



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

Blatt: 3.3.8
Seite: 1 von 11
Stand: Januar 2018

**Schnellmethode zur Bestimmung der Aktivität von
 ^3H , ^{14}C und des Anteils von ^{14}C in Gesamt - C mittels Verbrennung**

Bearbeiter: P. G. Fischer, K.-D. Schmidt, A. Vetter
Landesanstalt für Arbeitsschutz Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
S. Frenzel, Radiochem-Consult Stefan Frenzel, Neu-Isenburg

1	Zweck der Überwachungsmaßnahme.....	2
2	Messgröße, Maßeinheit und zu fordernde Nachweisgrenzen.....	2
2.1	Messgröße.....	2
2.2	Maßeinheit.....	2
2.3	Zu fordernde Nachweisgrenzen.....	2
3	Messverfahren	3
3.1	Probenentnahme	4
3.2	Probenaufarbeitung inkl. Probenvorbereitung.....	4
3.2.1	Probenaufbereitung.....	4
3.2.2	Messung inkl. Kalibrierung, Wartung und Auswertung.....	5
3.2.3	Vorbereitung der Analysenapparatur.....	5
3.2.4	Medienversorgung	5
3.2.5	Verbrennung	5
3.3	Messung.....	7
3.3.1	^3H	7
3.3.2	^{14}C	7
3.3.3	Kalibrierung der Bestimmungsapparatur.....	7
3.3.4	Berechnung der Analysenergebnisse.....	7
3.4	Messunsicherheit und erreichbare Nachweis- und Erkennungsgrenzen.....	8
3.4.1	Messunsicherheit	8
3.4.2	Erkennungsgrenze des Verfahrens.....	9
3.4.3	Nachweisgrenze des Verfahrens.....	9
3.4.4	Berechnungsbeispiele	9
4	Bewertung des Verfahrens.....	10
5	Dokumentation	10
5.1	Dokumentationswürdige Daten	10
5.2	Daten- und Probenaufbewahrung	11
6	Besonderheiten, Bemerkungen.....	11
7	Literaturhinweise.....	11



1 Zweck der Überwachungsmaßnahme

Zweck der Maßnahme ist eine möglichst schnelle routinemäßige Überwachung von Bewuchs, Böden und Nahrung in der Umgebung kerntechnischer Anlagen sowie kontaminierter technischer Produkte und Reststoffe (technische Öle, Kunststoffe wie Styropor PE, etc., Verdampferkonzentrate, Presswasser, Schlamm, Filter, Filtermatten und Holz) auf den Aktivitätsgehalt an ^{14}C , des Verhältnisses von ^{14}C zu Gesamt-C zur Bestimmung von anthropogenem ^{14}C , von freiem HTO oder an einer Matrix fixiertem bzw. in organischem Gewebe gebundenem ^3H sowie die simultane Ermittlung von ^3H - und ^{14}C -Aktivitätswerten.

Die Umgebungsüberwachung auf Radiokohlenstoff in Bewuchs- und Bodenproben ist zurzeit nicht vorgeschrieben, obwohl es vor allem bei Siedewasserreaktoren unter ungünstigen Witterungsverhältnissen in Standortnähe zu Akkumulationen im pflanzlichen Gewebe kommen kann [1].

Vorgeschrieben ist in der REI [2] die Überwachung auf Tritium nur in Oberflächen-, Grund-, und Trinkwässern, die aber vorteilhafter durch andere Messmethoden vorgenommen wird [3].

Im Rahmen der Überwachung kerntechnischer Anlagen ist nach KTA 1503.1 [4] die ^{14}C -Aktivität und die ^3H -Aktivität in der Abluft zu messen.

Die mittels dieser Methode ermittelten Aktivitätswerte können im Rahmen der Untersuchungen zur Ausbreitung von ^3H und ^{14}C in der Biosphäre und zum Einbau der beiden Nuklide in biologischem Material verwendet werden.

2 Messgröße, Maßeinheit und zu fordernde Nachweisgrenzen

2.1 Messgröße

Als Messgröße erhält man die Zählrate des Flüssigszintillationsmessgerätes in Impulsen pro Minute (cpm) die durch den Detektorwirkungsgrad des Spektrometers und verfahrensspezifische Umrechnungsfaktoren (Ausbeute, Einwaage) in eine spezifische Aktivität (Bq pro Mengeneinheit bzw. dem Verhältnis der ^{14}C -Aktivität zur Gesamtkohlenmasse) umgerechnet wird.

2.2 Maßeinheit

Die spezifische Aktivität wird angegeben in: Bq g^{-1} , Bq kg^{-1} , Bq g^{-1} Trockenmasse, Bq kg^{-1} Trockenmasse, Bq g^{-1} Feuchtmasse, Bq kg^{-1} Feuchtmasse, Bq L^{-1} und Bq $^{14}\text{C g}^{-1} \text{C}$.

2.3 Zu fordernde Nachweisgrenzen

Die zu fordernden Nachweisgrenzen der beiden Nuklide für die untersuchten Probenmatrizes hängen von der jeweiligen Aufgabenstellung ab.

Das Erreichen dieser Grenzen ist von der Wasseraufnahmefähigkeit des verwendeten Szintillationscocktails für ^3H , der Vialgröße sowie von eventuellen Mischungslücken des Szintillationscocktails mit Wasser abhängig. Die Nachweisgrenze für ^{14}C ist außer dem Einfluss gerätespezifischer Faktoren durch die CO_2 -Aufnahmekapazität des verwendeten Carbosorb E* begrenzt.

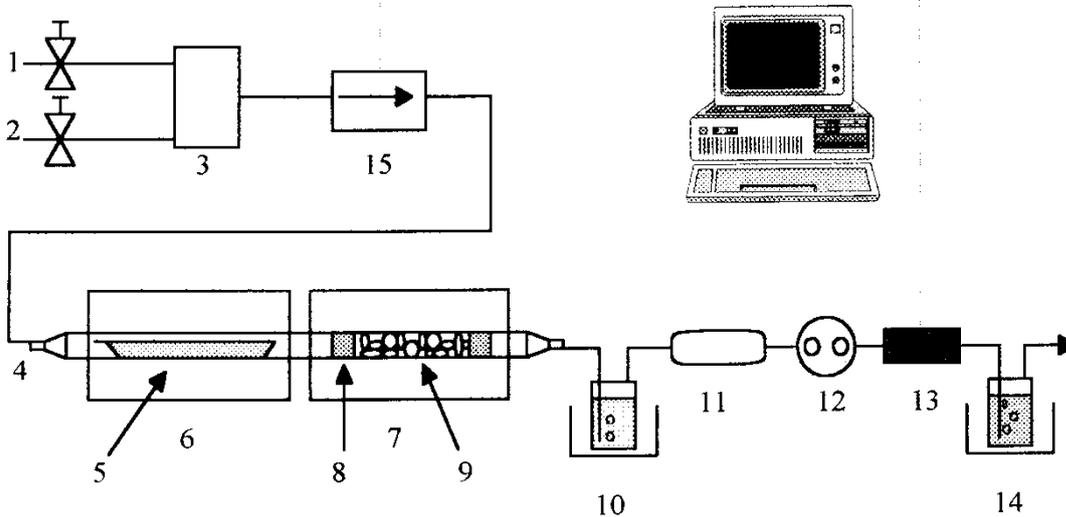
Für die Umgebungsüberwachung kerntechnischer Anlagen sind nach REI bezüglich ^{14}C und ^3H (soweit es sich um biologische Proben handelt, die mittels Verbrennung bestimmt werden müssen) keine Nachweisgrenzen gefordert. Die KTA 1503.1 [4] gibt nur Grenzwerte für die Abluft mit 100 Bq m^{-3} als maximal zulässige Nachweisgrenze für ^3H und mit 5 E+09 Bq pro Jahr für ^{14}C (gesamt) als mindestens zu erfassende Ableitung vor.

Im Rahmen der Überwachungsmaßnahmen nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG) [5] wird die Verbrennungsmethode zur Überprüfung der Einhaltung der Nachweisgrenze für ^3H in Deponiesickerwasser verlangt (Erfassung von organisch gebundenem ^3H). Sie beträgt 10 Bq L^{-1} .

* Carbosorb E ist ein Reagenz der Firma Perkin Elmer zur Aufnahme von CO_2 .

3 Messverfahren

Die Bestimmung der obigen Messparameter erfolgt in einer Apparatur, die gemäß folgendem Schema aufgebaut ist.



- | | |
|---|--|
| 1 O ₂ -Gasflasche | 9 CuO-Granulat oder CuO-Draht |
| 2 N ₂ -Gasflasche | 10 ³ H-Vial (mit Eis gekühlt) |
| 3 Gas-Misch-Regelrohr | 11 Trockenrohr (P ₂ O ₅ , Silicagel) |
| 4 Quarzrohr mit Schlaucholiven | 12 Staubfilter |
| 5 Verbrennungsschiffchen (Keramik, Quarz) | 13 NDIR-Zelle zur CO ₂ -Messung |
| 6 IR-Klappofen | 14 ¹⁴ C-Vial (mit Eis gekühlt) |
| 7 Röhrenofen | 15 Massflowcontroller |
| 8 Pt-Katalysator | |

Das Analysenprinzip beruht auf einer gesteuerten Verbrennung/ Pyrolyse mit anschließender katalytischer Nachoxidation der Verbrennungsgase, selektiver Absorption der beiden Radionuklide in einem geeigneten Absorptionsmittel [6] und anschließender Messung der Nuklidaktivitäten mittels eines LSC-Spektrometers.

Erforderliche Chemikalien:

- Kupfer(II)oxidkatalysator gekörnt oder besser
- Kupfer(II)oxidkatalysator in Drahtform
- Silicagel-Trockenmittel oder Phosphorpentoxid - Trockenmittel
- Schwefelsäure 1 molar
- Flüssigkeitsszintillator für ³H (z.B. Insta-Gel Plus Fa. Perkin-Elmer)
- Carbosorb E (Fa. Perkin-Elmer)
- Sauerstoffbombe (Reinheitsgrad 4.5)
- Stickstoffbombe (Reinheitsgrad 5.0)
- ¹⁴C Standard für die Verbrennung (z.B. Amersham CFR 101)
- ³H Standard für die Verbrennung (z.B. Amersham TRR 101)
- Quarzsand, gegläht



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

Blatt: 3.3.8
Seite: 4 von 11
Stand: Januar 2018

Erforderliche Geräte :

- Elektro-Infrarot Klappofen mit Temperaturregler und Thermomesssonde (z.B. Ströhlein 104 RP)
- Elektroröhrenofen mit Temperaturregler (z.B. Ströhlein D-02 GT)
- Ofen - Tragrahmen
- NDIR-Kohlenstoffbestimmungsapparatur (z.B. C-MAT von Ströhlein) mit Auswerteeinheit
- Quarzrohr , 70 cm lang mit Schliff NS 19 Hülse / NS 19 Kern
- Quarzolive NS 19 Kern mit Schlauchanschluss
- Quarzolive NS 19 Hülse, auf ca. 3 mm für Teflonschlauchanschluss ausgezogen
- 2 Pt-Katalysatornetze
- Quarzwolle
- Teflonschlauch 3 mm innerer Durchmesser
- Gasmischstrecke mit Feinregelventilen und Messkörpern für 2 Gase (z.B. Messrohr der Fa. Novodirect)
- Trockenrohr
- Druckminderer für Sauerstoff
- Druckminderer für Stickstoff
- je 1 Kappe mit Einleitungsrohr für ^{14}C und ^3H , passend für Szintillations-Messvials (Eigenbau)
- Plastikmessvials für Flüssigszintillation
- Heizfön
- Keramik- oder lange Quarzverbrennungsschiffchen
- Ziehdraht zum Positionieren bzw. Entfernen der Verbrennungsschiffchen
- Stativmaterial
- Muffen
- Klammern
- Dispenser 1 mL bis 25 mL
- Flüssigszintillationsspektrometer
- Analysenwaage
- Messpipetten (Eppendorf und Vollpipetten)

3.1 Probenentnahme

Die Probenentnahme der auf ^3H und ^{14}C zu untersuchenden Substanzen erfolgt nach den allgemein anerkannten Regeln wie sie z.B. in den Messanleitungen des Bundes bzw. der Leitstellen [7] vorgeschrieben sind. Tritiumhaltige Proben werden vor Ort zur Vermeidung von Austauschreaktionen (Diffusion) des Tritiums in dicht schließende Behälter (Plastikbeutel, PE-Schraubdeckelbehälter, Glasbehälter) eingebracht und in das Messlabor transportiert. Bei höheren Außentemperaturen sollten die Proben mit Kälteakkus gekühlt werden, um Verluste des im Gewebewasser befindlichen Tritiums zu vermeiden.

3.2 Probenaufarbeitung inkl. Probenvorbereitung

3.2.1 Probenaufbereitung

Die zu untersuchenden festen Proben werden zerkleinert und in die Verbrennungsschiffchen eingewogen. Die Probe kann auch, wenn die Bestimmung von nicht flüchtigem organisch gebundenem ^3H bzw. von ^{14}C in der Trockenmasse erforderlich sein sollte, fein gemahlen und getrocknet werden.

Um ein Verbrennen mit offener Flamme und der damit verbundenen Rußbildung zu vermeiden, sollte die Probe mit vorher geblühtem Quarzsand abgedeckt werden.



3.2.2 Messung inkl. Kalibrierung, Wartung und Auswertung

Die Regelung der Verbrennung zur Vermeidung unkontrolliert und heftig ablaufender Reaktionen erfolgt durch Steuerung des Aufheizprogramms und Variation des Stickstoff-/ Sauerstoffverhältnisses mittels einer gezielten, von der Art der Substanz abhängigen, Teilinertisierung des Sauerstoffstroms mit Stickstoff wodurch ein heftiger, unter Umständen explosionsartiger, Verbrennungsablauf vermieden wird. Als günstig hat sich z.B. bei Gras ein Mischungsverhältnis von 80 Vol. % Stickstoff und 20 Vol. % Sauerstoff erwiesen. Der Gesamtgasstrom sollte bei 2,5 L min⁻¹ liegen. Je nach gewähltem Temperatur-/ Zeitprogramm werden für eine Verbrennung 10 min bis 15 min benötigt. Durch den Einsatz von mehreren (Keramik) oder größeren (Quarz) Verbrennungsschiffchen können Substanzmengen - je nach Dichte des Analysenguts - bis zu einigen 10 g analysiert werden. Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes der Probe wird entweder eine gravimetrische Bestimmung des in Carbosorb E absorbierten CO₂ durch Wägung des Messvials unter Berücksichtigung der Verdampfungsverluste vorgenommen, wobei zum Erhalt reproduzierbarer Ergebnisse eine strikte Einhaltung der zur Kalibrierung der Apparatur angewandten Versuchsbedingungen erforderlich ist, oder es erfolgt - bei Einsatz des C-Mat 5500 PC - eine direkte Ermittlung des Kohlenstoffgehalts durch NDIR-Messung der Verbrennungsgase [8].

3.2.3 Vorbereitung der Analysenapparatur

Vor Beginn der Analytik wird die Quarzapparatur geöffnet und im Mittelbereich des der Nachverbrennung dienenden Röhrenofens wie folgt bestückt:

- Quarzwolle
- Pt-Netzkatalysator
- Quarzwolle
- CuO- Granulat oder CuO in Drahtform
- Quarzwolle
- Pt-Netzkatalysator
- Quarzwolle

Der Röhrenofen, der zur katalytischen Nachverbrennung des Reaktionsgasgemischs dient, wird in Betrieb genommen, wobei eine Betriebstemperatur von 800 °C eingestellt wird.

In das erste Szintillationsvial für die ³H Messung werden 8 mL 1 M Schwefelsäure einpipettiert, in das zweite Vial für die ¹⁴C Messung werden 8 mL Carbosorb E eingefüllt.

Das Trockenrohr, das einen Übertritt von HTO / H₂O in das ¹⁴C Vial verhindern soll, wird mit Silicagel oder Phosphorpentoxidtrockenmittel gefüllt und an beiden Enden mit Glaswolle verschlossen.

3.2.4 Medienversorgung

Die Kühlwasserzufuhr des Infrarot Klappofens wird angestellt.

Die Gasversorgung des Systems (N₂ und O₂) wird in Betrieb genommen, wobei der Sauerstoffanteil je nach Beschaffenheit des Verbrennungsgutes variiert wird.

Die Gesamtflussrate des Gasgemisches soll zwecks besserer Absorption der zu messenden Aktivitäten und einer ausreichenden Verweilzeit am Pt-Katalysator einen Wert von 2,5 L min⁻¹ bis 3,0 L min⁻¹ nicht überschreiten.

Bei heftig reagierenden Substanzen wird der Sauerstoffanteil auf 0,1 L min⁻¹ eingestellt.

3.2.5 Verbrennung

3.2.5.1 Blindwert / Untergrund für die Szintillationsmessung

Das zur Untergrundbestimmung von ³H dienende -gewogene- Vial wird mit der gleichen Menge Schwefelsäure und Szintillationscocktail wie sie bei der Probenverbrennung eingesetzt wurden, befüllt und bis zum Erreichen des Nettoinhaltsgewichts der Probenvials mit geeignetem Wasser (Tiefenwasser o. dgl.) versetzt.



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

Blatt: 3.3.8

Seite: 6 von 11

Stand: Januar 2018

Für die Untergrundbestimmung von ^{14}C wird ein Messvial mit 8 mL Carbosorb E und anschließend mit 12 mL einer geeigneten Szintillatorflüssigkeit befüllt.

3.2.5.2 Bestimmung des freien HTO/ Gewebewasser

Soll nur das freie, nicht in organischem Gewebe gebundene, HTO bestimmt werden, wird nach dem Einschleiben des mit dem eingewogenen Analysengut versehenen Keramikverbrennungsschiffchens in das Quarzrohr die Apparatur verschlossen, mit dem Gasmischrohr verbunden, das in diesem speziellen Fall ohne Sauerstoffzumischung mit $2,5 \text{ L min}^{-1}$ bis 3 L min^{-1} reinem Stickstoff beaufschlagt wird, und nach folgendem Temperatur-/ Zeit-Schema verfahren - ohne Berücksichtigung der Aufheizphasen -, wobei das vorher gewogene Vial 1 (Vial 2 wird nicht befüllt) mit 5 mL bis 8 mL (je nach zu erwartendem Kondensat) 1 M Schwefelsäure beschickt wird:

- 5 Minuten auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$
- 15 Minuten auf $120 \text{ }^\circ\text{C}$

Während des gesamten Vorgangs wird der Bereich Quarzrohrausgang - Teflonschlauch bis zum Vial 1 mittels eines Föns erwärmt, um eine Kondensation des HTO zu vermeiden.

Zwecks besseren Abscheidens des HTO wird das Vial 1 mittels eines mit Eis gefüllten Becherglases gekühlt. Das Vial 1 wird bei ununterbrochenem Gasstrom von der Apparatur entfernt, wobei das Einleitungsrohr mittels eines Dispensers mit 12 mL eines Szintillationscocktails (z.B. Insta-Gel Plus) abgespült wird. Danach wird das Vial samt Inhalt gewogen, das Nettoinhaltsgewicht ermittelt und anschließend die Tritiumaktivität im LSC-Gerät gemessen.

3.2.5.3 Bestimmung des organisch gebundenen oder adsorbierten ^3H

Hierbei wird analog 3.2.5.2 verfahren, wobei allerdings folgende Änderungen zu beachten sind:

- Gasstrom auf ca. $0,1 \text{ L min}^{-1} \text{ O}_2$
- Gesamtgasfluss mit N_2 auf $2,5 \text{ L min}^{-1}$ bis $3,0 \text{ L min}^{-1}$ einstellen
- Temperaturprogramm - ohne Berücksichtigung der Aufheizphasen - wie folgt (s.a. 3.2.5.1):
 - o 5 Minuten auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$
 - o 5 Minuten auf $120 \text{ }^\circ\text{C}$
 - o 5 Minuten auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$
 - o 5 Minuten auf $800 \text{ }^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$

3.2.5.4 Bestimmung von ^{14}C

Die Bestimmung erfolgt unter den gleichen Randbedingungen wie unter 3.2.5.3 beschrieben.

Um eine Absorption des gebildeten CO_2 in dem bei der Verbrennung entstandenen und im Vial 1 auskondensierten Wasser zu verhindern, wird das Vial mit Schwefelsäure gefüllt. Das Vial 2 wird mit 8 mL Carbosorb E befüllt.

Bei der Bestimmung ist darauf zu achten, dass das dem ^{14}C Absorptionsgefäß vorgeschaltete Trockenrohr nicht durchschlägt, sondern stets eine aktive Trockenzone aufweist.

Das mit Carbosorb gefüllte Vial wird von der Apparatur entfernt, wobei das Einleitungsrohr mittels eines Dispensers mit 12 mL eines Szintillationscocktails (z.B. Insta-Gel Plus) abgespült wird.

3.2.5.5 Bestimmung von HTO, gebundenem ^3H und ^{14}C

Zur gleichzeitigen Bestimmung von HTO, gebundenem Tritium und ^{14}C werden beide Vials mit den entsprechenden Absorbentien gefüllt, wobei - falls das HTO getrennt bestimmt werden soll - nach der entsprechenden Austreibphase (s. 3.2.5.2) das vorher gewogene Vial 1 gegen ein neues, mit Schwefelsäure gefülltes und ebenfalls ausgewogenes, Gefäß getauscht werden muss. Das Vial 1 sollte mit Eis gekühlt werden. Die unter 3.2.5.4 getroffene Bemerkung bezüglich der Wirksamkeit des Trockenrohres ist auch hier zu beachten.



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

Blatt: 3.3.8

Seite: 7 von 11

Stand: Januar 2018

Die Temperatur-/ Zeitprogramme entsprechen denen in 3.2.5.2 und 3.2.5.3.

Nach Beendigung der Austreibphase ist unbedingt zuerst das Vial 2 bei laufendem Gasstrom zu entfernen.

Die Vorgehensweise ist dabei genauso, wie oben beschrieben.

3.2.5.6 Bestimmung des Verhältnisses von ^{14}C zu Gesamt-C

Zur Klärung der Frage, ob das in der Probe enthaltene ^{14}C anthropogenen Ursprungs ist (die natürliche ^{14}C -Aktivität beträgt zurzeit ca. $0,3 \text{ Bq g}^{-1}$ Kohlenstoff), wird das Verhältnis von ^{14}C zu Gesamt-C bestimmt.

Dazu werden die Verbrennungsgase - eventuell nach Absorption des ^3H in einem Szintillationsvial - in eine Kohlenstoffbestimmungsapparatur (z.B. C-MAT) geleitet, in der der Gehalt an gebildetem CO_2 mittels einer speziell angepassten NDIR-Messzelle bestimmt wird. Über ein Rechenprogramm wird dann der Gesamtkohlenstoffgehalt ermittelt. Nach Passieren der Messzelle gelangen die Gase in ein mit Carbosorb E gefülltes Messvial, in der das Kohlenstoffdioxid absorbiert wird.

3.3 Messung

3.3.1 ^3H

Das mit Insta-Gel Plus auf 20 mL gefüllte und durch Schütteln homogenisierte Zählvial wird in einem Flüssigszintillationsspektrometer im Bereich von 2 keV bis 18,6 keV gemessen.

Vor der Messung lässt man das Messpräparat ca. 3 Stunden im Dunkeln stehen, um eine etwaig vorhandene Chemolumineszenz abklingen zu lassen.

Zur Bestimmung des Untergrundes wird das unter 3.2.5.1 erhaltene Blindwertpräparat eingesetzt.

3.3.2 ^{14}C

Das mit Insta-Gel Plus auf 20 mL gefüllte und durch Schütteln homogenisierte Zählvial wird in einem Flüssigszintillationsspektrometer im Bereich von 4 keV bis 156 keV gemessen.

Vor der Messung lässt man das Messpräparat ca. 3 Stunden im Dunkeln stehen, um eine etwaig vorhandene Chemolumineszenz abklingen zu lassen.

Zur Bestimmung des Untergrundes wird das unter 3.2.5.1 erhaltene Blindwertpräparat eingesetzt.

3.3.3 Kalibrierung der Bestimmungsapparatur

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate bei der Verbrennung werden handelsübliche Verbrennungsstandards mit ^3H und mit ^{14}C gemäß obiger Vorschriften verbrannt und ausgemessen.

Wir haben dabei in mehreren Versuchsreihen Wiederfindungsraten von 92 % bis 98 % (bereinigt um den Detektorwirkungsgrad des LSC-Geräts) - im Schnitt von 94 % - gefunden.

3.3.4 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der Analysenergebnisse erfolgt nach folgender Gleichung:

$$a = \frac{r_B - r_0}{\eta_V \cdot \varepsilon \cdot m} = r_N \cdot w \quad (1)$$

mit

$$w = \frac{1}{\eta_V \cdot \varepsilon \cdot m} \quad (2)$$

und

a Spezifische Aktivität bzw. Aktivitätskonzentration des ^3H oder ^{14}C der Probe in Bq g^{-1} , Bq kg^{-1} oder Bq L^{-1}

η_V Ausbeute der Verbrennung (im Mittel = 0,94)

ε Detektorwirkungsgrad des Flüssigszintillationsspektrometers für ^3H oder ^{14}C

r_0 Zählrate für den Untergrund/ Blindwert in s^{-1}

r_B Bruttozählrate für das jeweilige Nuklid in s^{-1}



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

Blatt: 3.3.8

Seite: 8 von 11

Stand: Januar 2018

r_N Nettozählrate für das jeweilige Nuklid in s^{-1}
 m Probeneinwaage in g, kg oder L
 w erweiterter verfahrensbezogener Kalibrierfaktor

3.4 Messunsicherheit und erreichbare Nachweis- und Erkennungsgrenzen

3.4.1 Messunsicherheit

Die Gesamtmessunsicherheit des Bestimmungsverfahrens setzt sich aus folgenden Standardmessunsicherheiten zusammen:

- statistische Unsicherheit der Nettozählrate $u(r_N)$:

$$u(r_N) = \sqrt{\frac{r_B}{t_M} + \frac{r_0}{t_0}} \quad (3)$$

mit

r_B = Bruttozählrate der Messprobe
 r_0 = Zählrate des Nulleffekts
 t_M = Messzeit der Messprobe
 t_0 = Messzeit des Nulleffekts

- Unsicherheit bei der Bestimmung der Verbrennungsausbeute $u(\eta_V)$, Erfahrungswert +/- 4,8 %, Rechteckverteilung angenommen, d. h. der Gewichtungsfaktor beträgt $1/\sqrt{3}$:

$$u_{\text{rel}}(\eta_V) = \frac{0,048}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

- Relative Wägeunsicherheit bei der Probeneinwaage $u_{\text{rel}}(m)$, vernachlässigbar

$$u_{\text{rel}}(m) = 0,01 \quad (5)$$

Die relative Standardmessunsicherheit der Nachweiswahrscheinlichkeiten für ^3H bzw. ^{14}C wird durch zwei Einflussgrößen bestimmt:

- Relative Unsicherheit der Aktivitätskonzentration der Standards zur Erstellung der Quenchkurven laut Herstellerangabe:

$$u_{\text{rel}}(c_{\text{H-3}}) = 0,05 \quad (6)$$

$$u_{\text{rel}}(c_{\text{C-14}}) = 0,03 \quad (7)$$

- Relative Unsicherheit bei der Ermittlung der Quenchkurven $u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{H-3}})$, $u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{C-14}})$, Rechteckverteilung angenommen:

$$u_{\text{rel}}(Q_{\text{H-3}}) = \frac{0,025}{\sqrt{3}} \quad (8)$$

$$u_{\text{rel}}(Q_{\text{C-14}}) = \frac{0,025}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

Die resultierende Gesamtunsicherheit der jeweiligen spezifischen Aktivität ergibt sich dann unter Berücksichtigung von (1) und (5) bis (9) zu:

$$u(a) = \sqrt{u^2(r_N) \cdot w^2 + r_N^2 \cdot u^2(w)} = \sqrt{\left(\frac{r_B}{t_M} + \frac{r_0}{t_0}\right) w^2 + a^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w)} \quad (10)$$

mit

$$u_{\text{rel}}^2(w) = u_{\text{rel}}^2(\eta_V) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon_{\text{H-3}}, \varepsilon_{\text{C-14}}) + u_{\text{rel}}^2(m) = u_{\text{rel}}^2(\eta_V) + u_{\text{rel}}^2(c_{\text{H-3}}, c_{\text{C-14}}) + u_{\text{rel}}^2(Q_{\text{H-3}}, Q_{\text{C-14}}) \quad (11)$$

3.4.2 Erkennungsgrenze des Verfahrens

Die Erkennungsgrenze a^* ergibt sich unter Anwendung der DIN ISO 11929 [10] aus (10):

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{r_0 \cdot \left(\frac{1}{t_M} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (12)$$

3.4.3 Nachweisgrenze des Verfahrens

Für die Nachweisgrenze folgt dann

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\left(\frac{a^\#}{w \cdot t_M} + \frac{r_0}{t_M} + \frac{r_0}{t_0} \right) \cdot w^2 + (a^\#)^2 \cdot u_{rel}^2(w)} \quad (13)$$

mit

$k_{1-\alpha}$ = Quantil der Standardnormalverteilung; 1,96 für eine Fehlerwahrscheinlichkeit von 0,025

$k_{1-\beta}$ = Quantil der Standardnormalverteilung; 1,96 für eine Fehlerwahrscheinlichkeit von 0,025

3.4.4 Berechnungsbeispiele

Folgende Erkennungsgrenzen der spezifischen Aktivitäten lassen sich erreichen:

3.4.4.1 Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivitäten für ^3H

Da das von uns untersuchte Gras im Schnitt einen Feuchtegehalt von ca. 70 % aufweist, getrocknetes Gras ca. 50 % des Trockengewichts an Verbrennungswasser liefert und der Szintillationscocktail maximal 10 mL Wasser aufnimmt, erreicht man für ^3H unter Berücksichtigung der Parameter

r_0 0,07 s^{-1} (Nulleffekt im Low-Level-Mode, Kanalbereich 0 keV bis 15 keV),

$\epsilon(\text{H-3})$ 0,25,

t_M 6000 s,

t_0 60000 s,

η_V 0,94,

folgende Erkennungsgrenzen der spezifischen Aktivitäten:

1,66 Bq kg^{-1} Trockengras (entsprechend 18 g Einwaage),

2,55 Bq kg^{-1} Feuchtgras (entsprechend 11,7 g Einwaage),

21,34 Bq kg^{-1} Trockengras bei gleichzeitiger ^{14}C -Bestimmung (1,4 g Einwaage; s.a. 3.4.2.3).

3.4.4.2 Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivitäten für ^{14}C

Unter Berücksichtigung der Parameter:

r_0 0,202 s^{-1} , (Nulleffekt im Low-Level-Mode, Kanalbereich 4 keV bis 70 keV),

$\epsilon(\text{C-14})$ 0,5,

t_M 6000 s,

t_0 60000 s,

η_V 0,94,

sowie einer maximalen Aufnahmekapazität von 58 mMol CO_2 je 10 mL Carbosorb E - entsprechend einer Kohlenstoffmasse von 0,708 g (= 0,212 Bq/ Vial) - einem Gesamtkohlenstoffgehalt von 7 % und der daraus resultierenden Höchstleinwaage von 10,1 g Probenmaterial, erhält man für ^{14}C eine Erkennungsgrenze der Aktivitätskonzentration von 2,51 Bq kg^{-1} Probenmaterial.

3.4.4.3 Verhältnis von ^{14}C / g C

Unter Berücksichtigung folgender Parameter:



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

Blatt: 3.3.8
Seite: 10 von 11
Stand: Januar 2018

Derzeitiger ^{14}C -Pegel von ca. $0,3 \text{ Bq g}^{-1}$ Kohlenstoff [9], Aufnahmekapazität von 58 mMol CO_2 je 10 mL Carbosorb E, entsprechend einer Kohlenstoffmasse von $0,708 \text{ g}$ ($= 0,212 \text{ Bq/ Vial}$), prozentualer Gehalt an Kohlenstoff in getrocknetem Pflanzenmaterial ca. 50% (die einsetzbare Menge an Pflanzenmaterial ist somit auf ca. $1,4 \text{ g}$ begrenzt) sowie

r_0 $0,202 \text{ s}^{-1}$, (Nulleffekt im Low-Level-Mode, Kanalbereich 4 keV bis 70 keV),
 $\varepsilon(\text{C-14})$ $0,5$,
 t_M 6000 s ,
 t_0 60000 s ,
 η_V $0,94$,

errechnet sich die für unser Messsystem (TRI-CARB 2250 CA) erreichbare Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität von ^{14}C zu $0,03584 \text{ Bq g}^{-1}$ (Gesamtkohlenstoff) bzw. zu $0,01792 \text{ Bq g}^{-1}$ Probe.

Mit dem in (13) beschriebenen Term für die Nachweisgrenzen der spezifischen Aktivitäten werden unter unseren Versuchsbedingungen folgende Werte für ^3H (3.4.4.4) und ^{14}C (3.4.4.5) erreicht:

3.4.4.4 Nachweisgrenze der spezifischen Aktivitäten für ^3H

Unter Anwendung der in Kapitel 3.4.4.1 beschriebenen Angaben und Parameter erreicht man folgende Nachweisgrenzen der spezifischen Aktivitäten:

- 3,5 Bq kg^{-1} Trockengras (entsprechend 18 g Einwaage),
- 5,4 Bq kg^{-1} Feuchtgras (entsprechend $11,7 \text{ g}$ Einwaage),
- 45,2 Bq kg^{-1} Trockengras bei gleichzeitiger ^{14}C -Bestimmung ($1,4 \text{ g}$ Einwaage; s.a. 3.4.3.3).

3.4.4.5 Nachweisgrenze der spezifischen Aktivitäten für ^{14}C

Mit den in Kapitel 3.4.4.2 beschriebenen Parametern erhält man für ^{14}C eine Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität von $5,2 \text{ Bq kg}^{-1}$ Probenmaterial.

3.4.4.6 Verhältnis von ^{14}C g^{-1} C

Unter Berücksichtigung der unter 3.4.4.3 angegebenen Parameter errechnet sich nach DIN ISO 11929 [10] die für unser Messsystem (TRI-CARB 2250 CA) erreichbare Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität von ^{14}C zu $0,07416 \text{ Bq g}^{-1}$ (Gesamtkohlenstoff) bzw. zu $0,03708 \text{ Bq g}^{-1}$ Probe.

4 Bewertung des Verfahrens

Die verwendete Verbrennungsapparatur zeichnet sich durch einen einfachen, kostengünstigen Aufbau aus, ist leicht zu bedienen und somit schnell für Routinemessungen einzusetzen.

5 Dokumentation

5.1 Dokumentationswürdige Daten

In einer Labordokumentation werden folgende Daten dokumentiert:

- Probenentnahmeort und Datum
- Name des Probennehmers
- Probenbeschreibung
- zu bestimmende Analysenparameter
- Kurzbeschreibung des Analysenverfahrens nebst eventueller Modifikationen und Vorbehandlungsschritte
- Angabe des Ergebnisses mit Vertrauensbereich
- Gegebenenfalls die Erkennungs- und Nachweisgrenze



5.2 Daten- und Probenaufbewahrung

Die Messergebnisse der Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen auf die Parameter ^{14}C (Messung ist nicht vorgeschrieben) und ^3H werden gemäß der in der REI [2] aufgestellten Forderung dokumentiert und 30 Jahre lang aufgehoben. Die Proben werden nach Abschluss der Messungen verworfen, es sei denn, dass für Überprüfungen Rückstellproben vorgesehen sind, die dann ein Jahr lang aufbewahrt werden.

6 Besonderheiten, Bemerkungen

Neben der Umweltüberwachung wird dieses Analyseverfahren mit sehr gutem Erfolg bei der Überwachung und Klassifizierung radioaktiver Reststoffe und Abfälle eingesetzt.

7 Literaturhinweise

- [1] H. Müller, E. Fischer; Eine Routinemethode für die Überwachung des Kohlenstoff-14 Gehalts in biologischem Material, Zentrallaboratorium für Isotopentechnik, Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Karlsruhe; in: 3.Fachgespräch Arbeitskreis Überwachung der Umweltradioaktivität/ Prakt. Probleme bei der Durchführung der Umgebungsüberwachung/Hrsg. der Bundesminister des Inneren; Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Karlsruhe; 3.-5. April 1979, 233 - 245.
- [2] REI- Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen, in der Fassung vom 19.08.1993, GMBI.Nr.29 (1993), 501 - 528.
- [3] J. Arndt, H. Rühle; Überwachung der Radioaktivität von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser- Loseblattsammlung des Fachverbandes für Strahlenschutz FS-78-15-AKU-Nr. 3.1.12.3 vom 18.9.1980.
- [4] KTA 1503.1, Sicherheitstechnische Regeln des Kerntechnischen Ausschusses: Messung und Überwachung der Ableitung gasförmiger und an Schwebstoffen gebundener radioaktiver Stoffe Teil 1: Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit der Kaminfortluft bei bestimmungsgemäßem Betrieb, Fassung 2016-11.
- [5] Gesetz zum vorsorgenden Schutz der Bevölkerung gegen Strahlenbelastung. Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG) vom 19.12.1986, BGBl. I(1986), 2610 - 2614.
- [6] W. Zinsser; Die ideale Probenvorbereitung in der Flüssigszintillation mit dem Verbrennungsautomaten OX-300; Analytica-Forum 1991.
- [7] Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und externer Strahlung; Herausgeber: der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. Internetpublikation: <http://www.bmub.bund.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/strahlenschutz/radioaktivitaet-in-der-umwelt/messanleitungen/>; zuletzt geändert: 01.01.2015
- [8] Privatmitteilung Firma Ströhlein, Kaarst (1993).
- [9] H. Riedel: Meßmethoden für die Bestimmung von Kohlenstoff-14 in Umwelt- und Abluftproben; STH-Berichte 12/80, 76 ff.
- [10] Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung - Grundlagen und Anwendungen (ISO 11929:2010, DIN ISO 11929, 2011, Beuth-Verlag Berlin.

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