



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

Blatt: 3.1.17

Seite: 1

Stand: April 2004

Überwachung der Strontium-90-Aktivität von Fisch

Bearbeiter: K. Hübel, J. Litzke, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg

Inhaltsverzeichnis		Seite
1	Zweck der Überwachungsmaßnahme	1
2	Messgröße, Maßeinheit und zu fordernde Nachweisgrenze	1
3	Messverfahren	1
3.1	Probenentnahme	1
3.2	Probenaufarbeitung	2
3.3	Radiochemische Trennung	2
3.4	Strontium - Messung und Auswertung	4
3.5	Messunsicherheitsbetrachtung und erreichbare Nachweisgrenze für Strontium-90.....	5
3.6	Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte	5
4	Bewertung des Verfahrens	6
5	Dokumentation.....	6
6	Bemerkungen	6
7	Literatur.....	7

1 Zweck der Überwachungsmaßnahme

Für die Strahlenexposition des Menschen ist der Fischverzehr ein relevanter Expositionspfad. Sr-90 liefert über den Verzehr von Fischfleisch einen vernachlässigbaren Beitrag zur Strahlenexposition. Dieses Radionuklid spielt jedoch eine gewichtige Rolle, wenn Fische mit Gräten verzehrt werden (z.B. Sprotten) oder insgesamt als Viehfutter im Fischmehl Verwendung finden. Das hier beschriebene Analysenverfahren ist geeignet zur Bestimmung der Sr-90-Aktivität von Fischproben, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz [1] zu untersuchen sind. Da es sich dabei um ein Y-90-Extraktionsverfahren handelt, ist für die Anwendung Voraussetzung, dass Sr-90 und Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht vorliegen.

2 Messgröße, Maßeinheit und zu fordernde Nachweisgrenze

Die Messgröße ist die Aktivität pro kg Frischmasse. Die Maßeinheit ist Bq/kg Frischmasse (FM)

Bei einer eingesetzten Ausgangsmenge von 1 kg FM ergibt sich, bezogen auf den Zeitpunkt der Messung, bei einer Messdauer von 36000 Sekunden und einer Nulleffektzählrate $R_0 = 0,005 \text{ s}^{-1}$ eine Nachweisgrenze für Sr-90 von 0,013 Bq/kg. Mit steigender Ausgangsmasse wird die Nachweisgrenze gesenkt und erreicht bei einer Menge von 5 kg FM den Wert 0,003 Bq/kg FM.

3 Messverfahren

3.1 Probenentnahme

Die Probenmenge richtet sich nach der geforderten Aufgabenstellung und der Nachweisgrenze. Allgemein muss man davon ausgehen, dass nur das Material der Fische zur Untersuchung herangezogen werden kann, das für den menschlichen Verzehr in Frage kommt. Häufig wird der Beifang in den Fischmehlfabriken weiterverarbeitet und mögliche Kontaminationen können über diesen Weg in die Nahrungsmittel gelangen. Daher sollten auch periodisch Gesamtfischproben behandelt werden.

Die frisch gefangenen Fische werden am Probenentnahmeort nach der schnellen Tötung (keine Schlachtung, da das Fischfleisch nicht ausbluten darf) nach Arten sortiert, in Kunststoffbeutel abgepackt und in Eiskisten ins Laboratorium transportiert. Bis zur weiteren Bearbeitung werden die Fischproben bei ca. -20°C tiefgefroren gelagert.



Die Probenmenge richtet sich danach, ob Fischfleisch oder Gesamtfisch zu untersuchen ist. Besteht die Probe nicht nur aus grätenfreiem Filet, sondern enthält auch Anteile von Haut oder Gräten, ist der Sr-90-Gehalt um mindestens eine Größenordnung größer, da Strontium hauptsächlich in Haut und Gräten angereichert wird. Aus diesem Grund sollte für eine Sr-90-Analyse für Fischfleisch eine Probe mit einer Fleisch-Ausgangsmenge von 2 - 5 kg Frischmasse zur Verfügung stehen. Bei Gesamtfischuntersuchungen kann im Gegensatz dazu 1 kg Frischmasse ausreichend sein.

3.2 Probenaufarbeitung

Die Fische werden zunächst aufgetaut. Dabei ist darauf zu achten, dass die hier freiwerdende Gewebeflüssigkeit nicht verworfen wird, sondern in die Trocknung und Veraschung einbezogen werden muss. Nach dem Angaren wird das Fleisch sorgfältig von den Gräten getrennt. Die Trocknung erfolgt 1-2 Tage bei einer Temperatur von ca. 110°C. Danach wird die Trockenmasse ermittelt. Das Verhältnis Frisch- zu Trockenmasse liegt bei ca. 5.

Für die Veraschung ist es wichtig, die angestrebte Endtemperatur von 450°C möglichst langsam und stufenweise zu erreichen:

- langsame Temperaturerhöhung auf 260°C innerhalb von 24 Stunden
- 12 Stunden Veraschung bei 260°C
- Erhöhung auf 300°C in Stufen von ca. 20°C/Stunde und Verbleib bei 300°C für ca. 12 Stunden
- Erhöhung auf 350°C in Stufen von ca. 20°C/Stunde und Verbleib bei 350°C für ca. 12 Stunden
- Erhöhung auf 410°C in Stufen von ca. 20°C/Stunde und Verbleib bei 410°C für ca. 12 Stunden
- Erhöhung auf 450°C und Verbleiben bei dieser Temperatur für ca. 12 Stunden.

Die Asche sollte danach eine nahezu weiße Farbe besitzen. Sollte dies nicht der Fall sein, muss der letzte Schritt der Veraschung verlängert werden. Nach der Bestimmung des Glührückstandes [Verhältnis: Frischmasse/Aschenmasse ca. 80 (Bereich 65 - 95)] wird die Asche mit einem Mörser homogenisiert.

3.3 Radiochemische Trennung

Der Trennungsgang ist für maximal 100 g Asche ausgelegt.

- Die Fischasche wird eine Stunde bei 110°C getrocknet und bis zum Analysenstart im Exsikkator aufbewahrt.
- Es werden 50 g Gesamtfischasche oder 100 g Fischfleischasche in ein 1000 ml-Becherglas eingewogen und mit dest. Wasser angefeuchtet.
- Zur Probe werden folgende Trägerlösungen hinzugegeben (Ansatz der Trägerlösungen siehe Kap. 3.6):

5,0 ml Yttrium-Trägerlösung (50 mg Y^{3+})
1,5 ml Strontium-Trägerlösung (60 mg Sr^{2+})
2,5 ml Barium-Trägerlösung (50 mg Ba^{2+})
2,0 ml Cäsium-Trägerlösung (60 mg Cs^{1+})

Strontium, Barium und Cäsium dienen als Rückhalteträger.

- Die angefeuchtete Asche wird mit 1 ml Salzsäure (12,1 mol/l) je Gramm Asche versetzt, 30 Minuten zum Sieden erhitzt und abgekühlt
- Das Reaktionsgemisch wird mit dest. Wasser (1 ml /g Asche) in ein Zentrifugenglas überführt und zentrifugiert. Die klare Lösung wird in einem Becherglas gesammelt.
- Der Zentrifugatrückstand wird mit 1 ml Salzsäure (6,1 mol/l) pro Gramm Rückstand aufgeschlämmt und zentrifugiert. Dieser Schritt wird noch 1x wiederholt. Die überstehende Lösung wird jeweils zur Lösung von 5) gegeben.



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU

EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.1.17

Seite: 3

Stand: April 2004

- 7) Die vereinigten Lösungen werden mit NaOH auf einen pH von 1-1,5 eingestellt. Dabei sollten keine Salze ausfallen. Eine leichte Trübung kann toleriert werden.
- 8) Die abgekühlte Lösung (pH 1-1,5) wird in einem Scheidetrichter (ca. 1000 ml) mit 300 ml Bis(ethylhexyl)hydrogenphosphat (HDEHP, 0,45 mol/l) in n-Heptan versetzt.
- 9) Es werden Datum und Zeitpunkt notiert (Bezugszeitpunkt für Y-90) und dann 10 Minuten geschüttelt
- 10) Die wässrige Phase (unten) wird abgetrennt und verworfen. Die organische Phase wird 5x mit je 100 ml Salzsäure (1 mol/l) je 1 Minute gewaschen. Die Waschlösungen werden verworfen.
- 11) Die Rückextraktion des Yttriums erfolgt durch 5x Ausschütteln mit je 50 ml Salzsäure (9 mol/l). Die 5 salzsauren Extrakte werden in einem 500 ml Scheidetrichter gesammelt. Die yttriumfreie organische Phase wird mit je 50 ml dest. Wasser bzw. verdünnter NaOH (ca. 1 mol/l) in der Reihenfolge Wasser, Natronlauge, Wasser gewaschen und anschließend als organische Abfalllösung gesammelt
- 12) Die salzsaure Lösung wird 10 Minuten mit 250 ml Trioctylmethylammoniumchlorid (ADOGEN 464) in Toluol gewaschen. Die wässrige Phase sollte dann farblos sein.
- 13) Man lässt die wässrige Phase (unten) in ein 1l Becherglas mit 200 ml vorgelegtem dest. Wasser ablaufen und erwärmt.
- 14) Mit Ammoniaklösung (13,4 mol/l) wird neutralisiert und ein pH von ca. 9 eingestellt. Es bildet sich durch Yttriumhydroxid eine Trübung. Man erhitzt zum Sieden und kühlt in einem Eisbad.
- 15) Nach dem Abkühlen wird dekantiert und die Restlösung mit dem Yttriumhydroxidniederschlag in ein Zentrifugenglas überführt.
- 16) Nach Zentrifugierung und Verwerfen der überstehenden Lösung wird der Niederschlag in wenigen Tropfen Salpetersäure (7,2 mol/l) gelöst. Nach Zugabe von ca. 20 ml dest. Wasser wird mit ca. 25 Tropfen (ca. 3 ml) gesättigter Oxalsäurelösung in der Hitze das Yttrium als Oxalat gefällt.
- 17) Zur Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung werden wenige Tropfen Ammoniaklösung (13,4 mol/l) zugesetzt, bis ein pH von 1,5 erreicht ist.
- 18) Man lässt abkühlen, den Niederschlag absitzen und filtriert auf ein ausgewogenes Blaubandfilter. Es wird mit wenig dest. Wasser und Methanol gewaschen.
- 19) Das Präparat wird 30 Minuten bei 110⁰ C getrocknet, ausgewogen, mit Mylarfolie abgedeckt und zur Messung vorbereitet. Aus der Auswaage wird die Flächenbelegungsdichte in mg/cm² bestimmt
- 20) Nach der Messung wird die chemische Ausbeute der Yttrium-Abtrennung bestimmt. Das Präparat, die Folie und Filterpapier werden in einem Erlenmeyerkolben (300 ml) nach Zugabe von 10 ml Titriplex-III-Lösung (0,1 mol/l) und 20 ml Boratpuffer (0,1 mol/l) in der Wärme aufgelöst. Nach Zugabe von ca. einer Spatelspitze Eriochromschwarz-T-Indikator (Verreibung mit Natriumchlorid 1:99) wird mit Zinksulfatlösung (0,1 mol/l) bis zum Umschlagpunkt von blau nach violett titriert.
- 21) Zum Vergleich werden 50 mg Yttrium aus der Trägerlösung vorgelegt, mit Titriplex-III-Lösung, Boratpuffer und Indikator versetzt und mit Zinksulfat wie unter 20) titriert.
- 22) Die chemische Ausbeute η_{Y-90} des Yttriums berechnet sich aus dem Verbrauch an Titriplex-III-Lösung in der Probe mit bekanntem und in der Probe mit unbekanntem Yttriumgehalt:

$$\eta_{Y-90} = \frac{10ml - V_{Pr}}{10ml - V_{Tr}}$$

V_{Pr} = Verbrauch an Zinksulfatlösung (0,1 mol/l) für die Probe mit unbekanntem Yttriumgehalt

V_{Tr} = Verbrauch an Zinksulfatlösung (0,1 mol/l) für die Probe mit bekanntem Yttriumgehalt



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

Blatt: 3.1.17

Seite: 4

Stand: April 2004

3.4 Strontium - Messung und Auswertung

Zur Kalibrierung des Messgerätes für den Oxalatniederschlag stellt man ein Y-90-Präparat mit Hilfe einer im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Sr-90-Lösung her, deren Aktivität bekannt ist. Dazu trennt man durch eine Hydroxidfällung das Y-90 ab und fällt zur Reinigung das Hydroxid noch 1x um. Nach Fällung des Yttriums als Oxalat wird es gemessen. Hier kann es zu Ausbeuteverlusten kommen.

Berechnung der Analysenergebnisse:

Die spezifische Sr-90-Aktivität der Fischprobe A_{Sr-90} , bezogen auf die Frischmasse (FM) zum Datum der Probenentnahme, ergibt sich durch folgende Formel:

$$A_{Sr-90} = \frac{R_{Y-90}}{\epsilon_{Y-90} \cdot \eta_{Y-90} \cdot m_A \cdot q_F \cdot f_0}$$

R_{Y-90} Y-90-Nettozählrate zum Zeitpunkt der Y-90-Fällung in s^{-1}

ϵ_{Y-90} Y-90-Nachweiswahrscheinlichkeit des Oxalatpräparates, abhängig von der Belegungsdichte des Präparates

η_{Y-90} chemische Ausbeute des Yttriums

m_A Masse der zur Analyse eingesetzten Asche in kg

q_F Verhältnis Frischmasse zu Aschenmasse

f_0 Sr-Abklingfaktor = $e^{(-\lambda_{Sr-90} \cdot t_A)}$

mit

t_A Zeitdifferenz zwischen Probenentnahme und der Sr - Y-Trennung in s

λ_{Sr-90} Zerfallskonstante von Sr-90: $7,65 \cdot 10^{-10} s^{-1}$

Der zählstatistische Anteil an der Standardabweichung der spezifischen Aktivität A_{Sr-90} durch die Bestimmung der Y-90-Nettozählrate errechnet sich nach folgender Formel:

$$s(R_{Y-90}) = \sqrt{\frac{R_{Y-90}}{t_m} + R_0 \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)}$$

mit

t_0 = Messzeit der Nulleffektmessung in s

t_m = Messzeit der Probenmessung in s

R_0 = Nulleffektzählrate in s



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

Blatt: 3.1.17

Seite: 5

Stand: April 2004

3.5 Messunsicherheitsbetrachtung und erreichbare Nachweisgrenze für Strontium-90

Die oben errechnete Standardabweichung berücksichtigt nur den zählstatistischen Anteil. Dazu kommen noch die Unsicherheiten aus der Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeiten und der chemischen Ausbeute, die jeweils ca. 5 % betragen. Des weiteren kommen noch einige Prozent an Unsicherheiten bei der Probenmassenbestimmung und der Berechnung des Verhältnisses Frischmasse zu Aschenmasse hinzu. Erfahrungsgemäß liegt die gesamte Unsicherheit im Bereich von ca. 10 – 15%.

Für die Erkennungsgrenze G_{Sr-90}^* und die Nachweisgrenze G_{Sr-90} der Sr-90-Aktivität ergibt sich folgender Formalismus:

Erkennungsgrenze:
$$G_{Sr-90}^* = \varphi_{Y-90} \frac{k_{1-\alpha}^2}{2 \cdot t_0} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4R_0 \cdot t_0}{k_{1-\alpha}^2} \cdot \left(1 + \frac{t_0}{t_Y}\right)} \right]$$

Nachweisgrenze:
$$G_{Sr-90} = \varphi_{Y-90} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{R_0 \left(\frac{1}{t_Y} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2}{4} \cdot \left(\frac{1}{t_Y} + \frac{1}{t_0} \right)}$$

mit

k_i Quantile der Normalverteilung, $i = 1-\alpha, 1-\beta$

R_0 Nulleffektzählrate der Y-90-Messung

t_0 Dauer der Y-90-Nulleffektmessung

t_Y Dauer der Y-90-Messung

φ_{Y-90} Kalibrierfaktor

3.6 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

Yttriumträgerlösung: 10 mg Y^{3+} /ml.

Es werden 8,54 g $YCl_3 \cdot 6H_2O$ in dest. Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt (im Messkolben ansetzen).

Strontiumträgerlösung: 40 mg Sr^{2+} /ml

Es werden 24,154 g $Sr(NO_3)_2$ in dest. Wasser gelöst und auf 250 ml Wasser aufgefüllt (im Messkolben ansetzen).

Cäsiumträgerlösung: 30 mg Cs^{1+} /ml

Es werden 9,501 g $CsCl$ in dest. Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt (im Messkolben ansetzen).

Bariumträgerlösung: 20 mg Ba^{2+} /ml

Es werden 9,514 g $Ba(NO_3)_2$ in dest. Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt (im Messkolben ansetzen).

HDEHP in n-Heptan: 0,45 mol/l.

Es werden 150 ml Bis-(2-ethylhexyl)-hydrogenphosphat mit n-Heptan auf 1000 ml aufgefüllt.

ADOGEN in Toluol:

Es werden 300 ml Adogen 464 (Trioctylmethylammoniumchlorid) mit Toluol auf 1000 ml aufgefüllt.

Boratpuffer: 0,1 mol/l



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU

EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.1.17

Seite: 6

Stand: April 2004

Es werden 38,1 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und 6,18 g $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$ in dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

Titriplex-III-Lösung (0,1 mol/l)

Eriochromschwarz-T (Indikator für Metalltitrationen):

Es werden 99 Teile NaCl und ein Teil Indikator in einem Mörser vermischt.

Salpetersäure (14,4 mol/l)

Salzsäure (12,1 mol/l)

Ammoniaklösung (13,4 mol/l)

Natronlauge (400 g NaOH/l)

Salzsäure (9,0 mol/l): 744 ml Salzsäure (12,1 mol/l) werden mit dest. Wasser auf 1000ml aufgefüllt.

Salzsäure (1,0 mol/l): 83 ml Salzsäure (12,1 mol/l) werden mit dest. Wasser auf 1000ml aufgefüllt.

gesättigte Oxalsäure-Lösung: Löslichkeit: 102 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je Liter H_2O bei 20° C.

Geräte:

Veraschungsöfen

Exsikkator

Bechergläser

Zentrifuge

Scheidetrichter

Nutschen

Trockenschrank

Mylarfolie

Präparateträger

Analysenwaage

Bürette

Erlenmeyerkolben

Betamessplatz

4 Bewertung des Verfahrens

Der gesamte Untersuchungsvorgang ist nicht einfach, die Probenaufbereitung erfordert tiefes chemisches Wissen und großes handwerkliches Geschick bei den diversen chemischen Operationen. Der effektive Personalzeitaufwand beträgt ca. 6 Wochen/Probe (ohne Messzeit). Daher empfiehlt es sich, immer eine ganze Probenreihe gleichzeitig anzusetzen.

5 Dokumentation

Die spezifische Aktivität sollte, bezogen auf Frischmasse, Trockenmasse und Glührückstand, unter Beifügung des Probenentnahmebereichs und Datums festgehalten werden. Die Daten sollten – wie die gamma-spektrometrischen Ergebnisse – entsprechend den Vorgaben in der REI [4] aufbewahrt werden.

6 Bemerkungen

Die Messungen sind zwar einfach, die Probenaufbereitung ist dagegen sehr schwierig.



7 Literatur

- [1] Gesetz zum vorsorgenden Schutz der Bevölkerung gegen Strahlenbelastung (Strahlenschutzvorsorgegesetz, StrVG) vom 19. Dezember 1986, BGBl Teil I, S. 2610 - 2614, Stand: Zuletzt geändert durch Art. 4, Gesetz v. 14.12.2001, S. 3714, <http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/strvg/index.html>
- [2] Meßanleitung für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen, Herausgeber: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Stand 1.10.2000, Urban&Fischer Verlag, München und Jena
- [3] Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen, DIN 25482, April 1989 bis Februar 2003, Beuth-Verlag
- [4] Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen, GMBI. Nr. 29 vom 19.08.1993, S. 502-528 (mit den Anhängen A und D) und GMBI. Nr. 9/10 vom 20.03.1996, S. 195-246 (mit den Anhängen B, C1 und C2).

