



- [33] K. Debertin und R. G. Helmer: Gamma- and X-ray spectrometry with semiconductor detectors, Elsevier Science Publishers B. F., North Holland-Amsterdam-Oxford-New York-Tokio, 1988
- [34] H. Mundschenk: Über eine Eichung eines 7,5 x 7,5 cm Na(Tl)-Vollkristalls zur Absolutzählung flächenförmiger Präparate, Nucl. Instr. and Meth., 45 (1966) S. 261 - 269
- [35] 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
- [36] H. Mundschenk: Vergleichsanalyse "Radionuklide im Sediment", Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht BfG-0525, Januar 1990, ISSN 0934-6635
- [37] H. Mundschenk: Sensitivity of a low-level Ge(Li) spectrometer applied to environmental aquatic studies, Nucl. Instr. and Meth., 177 (1980) S. 536 - 575
- [38] DIN 1319 Teil 3: Grundbegriffe der Messtechnik, Begriffe für die Messunsicherheit und für die Beurteilung von Messgeräten und Messeinrichtungen, Normenausschuß Einheiten und Formelgrößen (AEF) im DIN und Ausschuß Qualitätssicherung und angewandte Statistik (AQS) im DIN: August 1983, 14 S., Beuth-Verlag, Berlin
- [39] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), 1st ed. 1993, corrected and reprinted 1995, International Organization for Standardization (editor), Geneva
Deutsch: Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen; deutsche Fassung ENV 13005:1999-06, DIN / Beuth Verlag
- [41] H. Mundschenk: Optimierung einer konventionellen Messeinrichtung zur γ -spektrometrischen Einzelnuclidbestimmung an Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben, in: Der Bundesminister des Innern, Bonn (Hrsg.): 5. Fachgespräch "Überwachung der Umweltradioaktivität", Bundesforschungsanstalt für Ernährung/Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 22. - 24. März 1983, (1983) S. 70 - 92
- [42] G. Kanisch, H. Rühle: Nachweisgrenzen und Erkennungsgrenzen verschiedener Messmethoden, Abschnitt IV-5., Teil ERK/NACHWEISGR in [18], Stand: 1.9.1992, 1. Lfg. 1992
- [43] W. J. Krause, W. Speer: Überwachung der Tritiumaktivität in Wasser (Niederschlag, Oberflächen-, Grund-, Trink und Abwasser), LB 3.1.12.2, 19 S., Stand: September 2008, in [20]
- [44] W. J. Krause, G. Dersch und H. Mundschenk: Überwachung der Radioaktivität von Beta- und Gamma-Strahlern in Schwebstoff und Sediment, LB 3.1.14, 31 S., Stand: September 2006, in [20]
- [45] Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenzen, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (ISO 11929,2010, DIN ISO 119292, 2011), Beuth-Verlag Berlin

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