

**Verfahren zur gammaspektrometrischen
Bestimmung von Radionukliden
in Schalentieren (Miesmuscheln)**

G- γ -SPEKT-SCHAL-01

Bearbeiter:

G. Kanisch
A. Krüger

Leitstelle für Fisch und Fischereierzeugnisse, Krustentiere,
Schalentiere, Meereswasserpflanzen

ISSN 1865-8725

Version September 1992

Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“

1 Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Schalentieren (Miesmuscheln)

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren kann zur Untersuchung von Fleisch von Schalentieren verwendet werden. Nach dieser Meßanleitung ist das Fleisch der Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) von der Nordseeküste, welches nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (IMIS-Routineprogramm) zu überwachen ist, zu messen.

Das Verfahren geht von einer Messung mit Germanium-Detektor nach einer vorher erfolgten, zeitaufwendigen Veraschung aus. Deshalb ist es insbesondere auch für Low-Level-Messungen an Miesmuschelfleisch im Rahmen radioökologischer Untersuchungen geeignet, bei denen die für die Ableitung von Wiederaufarbeitungsanlagen charakteristischen gammastrahlenden Radionuklide, wie z. B. Co-60, Ru-106, Sb-125 und Cäsium-Isotope erfaßt werden sollen.

2 Probeentnahme

Zur Beschaffung von Miesmuschelproben von der deutschen Nord- und Ostseeküste besteht die Möglichkeit, sich an Fischereigenossenschaften, oder direkt an Muschelfischer zu wenden. Vom Muschelfischer kann man eine genaue Auskunft über die Herkunft der gefischten Muscheln bekommen. Der Probenehmer muß sich für die bei den Fischereigenossenschaften beschafften Proben genaue Informationen über deren Herkunft geben lassen.

Haupterntezeit für die Miesmuscheln sind die Monate September bis März. Die Muscheln, die vom Kutter aus mit einer Dredge von der Muschelbank aufgenommen wurden, sollen bereits mit Seewasser in einer Waschtrommel gereinigt worden und somit von Schlick und Bewuchs befreit worden sein.

Für den Verkauf im Handel bestimmte Miesmuscheln müssen eine Mindest-Schalenlänge von 4 cm haben. Solche Muscheln sollen auch für die auf Radioaktivität zu untersuchende Probe verwendet werden. Um eine Gammamessung mit anschließender Sr-90-Bestimmung durchführen zu können, wird empfohlen, eine Muschelprobe von mindestens 15 kg (mit Schalen) zu entnehmen. Die Muscheln müssen «lebensfrisch», d. h. die Schalen müssen noch geschlossen sein. Die Probe muß in frischem Zustand, gekühlt gelagert (Eiskisten) ins Labor transportiert werden. Dort wird die Probe über Nacht gekühlt (aber nicht tiefgefroren) gelagert und muß dann möglichst bald verarbeitet werden.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die aus den Miesmuschelschalen entfernten Weichkörper (vereinfacht als Fleisch bezeichnet) werden gesammelt. Die gesamte erhaltene Feuchtmasse wird getrocknet und anschließend längere Zeit bei einer Ofentemperatur von maximal 450 °C verascht. Die Asche wird daraufhin nach Homogenisierung auf einem Germanium-Halbleiter-Detektor gemessen.

Iod-Isotope können wegen ihrer Verflüchtigung bei der Veraschung mit diesem Verfahren nicht quantitativ nachgewiesen werden, dazu wird auf die Meßanleitung G- γ -SPEKT-SCHAL-02 verwiesen.

3.2 Probenvorbereitung

Sind die Muscheln nicht bereits von Schlick und grünem Bewuchs befreit, muß dies im Labor in größeren Gefäßen mit kaltem Leitungswasser und Bürsten nachgeholt werden.

Der nächste Schritt besteht darin, die geschlossenen Muschelschalen zu öffnen, wobei zu beachten ist, daß es sich um noch lebende Tiere handelt. Dazu wird das folgende, in der Leitstelle praktizierte Verfahren angewendet.

In ein großes Gefäß (40-Liter-Kunststoffwanne) wird aus einem Leitungswasser-Boiler, der einige Zeit vorher auf Maximaltemperatur (ca. 75 °C) eingestellt wurde, erhitztes Wasser gegeben. Dort werden die Muscheln hineingeworfen und bleiben solange darin, bis zu erkennen ist, daß sich die Schalen gerade zu öffnen beginnen. Während dieses Vorgangs kühlt das Wasser im allgemeinen schnell ab, so daß der Verlust an Radionukliden nicht allzu groß sein wird. Die sich öffnenden Muscheln werden aus dem Wasser herausgenommen und zum Abtropfen in ein Sieb gegeben. Danach können die Schalen problemlos mit einem Haushaltsmesser aufgeklappt werden. Der Weichkörper wird, z. B. mit einer leeren Muschelschale, aus den Schalenhälften herausgekratzt und in eine Schüssel gegeben. Dieser Vorgang nimmt einige Zeit in Anspruch, so daß es sich empfiehlt, mit mehreren Personen daran zu arbeiten.

Die gesamte in einer oder mehreren Schüsseln gesammelte Feuchtmasse stellt die Ausgangssubstanz für die Radioaktivitätsbestimmung dar. Der Muschelsaft, der sich während dieser Zeit in der Schüssel sammelte, muß in die Messung einbezogen und darf nicht verworfen werden. Auf die gesamte Feuchtmasse (einschließlich Muschelsaft), die zu ermitteln ist, ist das Ergebnis der Aktivität zu beziehen.

Die Feuchtmasse (als Fleisch bezeichnet) wird zur anschließenden Trocknung in mit Transparentpapier ausgelegte größere Edelstahlschalen oder, bei sehr kleinen Mengen, in Porzellanschalen überführt. Die Trocknung in geeigneten Trockenschränken erfolgt 1 bis 2 Tage bei einer Temperatur von etwa 110 °C. Danach wird die Trockenmasse ermittelt. Das Verhältnis Feuchtmasse zu Trockenmasse liegt für Miesmuschelfleisch bei etwa 5,0.

Die anschließende Veraschung erfolgt ebenso wie bei Fischfleisch. Hierzu wird auf die Meßanleitung G- γ -SPEKT-FISCH-01 verwiesen.

Nachdem die Veraschung beendet und die Probe abgekühlt ist, wird die Aschemasse ausgewogen. Für Miesmuschelfleisch ist mit einem Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse von etwa 50 (Bereich 30 bis 70) zu rechnen. Dieses Verhältnis wird bei der

Berechnung des Meßergebnisses für den Bezug auf die Feuchtmasse benötigt. Die Asche wird zum Abschluß mit einem Mörser homogenisiert und dann zur Gammamessung in einen geeigneten, der Menge der Asche angepaßten Meßbecher eingefüllt und darin mit einem Stempel vorsichtig mit Handkraft zusammengepreßt.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Aufarbeitung ist nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

Zur Messung der Aschen wird ein Reinst-Germanium-Detektor eingesetzt (von 20 bis 25% relativer Nachweiswahrscheinlichkeit verglichen mit einem 3'' \times 3''-NaI(Tl)-Detektor für die 1332,5-keV-Linie von Co-60; die Halbwertsbreite h bei 1332,5 keV sollte nicht größer als etwa 2,2 keV sein). Die für die Abschirmung verwendete Bleiburg sollte eine allseitige Wandstärke von 10 cm besitzen.

Zum Einfluß des K-40-Gehaltes wird auf die Meßanleitung G- γ -SPEKT-FISCH-01 verwiesen. Als Schätzwert für den Gehalt an K-40 im Miesmuschelfleisch kann man einen Wert von etwa 45 Bq \cdot kg⁻¹ FM annehmen.

Wegen der meist geringen Aschemengen werden zylindrische Meßgefäße aus Kunststoff (PVC) unterschiedlicher Größe verwendet, wobei auch mit wechselnden Füllhöhen im Meßbecher zu rechnen ist. Die Böden der Gefäße sollen möglichst plan sein. Für Aschemassen von nur wenigen Gramm empfiehlt sich die Verwendung eines 50 ml-Gefäßes, wobei dann die genaue Zentrierung des Gefäßes auf dem Detektor zu beachten ist.

Zu grundlegenden Ausführungen zur Gammaskpektrometrie wird auf die Kapitel IV.1.1 bis IV.1.3 dieser Meßanleitungen verwiesen.

Die Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit unter Einbeziehung der zu Wasser unterschiedlichen Selbstabsorption erfolgt wie in der Meßanleitung G- γ -SPEKT-FISCH-01. Ebenso sind die dort aufgeführten Anmerkungen zur Ermittlung des Null-effektes zu beachten.

5 Berechnung des Analyseergebnisses

Für die Auswertung von Gammaskpektren stehen kommerzielle Auswerteprogramme für Personal Computer zur Verfügung. Auf die dabei im einzelnen durchzuführenden Berechnungen wird in Kap. IV.1.1 dieser Meßanleitungen ausführlicher eingegangen.

Ist vom Nuklid r eine Gammalinie mit der Netto-Zählrate R_r nachgewiesen worden, errechnet sich die spezifische Aktivität a_r des Nuklids r , bezogen auf die Feuchtmasse (FM) und den Zeitpunkt der Probeentnahme nach der Gleichung 1 (vgl. Meßanleitung G- γ -SPEKT-FISCH-01):

$$a_r = \frac{R_r \cdot f_2}{\varepsilon \cdot p_\gamma \cdot m_A \cdot q_F \cdot f(t_A, t_m, \lambda_r)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (1)$$

Darin bedeuten:

- ε = von der Energie und Füllhöhe abhängige Nachweiswahrscheinlichkeit für Wasser
 f_2 = Selbstabsorptionskorrektionsfaktor für Asche
 p_γ = Gamma-Emissionswahrscheinlichkeit
 m_A = Masse der zur Messung eingesetzten Asche in kg
 q_F = Verhältnis Feuchtmasse/Aschemasse
 t_A = Zeitdifferenz zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung in s
 t_m = Meßzeit in s
 λ_r = Zerfallskonstante des Nuklids r ($\lambda_r = \ln 2/t_r$) in s^{-1}
 t_r = Halbwertszeit des Nuklids r in s

Abklingfaktor:

$$f(t_A, t_m, \lambda_r) = (e^{-\lambda_r \cdot t_A}) \cdot (1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}) / (\lambda_r \cdot t_m).$$

Die Standardabweichung $s(a_r)$ der spezifischen Aktivität a_r lautet:

$$s(a_r) = s(R_r) \cdot a_r / R_r \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM} \quad (2)$$

wobei die Standardabweichung der Nettozählrate $s(R_r)$ nach dem im Kapitel IV.5.4 vorgestellten Verfahren zu berechnen ist, bzw. vom Auswerteprogramm zu übernehmen ist. Für ein Rechenbeispiel zu Gl. 1 wird auf die Meßanleitung G- γ -SPEKT-FISCH-01 verwiesen.

5.1 Fehlerbetrachtung

Die nach Gl. 2 errechnete Standardabweichung berücksichtigt nur den zählstatistischen Anteil. Hinzu kommt eine Unsicherheit aus der Kalibrierung, die im allgemeinen nicht unter 5% und vor allem bei größeren Summationskorrekturen insgesamt bis zu 7% betragen kann. Wenige Prozent an Unsicherheiten bei der Bestimmung der Probenmassen und des Verhältnisses Feuchtmasse zu Aschemasse (andere Fehler sind vernachlässigbar) kommen weiterhin dazu und müssen nach den Regeln des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen, Abschnitt 4.9, zu der zählstatistischen Unsicherheit addiert werden. Weiterhin können geringe, schlecht kontrollierbare Radionuklidverluste durch die Probenvorbereitung (Warmwasserbad) hinzukommen. Erfahrungsgemäß liegt die gesamte Unsicherheit im Bereich von etwa 10 bis 15%.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Berechnung der Nachweisgrenzen erfolgt nach Gleichung 4.32a oder 4.39a in den Abschnitten 4.5 und 4.6 des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen; Rechenbeispiele dafür finden sich auch in den Abschnitten 6.4 bis 6.7 des Kapitels IV.5. Von dem verwendeten Auswerteprogramm erhaltene Nachweisgrenzen müssen gegebenenfalls nachträglich korrigiert oder umgerechnet werden, wenn nicht alle Parameter – wie hier in Gl. 1 beschrieben – verwendet werden können. Dies gilt vor allem auch für eine zum Abschnitt 4.5 des Kapitels IV.5 abweichende Definition der Nachweisgrenze im verwendeten Programm.

Tabelle 1: Typische Nachweisgrenzen für Miesmuschelfleischaschen in Abhängigkeit von der zur Veraschung eingesetzten Ausgangsmenge in kg Feuchtmasse, ermittelt aus realen Aschespektren
Abschirmung: 10 cm Blei; Ge-Detektoren mit etwa 24% relative NWW; zylindrischer Meßbecher mit 6,8 cm Durchmesser
NWG in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM, bezogen auf Meßdatum, Meßzeit 20 Stunden.

Nuklid	E (keV)	Nachweisgrenzen ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM) für folgende Ausgangsmengen in kg FM:				
		1 kg	2 kg	3 kg	4 kg	5 kg
Co-60	1332,5	0,055	0,052	0,048	0,044	0,040
Ru-103	497,1	0,022	0,021	0,019	0,018	0,017
Ru-106	621,8	0,28	0,26	0,25	0,23	0,21
Sb-125	427,9	0,076	0,071	0,067	0,062	0,057
Cs-134	604,7	0,030	0,028	0,026	0,024	0,023
Cs-137	661,7	0,031	0,029	0,028	0,026	0,024

In Tabelle 1 sind für einige Radionuklide typische, aus mehreren Aschespektren von Miesmuschelfleisch ermittelte Nachweisgrenzen in Abhängigkeit von der Miesmuschelfleisch-Ausgangsmenge in kg Feuchtmasse zusammengestellt.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Chemikalien werden nicht benötigt, da radiochemische Trennungen nicht durchzuführen sind.

7.2 Geräte

Probeentnahme

- Eisbehälter/Kühlbehälter

Probenvorbereitung

- Waage
- Haushaltsmesser
- Kunststoffwanne (40 Liter) für das Warmwasserbad der Muscheln
- Kunststoffwanne (10 Liter) und Haushaltssieb zum Abtropfen
- Trockenschrank
- Warmwasserboiler

Veraschung

- Veraschungsöfen mit katalytischer Nachverbrennung (organische Abgase müssen vollständig zu CO_2 und H_2O verbrannt werden)
- Edelstahlschalen (V4A): 40×40 cm, 40×20 cm, 20×20 cm; Höhe: 6,5 cm
- Transparentpapier zum Auslegen der Edelstahlschalen: Schleicher & Schuell, No. 10620563 $90/95 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$
- Mörser zum Homogenisieren der Asche

Messung

- zylindrische Kunststoffgefäße verschiedener Größe mit möglichst ebenem Boden
- Reinstgermanium-Halbleiterdetektoren ($> 20\%$ relative Ansprechwahrscheinlichkeit, Halbwertsbreite $< 2,2$ keV bei 1,33 MeV)
- Vorverstärker, Hochspannungsversorgungseinheit sowie Hauptverstärker
- NIM-Überrahmen zur Aufnahme von NIM-Modulen
- Analog-Digital-Konverter (ADC) als NIM-Modul
- Vielkanalanalysator bzw. externes Memory-Buffer-Modul (NIM), mit mindestens 4096 Kanälen
- Personal Computer mit entsprechender Software zur Auswertung der Spektren, sowie bei Verwendung eines externen Buffer-Moduls mit Software zur Vielkanalanalysator-Emulation
- Bleiabschirmung (10 cm Wandstärke)