



**Überwachung der Strontium-89- und Strontium-90-Aktivität im Wasser nach der sog. Nitratmethode
(Niederschlag, Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser)**

Bearbeiter: W.J. Krause, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz
H. Mundschenk[†], ehem. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz
Th. Steinkopff, Deutscher Wetterdienst, Offenbach/Main

Inhaltsverzeichnis

Seite

1	Zweck der Überwachungsmaßnahme	2
2	Messgrößen, Maßeinheiten und zu fordernde Nachweisgrenze	3
	2.1 Messgrößen	3
	2.2 Maßeinheiten (SI-System)	3
	2.3 Zu fordernde Nachweisgrenzen	3
3	Probenentnahme, Probenaufbereitung und Messverfahren	4
	3.1 Grundlagen des Verfahrens	4
	3.2 Probenentnahme	5
	3.3 Anreicherung und radiochemischer Trennungsgang	6
	3.3.1 Niederschlag	6
	3.3.1.1 Anreicherung durch Eindampfung	6
	3.3.1.2 Radiochemischer Trennungsgang	6
	3.3.1.3 Bestimmung der chemischen Ausbeute	8
	3.3.2 Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser	8
	3.3.2.1 Anreicherung durch Fällung nach dem Bentonit-Verfahren	8
	3.3.2.2 Abtrennung von Y-90 an mit HDEHP imprägnierten Filterböden	10
	3.3.2.3 Radiochemischer Trennungsgang [7 - 11]	11
	3.3.2.4 Bestimmung der chemischen Ausbeute	14
	3.3.2.5 Herstellung der Messprobe	14
	3.4 Messung der Aktivität	15
	3.4.1 Messanordnung	15
	3.4.2 Kalibrierung der Messanordnung	15
	3.4.3 Nulleffektmessung und Qualitätssicherung	16
	3.5 Auswertung - Berechnung der Analysenergebnisse	17
	3.5.1 Niederschlag	17
	3.5.2 Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser	17
	3.6 Fehlerbetrachtung	21
	3.6.1 Der zählstatistische Fehler der Probenmessung	21
	3.6.2 Experimentelle Bestimmungsfehler	23
	3.6.2.1 Kalibrierfehler	23
	3.6.2.2 Fehler bei der Probenbehandlung	23
	3.6.3 Systematische Fehlereinflüsse	23
	3.6.4 Gesamtfehler der Bestimmung betastrahlender Radionuklide	23
	3.7 Erkennungs- und Nachweisgrenzen	23
	3.7.1 Erkennungsgrenzen	23
	3.7.2 Nachweisgrenzen	25
	3.8 Berechnungsbeispiel	25
	3.9 Aufbewahrung und Kennzeichnung der Proben	27
4	Bewertung des Verfahrens	28
5	Dokumentation der Messergebnisse	28
6	Besonderheiten und Bemerkungen	28
7	Literatur	29



1 Zweck der Überwachungsmaßnahme

Die in der Umwelt vorhandenen radioaktiven Strontiumisotope sind anthropogenen Ursprungs. Bei der Kernspaltung von Uran und sonstigen spaltbaren Materialien entstehen die radioaktiven Isotope Sr-89 und Sr-90 mit hoher Spaltausbeute. Sie sind reine β -Strahler (Sr-89: $E_{\max}^{\beta} = 1,492$ MeV; Sr-90: $E_{\max}^{\beta} = 0,546$ MeV) von sehr unterschiedlicher Halbwertszeit ($t_{\text{Sr-89}} = 50,5$ d; $t_{\text{Sr-90}} = 28,7$ a). Wegen seiner großen Halbwertszeit und der harten β -Strahlung des im radioaktiven Gleichgewicht stehenden Tochternuklids Y-90 ($E_{\max}^{\beta} = 2,284$ MeV; $t_{\text{Y-90}} = 2,671$ d) kommt Sr-90 die weitaus größere radioökologische Bedeutung zu als Sr-89.

Beide Strontiumisotope wurden in den 60er-Jahren als Folge oberirdischer Kernwaffenversuche in erheblichen Mengen freigesetzt und gelangten über Fallout/Washout in die Gewässer. Die anfangs der 90er-Jahre in Oberflächenwasser noch auftretenden Sr-90-Konzentrationen von 1 – 10 mBq/l gingen weit überwiegend auf die in den 60er-Jahren eingetragenen Anteile zurück, während Sr-89 praktisch vollständig zerfallen ist. Die nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl im Mai 1986 via Fallout/Washout in die deutschen Gewässer gelangten Anteile blieben demgegenüber vernachlässigbar.

Die mit den Emissionen von kerntechnischen Anlagen mit radioaktiven Abwässern an die Vorfluter abgegebenen Mengen von Sr-89 und Sr-90 sind sehr gering und im aquatischen Bereich in der Regel nicht oder nur mit hohem Aufwand nachweisbar [1]. Sonstige Emittenten radioaktiver Stoffe tragen zur Belastung der Gewässer mit diesen Radionukliden in nennenswertem Umfang nicht bei. Die Konzentrationen beider Strontiumisotope in Oberflächenwasser unterschreiten somit die im Routinemessprogramm zum StrVG vorgegebene Nachweisgrenze von 10 mBq/l, so dass im Rahmen dieser Überwachungsmaßnahmen keine signifikanten Werte erwartet werden können.

Sr-89 und Sr-90 können über die verschiedenen Expositionspfade (z.B. Trinkwasserpfad bei Gewinnung von Trinkwasser durch Uferfiltration oder Direktentnahme; Nahrungspfad bei Bewässerung von landwirtschaftlich genutzten Anbauflächen mit Flusswasser oder Tränkung von Weidevieh mit Flusswasser etc.) in die menschliche Nahrungskette eintreten. Im Ingestionsfalle erfolgt Resorption im Magen-Darm-Trakt und Einbau im Knochengewebe durch partielle Substitution des homologen Calciums. Die derart gespeicherten Strontiumisotope sind hier fest gebunden und werden nicht oder allenfalls nur stark verzögert auf natürlichem Wege wieder ausgeschieden. Die vergleichsweise hohe Radiotoxizität von Sr-90 rührt vor allem daher, dass die harte β -Strahlung des im radioaktiven Gleichgewicht vorliegenden Tochternuklids Y-90 insbesondere auf das rote Knochenmark einwirken und somit tiefgreifende Veränderungen des Blutbildes hervorrufen kann. Mit Hinblick auf die große radioökologische Bedeutung von Sr-90 ist eine Bestimmung dieses Nuklids in Trinkwasser und in Oberflächenwasser von ausgewählten Flussabschnitten zu empfehlen.

Bei einem Unfall in einer kerntechnischen Anlage mit erheblichen Auswirkungen auf die Umgebung muss auch mit einer Freisetzung der beiden Strontiumisotope Sr-89 und Sr-90 gerechnet werden. Hierbei können beide Nuklide entweder indirekt via Niederschlag oder aber direkt via Abwasser in die Gewässer gelangen. Im Hinblick auf die hohe radiologische Bedeutung von insbesondere Sr-90 ist in einem solchen Falle eine möglichst rasche Bestimmung der Aktivitätskonzentration (sog. Schnellmethode) erforderlich um die auf den betroffenen Expositionspfaden zu erwartende Strahlenexposition abschätzen und ggf. geeignete Vorkehrungen einleiten zu können. Hierbei ist von Fall zu Fall stets zwischen der jeweils geforderten Schnelligkeit des Verfahrens und der in Kauf zu nehmenden Ungenauigkeit der Messwerte abzuwägen.

Die Überwachung von Niederschlag, Oberflächen-, Trink- und Abwasser auf die genannten Strontiumisotope hat schwerpunktmäßig insbesondere in folgenden Bereichen zu erfolgen:

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



- (3) Überwachung von Trinkwasser insbesondere bei Direktentnahmen aus Vorflutern mit nachgeschalteten Reinigungsverfahren.

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 [4]
- b) Ermittlung der Dosiswerte nach der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) bei störfallbedingten Freisetzungen aus kerntechnischer Anlagen und anderweitiger Emittenten [4],
- c) Erfassung und Darstellung der mittel- und langfristigen Entwicklung der Kontamination in der Atmosphäre sowie ober- und unterirdischen Gewässern,
- d) 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 den 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 Routinemessprogramm [5] und für den Ereignisfall im Intensivmessprogramm [6] zum StrVG im einzelnen festgelegt.

2 Messgrößen, Maßeinheiten und zu fordernde Nachweisgrenze

2.1 Messgrößen

Messgröße ist die Zählrate des Messgeräts, das zur Bestimmung betastrahlender Radionuklide 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. Durch Verknüpfung der Aktivitätskonzentration im Niederschlag (Bq/l) mit der Niederschlagshöhe ($\text{mm} = \text{l/m}^2$) wird die Deposition in Bq/m^2 angegeben.

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

2.3 Zu fordernde Nachweisgrenzen

Je nach Überwachungsziel ist die Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 mit unterschiedlicher Empfindlichkeit durchzuführen, was im Hinblick auf das erforderliche Probenvolumen, die Art der Probenentnahme und Probenverarbeitung von Bedeutung ist. Die Nachweisgrenzen dieser Radionuklide hängen von der Zusammensetzung des Nuklidgemisches ab, das grundsätzlich - als Nulleffekt - auch einen Anteil natürlicher Radionuklide enthält (z.B. K-40, Zerfallsprodukte der Uran- und Thoriumreihen). Wegen der radioökologischen Bedeutung des Sr-90 werden die Nachweisgrenzen aller anderen rein beta-strahlenden Nuklide (mit der Ausnahme von Tritium) auf das Bezugsnuclid Sr-90 bezogen. Dies gilt auch für die im folgenden zitierten Werte.

Die Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) [2] fordert im Normalbetrieb nur die Überwachung von Trinkwasser durch unabhängige Messstellen mit einer Nachweisgrenze für die Bestimmung von Sr-90 von 0,1 Bq/l. Im Störfall ist die Bestimmung radioaktiver Strontiumnuklide allgemein in Wasserproben nicht vorgeschrieben.



Die Richtlinie für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt nach dem StrVG fordert im Normalbetrieb [5] für die Messstellen der Verwaltungsbehörden des Bundes bzw. für die Messstellen der Länder Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Sr-90 im Niederschlag von 0,001 Bq/l, im Oberflächen-, Trink- und Grundwasser von 0,01 Bq/l, im Meerwasser von 0,005 Bq/l und im Abwasser von 0,1 Bq/l. Für den Intensivbetrieb im Ereignisfall [6] werden nur für die Messstellen der Verwaltungsbehörden des Bundes Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Sr-89/Sr-90 im Niederschlag von 0,05 Bq/l, im Oberflächenwasser von 1 Bq/l und im Meerwasser von 0,5 Bq/l gefordert. Für die Messstellen der Länder sind die entsprechenden Nachweisgrenzen zur erforderlichen Bestimmung von Sr-89/Sr-90 in Oberflächen- und Trinkwasser nicht festgelegt.

Unter diesen Messbedingungen können selbst geringfügige Änderungen des Gehaltes an Beta-Strahlern im aquatischen Bereich als Folge der Ableitungen von kerntechnischen Anlagen und sonstigen Isotopenanwendern empfindlich erfasst werden [1].

3 Probenentnahme, Probenaufbereitung und Messverfahren

Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in Wasser wurde von verschiedenen Autoren und Ausschüssen für unterschiedliche Anwendungsbereiche verschiedentlich veröffentlicht [7 - 10]. Mit Ausnahme von Probenentnahme und Probenaufbereitung ist das eigentliche Messverfahren auch für aus biologischem Material gewonnene Wasserproben identisch. In der vorliegenden Messvorschrift wird insbesondere das für Oberflächenwasser seither beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 aktualisiert und durch analoge Verfahren in anderen Wasserarten, wie z.B. Niederschlag 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. Daher werden unterschiedliche Verfahren zur Probenentnahme und zur weiteren Verarbeitung eingesetzt, die an anderer Stelle (z.B. im Losen Blatt 3.1.12.1) ausführlich beschrieben werden.

Die Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in Oberflächenwasser bei den derzeit auftretenden Aktivitätskonzentrationen im Bereich von 0,0001 bis 0,1 Bq/l verläuft in zwei Schritten:

- der unerlässlichen **Anreicherung** aus größeren Probenvolumina, im Bereich bis zu 100 l; 50 l ist dabei eine durchaus handhabbare Menge. Solche Messungen sind u.a. im Rahmen von radioökologischen Untersuchungen durchzuführen. Hierdurch kann die langfristige Entwicklung der Kontamination der Gewässer mit diesen Nukliden verfolgt und durch geeignete Auswahl der Entnahmestellen als Referenzstellen die Auswirkungen der verschiedenen Quellen bzw. Emittenten von den Einträgen diffuser Quellen unterschieden werden. Die Anreicherung erfolgt an der unfiltrierten Wasserprobe durch Mitfällung an Strontiumhydrogenphosphat unter Verwendung bentonitischer Flockungshilfsmittel [11]. Alternativ kann die Flusswasserprobe mittels Rotationsverdampfer o. ä. konzentriert und der Rückstand in Säure aufgenommen werden.
- der **radiochemischen Trennung**: Spalt- und Aktivierungsprodukte werden durch wiederholte Fällung der Erdalkalinitrate in hochkonzentrierter Salpetersäure in der Kälte (0°C) abgetrennt („Nitratmethode“). Ba-140, die Blei-Isotope und etwaige Anteile von Ra-226 und Ra-228, die bei diesem Trennungsschritt Sr-89 und Sr-90 begleiten, werden über eine Chromatfällung abgetrennt. Reste von nachgebildetem Y-90 werden durch eine Yttriumhydroxid-Scavenger-Fällung entfernt.



Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen Sr-90/Y-90 (ca. 14 Tage) wird die Probe als Strontiumcarbonat zum Zeitpunkt t_B in einem Proportionalzähler gemessen. Anschließend wird die Messprobe in Säure gelöst und das nachgebildete Y-90 an einem mit Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat (HDEHP) imprägnierten Filterboden aus schwach saurer Lösung extrahiert, mit konzentrierter Salzsäure eluiert, als Yttriumoxalat gefällt und zum Zeitpunkt t_Y gemessen. Aus der auf den Zeitpunkt der Abtrennung t_M bzw. der Bruttomessung t_B umgerechneten Zählrate $R_{Y-90}(t_B)$ kann, unter Beachtung des Grads der Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen Sr-90 und Y-90, die entsprechende Zählrate des Mutternuklids R_{Sr-90} berechnet werden [11]. Eine hinreichend genaue Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts wird nach ca. 14 Tagen erreicht; diese Tatsache macht diese Bestimmung relativ langwierig.

Der auf Sr-89 zurückgehende Anteil R_{Sr-89} wird erhalten, indem man von der zum Zeitpunkt t_B erhaltenen Bruttoaktivität R_b die nun bekannten Anteile R_{Sr-90} , $R_{Y-90}(t_B)$ und R_o abzieht. R_{Sr-89} wird unter Zugrundelegung der bekannten Zählrohrleistung ϵ_{Sr-89} in die gesuchte Aktivität A_{Sr-89} (Bq) bzw. Aktivitätskonzentration c_{Sr-89} (Bq/l) umgerechnet. In gleicher Weise kann die entsprechende Aktivitätskonzentration c_{Sr-90} (Bq/l) erhalten werden. Zur Berechnung der einzelnen Aktivitätsanteile sind die Zeitpunkte der Abtrennung von Y-90 bei der letzten Yttriumhydroxid-Scavenger-Fällung t_F , der Bruttomessung t_B , der Abtrennung von Y-90 am HDEHP-Filterboden t_M sowie der Messung(en) von Y-90 t_Y zu notieren und bei der Ermittlung der einzelnen Aufbaufaktoren und Korrektur des radioaktiven Zerfalls zu berücksichtigen.

3.2 Probenentnahme

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 bzw. 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 kerntechnischer Anlagen im Normalbetrieb 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 Wasserprobenehmer 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 10 l, im Ereignisfall 1000 ml betragen und ist so zu bemessen, dass ggf. Wiederholungsmessungen vorgenommen werden können.

Weitere Hinweise zur Probenentnahme können dem Losen Blatt 3.1.12.1 bzw. anderen Darstellungen entnommen werden [7, 9, 12, 14 -17].



3.3 Anreicherung und radiochemischer Trennungsgang

3.3.1 Niederschlag

3.3.1.1 Anreicherung durch Eindampfung

Der für die Aktivitätsbestimmung gesammelte Niederschlag wird in einer Porzellanschale (oder in einem Stahltopf) auf einer Kochplatte unter Vermeidung von Siedeverlusten vorsichtig bis zur Trockne eingeengt und zunächst weiter für die Gammaskopimetrie vorbereitet. Nach der Bestimmung der Gamma-Strahler (siehe Loses Blatt 3.1.12.3) wird wie folgt verfahren:

- 1) Der Eindampfrückstand wird mit 50 ml heißem Wasser in ein 100 ml Becherglas überführt und mit 25 ml Salpetersäure (14 mol/l) und 1 ml Strontium-Trägerlösung (10 g Sr^{++}/l) versetzt. Die Lösung wird eine Stunde unter Rühren und leichtem Sieden erhitzt. Die noch warme Lösung wird über einen Weißbandfilter filtriert. Der Filter wird verworfen.
- 2) Das Filtrat wird leicht erwärmt und mit Natronlauge (6 mol/l) der pH-Wert 6 bis 7 eingestellt. Nach kurzem Aufkochen wird die noch warme Lösung über einen Schwarzbandfilter filtriert. Der Filter wird verworfen.
- 3) Das Filtrat wird kurz aufgekocht, mit 100 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung versetzt und nochmals aufgekocht. Den erhaltenen Niederschlag lässt man über Nacht bei Raumtemperatur altern.
- 4) Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit wenig Natriumcarbonat-Lösung (0,1 mol/l) gewaschen und gemäß 3.3.1.3 weiterverarbeitet.

3.3.1.2 Radiochemischer Trennungsgang

1) Nitratfällung

Der Carbonatniederschlag wird in 10 ml Salpetersäure (7 mol/l) gelöst und mit 1 ml Yttrium-Trägerlösung (7,5 ... 10 g Y^{+++}/l) versetzt. Unter Rühren und Eiskühlung wird 50 ml rauchende Salpetersäure (23 mol/l) hinzugefügt, 20 Minuten im Eisbad gerührt und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird verworfen.

- 2) Der Nitratrückstand wird auf einem vorgeheizten Sandbad bei 140°C etwa 2 Stunden getrocknet. Anschließend lässt man den Niederschlag im luftdicht verschlossenen Zentrifugenglas abkühlen.

3) Calcium-Abtrennung

Der Nitratrückstand wird mit 10 ml absolutem Ethanol versetzt und unter Verschluss 2 Stunden gerührt. Anschließend wird 10 ml Diethylether zugegeben und wieder 2 Stunden unter Verschluss gerührt. Danach lässt man den Niederschlag 12 Stunden verschlossen stehen, zentrifugiert und verwirft die überstehende Lösung.

4) Barium-Abtrennung

Der Nitratrückstand wird in 10 ml destilliertem Wasser gelöst und mit 1 ml Barium-Trägerlösung (10 g Ba^{++}/l) versetzt. Unter Rühren und Erhitzen stellt man mit verdünnter Ammoniaklösung (2 mol/l) den pH-Wert 4,8 ein (Spezialindikatorpapier Merck). Danach gibt man 1 ml Essigsäure (6 mol/l), 2 ml Ammoniumacetatlösung (3 mol/l) und 1 ml gesättigte Ammoniumchromatlösung zu. Die Lösung wird 20 Minuten in einem Wasserbad gerührt, wobei das Wasserbad langsam bis zum Sieden erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird die Lösung zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird über einen Faltenfilter in ein Zentrifugenglas filtriert. Der Bariumchromat-Rückstand wird verworfen.

- 5) Das Filtrat wird mit 1 ml Yttrium-Träger versetzt. Anschließend stellt man unter Rühren und Erhitzen mit konzentrierter Ammoniaklösung (13 mol/l) den pH-Wert 9 ein und rührt noch weitere 5 Minuten.

1. Yttrium-Abtrennung: Datum und Zeit notieren (entspricht t_F in Schritt 13, Abschnitt 3.3.2.3)

Nach dem Abkühlen wird zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird über einen Faltenfilter in ein Zentrifugenglas filtriert und für Schritt 7 aufbewahrt.



- 6) Der Hydroxidrückstand wird in einigen Tropfen Salzsäure gelöst, mit destilliertem Wasser auf ca. 10 ml verdünnt, gerührt, erhitzt und mit Ammoniaklösung auf den pH-Wert 9 eingestellt. Nach 5 Minuten Rühren und anschließendem Abkühlen wird zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird in das Zentrifugenglas filtriert und der Hydroxidrückstand verworfen.
- 7) Strontiumcarbonatfällung
Die vereinigten Filtrate werden unter Rühren erhitzt und mit 15 bis 20 g festem Ammoniumcarbamat versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, so dass das Strontiumcarbonat quantitativ ausfällt. Man lässt die Lösung abkühlen, zentrifugiert und verwirft die überstehende Lösung. Das Strontiumcarbonat wird mit Natriumcarbonatlösung (0,1 mol/l) gewaschen.
- 8) Der Strontiumcarbonat-Rückstand wird in 10 ml Salpetersäure (2 mol/l) gelöst, mit 1 ml Yttrium-Trägerlösung versetzt und zum Anwachsen des Y-90 7 Tage verschlossen stehen gelassen. Bei Vorliegen höherer Aktivitäten kann die Anwachszeit, in Abhängigkeit von der geforderten Nachweisgrenze, auf bis zu 3 Stunden reduziert werden.
- 9) Nach dieser Zeit wird die Lösung in ein Zentrifugenglas überführt und unter Rühren und Erhitzen mit Ammoniaklösung der pH-Wert 9 eingestellt.
2. Yttrium-Abtrennung: Datum und Zeit notieren (entspricht t_M in Schritt 18, Abschnitt 3.3.2.3, im Hinblick auf den Zeitpunkt der späteren Yttriumoxalatmessung, aber einem zweiten t_F im Hinblick auf den Zeitpunkt der folgenden Strontiumcarbonatmessung)
Die Lösung wird 5 Minuten gerührt und nach dem Abkühlen zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird über einen Faltenfilter in ein Becherglas filtriert und für Schritt 11) aufbewahrt.
- 10) Der Yttriumhydroxid-Rückstand wird in einigen Tropfen Salzsäure gelöst, auf ca. 10 ml verdünnt und unter Rühren und Erhitzen mit Ammoniaklösung auf den pH-Wert 9 eingestellt. Die Lösung wird 5 Minuten gerührt und nach dem Abkühlen zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird in das Becherglas filtriert und für Schritt 11) aufbewahrt. Der Yttriumhydroxidrückstand wird für Schritt 12 aufbewahrt.
- 11) Strontiumcarbonatfällung
Die vereinigten Filtrate aus Schritt 9) und 10) werden zum Sieden erhitzt, mit 10 ml gesättigter Na_2CO_3 -Lösung versetzt und erneut zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird in einem Eisbad abgekühlt. Das ausgefallene Strontiumcarbonat wird anschließend über einen Membranfilter abgesaugt, mit wenig Natriumcarbonatlösung (0,1 mol/l) gewaschen, mit Waschalkohol nachgewaschen und der noch feuchte Filter in ein Stahlschälchen eingeklebt (siehe Punkt 13). Das Präparat wird in einem Trockenschrank bei 70°C getrocknet und sofort in einem Low-Level-Betamessplatz 100 Minuten gemessen. Die Zeitspanne zwischen der 2. Yttriumabtrennung bis zum Messbeginn (entspricht t_B in Schritt 16, Abschnitt 3.3.2.3) sollte 100 Minuten nicht überschreiten. Im Gegensatz zum Trennungsgang für andere Wasserproben wird hier Wert darauf gelegt, dass die Zeitspanne zwischen t_F und t_B möglichst klein ist, um die Auswertung zu vereinfachen. Die Zerfallskorrektur für die Zählrate des Sr-90 beträgt bei 100 min Messzeit weniger als 0,5 % und ist vernachlässigbar, d.h. der Korrekturfaktor ist praktisch gleich 1.
- 12) Yttriumoxalatfällung
Der Yttriumhydroxid-Rückstand wird in einigen Tropfen Salzsäure (3 mol/l) gelöst, mit dest. Wasser auf ca. 20 ml verdünnt, mit 1 ml gesättigter Oxalsäure versetzt und die resultierende Lösung mit Ammoniaklösung auf pH-Wert 2 bis 3 eingestellt, so dass das Yttriumoxalat quantitativ ausfällt. Das Yttriumoxalat wird über einen Membranfilter abgesaugt, mit wenig dest. Wasser gewaschen, mit Waschalkohol nachgewaschen und der noch feuchte Filter in ein Stahlschälchen eingeklebt (siehe Punkt 13). Das Präparat wird in einem Trockenschrank bei 70°C getrocknet und nach Herstellung der Messprobe (Schritt 13) gemessen (entspricht einem Zeitpunkt t_Y in Abschnitt 3.3.2.5).
- 13) Vorbereitung der Stahlschälchen
Der Boden eines Stahlschälchens wird mit einem Tropfen handelsüblichen Flüssigklebers bestrichen, im Trockenschrank getrocknet und zusammen mit einem Membranfilter gewogen, bis keine Gewichtsver-



änderung mehr eintritt. Zum Einkleben der Filter feuchtet man den Klebstoff mit 1 bis 2 Tropfen Ethanol an.

3.3.1.3 Bestimmung der chemischen Ausbeute

Die chemische Ausbeute an Strontium und Yttrium wird durch Wägung der entsprechenden Präparate bestimmt. Unter der Annahme, dass die Masse des Strontiums und des Yttriums in der Probe gegenüber der Masse des zugesetzten Trägers zu vernachlässigen ist, wird die Ausbeute η wie folgt berechnet:

$$\eta_{Sr} = \frac{m_{Sr,P}}{m_{Sr,T}} \quad (1)$$

$$\eta_{Y} = \frac{m_{Y,P}}{m_{Y,T}} \quad (2)$$

η_{Sr} = chemische Ausbeute für Strontium

η_{Y} = chemische Ausbeute für Yttrium (mittlere Wiederfindungsrate: $(95 \pm 10) \%$)

$m_{Sr,P}$ = Masse des Strontiums im Carbonat-Präparat

$m_{Sr,T}$ = Masse des Strontiums in der zugesetzten Trägerlösung

$m_{Y,P}$ = Masse des Yttriums im Oxalat-Präparat

$m_{Y,T}$ = Masse des Yttriums in der zugesetzten Trägerlösung

3.3.2 Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser

Die in geeigneter Weise entnommene, bzw. 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 [17, 18].

3.3.2.1 Anreicherung durch Fällung nach dem Bentonit-Verfahren

Bei der Anreicherung von Sr-89 und Sr-90 nach dem Bentonit-Verfahren wird im folgenden von einem Probenvolumen von $V = 50$ l ausgegangen. Wird ein kleineres oder größeres Probenvolumen und damit verminderte bzw. erhöhte Empfindlichkeit des Nuklidnachweises zugrundegelegt, ist der folgende Ansatz entsprechend anzupassen.

- 1) Ein Teil der unfiltrierten Probe von ca. 15 l wird in einen Kunststoffbehälter (60 l) eingefüllt, anschließend 10 ml Strontiumchlorid-Lösung (100 mg Sr^{++}) zugesetzt, der Rest der Probe von ca. 35 l hinzugefügt und ca. 15 Minuten gerührt.

Anmerkung (a):

Soll die chemische Ausbeute η_{Sr} mit Hilfe von Sr-85 bestimmt werden, ist zusätzlich eine exakt dosierte Menge dieses Tracers zuzusetzen. Hierbei sind jedoch zwei γ -spektrometrische Messungen des γ -Strahlers Sr-85 ($E_{\gamma} = 514,01 \text{ keV}$; $t_{Sr-85} = 64,849 \text{ d}$) durchzuführen. Zudem ist bei der Ermittlung der Bruttoaktivität R_b bei t_B der auf dieses Nuklid zurückgehende Anteil R_{Sr-85} zu berücksichtigen, hierbei wird die Kenntnis der β -Zählausbeute ϵ_{Sr-85} von Sr-85 vorausgesetzt. Auf die Möglichkeit der Beeinträchtigung der Bestimmung von Sr-85 anhand der γ -Linie bei 514,01 keV durch die stets vorhandene Linie bei 511,0 keV wird hingewiesen.

Anmerkung (b)

Die Gehalte an stabilem Strontium (Sr^{++}) in typischen Binnengewässern liegen bei 0,02 bis 0,05 mg/l [19]. Sie sind somit gegenüber dem Trägerzusatz von 2 mg/l i. a. zu vernachlässigen.

- 2) Daraufhin werden 60 g di-Natriumhydrogenphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), in wenig dest. Wasser gelöst, der Probe unter Rühren zugegeben.



- 3) Nun werden 400 ml Flygtol A-Lösung (aktivierter Montmorillonit), dann 100 bis 150 ml konzentrierte Ammoniak-Lösung (18 mol/l) bis zur alkalischen Reaktion (pH-Wert > 8) zugegeben. Danach wird 30 Minuten gerührt.
- 4) Anschließend werden 300 ml Kerafloc-Lösung (Polyelektrolyt) zugefügt. Nach 3 Minuten Rühren lässt man den Niederschlag mindestens 1 Stunde lang absetzen.

Anmerkung:

Bei dieser Fällung werden Sr-89 und Sr-90 zu ca. 90 % abgetrennt bzw. ausgefällt [8].

- 5) Nach dem Absetzen des Niederschlages wird der Überstand abgehebert bzw. abgesaugt und verworfen. Der Niederschlag wird in einen Zentrifugenbehälter (1000 ml) überführt, 30 Minuten bei 3000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert und der Überstand anschließend dekantiert und wiederum verworfen.

Anmerkung:

Soll nach einer gammaspektrometrischen Einzelnuclidbestimmung auch eine Bestimmung der beiden Strontiumisotope vorgenommen werden, so kann der nach Abschnitt 3.3.2.1 Schritt 9) des Losen Blattes 3.1.12.3 anfallende Rückstand wie folgt weiterverarbeitet werden:

- 6) Elution der Radionuklide
Der Rückstand wird nun mit 100 ml konzentrierter Salzsäure (10 mol/l) in einem Zentrifugenbehälter (1000 ml) unter Rühren eluiert. Das Eluat wird durch Zentrifugieren abgetrennt und in ein 1000 ml Becherglas überführt.
- 7) Die Elution mit 100 ml konzentrierter Salzsäure (10 mol/l) wird wiederholt und erneut zentrifugiert.
- 8) Schließlich wird mit 100 ml Salzsäure (2 mol/l) eluiert und wiederum zentrifugiert. Die einzelnen Eluate von Schritt 6) bis 8) werden vereinigt.
- 9) Die vereinigten Eluate werden nun mit konzentrierter Ammoniak-Lösung (18 mol/l) auf den pH-Wert von 1 eingestellt.
- 10) Erdalkaliencarbonatfällung
Durch Zugabe von gesättigter Natriumcarbonat-Lösung im Überschuss werden nun die Erdalkali-carbonate gefällt. Der Niederschlag wird 15 Minuten bei 3000 U/min abzentrifugiert und der Überstand verworfen. Der Niederschlag wird nun, wie unter Abschnitt 3.3.2.3 beschrieben, weiterverarbeitet.

Anmerkung (a):

Eine Konzentrierung der beiden Strontiumisotope mittels Rotationsverdampfer oder Eindampfsammler ist ebenfalls möglich. Hierzu ist bei Proben von 50 Litern jedoch ein erheblicher Aufwand an Zeit und Energie erforderlich [8].

Anmerkung (b):

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 Y-88 und Ba-133 in Tabelle 1 zusammengestellt [8, 11].

Tab. 1: Chemische Ausbeuten η_r mit der jeweiligen Standardabweichung $s(\eta_r)$ der n Einzelwerte für verschiedene Radionuklide bei der Fällung nach dem Bentonitverfahren aus großen Probenvolumina [8, 11].

Nuklid	$\eta_r \pm s(\eta_r)$	n
Y -88	89,8 ± 8,0	13
Ba-133	90,8 ± 9,2	10

3.3.2.2 Abtrennung von Y-90 an mit HDEHP imprägnierten Filterböden

Die Abtrennung von Y-90 an mit HDEHP imprägnierten Filterböden ist der Extraktion im Flüssig/ Flüssig-Zweiphasensystem (Salzsäure (0,1 mol/l)/HDEHP in Petrolether) insoweit überlegen, als bereits bei Kontaktzeiten von weniger als einer Sekunde hohe Abscheidungsquoten erzielt werden. Vorteilhaft ist weiterhin, dass der Filterboden mehrfach verwendet werden kann und das einmal imprägnierte Filterbodenmaterial in fester Form nahezu unbegrenzt lagerfähig ist [11, 20]. Das Extraktionsverhalten von Strontium und Yttrium im Zweiphasensystem Salzsäure/HDEHP kann einer Auftragung der Verteilungskoeffizienten K_D im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 10 mol/l Abb. 1 entnommen werden. Die Messungen wurden unter Verwendung der beiden Radioisotope Sr-85 und Y-88 als Tracer durchgeführt [11]. Hieraus kann entnommen werden, dass die höchsten Trennfaktoren von ca. 10^6 und damit die günstigsten Trennbedingungen für Strontium/Yttrium bei einer Säurekonzentration von 0,1 mol/l zu erwarten sind.

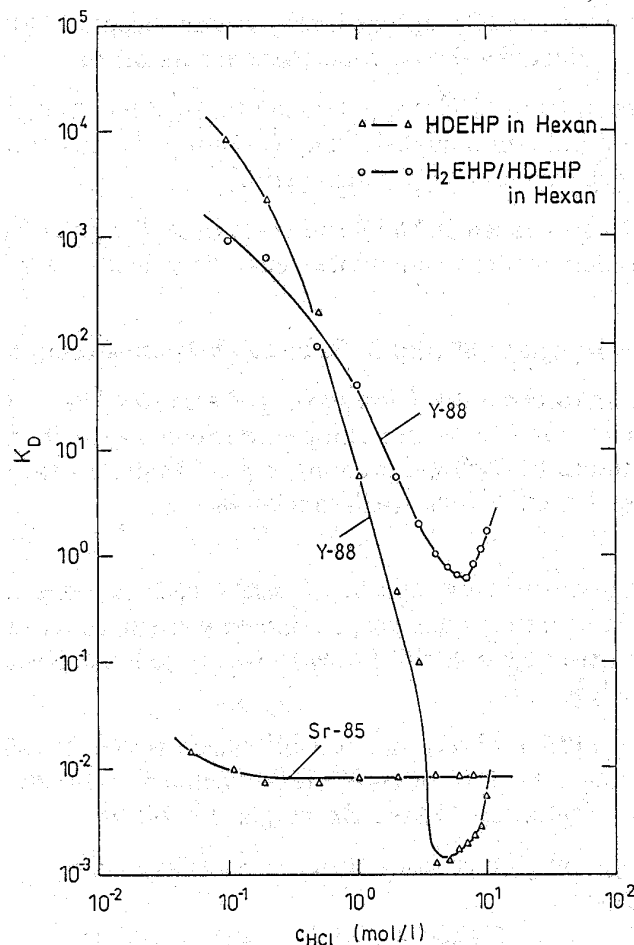


Abb. 1: Verteilungskoeffizienten K_D von Y-88 und Sr-85 im Zweiphasensystem Salzsäure/HDEHP bzw. H₂DEHP in Abhängigkeit von der Säurekonzentration c_{HCl} [11]

Zur Präparation des HDEHP-Filterbodenmaterials werden 3 Gewichtsteile Voltalef 300 (Polyfluorchloräthylen) mit 1 Gewichtsteil HDEHP (in Aceton gelöst) unter kräftigem Rühren in einer Porzellanschale versetzt und im Abzug an der Luft getrocknet. Anstelle von Voltalef 300 kann auch das chemisch identische Produkt Voltalef 302 verwendet werden, das jedoch zuvor in einer Kugelmühle auf die für Filterböden geeignete Korngröße zerkleinert werden muss.

Zur Herstellung des eigentlichen Filterbodens wird das derart imprägnierte Filterbodenmaterial in dest. Wasser aufgeschlämmt und auf einer Hahn'schen Nutsche über Glasfaserfilter abgesaugt. Die optimale



Flächenbelegung liegt bei 1 bis 1,5 g/cm². Um Verluste beim Durchsaugen der eigentlichen Lösungen infolge Aufwirbelung zu vermeiden, wird der Filterboden mit einem Glasfaserfilter abgedeckt. Auf dichte Packung des Filterbodenmaterials ist zu achten. Zur Abtrennung von Y-90 von Sr-90 wird die schwach salzsaure Lösung (pH-Wert 1,5) mit maximaler Sauggeschwindigkeit durch den Filterboden hindurchgesaugt. Die unter praxisnahen Bedingungen erreichbaren Extraktionsausbeuten liegen über 90 %. Ein Filterboden kann nach der Extraktion des Y-90 mit konzentrierter Salzsäure (10 mol/l) und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure (0,1 mol/l) erneut verwendet werden [11].

Anmerkung:

In handelsüblichen Produkten von HDEHP sind bisweilen erhebliche Anteile von Mono-(2-ethylhexyl)-phosphat (H₂DEHP) enthalten, die die Abtrennung von Y-90 erheblich stören können. Diese Produkte sind für den vorgesehenen Zweck nicht geeignet. Eine Reinigung kann ggf. mit CuSO₄ erfolgen [21].

3.3.2.3 Radiochemischer Trennungsgang [7 - 11]

1) Calcium- und Yttrium-Abtrennung durch Nitratfällung

Der nach Schritt 10) des letzten Abschnitts erhaltene Rückstand wird in 20 bis 30 ml Salpetersäure (4 mol/l) gelöst. Die Lösung wird anschließend in einem Kühlthermostat auf < 0°C abgekühlt.

2) Zu dieser Lösung werden 100 ml auf < 0°C gekühlte rauchende Salpetersäure (24 mol/l) unter Rühren hinzugegeben. Abzug benutzen!

Anmerkung:

Rauchende Salpetersäure reagiert heftig mit leicht oxidierbaren Stoffen (Ethanol, Terpentin, Holzwolle, Zellstoff u. a.) und wirkt stark ätzend auf Haut, Atemwege und Schleimhäute. Auf die diesbezüglichen Bestimmungen der Gefahrstoffverordnung wird hingewiesen.

3) Die ausgefällten Erdalkalinitrate werden nun in einer Kühlzentrifuge 15 Minuten bei 3000 Umdrehungen pro Minute in 250 ml-Behältern aus Teflon abzentrifugiert. Der Überstand wird dekantiert und verworfen.

4) Der Rückstand wird in 10 ml Salpetersäure (1 mol/l) gelöst und die Lösung wiederum im Kühlthermostat auf < 0°C abgekühlt.

5) Zur auf < 0°C abgekühlten Lösung werden erneut 40 ml auf < 0°C vorgekühlte rauchende Salpetersäure (24 mol/l) zugesetzt und mit einem Glasstab umgerührt. Der Niederschlag wird wiederum abzentrifugiert und der Überstand verworfen.

Anmerkung:

Liegen in der Probe weitere Spalt- und Aktivierungsprodukte vor, müssen an dieser Stelle (Nitratfällung) entsprechende Rückhalteträger (10 mg Träger pro Nuklid) zur Verbesserung der Trennwirkung zugegeben werden.

6) Die Schritte 4) und 5) sind viermal zu wiederholen.

Anmerkung:

Bei einer fünfmaligen sukzessiven Fällung der Erdalkalinitrate kann Strontium (und Barium) selbst von einem 100fachen Überschuss an Calcium mit einer chemischen Ausbeute von 80 bis 90 % abgetrennt werden [8]. Der Calcium-Anteil im Strontiumnitrat-Niederschlag liegt bei sorgfältiger Ausführung bei maximal 3 %. Barium, Radium und Blei begleiten Strontium bei der Nitratfällung. Die chemischen Ausbeuten für Barium liegen ebenfalls bei 80-90 %. Alle anderen Spalt- und Aktivierungsprodukte werden, ebenso wie das Tochternuklid Y-90, praktisch quantitativ abgetrennt. Die Trennwirkung kann erfahrungsgemäß durch Trägerung der abzutrennenden Nuklide bei den ersten beiden Nitratfällungen erhöht werden.



- 7) Nach den Nitratfällungen werden die Erdalkalinitrate in 20 ml dest. Wasser gelöst.
- 8) Barium- und Radium-Abtrennung durch Chromatfällung
Zur wässrigen Lösung der Erdalkalinitrate werden nun die folgenden Zusätze zugegeben:
- 5 ml Bariumchlorid-Lösung (50 mg Ba⁺⁺)
 - 1 ml Essigsäure (6 mol/l)
 - 2 ml Ammoniumacetat-Lösung (6 mol/l)
- 9) Mit Salzsäure (1 mol/l) bzw. Ammoniak-Lösung (1 mol/l) wird der pH- Wert der Lösung mit Hilfe eines pH-Meters auf 5,5 eingestellt.
- 10) Die Lösung wird anschließend auf einer Heizplatte auf 95°C erhitzt. Danach werden 1 bis 2 ml Natriumchromat-Lösung (0,3 mol/l) tropfenweise hinzugefügt. Nach dem Absetzen des Bariumchromat-Niederschlages ist die Vollständigkeit der Fällung durch Zugabe von einigen Tropfen Na₂CrO₄-Lösung (0,3 mol/l) zu überprüfen: Die überstehende Lösung muss leicht gelb gefärbt sein.
- 11) Nach dem Abkühlen der Lösung wird der Niederschlag (Ba-140 u. a.) über Blaubandfilter abfiltriert und das Filtrat mit Sr-89 und Sr-90 in ein 400 ml-Becherglas überführt. Der Bariumchromat-Niederschlag wird verworfen.

Anmerkung:

Bei der Bariumchromat-Fällung ist der pH-Wert exakt einzuhalten. In stärker saurer Lösung fällt Barium unvollständig, in stärkerer alkalischer Lösung fällt Strontium mit aus. Der Anteil Ba-140, der Sr-89/Sr-90 begleitet, liegt bei sorgfältiger Arbeitsweise bei maximal 3 %. Der Anteil Sr-89/Sr-90, der mit Bariumchromat ausfällt, schwankt zwischen 5 und 10 %. Bei stark erhöhten Ba-140-Gehalten in der Probe, empfiehlt es sich, die Bariumchromat-Fällung im Filtrat nach Schritt 11) zu wiederholen.

- 12) Zur chromhaltigen Lösung von Sr-89 und Sr-90 wird Hydraziniumhydroxid tropfenweise zur Reduktion von Cr⁶⁺ und Cr³⁺ zugesetzt und erwärmt.

Anmerkung:

Ist hinreichend bekannt, dass in der Probe Ba-140 und andere störende Nuklide (z. B. Ra-228) nicht vorliegen, können die Schritte 8) bis 12) entfallen. In diesem Fall kann, wie folgt, weiter vorgegangen werden:

13) Yttrium-Abtrennung

Zur Lösung von Sr-89 und Sr-90 werden anschließend 10 ml Yttriumchlorid-Lösung (100 mg Y³⁺) zugesetzt und gut vermischt. Durch tropfenweise Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung (18 mol/l) bis zur alkalischen Reaktion (pH-Wert > 8,5) wird Yttriumhydroxid ausgefällt. Die Suspension wird in einen Zentrifugenbehälter (250 ml) überführt und 5 Minuten bei 3000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert.

1. Yttrium-Abtrennung: Datum und Zeitpunkt der Phasentrennung t_F ist zu notieren.

Der Überstand mit Sr-90 und Sr-89 wird dekantiert und der Rückstand (Yttriumhydroxid und ggf. Chromhydroxid) verworfen.

14) Strontiumcarbonatfällung

Die Lösung mit Sr-89/Sr-90 wird nun in einem Becherglas (400 ml) bis zur Siedehitze erhitzt und durch Zugabe von Ammoniumcarbonat-Lösung im Überschuss Strontiumcarbonat ausgefällt.



- 15) Nach dem Abkühlen wird der Strontiumcarbonat-Niederschlag auf einem vorgewogenen Membranfilter (Porenweite: $0,45 \mu\text{m}$) abfiltriert, 1 Stunde bei 105°C getrocknet und anschließend zur Bestimmung der chemischen Ausbeute η_{Sr} gewogen.

Anmerkung:

Ist eine Bestimmung der radiochemischen Ausbeute η_{Sr} mit Hilfe von Sr-85 vorgesehen, so ist die nach Schritt 15) erhaltene Messprobe γ -spektrometrisch auszumessen. Die gesuchte Ausbeute η_{Sr} wird aus der gemessenen Zählrate $R_{\text{Sr-85}}$ und der an einer entsprechenden Standardprobe erhaltenen Zählrate $R_{\text{Sr-85}}(\text{St})$ für die gleichen Messbedingungen ermittelt. Bei der Bestimmung von η_{Sr} mit Sr-85 ist jedoch die relativ hohe β -Zählausbeute des γ -Strahlers Sr-85 bei der folgenden Summenaktivitätsmessung bei t_{B} von $\epsilon_{\text{Sr-85}} = 0,05$ bis $0,10$ zu beachten. Bei hoher Dosierung von Sr-85 zur Verkürzung der Messzeit wird hierdurch die Erkennungsgrenze für Sr-90 merklich angehoben. Hier kann die gravimetrische Bestimmung von η_{Sr} von Vorteil sein (siehe z.B. Abschnitt 3.3.2.4). Auf eine potentielle Störung bei der γ -spektrometrischen Bestimmung von Sr-85 bei $514,01 \text{ keV}$ durch die stets vorhandene Linie bei 511 keV wird hingewiesen.

- 16) Das nach Schritt 15) erhaltene Strontiumcarbonat-Präparat wird zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen Sr-90 und Y-90 ca. 14 Tage stehen gelassen. Hierbei wird die Summenaktivität der Probe R_{b} zum Zeitpunkt t_{B} ermittelt. Der Grad der Gleichgewichtseinstellung kann über den Aufbaufaktor f_2 exakt angegeben werden. Nach der Messung wird die Probe bei 450°C verascht.

Anmerkung:

Ist hinreichend bekannt, dass in der Probe kein Sr-89 vorliegt, so kann die Bestimmung der Summenaktivität R_{b} entfallen. In diesem Fall kann wie folgt weiter vorgegangen werden.

- 17) Das Strontiumcarbonat-Präparat wird mit insgesamt ca. 30 ml Salzsäure (1 mol/l) portionsweise gelöst. Zur salzsauren Lösung werden 10 ml Yttriumchlorid-Lösung (100 mg Y^{3+}) zugegeben.

18) Yttrium-Abtrennung

Die salzsaure Lösung von Sr-90/Y-90 und ggf. Sr-89 und Sr-85 wird mit Ammoniak-Lösung (1 mol/l) auf den pH-Wert 1,5 eingestellt und anschließend über einen entsprechend präparierten HDEHP-Filterboden gesaugt (Herstellung des Filterbodens: siehe Abschnitt 3.3.2.2).

2. Yttrium-Abtrennung: Datum und Zeitpunkt der Extraktion von Y-90 am Filterboden t_{M} ist zu notieren.

Anmerkung:

Eine Abtrennung von Y-90 durch Extraktion am HDEHP-Filterboden kann auch bereits nach 5 Tagen nach der Yttriumhydroxid-Scavenger-Fällung (t_{F}) vorgenommen und somit die Wartezeit entsprechend abgekürzt werden. Nach dieser Zeit ist das radioaktive Gleichgewicht zwischen Sr-90 und Y-90 zu ca. 75 % erreicht. Dies kann durch den Aufbaufaktor f_2 entsprechend berücksichtigt werden.

- 19) Das auf dem HDEHP-Filterboden abgeschiedene Y-90 wird insgesamt fünfmal mit jeweils 10 ml konzentrierter Salzsäure (10 mol/l) sukzessive eluiert.
- 20) Die vereinigten Eluate werden mit konzentrierter Ammoniak-Lösung (18 mol/l) auf den pH-Wert von 1 bis 2 eingestellt, anschließend auf einer Heizplatte auf 95°C erhitzt und Yttriumhydroxid durch tropfenweise Zugabe von Ammoniak-Lösung bis zur alkalischen Reaktion (pH-Wert $> 8,5$) gefällt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wird dekantiert und verworfen; der Rückstand Yttriumhydroxid mit Y-90 wird in wenigen ml Eisessig (17 mol/l) gelöst und die Lösung mit 25 ml dest. Wasser verdünnt.
- 21) Die Lösung von Y-90 wird nun auf einer Heizplatte auf 95°C erhitzt und durch tropfenweise Zugabe von gesättigter Oxalsäurelösung Yttrium als Yttriumoxalat bei einem pH-Wert von 2 bis 3 gefällt.



- 22) Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag auf Blaubandfilter abfiltriert, mit wenig dest. Wasser nachgewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 105°C 1 Stunde getrocknet.
- 23) Nach der (den) Messung(en) der Y-90-Aktivität (Abschnitt 3.3.2.5) wird das Messpräparat mit Tesafolie in einem Tiegelofen 2 Stunden bei 800°C verascht und als Y₂O₃ zurückgewogen (m_Y^g). Hieraus wird die chemische Ausbeute η_Y bei der Abtrennung von Y-90 am HDEHP-Filterboden ermittelt.

3.3.2.4 Bestimmung der chemischen Ausbeute

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute erfolgt durch Wägung der Carbonate (Sr-89, Sr-90) bzw. des Yttriumoxids nach Verglühen des Yttriumoxalat-Niederschlags (Y-90). Aus der vorgegebenen (m^v) und der nach der Abtrennung zurückgewogenen Masse (m^g) erhält man die chemischen Ausbeuten η zu:

$$\eta_{Sr} = \frac{m_{Sr}^g}{m_{Sr}^v} \quad (3)$$

$$\eta_Y = \frac{m_Y^g}{m_Y^v} \quad (4)$$

Alternativ kann hier eine Bestimmung der chemischen Ausbeute bei der Sr-90-Bestimmung mit Hilfe von Sr-85 durchgeführt werden. Hierbei gilt analog:

$$\eta_{Sr} = \frac{R_{Sr-85}^g}{R_{Sr-85}^v} \quad (5)$$

In diesem Falle sind zwei zusätzliche γ -spektrometrische Messungen durchzuführen.

3.3.2.5 Herstellung der Messprobe

Das auf Blaubandfilter vorliegende Präparat (siehe Abschnitt 3.3.2.3 Schritt 22) wird in eine Messschale (Durchmesser: 50 bzw. 60 mm) überführt, mit Tesafolie überklebt und anschließend in einem Proportionalzähler gemessen. Der (Die) Zeitpunkt(e) der Messung(en) t_Y ist (sind) zu notieren und die Zählrate(n) $R_{Y-90}(t_Y)$, nach Abzug einer etwaigen Untergrundzählrate R_u (Abb. 4), auf den Zeitpunkt der Abtrennung t_M entsprechend umzurechnen.

Anmerkung (siehe auch Abschnitt 3.5.1, Schritt 1):

Bei der Ermittlung von $R_{Y-90}(t_M)$, ist der Abfall der Y-90-Aktivität über mindestens 5 Tage - entsprechend 2 Halbwertszeiten von Y-90 - auszumessen, um eine etwaige Untergrundzählrate R_u von langlebigen Störstrahlern (z. B. Sr-90, Ra-226 u. a.) möglichst genau ermitteln zu können. Mit dieser Auswertung kann die Selektivität der Y-90-Bestimmung ganz wesentlich erhöht werden (Abb. 4).

Störungen:

Bei der Sr-89 Bestimmung sind Beeinträchtigungen dann zu erwarten, wenn bei komplexen Nuklidgemischen Strontiumnitrat bei der Nitratfällung mit unzureichendem Trennfaktor abgetrennt wird und merkliche Anteile von störenden Nukliden Sr-89 bei der Bruttomessung t_B vortäuschen. In diesem Falle ist die Anzahl der Fällungen entsprechend zu erhöhen. Eine Kontrolle über eine γ -spektrometrische Messung des Messpräparates ist hier angezeigt.



Bei einer Sr-90-Bestimmung können Verfälschungen dann auftreten, wenn Y-90 nach der Abtrennung nur über eine einzige Messung bei t_Y bestimmt wird und so der Untergrund eines langlebigen Störstrahlers unerkannt bleibt. Zur Vermeidung dieser möglichen Störungen empfiehlt es sich, den Abfall von Y-90 über mindestens zwei Halbwertszeiten (ca. 5 Tage) auszumessen (siehe Abb. 4).

Werden die Fällungen von Strontiumnitrat bei Temperaturen oberhalb von 0°C ausgeführt, muss mit merklichen Verlusten, damit mit niedrigeren chemischen Ausbeuten η_{Sr} , sowie mit kleineren Trennfaktoren gerechnet werden.

3.4 Messung der Aktivität

3.4.1 Messanordnung

Zur Bestimmung der beiden Strontiumisotope wird eine gut abgeschirmte, kalibrierte β -Messanordnung benötigt. Messeinrichtungen mit automatischem Probenwechsler oder Simultanmessbetrieb in Verbindung mit einer rechnergestützten Messwertverarbeitung sind von Vorteil. Zur Erzielung eines möglichst niedrigen Nulleffektes (typisch: $0,02 \text{ s}^{-1}$ für 60 mm-Messschale) ist eine ausreichende Bleiabschirmung (mindestens 5 cm) vorzusehen. Die Empfindlichkeit kann mit einem zusätzlich antikoinzident geschaltetem Schirmzähler gesteigert werden. Hierbei weisen mit Argon/Methan betriebene Proportionalzähler gegenüber Geiger-Müller-Zählrohren Vorteile dadurch auf, dass höhere Zählraten koinzidenzfrei gemessen werden können.

Zur Überprüfung der Langzeitkonstanz der Messeinrichtung und der Zählausbeuten sind in angemessenen Zeitabständen Kontrollmessungen mit Sr-90-Standardproben vorzunehmen. Eine fortlaufende Überprüfung des Nulleffektes ist erforderlich, um etwaige Kontaminationen oder sonstige Beeinträchtigungen rechtzeitig erkennen zu können.

3.4.2 Kalibrierung der Messanordnung

Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgt mit Messpräparaten bekannter spezifischer Aktivität unter den gleichen Messbedingungen, wie die Messung der eigentlichen Proben. Die Messpräparate werden aus Lösungen von Sr-90 und Sr-89 bekannter Aktivitätskonzentration, die von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig, bezogen werden können, hergestellt.

Sr-89 wird mit Strontiumcarbonat ausgefällt und gemessen. Sr-90 wird, nach Abtrennung des Y-90 an einem HDEHP-Filterboden, ebenfalls mit Strontiumcarbonat ausgefällt und gemessen. Der Anstieg des nachwachsenden Tochternuklids Y-90 wird auf den Zeitpunkt der Abtrennung t_M extrapoliert und somit die Zählrate R_{Sr-90} des reinen Sr-90 erhalten. Das am HDEHP-Filterboden abgeschiedene Y-90 wird mit konzentrierter Salzsäure eluiert, als Yttriumoxalat gefällt und gemessen. Die Zählrate R_{Y-90} wird wiederum auf den Zeitpunkt der Abtrennung t_M bezogen. Die zum Zeitpunkt der Messung bzw. der Abtrennung vorliegende spezifische Aktivität der Proben kann aus den zertifizierten Angaben der Standardlösungen berechnet werden.

Aus den direkt erhaltenen (R_{Sr-89}) bzw. auf den Zeitpunkt der Abtrennung extrapolierten (R_{Sr-90} , R_{Y-90}) Zählraten (s^{-1}), der bekannten Aktivitätskonzentration der Standardlösungen c_{Sr-89} und c_{Sr-90} (Bq/ml) sowie dem bei der Herstellung der Messpräparate eingesetzten Probenvolumen V (ml) können die β -Zählausbeuten der drei Nuklide ϵ_{Sr-89} , ϵ_{Sr-90} , und ϵ_{Y-90} , berechnet werden. Die Vollständigkeit der Abtrennung und Fällung ist durch Auswägen der Standardproben sicherzustellen. Gegebenenfalls erfolgt eine Korrektur über die chemische Ausbeute η_{Sr} und η_Y .

$$\epsilon_{Sr-89} = \frac{R_{Sr-89}}{c_{Sr-89} \cdot V \cdot \eta_{Sr}} \quad (6)$$

$$\epsilon_{Sr-90} = \frac{R_{Sr-90}}{c_{Sr-90} \cdot V \cdot \eta_{Sr}} \quad (7)$$

$$\epsilon_{Y-90} = \frac{R_{Y-90}}{c_{Y-90} \cdot V \cdot \eta_Y} \quad (8)$$

Wegen der bei Sr-90/Y-90 zu erwartenden Absorption der emittierten β -Teilchen innerhalb des eigentlichen Messpräparates (Selbstabsorption) sind die Zählansbeuten stets auf eine bestimmte Flächenbelegung d zu beziehen. Werden die eigentlichen Messproben bei anderen Werten von d gemessen, als die zur Kalibrierung verwendeten Standardproben, so ist dieser Einfluss durch einen Selbstabsorptionsfaktor f_s gegebenenfalls zu korrigieren. Solche Bedingungen können auftreten, wenn beispielsweise die chemischen Ausbeuten bei der Aufarbeitung der Proben starken Schwankungen unterliegen.

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Selbstabsorption auf die Zählansbeute ϵ ist der Selbstabsorptionsfaktor $f_s (= \epsilon/\epsilon_0)$ für Sr-89, Y-90 sowie Sr-90/Y-90 in Abhängigkeit von der Flächenbelegung des Messpräparates in

Abb. 2 beispielhaft aufgetragen. Hieraus kann entnommen werden, dass i. a. eine Korrektur nur bei extremen Schwankungen von d erforderlich ist.

3.4.3 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 Messzeit (mindestens 30 Stunden) durchzuführen. Die Bestimmung der Nulleffektrate R_0 ist zweckmäßigerweise mit leeren Blauband- bzw. Membranfiltern in sauberen Messschälchen und in kontaminationsfreien Zählansordnungen vorzunehmen.

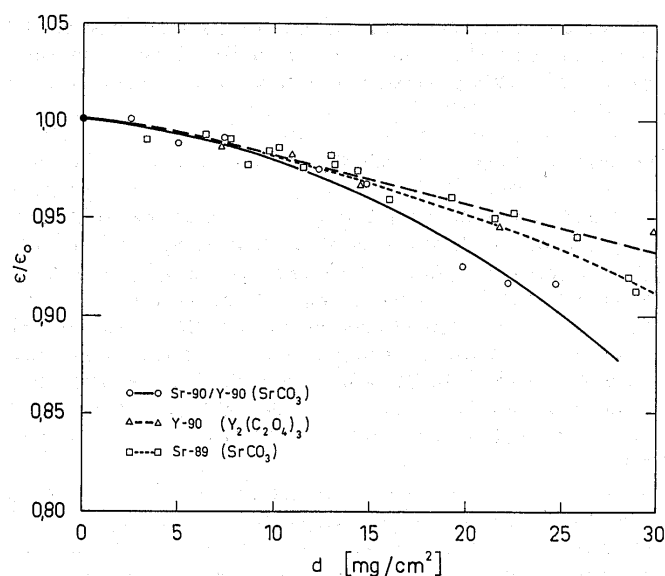


Abb. 2: Abhängigkeit des Selbstabsorptionsfaktors $f_s (= \epsilon/\epsilon_0)$ von der Flächenbelegung d des Messpräparates



Die laborinterne Qualitätssicherung dient zur Aufdeckung zufälliger Fehler eines Bestimmungsverfahrens und zur Prüfung des Langzeitverhaltens der dabei eingesetzten Messgeräte. So sind bei der Bestimmung von Betastrahlern die Konstanz des energieabhängigen Nulleffektes am besten mit einem Sr-90- oder einem K-40-Präparat derselben Messgeometrie regelmäßig zu kontrollieren. Mit diesen Messungen lassen sich 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 - Berechnung der Analysenergebnisse

3.5.1 Niederschlag

Die Berechnung der Sr-90-Aktivitätskonzentration pro Liter Niederschlag erfolgt nach der Gleichung:

$$c_{Sr-90} = \frac{R_{Y-90}(t_Y) \cdot e^{\lambda_{Y-90}(t_Y - t_F)}}{\varepsilon_{Y-90} \eta_{Sr} \eta_Y V f_S [1 - e^{\lambda_{Y-90}(t_F - t_M)}]} \quad (9)$$

Sie entspricht Gl. (13) in Abschnitt 3.5.2, nach Einsetzen von Gl. (16).

Unter der Voraussetzung, dass das Strontiumcarbonatpräparat unmittelbar nach der Herstellung gemessen wird, kann die Nachbildung des Yttrium-90 vernachlässigt werden. Die Sr-89-Aktivitätskonzentration pro Liter Niederschlag zum Zeitpunkt der Probenentnahme t_P erhält man nach der Gleichung:

$$c_{Sr-89}(t_P) = c_{Sr-89}(t_F) \cdot e^{\lambda_{Sr-89}(t_F - t_P)} \quad Bq/l \quad (10)$$

mit

$$c_{Sr-89}(t_F) = \frac{R_{Sr-89}(t_F)}{\varepsilon_{Sr-89} \eta_{Sr} f_S V} \quad Bq/l \quad (10a)$$

und

$$R_{Sr-89}(t_F) = R_b(t_B) - R_o - \frac{R_{Y-90}(t_Y) \varepsilon_{Sr-90} e^{\lambda_{Y-90}(t_Y - t_F)}}{\varepsilon_{Y-90} \eta_Y [1 - e^{\lambda_{Y-90}(t_F - t_M)}]} \quad (10b)$$

Gl. (10) entspricht Gl. (19) in Abschnitt 3.5.2, nach Einsetzen von Gln. (18) und (17b) unter der Voraussetzung, dass das Produkt $\lambda_{Y-90} \cdot (t_F - t_B)$ gegen Null geht.

Für weitere Details wird auf das entsprechende Messverfahren [22] in den Messanleitungen [13] hingewiesen.

3.5.2 Oberflächen-, Grund-, Trink- und Abwasser

Die Abtrennung und Bestimmung der beiden Strontiumisotope Sr-89 und Sr-90 in großvolumigen Wasserproben erfolgen in mehreren Schritten, bei denen verschiedene Messungen und Berechnungen ausgeführt werden müssen: nach der Anreicherung von Sr-89 und Sr-90 aus 50 Litern Flusswasser nach der Bentonitmethode, Reinigung der Erdalkalifraktion über eine wiederholte Fällung der Nitrate („Nitrat-Methode“) wird evtl. vorhandenes Ba-140 über eine Bariumchromatfällung abgetrennt. Anschließend werden Sr-89 und Sr-90 als Strontiumcarbonat ausgefällt. Das Tochternuklid Y-90 lässt man bis zum annähernden radioaktiven Gleichgewicht nachwachsen. Zur indirekten Bestimmung von Sr-89 wird zum Zeitpunkt t_B eine Messung der Bruttoaktivität R_b vorgenommen (Abb. 3).

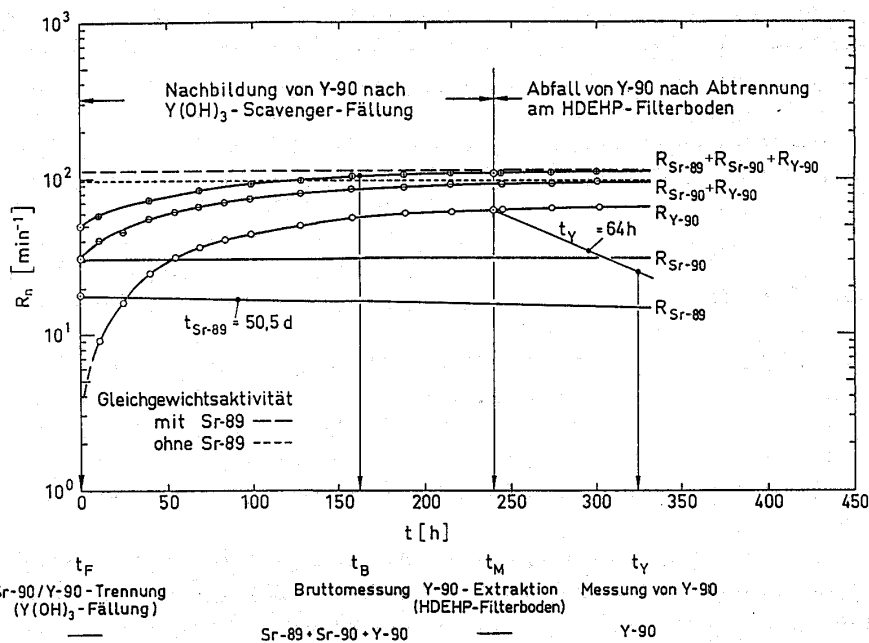


Abb. 3: Beispiel für den Verlauf der Zählraten von Sr-90, Sr-89 und Y-90 nach der Yttriumhydroxid-Scavenger-Fällung zum Zeitpunkt t_F , Extraktion von Y-90 an einem HDEHP-Filterboden zum Zeitpunkt t_M und einer Bruttomessung zum Zeitpunkt t_B . Bezugszeitpunkt: $t_F = 0$

Nach der Messung von R_b wird der Niederschlag mit Sr-90, Y-90, Sr-89 und ggf. Sr-85 in Lösung gebracht und hieraus Y-90 zum Zeitpunkt t_M an einem HDEHP-Filterboden abgetrennt, aufbereitet und fortlaufend bei $t_{Y1}, t_{Y2} \dots t_{Ymax}$ gemessen. Aus der zum Zeitpunkt t_{Yi} gemessenen Y-90-Aktivität $R_{Y-90}(t_{Yi})$ kann die zum Zeitpunkt t_M aus Sr-90 nachgebildete Y-90-Aktivität ermittelt und, unter Berücksichtigung der β -Zählausbeuten der einzelnen Nuklide, die äquivalente Zählrate R_{Sr-90} erhalten werden. Aus der Differenz der zum Zeitpunkt t_B gemessenen Bruttoaktivität R_b und der Zählraten von Sr-90 und Y-90 erhält man den Anteil von Sr-89 und evtl. Sr-85. Die einzelnen Zählraten werden unter Zugrundelegung der jeweiligen Zählausbeuten ε und unter Beachtung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Sr-90/Y-90 sowie der entsprechenden chemischen Ausbeuten η in die jeweiligen Werte der Aktivitätskonzentration c_r umgerechnet. Die Nuklidgehalte c_r sind stets auf den Zeitpunkt der Probenentnahme t_p zu beziehen. Hierbei wird im einzelnen wie folgt vorgegangen:

- 1) Nach Abtrennung von Y-90 an einem HDEHP-Filterboden und Fällung als Yttriumoxalat wird die Messprobe über einen Zeitraum von mind. 5 Tagen bei Messzeiten von jeweils $t_m = 100$ Minuten fortlaufend gemessen (Abb. 4). Die mit Zeitmarken fortlaufend ausgegebenen Messwerte $R_{Y-90}(t_Y)$ werden entweder auf graphischem Wege oder aber rechnergestützt mit Hilfe eines geeigneten Least-Squares-Fit-Programmes ausgewertet: Abzug eines etwaigen Untergrundes R_u und Extrapolation der Zählrate auf den Zeitpunkt der Abtrennung am HDEHP-Filterboden.

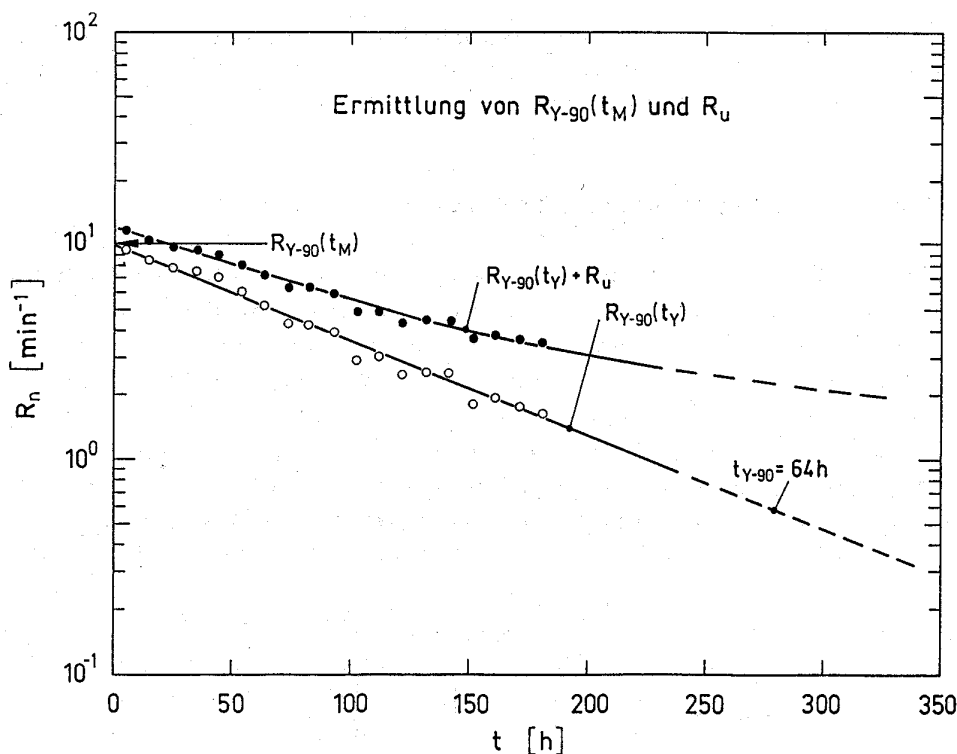


Abb. 4: Ermittlung der auf den Zeitpunkt der Abtrennung t_M extrapolierten Zählrate $R_{Y-90}(t_M)$ und Abzug einer konstanten Untergrundzählrate R_u längerlebiger Störstrahler

Hierbei gilt:

$$R_{Y-90}(t_M) = R_{Y-90}(t_Y) \cdot e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_Y - t_M)} \quad (11)$$

mit: $\lambda_{Y-90} = 0,0108 \text{ h}^{-1}$ und $(t_Y - t_M)$ in Stunden

- 2) Der Grad der Gleichgewichtseinstellung zwischen Sr-90/Y-90 zum Zeitpunkt t_M kann aus dem auf den Zeitpunkt t_F bezogenen Aufbaufaktor f_1 ermittelt und somit die mit Sr-90 insgesamt im Gleichgewicht stehende Y-90-Aktivität $R_{Y-90}(t_\infty)$ angegeben werden:

$$R_{Y-90}(t_\infty) = \frac{R_{Y-90}(t_M)}{\eta_Y [1 - e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_F - t_M)}]} \quad (12)$$

$$= \frac{R_{Y-90}(t_M)}{\eta_Y \cdot f_1} \quad (12a)$$

mit:

$$f_1 = 1 - e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_F - t_M)}$$

- 3) Aus der mit Sr-90 insgesamt im radioaktiven Gleichgewicht stehenden Zählrate $R_{Y-90}(t_\infty)$ kann, in Verbindung mit der chemischen Ausbeute der Strontium-Abtrennung η_{Sr} , der Zählausbeute ϵ_{Y-90} , dem Selbstabsorptionsfaktor f_S , die Aktivitätskonzentration c_{Sr-90} (Bq/l) der Probe vom Volumen V (l) erhalten werden:

$$c_{Sr-90} = \frac{R_{Y-90}(t_\infty)}{\epsilon_{Y-90} \cdot \eta_{Sr} \cdot f_S \cdot V} \quad (13)$$

4) Die zum Zeitpunkt t_F vorliegende Zählrate $R_{Sr-89}(t_F)$ kann aus der zum Zeitpunkt t_B durchgeführten Messung der Summenaktivität $R_b(t_B)$ wie folgt berechnet werden:

$$R_{Sr-89}(t_F) = \frac{R_b(t_B) - R_o - R_{Y-90}(t_B) - R_{Sr-90}}{e^{\lambda_{Sr-89} \cdot (t_F - t_B)}} \quad (14)$$

$R_{Y-90}(t_B)$ errechnet sich wie folgt:

$$R_{Y-90}(t_B) = R_{Y-90}(t_\infty) \cdot [1 - e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_F - t_B)}] \quad (15)$$

$$= R_{Y-90}(t_\infty) \cdot f_2 \quad (15a)$$

mit: $f_2 = 1 - e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_F - t_B)}$

$R_{Y-90}(t_\infty)$ erhält man aus Gl. 11 und 12 zu:

$$R_{Y-90}(t_\infty) = R_{Y-90}(t_Y) \frac{e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_Y - t_M)}}{\eta_Y \cdot [1 - e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_F - t_M)}]} \quad (16)$$

$$= R_{Y-90}(t_Y) \cdot f_3 \quad (16a)$$

mit: $f_3 = \frac{e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_Y - t_M)}}{\eta_Y \cdot [1 - e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_F - t_M)}]}$

und somit $R_{Y-90}(t_B) = R_{Y-90}(t_Y) \cdot f_2 \cdot f_3 \quad (16b)$

R_{Sr-90} kann wie folgt berechnet werden:

$$R_{Sr-90} = R_{Y-90}(t_\infty) \cdot \frac{\mathcal{E}_{Sr-90}}{\mathcal{E}_{Y-90}} \quad (17)$$

$$= R_{Y-90}(t_Y) \cdot f_3 \cdot \frac{\mathcal{E}_{Sr-90}}{\mathcal{E}_{Y-90}} = R_{Y-90}(t_Y) \cdot f_3 \cdot f_4 \quad (17a)$$

mit: $f_4 = \frac{\mathcal{E}_{Sr-90}}{\mathcal{E}_{Y-90}}$



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

Blatt: 3.1.12.4

Seite: 21

Stand: September 2003

Hieraus erhält man nun Gl. 14 zu:

$$R_{Sr-89}(t_F) = \frac{R_b(t_B) - R_o - R_{Y-90}(t_Y) \cdot (f_2 \cdot f_3 + f_3 \cdot f_4)}{e^{\lambda_{Sr-89} \cdot (t_F - t_B)}} \quad (17b)$$

Die auf den Zeitpunkt t_F bezogene Aktivitätskonzentration $c_{Sr-89}(t_F)$ erhält man zu:

$$c_{Sr-89}(t_F) = \frac{R_{Sr-89}(t_F)}{\epsilon_{Sr-89} \cdot \eta_{Sr} \cdot f_S \cdot V} \quad (18)$$

und für den Zeitpunkt der Probenentnahme t_P :

$$c_{Sr-89}(t_P) = c_{Sr-89}(t_F) \cdot e^{\lambda_{Sr-89} \cdot (t_F - t_P)} \quad (19)$$

3.6 Fehlerbetrachtung

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.

Abweichungen einzelner Messwerte vom berichtigten Mittelwert werden seit langem üblicherweise als **Messfehler** bezeichnet, wobei der Begriff "Fehler" an dieser Stelle nichts mit einer falschen oder fehlerhaften Durchführung eines Verfahrens gemein hat. Um einem eventuellen Missverständnis entgegenzuwirken wurde hierfür in DIN 1319 Teil 3 [23] der Begriff "Unsicherheit" definiert. In Übereinstimmung mit den Bezeichnungen der in den Messanleitungen [13] vorliegenden Bestimmungsverfahren wird in diesem Losen Blatt weiterhin der Begriff "Fehler", insbesondere in zusammengesetzten Worten, verwendet.

3.6.1 Der zählstatistische Fehler der Probenmessung

Der zählstatistische Fehler bei der Sr-90-Bestimmung wird vor allem durch die bei der Messung von Y-90 auftretende Standardabweichung $s[R_{Y-90}(t_Y)]$ bestimmt. Im Falle einer Einzelnuklidmessung ergibt sich der zählstatistische Fehler von $R_{Y90}(t_Y)$ zu:

$$s[R_{Y-90}(t_Y)] = \sqrt{\frac{R_{Y-90}(t_Y) + R_o \cdot (1 + t_m / t_o)}{t_m}} \quad (20)$$

Hieraus erhält man die relative Standardabweichung $s[R_{Y-90}(t_Y)]/R_{Y-90}(t_Y)$ (Variationskoeffizient) zu:

$$\frac{s[R_{Y-90}(t_Y)]}{R_{Y-90}(t_Y)} = \frac{s(c_{Sr-90})}{c_{Sr-90}} = \frac{\sqrt{\frac{R_{Y-90}(t_Y) + R_o \cdot (1 + t_m / t_o)}{t_m}}}{R_{Y-90}(t_Y)} \quad (21)$$



Zur Erhöhung der Selektivität der Sr-90-Bestimmung sollte der Y-90-Abfall jedoch über mindestens 5 Tage fortlaufend gemessen werden (Abb. 4). Hierdurch kann der zählstatistische Fehler weiter abgesenkt werden. So kann aus den zwischen t_m und t_Y^{\max} bei einer Messzeit von t_m durchgeführten Messungen und der grafisch oder auch rechnergestützt erhaltenen Zählrate $R_{Y-90}(t_M)$ zum Zeitpunkt t_M die relative Standardabweichung zu:

$$\frac{s[\overline{R_{Y-90}(t_Y)}]}{\overline{R_{Y-90}(t_Y)}} = \frac{s(c_{Sr-90})}{c_{Sr-90}} = \frac{\sqrt{\frac{R_{Y-90}(t_Y) + R_o \cdot (1 + n \cdot t_m / t_o)}{n \cdot t_m}}}{\overline{R_{Y-90}(t_Y)}} \quad (22)$$

mit:

$$\overline{R_{Y-90}(t_Y)} = \frac{R_{Y-90}(t_M)}{(t_Y^{\max} - t_M) \cdot \lambda_{Y-90}} \cdot [1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot (t_M - t_Y^{\max})}] \quad (23)$$

erhalten werden. Bei bekannter Zählrate $R_{Y-90}(t_M)$ und der über den Zeitraum $(t_Y^{\max} - t_M)$ gemittelten Zählrate $\overline{R_{Y-90}(t_Y)}$ kann der zugehörige mittlere Zeitpunkt t_Y unter Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls von Y-90 auf einfache Weise berechnet werden.

Zum zählstatistischen Fehler der Sr-89-Bestimmung tragen verschiedene Fehlereinflüsse bei, die nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wie folgt zusammengefasst werden können:

$$s[R_{Sr-89}(t_B)] = \sqrt{\{s[R_b(t_B)]\}^2 + [s(R_o)]^2 + \{s[R_{Y-90}(t_B)]\}^2 + [s(R_{Sr-90})]^2} \quad (24)$$

Mit Gleichungen 16b und 17a erhält man nun Gl. 24 in der folgenden Form:

$$s[R_{Sr-89}(t_B)] = \sqrt{\frac{R_b + R_o \cdot (1 + t_b / t_o)}{t_b} + \{s[R_{Y-90}(t_Y)]\}^2 \cdot (f_2^2 \cdot f_3^2 + f_3^2 \cdot f_4^2)} \quad (25)$$

Die Bestimmung von Y-90 kann sowohl über eine Einzelmessung als auch über n fortlaufende Messungen durchgeführt werden. Die hierbei auftretenden zählstatistischen Fehler $s[R_{Y-90}(t_Y)]$ bzw. $s[\overline{R_{Y-90}(t_Y)}]$ können nach Gl. 21 und 22 ermittelt und in Gl. 25 eingesetzt werden. Hiernach erhält man:

$$s[R_{Sr-89}(t_B)] = \sqrt{\frac{R_b + R_o \cdot (1 + t_b / t_m)}{t_b} + \frac{R_{Y-90}(t_Y) + R_o \cdot (1 + t_m / t_o)}{t_m} \cdot (f_2^2 \cdot f_3^2 + f_3^2 \cdot f_4^2)} \quad (26)$$

und

$$s[R_{Sr-89}(t_B)] = \sqrt{\frac{R_b + R_o \cdot (1 + t_b / t_o)}{t_b} + \frac{R_{Y-90}(t_Y) + R_o \cdot (1 + n \cdot t_m / t_o)}{n \cdot t_m} \cdot (f_2^2 \cdot f_3^2 + f_3^2 \cdot f_4^2)} \quad (26a)$$

Hieraus kann wiederum auf einfache Weise die relative Standardabweichung $s(R_{Sr-89})/R_{Sr-89}$ ermittelt und somit die der Sr-89-Bestimmung erhalten werden:

$$\frac{s(R_{Sr-89})(t_B)}{R_{Sr-89}(t_B)} = \frac{s(c_{Sr-89})}{c_{Sr-89}} \quad (27)$$



3.6.2 Experimentelle Bestimmungsfehler

3.6.2.1 Kalibrierfehler

Der bei der Kalibrierung der Messanordnung auftretende Fehler der Zählzählbeute ϵ_β ist experimenteller Art und wird durch den von der PTB angegebenen Fehler der Eichung, dem bei der Herstellung der Standardproben auftretenden Wägfeder sowie dem entsprechenden statistischen Zählfehler bei der eigentlichen Messung bestimmt. Durch sorgfältige Einwaage (maximal $\pm 0,01$ g) und gleichmäßige Verteilung der Standardlösung auf dem als Träger dienenden Filterpapier sowie durch ausreichend lange Messzeiten der Standardprobe können die beiden letzteren Fehleranteile leicht auf Werte unterhalb 1 % herabgesetzt werden, so dass der relative Fehler $s(\epsilon_\beta)/\epsilon_\beta$ somit in erster Linie durch den Eichfehler, der üblicherweise mit 0,3 - 1 % angegeben wird, bestimmt wird. Wird die Herstellung der Standardprobe nicht durch Wägung sondern Pipettieren vorgenommen, so kann der hieraus resultierende Pipettierfehler bei der Volumenbestimmung durchaus Werte von 1 % und darüber erreichen.

3.6.2.2 Fehler bei der Probenbehandlung

Die nach Eingang der Probe in das Labor erforderliche Probenbehandlung (Aliquotierung, Filterung, Anreicherung, chemische Verfahrensschritte) bis zur Herstellung der Messprobe ist mit einzelnen, unterschiedlich großen Fehlern verbunden. Es muss betont werden, dass bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in der Messpraxis erfahrungsgemäß die analytischen Präparierfehler, die i. a. nur schwer abschätzbar sind, dominieren und die zählstatistischen Fehler in den Hintergrund treten.

3.6.3 Systematische Fehlereinflüsse

Systematische Fehler der Bestimmung von Betastrahlern entstehen i.a. durch:

- Nichtberücksichtigung der Zerfallskorrekturen
- inhomogene Verteilung der Kalibrier- bzw. Probenlösung auf dem Trägerfilterpapier

Unter diesen ist der durch Nichtberücksichtigung des radioaktiven Zerfalls resultierende systematische Fehler am besten und schnellsten quantifizierbar und einfach zu beseitigen. Zur Beseitigung der anderen Fehlerursachen ist eine sorgfältige, verbesserte Herstellung der Kalibrierpräparate und der Messproben durchzuführen.

3.6.4 Gesamtfehler der Bestimmung betastrahlender Radionuklide

Die bei einer Bestimmung von Betastrahlern (Einzelnukliden) erreichbare Genauigkeit wird sowohl durch den zählstatistischen als auch durch den experimentellen Fehler s_n bzw. s_{exp} bestimmt. Hieraus erhält man den relativen Gesamtfehler $s_g^r(c_r)$ einer Radionuklidbestimmung nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:

$$s_g^r = \sqrt{(s_n^r)^2 + (s_{\text{exp}}^r)^2} \quad (28)$$

Sofern bekannt, ist auch der systematische Fehler zu berücksichtigen.

3.7 Erkennungs- und Nachweisgrenzen

3.7.1 Erkennungsgrenzen

Die bei der Bestimmung von Sr-90 in Oberflächenwasser erreichbare Erkennungsgrenze $g_{\text{Sr-90}}^*$ ist sowohl von analytischen Größen (η_{Sr} , η_Y , ϵ_{Y-90} , V etc.) als auch von ein bei der Messung der Zählrate $R_{Y-90}(t_Y)$ zum Zeitpunkt t_Y auftretenden zählstatistischen Fehler ($s[R_{Y-90}(t_Y)]$) abhängig. Erfolgt die Bestimmung von Sr-90



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

Blatt: 3.1.12.4

Seite: 24

Stand: September 2003

über eine Einzelbestimmung des Y-90 bei einer Messzeit t_m , so kann g^*_{Sr-90} in guter Näherung nach folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$g^*_{Sr-90} = \frac{k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{R_o}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{t_m}{t_o}\right)}}{\varepsilon_Y \cdot \eta_{Sr} \cdot \eta_Y \cdot f_S \cdot V \cdot [1 - e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_F - t_M)}] \cdot e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_M - t_Y)}} \quad (29)$$

Wird dagegen eine Bestimmung von Sr-90 aus mehreren aufeinanderfolgenden Y-90-Messungen und Ermittlung von $R_{Y-90}(t_M)$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vorgenommen (Abb. 4), so kann g^*_{Sr-90} weiter abgesenkt werden. Bei der Ableitung der Erkennungsgrenze g^*_{Sr-90} muss in diesem Fall jedoch die Standardabweichung $s[R_{Y-90}(t_Y)]$ zugrundegelegt werden (siehe Berechnungsbeispiel in Abschnitt 3.8). Für eine aus n Einzelmessungen $R_{Y-90}(t_Y)$ durchgeführte Bestimmung von Sr-90 kann die erreichbare Erkennungsgrenze g^*_{Sr-90} nach folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$g^*_{Sr-90} = \frac{k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{R_o}{n \cdot t_m} \cdot \left(1 + \frac{n \cdot t_m}{t_o}\right)}}{\varepsilon_Y \cdot \eta_{Sr} \cdot \eta_Y \cdot f_S \cdot V \cdot [1 - e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_F - t_M)}] \cdot e^{\lambda_{Y-90} \cdot (t_M - t_Y)}} \quad (30)$$

So beträgt die mit einer konventionellen Low-Level-Messanordnung bei einer Einzelmessung mit $t_m = 6000$ s und Standardbedingungen (siehe Abschnitt 3.8) für einen Konfidenzkoeffizienten $k_{1-\alpha} = 1,645$ und einem Probenvolumen von $V = 50$ l erreichbare Erkennungsgrenze nach DIN 25482-1 [24] $g^*_{Sr-90} = 0,22$ mBq/l. Für den Fall, dass eine Bestimmung von Sr-90 über $n = 19$ Einzelmessungen von Y-90 vorgenommen wird, kann bei den ansonsten gleichen Bedingungen die Erkennungsgrenze auf $g^*_{Sr-90} = 0,060$ mBq/l abgesenkt werden.

Die bei der Sr-89-Bestimmung erreichbare Erkennungsgrenze g^*_{Sr-89} wird vor allem durch die bei der Messung der Bruttozählrate R_b auftretende Standardabweichung $s[R_{Sr-89}(t_B)]$ bestimmt (s. Gl.26). So wirkt sich insbesondere der Anteil an Sr-90 und Y-90 auf die Empfindlichkeit der Messung von Sr-89 aus. Hierbei kann g^*_{Sr-89} , bezogen auf den Zeitpunkt t_B , nach folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$g^*_{Sr-89} = \frac{k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{R_{Y-90}(t_Y) \cdot (f_2 f_3 + f_3 f_4) + R_o(1 + t_b/t_o)}{t_b} + \frac{[R_{Y-90}(t_Y) + R_o(1 + t_m/t_o)] \cdot (f_2^2 f_3^2 + f_3^2 f_4^2)}{t_m}}}{\varepsilon_{Sr-89} \cdot \eta_{Sr} \cdot f_S \cdot V} \quad (31)$$

Zur Berechnung der Erkennungsgrenze für den Zeitpunkt der Probenentnahme t_p muss der radioaktive Zerfall von Sr-89 entsprechend korrigiert werden:

$$g^*_{Sr-89}(t_p) = \frac{g^*_{Sr-89}(t_B)}{e^{\lambda_{Sr-89} \cdot (t_p - t_B)}} \quad (32)$$

Aus Gleichung 31 geht hervor, dass die bei der Sr-89-Bestimmung erreichbare Erkennungsgrenze g^*_{Sr-89} maßgeblich durch die in der Probe ebenfalls enthaltenen Anteile an Sr-90 und Y-90 bestimmt wird. So beträgt beispielsweise bei einem Sr-90-Gehalt von 12 mBq/l mit einer konventionellen Low-Level-Messeinrichtung unter den üblichen Messbedingungen (siehe Abschnitt 3.8) die für einen Konfidenzkoeffizienten von $k_{1-\alpha} = 1,645$ und einem Probenvolumen von $V = 50$ l erreichbare Erkennungsgrenze nach DIN 25482-1 [24] $g^*_{Sr-89}(t_B) = 0,82$ mBq/l.



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

Blatt: 3.1.12.4

Seite: 25

Stand: September 2003

3.7.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen g_{Sr-89} und g_{Sr-90} bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 nach dem angegebenen Verfahren können unter Einbeziehung des Konfidenzkoeffizienten $k_{1-\beta}$ für den Fehler 2. Art aus den entsprechenden Erkennungsgrenzen g_{Sr-89}^* und g_{Sr-90}^* wie folgt berechnet werden (s. Kapitel IV.5 in [13]):

$$g_{Sr-89} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{k_{1-\alpha}} \cdot g_{Sr-89}^* \quad (33)$$

$$g_{Sr-90} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{k_{1-\alpha}} \cdot g_{Sr-90}^* \quad (33a)$$

So kann für einen Konfidenzkoeffizienten $k_{1-\beta} = 1,645$ die Nachweisgrenze der Bestimmung von Sr-89 nach DIN 25482-1 [24] zu $g_{Sr-89} = 1,6$ mBq/l und die von Sr-90 zu $g_{Sr-90} = 0,44$ mBq/l (Einfachmessung) bzw. $g_{Sr-90} = 0,12$ mBq/l (Mehrfachmessung) für die angegebenen Messbedingungen (siehe Abschnitt 3.8) berechnet werden. Auf die Besonderheiten der Messbedingungen zur Limitierung der Irrtumswahrscheinlichkeit β (Fehler 2. Art) und Gewährleistung einer vorgegebenen statistischen Sicherheit $1 - \beta$ wird nachdrücklich hingewiesen.

Es muss jedoch betont werden, dass die bei der Sr-89- und Sr-90-Bestimmung erreichbaren Erkennungs- und Nachweisgrenzen insbesondere von analytischen Parametern (η_{Sr} , η_Y , ϵ_{Sr-90} , ϵ_{Sr-89} etc.) abhängig sind, die Schwankungen unterliegen, die i. a. mathematisch nur schwer darstellbar sind. Die vorangehend vorgenommene Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen bei der Bestimmung der beiden Strontiumisotope Sr-89 und Sr-90 stellt daher eine Abschätzung dar, die über die Empfindlichkeit eines unter praxisnahen Messbedingungen eingesetzten Verfahrens orientieren will. Hieraus kann jedenfalls entnommen werden, dass die im Routinemessprogramm zum StrVG vorgegebenen Nachweisgrenzen von 10 mBq/l bei der Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in Oberflächenwasser nach dem angegebenen Verfahren leicht eingehalten werden können.

3.8 Berechnungsbeispiel

Bestimmung der Aktivitätskonzentration c_{Sr-89} und c_{Sr-90} in Oberflächenwasser:

Zeitpunkt der Probenentnahme	: t_P	= 1.7.1991, 8 Uhr
Zeitpunkt der Y(OH) ₃ -Fällung	: t_F	= 15.7.1991, 8 Uhr
Zeitpunkt der Bruttomessung	: t_B	= 29.7.1991, 8 Uhr
Zeitpunkt der Y-90-Extraktion	: t_M	= 30.7.1991, 8 Uhr
Zeitpunkt der Y-90-Einzelmessung	: t_Y	= 30.7.1991, 12 Uhr
Zeitpunkt der letzten Y-90-Wiederholungsmessung	: t_Y^{\max}	= 6.8.1991, 20 Uhr
Mittlerer Zeitpunkt bei den Y-90-Wiederholungsmessungen	: t_Y	= 2.8.1991, 12 Uhr
Messzeit bei der Bruttomessung	: t_b	= 6000 s
Messzeit bei der Y-90-Messung	: t_m	= 6000 s
Anzahl der Wiederholungsmessungen	: n	= 19
Zählausbeute von Sr-90	: ϵ_{Sr-90}	= 0,20
Zählausbeute von Y-90	: ϵ_{Y-90}	= 0,40
Zählausbeute von Sr-89	: ϵ_{Y-90}	= 0,30
Volumen der Wasserprobe	: V	= 50 l
Chemische Ausbeute von Strontium	: η_{Sr}	= 0,80
Chemische Ausbeute von Yttrium	: η_Y	= 0,90
Zerfallskonstante von Sr-89	: λ_{Sr-89}	= 0,000572 h ⁻¹
Zerfallskonstante von Y-90	: λ_{Sr-90}	= 0,0108 h ⁻¹



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

Blatt: 3.1.12.4
 Seite: 26
 Stand: September 2003

Nulleffektzählrate	: R_0	= 0,017	s^{-1}
Messzeit des Nulleffektes	: t_0	= 60000	s
Zählrate von Y-90 bei t_Y	: $R_{Y-90}(t_Y)$	= 0,163	s^{-1}
Zählrate bei der Bruttomessung	: $R_b(t_B)$	= 1,80	s^{-1}
Selbstabsorptionsfaktor	: f_S	= 1,0	

Aus der zum Zeitpunkt t_Y gemessenen Zählrate $R_{Y-90}(t_Y)$ kann nach Gl. 11 die zum Zeitpunkt t_M vorgelegene Zählrate $R_{Y-90}(t_M)$ wie folgt ermittelt werden,

$$R_{Y-90}(t_M) = 0,163 \cdot e^{0,0108 \cdot 4,0} = 0,170 \text{ s}^{-1}$$

Die mit dem Mutternuklid Sr-90 insgesamt im Gleichgewicht stehende Zählrate $R_{Y-90}(t_\infty)$ des Tochternuklids kann unter Berücksichtigung der chemischen Ausbeute bei der Y-90-Extraktion nach Gl. 12 wie folgt berechnet werden:

$$R_{Y-90}(t_\infty) = \frac{0,170}{0,90 \cdot (1 - e^{-0,0108 \cdot 360})} \text{ s}^{-1} = 0,193 \text{ s}^{-1}$$

Hieraus errechnet sich die in der Probe vorliegende Aktivitätskonzentration c_{Sr-90} nach Gl. 13 zu:

$$c_{Sr-90} = \frac{0,193}{0,40 \cdot 0,80 \cdot 1,0 \cdot 50} \text{ Bq/l} = 0,0121 \text{ Bq/l}$$

Die zum Zeitpunkt t_F zu erwartende Zählrate $R_{Sr-89}(t_F)$ kann aus der zum Zeitpunkt t_B durchgeführten Messung der Bruttoaktivität $R_b(t_B)$ nach den Gln. 15 bis 17 wie folgt erhalten werden:

$$R_{Sr-89}(t_F) = \frac{1,80 - 0,017 - 0,163 (0,974 \cdot 1,18 + 0,50 \cdot 1,18)}{e^{-0,000572 \cdot 336}} \text{ s}^{-1} = 1,82 \text{ s}^{-1}$$

Hieraus erhält man die Aktivitätskonzentration c_{Sr-89} der Probe zum Zeitpunkt t_F nach Gl. 18 zu:

$$c_{Sr-89}(t_F) = \frac{1,82}{0,30 \cdot 0,80 \cdot 1,0 \cdot 50} \text{ Bq/l} = 0,152 \text{ Bq/l}$$

und zum Zeitpunkt der Probenentnahme t_P nach Gl. 19 zu:

$$c_{Sr-89}(t_P) = 0,152 \cdot e^{0,000572 \cdot 336} \text{ Bq/l} = 0,184 \text{ Bq/l}$$

Der relative zählstatistische Fehler einer Sr-90-Messung kann im Falle einer Einzelmessung von Y-90 nach Gl. 21 wie folgt berechnet werden:

$$\frac{s[R_{Y-90}(t_Y)]}{R_{Sr-90}(t_Y)} = \frac{s(c_{Sr-90})}{c_{Sr-90}} = \frac{\sqrt{0,163 + 0,017 \cdot (1 + 0,10)}}{0,163} = 0,034$$

Für den Fall, dass Y-90 durch n Wiederholungsmessungen ermittelt wurde (Abb. 4), erhält man den relativen zählstatistischen Fehler einer Sr-90-Messung nach den Gln. 22 und 23 zu:

$$\frac{s[\overline{R_{Y-90}(t_Y)}]}{\overline{R_{Y-90}(t_Y)}} = \frac{s(c_{Sr-90})}{c_{Sr-90}} = \frac{\sqrt{0,0749 + 0,017 \cdot (1 + 1,9)}}{19 \cdot 6000} = 0,014$$

mit: $\overline{R_{Y-90}(t_Y)} = \frac{0,170}{0,0108 \cdot 180} \cdot (1 - e^{0,0108 \cdot 180}) s^{-1} = 0,0749 s^{-1}$

Der relative zählstatistische Fehler bei der Sr-89-Bestimmung kann entsprechend nach den Gln. 26 und 27 für den Fall, dass Y-90 über eine Einzelmessung bestimmt wurde, wie folgt berechnet werden:

$$\frac{s(c_{Sr-89})}{c_{Sr-89}} = \frac{\sqrt{\frac{1,80 + 0,017 \cdot (1 + 0,1)}{6000} + \frac{0,163 + 0,017 \cdot (1 + 0,1)}{6000}} \cdot 1,67}{1,80 - 0,017 - 0,187 - 0,096} = 0,012$$

mit: $f_2^2 \cdot f_3^2 + f_3^2 \cdot f_4^2 = 1,67$

und für den Fall, dass Y-90 über n Einzelmessungen ermittelt wurde:

$$\frac{s(c_{Sr-89})}{c_{Sr-89}} = \frac{\sqrt{\frac{1,80 + 0,017 \cdot (1 + 0,1)}{6000} + \frac{0,163 + 0,017 \cdot (1 + 1,9)}{19 \cdot 6000}} \cdot 1,67}{1,80 - 0,017 - 0,187 - 0,096} = 0,012$$

Das Ergebnis der Bestimmung der Aktivitätskonzentration der beiden Strontiumisotope Sr-89 und Sr-90 in Oberflächenwasser mit dem einfachen zählstatistischen Fehler zum Zeitpunkt der Probenentnahme t_p lautet somit:

Sr-89: $c_{Sr-89}(t_p) = (184 \pm 2,2) \text{ mBq/l}$
 $c_{Sr-89}(t_p) = 184 \text{ mBq/l} \pm 1,2 \%$

Sr-90:
(Einzelmessung) $c_{Sr-90}(t_p) = (12,1 \pm 0,41) \text{ mBq/l}$
 $c_{Sr-90}(t_p) = 12,1 \text{ mBq/l} \pm 3,4 \%$

Sr-90:
(Wiederholungsmessungen) $c_{Sr-90}(t_p) = (12,1 \pm 0,17) \text{ mBq/l}$
 $c_{Sr-90}(t_p) = 12,1 \text{ mBq/l} \pm 1,4 \%$

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 Überwachungsprogrammen [2, 5] geforderten Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Sr-90 in Wasser (siehe Abschnitt 2.3) wird mit der hier angegebenen Messvorschrift bei entsprechend angepassten Messzeiten für die Messung mit Durchflussproportionalzählrohren in geeignet abgeschirmten Messanordnungen erreicht. Im allgemeinen muss Strontium in den Wasserproben, insbesondere in Niederschlagswasser, jedoch angereichert werden. Durch verlängerte Messzeiten und/oder Erhöhung des Probenvolumens können die unteren Messgrenzen weiter gesenkt werden.

5 Dokumentation der Messergebnisse

Die Aktivitätskonzentration der einzelnen Strontiumnuklide in Wasserproben ist stets zusammen mit dem Gesamtfehler der Bestimmung in Bq/l anzugeben, wobei die Anzahl der signifikanten Ziffern sich nach der Höhe des Gesamtfehlers richtet. Bei der Radioaktivitätsüberwachung sind maximal 3 signifikante Ziffern, überwiegend aber zwei Ziffern für einen Messwert i.a. ausreichend (Abschnitt 3.8).

Der Gesamtfehler beinhaltet den statistischen Zählfehler, abschätzbare Fehler der Probenaufbereitung und der Kalibrierung der Messanordnung, jedoch nicht den der Probenentnahme. Die DIN-Norm [24] 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 nur für den zählstatistischen Fehler geltende Beispiel aus Abschnitt 3.8 lautet z.B. für Sr-89 entsprechend: $c_{\text{Sr-89}}(t_P) = (184 \pm 4) \text{ mBq/l}$.

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

- Art und Ziel der Überwachungsmaßnahme bzw. des Überwachungsprogramms; zugrundeliegende Messanleitung
- überwachtes Medium
- Probenentnahmeort, -datum, -uhrzeit, ggf. Sammelzeitraum
- Art der Probenentnahme (z.B. Probenentnahmegesäß, Hinweis auf Verfahren)
- genaue Bezeichnung der Wasserprobe
- Probenvorbehandlung (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,
- ggf. 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 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] Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) in der Fassung vom 19.8.1993, GMBI. Nr.29 (1993) S. 501-528
- [3] Gesetz zum vorsorgenden Schutz der Bevölkerung gegen Strahlenbelastung (Strahlenschutzvorsorgegesetz -StrVG) vom 19.12.1986, BGBl. I (1986) S. 2610-2614
- [4] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung - StrISchV), vom 20.07.2001, BGBl 2001 Teil 1 Nr.38, S. 1714
- [5] Richtlinie zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz, Teil I: Messprogramm für den Normalbetrieb (Routinemessprogramm), GMBI. 45 Nr.32 (26.9.1994) 930 ff., BMI Bonn
- [6] Richtlinie zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz, Teil II: Messprogramm für den Intensivbetrieb (Intensivmessprogramm), GMBI. 46 Nr.14 (11.4.1995) 261 ff., BMI Bonn
- [7] Harley, J. H. et al.: HASL Procedures Manual. US. Atomic Energy Commission, New York 1972 und 1976
- [8] Mundschenk, H.: Analysen- und Messanleitungen zur Bestimmung der Radioaktivität in Oberflächenwasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben. Bericht der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Oktober 1980
- [9] Mundschenk, H.: Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in Oberflächenwasser, Schwebstoff und Sediment., 3. überarbeitete Fassung, Bericht BfG-650 der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Januar 1992, Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität der Binnengewässer
- [10] Mundschenk, H. (Bearb.): Verfahren zur Bestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 in Oberflächenwasser im Normalfall, C-Sr-89/Sr-90-OWASS-01, 21 S., Stand: 1.12.1994, in [13], 3. Lfg./1995
- [11] Mundschenk, H.: Zur Anreicherung und Bestimmung geringer Gehalte von Sr-90/Y-90 in Wasserproben. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen (DGM) **23** (1979) S. 64-72
- [12] 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.
- [13] Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Herausg.), G.Kanisch, H.Rühle, R.Schelenz und A.Wiechen (Red.): Messleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen, Lose-Blatt-Sammlung, Stand: 1.10.2000, 6. Lfg., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-Jena-New York (1993), ISBN 0941-939 X



- [14] 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; Neuherberg, 18. - 20.4. 1989, (1989)
- [15] 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) 156-176
- [16] 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.
- [17] T.Bünger und H.Rühle: Probenentnahme von Trink- und Grundwasser sowie Abwasser und Klärschlamm aus Kläranlagen; in [14], S. 87-93
- [18] 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 [13], 1. Lfg./1992
- [19] Förstner, U., Wittmann, G.T.W.: Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-NewYork, 1979
- [20] Denig, R., Trautmann, N., Herrmann, G.: Schnelle Extraktion durch quasi-feste Extraktionsmittel. Z. Anal. Chem. 216 (1966) S. 41-50
- [21] J.A.Partridge, R.C.Jensen: Purification of Di-(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid by Precipitation of Copper(II)-Di-(2-Ethylhexyl)Phosphate, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 2587-2589 (1969)
- [22] T. Steinkopff, A. Dalheimer und S. Frenzel: Verfahren zur Bestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 im Niederschlag – Teil A-Sr-89/Sr-90-NIEDE-01; in [13], 6. Lfg./2000, Stand: 1.10.2000
- [23] 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
- [24] DIN 25 482: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen
Teil 1: Zählende Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses, April 1989
Normenausschuss Kerntechnik (NKe) im Deutschen Institut für Normung e.V. Berlin, Beuth-Verlag, Berlin 1989