

# **Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Fisch**

G- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-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 Fisch

## 1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren kann zur Untersuchung von Fischproben verwendet werden, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (IMIS-Routineprogramm) und der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen im bestimmungsgemäßem Betrieb zu überwachen sind.

Da die Messung mit einem Germanium-Detektor nach einer vorher erfolgten, zeitaufwendigen Veraschung erfolgt, ist das Verfahren insbesondere auch für Low-Level-Messungen im Rahmen radioökologischer Untersuchungen geeignet.

## 2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Fisch ist man – insbesondere bei Meeresfisch – größtenteils auf die Unterstützung durch die entsprechenden Berufssparten (Berufsfischer) bzw. auf das Angebot des Fischmarktes angewiesen.

Es ist wichtig, daß die zu entnehmende Probe dem Herkunftsgewässer zugeordnet werden kann. Der Probenehmer hat dieses sicherzustellen. Der Name des Gewässers gehört zur vollständigen Probenbeschreibung.

Für eine in Fließgewässern und anderen *Binnengewässern* durchzuführende Probeentnahme ist neben dem zeitaufwendigen Angeln der Einsatz eines Elektrofischgerätes mit Stromaggregat, beides von einem geeigneten Schlauchboot oder Holzboot aus betrieben, möglich; dazu muß eine Genehmigung der zuständigen Aufsichtsbehörde vorliegen. Der Einsatz von geeigneten Netzen (Zugnetze, Stellnetze) ist ebenfalls möglich.

Im Bereich der Binnengewässer ist es nicht zu empfehlen, Fischproben vom Markt zu holen, da die erforderliche Gewässerzuordnung in der Regel nicht gegeben ist.

Für die Probeentnahme von Fischen aus *Fischzuchtanstalten* – hier sind vor allem Forellen, Karpfen und Schleie von wirtschaftlicher Bedeutung – wird der Probenehmer sich die Fische in der Fischzucht geben lassen.

Im *küstennahen Bereich* der Nord- und Ostsee sowie in den tidebeeinflussten Flußästuarren ist man bei der Probeentnahme überwiegend auf die Benutzung von Krabbenkuttern und Hamenkuttern angewiesen. Für die nach dem IMIS-Routineprogramm durchzuführende Überwachung von *Seefisch* (Meeresfisch) ist vorgesehen, die Fischproben bei Anlandungen auf den Seefischmärkten zu entnehmen. Zwar ist es damit nicht möglich, exakte geografische Positionen der Fangorte zu erhalten, sicher kann man aber, wenn man den zu entnehmenden frischen Fisch einem Fischkutter genau zuordnen kann, von den Fischern Angaben über das Fanggebiet erhalten. Dies wird für die Zwecke der Überwachung als ausreichend angesehen. Die Angabe, ob es sich bei der Herkunft der Fische z. B. um Nordsee oder Ostsee (oder andere Meere) handelt, ist auf jeden Fall erforderlich; die Nennung des Fischmarktes allein reicht nicht aus.

Bei der Zusammenstellung mehrerer einzelner Fische zu einer Probe ist darauf zu achten, daß es sich nicht um zu kleine Exemplare handelt, sondern um solche, die für den Verzehr bestimmt sind und in den Handel gegeben werden könnten. Der Aktivitätsgehalt bei-

spielsweise an Cäsium-Isotopen steigt im Falle eines annähernden Gleichgewichtes zwischen Aufnahme und Abgabe in der Regel mit der Körperlänge eines Fisches. Im Falle frischen Fallouts können aber, abhängig von der Fischart, deren Lebensgewohnheiten und der Jahreszeit, erhebliche Abweichungen von dieser Regel auftreten: Beim Flußbarsch können dann gerade Jungfische die höchsten Cäsium-Gehalte aufweisen.

Die frisch gefangenen Fische werden am Probeentnahmeort nach der schnellen Tötung nach Arten sortiert, in Kunststoffbeutel abgepackt und in Eiskisten ins Laboratorium transportiert. Bis zur weiteren Bearbeitung im Laboratorium werden die Fischproben bei ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  tiefgefroren gelagert.

Vorzugsweise wird das Fischfleisch zu untersuchen sein. Bei einigen Fischarten, wie z. B. Sprotten, kann wegen deren geringer Größe auch der Gesamtfisch untersucht werden. Entscheidend ist, wie der Fisch üblicherweise verzehrt wird. Für die Untersuchung auf Cäsium-Isotope ist zu beachten, daß die Anreicherung in Fleisch und anderen Bestandteilen wie Skelett und Haut annähernd gleich ist. Es sei hier angemerkt, daß die Verhältnisse für Strontium-Isotope ganz andere sind: Strontium-Isotope werden hauptsächlich im Skelett und in der Haut angereichert, im Fischfleisch jedoch kaum.

Die Probenmenge richtet sich nach dem Untersuchungszweck. Für Untersuchungen nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz und der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung sind etwa 1,5 kg Fischfleisch erforderlich. Sind an diesen Proben nach der Veraschung auch Sr-90-Analysen durchzuführen, sollte man die Ausgangsmenge auf bis zu 5 kg Fischfleisch erhöhen.

### **3 Analytik**

#### **3.1 Prinzip der Methode**

Die Fische werden nach dem Auftauen in frischem Zustand filetiert. Das erhaltene Fischfleisch wird getrocknet und anschließend längere Zeit bei einer Ofentemperatur von maximal  $450^{\circ}\text{C}$  verascht. Die Asche wird daraufhin nach Homogenisierung auf einem Germanium-Halbleiter-Detektor gemessen.

Iod-Isotope können wegen ihrer Flüchtigkeit bei der Veraschung mit diesem Verfahren nicht quantitativ gemessen werden. Dazu wird auf die Meßanleitung G- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-02 verwiesen.

#### **3.2 Probenvorbereitung**

Die Fische werden zunächst aufgetaut. Danach werden sie, sofern dies vorgesehen ist, in frischem Zustand filetiert, wobei darauf zu achten ist, daß Gräten möglichst weitgehend entfernt werden. Das erhaltene Material (Fleisch oder Gesamtfisch) wird grob zerkleinert und zur anschließenden Trocknung in mit Transparentpapier ausgelegte größere Edelstahlschalen oder, bei sehr kleinen Mengen, in Porzellanschalen überführt. Die gesamte eingesetzte Feuchtmasse ist zu ermitteln.

Wird eingefrorenes Filet aufgetaut, ist darauf zu achten, daß die beim Auftauen freierwerdende Gewebeflüssigkeit nicht verworfen werden darf, sondern in die Trocknung und Veraschung einbezogen werden muß. Solche Filetproben sollten daher direkt in mit Transparentpapier ausgelegten Edelstahlschalen aufgetaut werden.

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 Fischfleisch bei etwa 5.

Die bei der anschließenden Veraschung in den Veraschungsofen einzusetzende Probenmenge richtet sich nach der Größe des Ofens. Auf spezielle Hinweise und Angaben der Herstellerfirma des Ofens ist zu achten. Es wird dringend empfohlen, einen Veraschungsofen mit katalytischer Nachverbrennung einzusetzen, um zum einen mögliche Ablagerungen von Schwelprodukten in Schornsteinen (bzw. Entlüftungsschächten) und zum anderen die dabei auftretende Umweltbelastung zu vermeiden. Auch ist zu empfehlen, im Entlüftungsschacht hinter der Nachverbrennung mit Hilfe eines Lüftermotors einen regelbaren leichten Unterdruck zu erzeugen, um die Gase besser abzusaugen. Die Steuereinheit des Ofens soll gewährleisten, daß eine vorwählbare Maximaltemperatur nicht überschritten werden kann, um bei Veraschung insbesondere fettreichen Probenmaterials unkontrollierbare Vorgänge wie Brennen oder gar Explosionen zu vermeiden.

Für den Veraschungsvorgang empfiehlt es sich bei Fisch, die angestrebte Endtemperatur von 450 °C möglichst langsam zu erreichen, d. h. man arbeitet vorzugsweise nach einem Temperaturprogramm (dies wird in der Leitstelle mit einer auf einem PC laufenden Programmsteuerung mit eingebbaren Temperatur-Zeit-Kurven durchgeführt).

#### **Veraschung:**

1. Abschnitt: langsame Temperaturerhöhung auf 260 °C innerhalb von 24 Stunden
2. Abschnitt: 12 Stunden Veraschung bei 260 °C
3. Abschnitt: Erhöhung auf 300 °C innerhalb einiger Stunden und Verbleiben bei 300 °C für etwa 12 Stunden
4. Abschnitt: Erhöhung auf 350 °C innerhalb einiger Stunden und Verbleiben bei 350 °C für etwa 12 Stunden
5. Abschnitt: Erhöhung auf 410 °C und Verbleiben bei 410 °C für etwa 12 Stunden
6. Abschnitt: Erhöhen auf 450 °C und Verbleiben bei 450 °C für 12 Stunden

Die Veraschungsabschnitte 2 und 5 sind besonders kritisch und bedürfen ständiger Überwachung und gegebenenfalls geringer Temperaturkorrekturen. Vor allem bei fettreichem Material (z. B. Aal, Makrele, Hering, Sprotte) sollte das Programm aus Vorsichtsgründen verlängert werden, d. h. die einzelnen Abschnitte länger laufen. Da bei der Veraschung von größeren, besonders fettreichen Proben (z. B. Dorschleber) die Gefahr besteht, daß sich die Proben im Ofen entzünden (bei etwa 400 °C), dürfen die Schalen nur in relativ dünner Schicht belegt sein. Man sollte in diesen Fällen eine unter 380 °C liegende Maximaltemperatur wählen.

Die dabei erhaltene Asche sollte möglichst wenig schwarze Kohlereste enthalten. Sind noch Kohlenstoffreste enthalten, ist dies für den Zweck der gammaspektrometrischen Messung allein nicht erheblich. Sollen später aber radiochemische Analysen (z. B. Sr-90, Plutonium) durchgeführt werden, muß die Asche eine nahezu weiße Farbe haben. Nötigenfalls ist der Abschnitt 6 bei 450 °C entsprechend zu verlängern. Diese Nachveraschung muß nicht mehr unbedingt im temperaturgesteuerten Veraschungsofen erfolgen, sondern kann z. B. auch in kleineren Kammeröfen durchgeführt werden, wobei die Endtemperatur recht schnell angefahren werden kann.

Nachdem die Veraschung beendet und die Probe abgekühlt ist, wird die Aschemasse ermittelt. Für Fischfleisch ist mit einem Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse von etwa 80 (Bereich 65 bis 95) zu rechnen. Bei Gesamtfisch kann es um den Faktor 2 niedriger sein. Diese Relation wird bei der Berechnung des Meßergebnisses für den Bezug auf 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.

Bei einer Maximaltemperatur von 450 °C ist bei der Veraschung nicht auszuschließen, daß sich ein kleiner Anteil der Cäsium-Isotope verflüchtigen kann. Versuche dazu (gesamte Veraschungsdauer 154 Stunden) haben veraschungsbedingte Verluste von etwa 1 % ergeben. Demnach ist der Cäsiumverlust bei dieser Veraschungstemperatur gegenüber den anderen Meßunsicherheiten noch vernachlässigbar. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß dies vermutlich nur für ein wie oben beschriebenes, oder ähnliches Temperaturprogramm gilt. Es ist auf jeden Fall davon abzuraten, daß von Anfang an auf 450 °C hochgeheizt wird.

### 3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Aufarbeitung ist nicht erforderlich.

## 4 Messung der Aktivität

### 4.1 Allgemeines

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.

Da ein wesentlicher Beitrag zum Gammaspektrum – und damit zum Untergrund beispielsweise der Cs-137-Linie – vom Comptonspektrum des in der Meßprobe befindlichen K-40 herrührt, sind ausgesprochene Low-Level-Versionen für den Detektor, aber auch für die Bleiabschirmung, zur Messung von Fisch allein nicht erforderlich. Als guten Schätzwert für den Gehalt an K-40 im Fischfleisch kann man einen Wert von 110 Bq  $\cdot$  kg<sup>-1</sup> FM annehmen, für Gesamtfisch ist er niedriger. Beispielsweise wird die kanalbezogene Nulleffektzählrate (in Impulsen je Kanal und Sekunde) bei einer 1,4-kg-Stintprobe (Gesamtfisch, 42 g Asche), die Bleiabschirmdicke betrug 10 cm, im Bereich 350 bis 900 keV durch den K-40-Gehalt der Asche um etwa den Faktor 1,4 erhöht; im Falle einer höheren K-40-Gesamtaktivität (Rotbarschfleischasche von 5,8 kg Fleisch) erhöht sich die kanalbezogene Nulleffektzählrate auf demselben Detektor durch das K-40 entsprechend um etwa den Faktor 3,0.

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 Gammaspektrometrie wird auf die Kapitel IV.1.1 bis IV.1.3 dieser Meßanleitungen verwiesen.

## 4.2 Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit

### 4.2.1 Kalibrierung mit wäßriger Lösung

Die Kalibrierung erfolgt mit einer wäßrigen Lösung, die mit Hilfe einer Standardmischung (zu beziehen beispielsweise bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt) hergestellt wird. Es ist zu empfehlen, zusätzlich die Nuklide Cs-134 und Co-60 dazuzugeben, um Schätzwerte für deren Summationskorrekturen zu bekommen. Für die bessere Ermittlung des niederenergetischen Teils der energieabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeit (im folgenden mit NWW abgekürzt) können noch die Nuklide Cd-109, Am-241 und gegebenenfalls Pb-210 verwendet werden.

Die verwendeten Aktivitäten und Meßzeiten sollen so gewählt werden, daß die statistischen Zählfehler der einzelnen Gammalinien einen Wert von 1 % sicher unterschreiten.

Zur Ermittlung der Energieabhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit wird auf Kap. IV.1.1 dieser Meßanleitungen verwiesen.

Wegen recht variabler Mengen an Probenaschen empfiehlt es sich, jeweils für mehrere Füllhöhen im verwendeten Meßbecher eine solche Kalibrierung durchzuführen. Eine füllhöhenabhängige Darstellung der energieabhängigen NWW ist in kommerziellen Auswertprogrammen allerdings bisher nicht verfügbar.

Tabelle 1 zeigt ein Beispiel der Auswertung einer Kalibrierung, bei der die oben aufgeführten Radionuklide verwendet wurden. Die angepaßte Funktion wurde unter Verwendung der mit dem Symbol \* hinter der Energieangabe gekennzeichneten Linien ermittelt. Unter der Spalte «Fit» sind die mit der angepaßten Funktion berechneten Werte der NWW aufgeführt. In der letzten Spalte sind für die von Koinzidenzsummutation betrof-

**Tabelle 1:** Ergebnis der Auswertung einer Kalibrierung im Hinblick auf Summationskorrekturen: 22 ml wäßrige Lösung in einem 50 ml-Gefäß (19 mm Füllhöhe) auf einem 24 %-Ge(Li)-Detektor

Nuklid	Energie (keV)	NWW gemessen (%)	NWW Fit (%)	Summ.- Korrektion
Ce-139	165,9*	7,2931	7,2890	
Ba-133	276,4	3,7059	4,6660	1,259
Ba-133	302,9	3,7785	4,3080	1,140
Ba-133	356,0	3,3989	3,7406	1,101
Ba-133	383,9	3,7755	3,5025	0,928
Be-7	477,6*	2,9177	2,8941	
Cs-134	563,2	2,2226	2,5059	1,127
Cs-134	569,3	1,9946	2,4825	1,245
Cs-134	604,7	2,0665	2,3551	1,140
Cs-137	661,7*	2,1621	2,1771	
Cs-134	795,8	1,6259	1,8528	1,140
Cs-134	801,9	1,4627	1,8405	1,258
Mn-54	834,8*	1,7793	1,7770	
Y-88	898,0	1,5417	1,6673	1,081
Zn-65	1115,5*	1,3844	1,3796	
Co-60	1173,2	1,2369	1,3202	1,067
Co-60	1332,5	1,0999	1,1813	1,074
Cs-134	1365,1	1,4214	1,1565	0,814
Y-88	1836,1	0,8150	0,8928	1,095

fenen Linien die Werte der Summationskorrekturen aufgeführt, die als Quotient von angepaßter («Fit») und gemessener NWW berechnet wurden (3).

#### 4.2.2 Selbstabsorptionskorrektion

Bei der Kalibrierung mit wäßriger Lösung vernachlässigt man den Einfluß der zum Wasser unterschiedlichen Schüttdichten der Fischaschen auf die NWW. Dies Problem läßt sich dadurch reduzieren, daß man Fischasche in einem Becherglas mit einer geringen Lösungsmenge mit aktiver Lösung dotiert, diese unter stetem Rühren eintrocknet und homogenisiert und dann zur Kalibrierung verwendet. Dabei muß man aber auch Unsicherheiten durch Aktivitätsverluste an den Gefäßwandungen in Kauf nehmen (anschließende Kontrollmessung des Becherglases, des Rührstabes), sowie durch mögliche Inhomogenität der Kalibrierprobe.

Eine rechnerische Abschätzung dieses Einflusses (vgl. Kap. IV.1.1 dieser Meßanleitungen), ebenso aber auch eine experimentelle Bestimmung dieses Einflusses, sind recht aufwendig. Das Ergebnis zweier solcher Abschätzungen soll hier erläutert werden.

*Experimentell* wurde dies exemplarisch für einen Detektor durchgeführt. Dazu wurden füllhöhenabhängige Kalibrierungen mit mehreren Sorten Fisch-Aschen und verschiedenen Sedimenten durchgeführt, die unterschiedliche Schüttdichten im Bereich  $0,4$  bis  $1,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  aufwiesen, und mit einer Radionuklidmischlösung dotiert wurden. Aus der damit erhaltenen Nachweiswahrscheinlichkeit (abhängig von Schüttdichte, Füllhöhe und Gammaenergie) lassen sich die gesuchten Selbstabsorptionskorrekturen ( $f_m$ ) durch Vergleich der Nachweiswahrscheinlichkeiten zwischen gewünschter Schüttdichte und der Dichte des Wassers ( $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) ermitteln.

Zur *rechnerischen* Abschätzung der zum Wasser unterschiedlichen Selbstabsorption wurde ein auf einem analytischen Verfahren (2) basierendes Rechenprogramm verwendet, womit die Detektornachweiswahrscheinlichkeit einmal für Wasser und einmal für die Asche mit gewünschter Schüttdichte abgeschätzt wird; der Quotient aus beiden Werten ergibt die gesuchte Korrektur ( $f_i$ ). Dazu wurden die in der Literatur (4) für bestimmte Energien angegebenen Massenschwächungskoeffizienten  $\mu_A$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) für getrocknete tierische Gewebe verwendet, die für Fischaschen als ausreichend angesehen werden. Die entsprechenden Massenschwächungskoeffizienten für Wasser wurden (1) entnommen.

Die umfangreiche Tabelle 2 zeigt das Ergebnis der gemessenen und berechneten Selbstabsorptionskorrekturen, die benötigt werden, wenn die Kalibrierung der Meßgeometrie mit wäßriger Lösung erfolgt. Man erhält damit einen Überblick über die Abhängigkeit von Schüttdichte, Füllhöhe und Energie. Gemessene und berechnete Werte stimmen, zumindest für Schüttdichten ab  $0,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , zum Teil auf 1 bis 2% überein.

Aus den Resultaten (Tabelle 2) läßt sich für die Messung von Fischaschen die Empfehlung ableiten, daß die in den Meßbecher eingefüllten Aschen mit einem Stempel auf eine Schüttdichte von mindestens  $0,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  gepreßt werden sollten. Dann würde man, je nach Füllhöhe, eine Unsicherheit von etwa 3 bis 7% in Kauf nehmen, wenn man die Selbstabsorptionskorrektur vernachlässigt. Bei der Verwendung des oben beschriebenen Rechenverfahrens (2), könnte man dagegen davon ausgehen, daß die Unsicherheit der Korrektur im Bereich von nur 1 bis 2% liegt. Das hier verwendete Rechenverfahren (2) ist bei der Leitstelle als Fortran-Rechenprogramm vorhanden.

Die bei der Kalibrierung mit wäßriger Lösung erhaltene Nachweiswahrscheinlichkeit wird durch den ermittelten Korrektionsfaktor dividiert und als Nachweiswahrscheinlichkeit für die Ascheprobe verwendet.

**Tabelle 2:** Gemessene ( $f_m$ ) und berechnete ( $f_t$ ) Selbstabsorptionskorrekturen für Aschen (Wasser-NWW/Asche-NWW) als Funktion der Füllhöhe FH (10 bis 55 mm) im zylindrischen Meßbecher (Radius 34 mm), der Schüttdichte  $\rho$  (0,3 bis  $0,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) und der Gamma-Energie (150 bis 1500 keV).

Für Schüttdichte =  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ist die Korrektur = 1,0.

Detektor: 29%-Ge(Li)

$\rho$	FH = 10 mm		FH = 25 mm		FH = 40 mm		FH = 55 mm	
	$f_m$	$f_t$	$f_m$	$f_t$	$f_m$	$f_t$	$f_m$	$f_t$
E = 150 keV <span style="float: right;"><math>\mu_A = 0,1448 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math></span>								
0,30	0,897	0,930	0,869	0,870	0,844	0,832	0,821	0,805
0,40	0,911	0,939	0,887	0,887	0,865	0,854	0,845	0,830
0,60	0,940	0,958	0,923	0,922	0,908	0,898	0,894	0,882
0,80	0,970	0,977	0,961	0,957	0,953	0,944	0,945	0,935
E = 250 keV <span style="float: right;"><math>\mu_A = 0,1305 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math></span>								
0,30	0,905	0,943	0,882	0,893	0,860	0,860	0,838	0,836
0,40	0,918	0,952	0,898	0,909	0,878	0,880	0,859	0,859
0,60	0,945	0,968	0,931	0,940	0,917	0,921	0,904	0,908
0,80	0,972	0,985	0,965	0,972	0,958	0,963	0,951	0,957
E = 400 keV <span style="float: right;"><math>\mu_A = 0,1027 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math></span>								
0,30	0,913	0,951	0,894	0,908	0,874	0,878	0,853	0,855
0,40	0,925	0,958	0,909	0,920	0,891	0,894	0,873	0,875
0,60	0,949	0,971	0,938	0,945	0,926	0,927	0,913	0,913
0,80	0,974	0,984	0,969	0,970	0,962	0,960	0,956	0,953
E = 600 keV <span style="float: right;"><math>\mu_A = 0,0854 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math></span>								
0,30	0,920	0,959	0,905	0,921	0,887	0,895	0,867	0,875
0,40	0,931	0,964	0,918	0,931	0,902	0,908	0,885	0,891
0,60	0,953	0,975	0,944	0,952	0,934	0,936	0,922	0,924
0,80	0,976	0,986	0,972	0,973	0,966	0,964	0,960	0,957
E = 800 keV <span style="float: right;"><math>\mu_A = 0,0755 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math></span>								
0,30	0,924	0,964	0,912	0,930	0,896	0,907	0,877	0,888
0,40	0,935	0,969	0,924	0,940	0,911	0,919	0,894	0,903
0,60	0,956	0,978	0,949	0,958	0,939	0,944	0,928	0,933
0,80	0,978	0,988	0,974	0,977	0,969	0,969	0,963	0,963
E = 1000 keV <span style="float: right;"><math>\mu_A = 0,0680 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math></span>								
0,30	0,928	0,968	0,918	0,937	0,904	0,916	0,885	0,899
0,40	0,938	0,972	0,929	0,946	0,917	0,927	0,900	0,912
0,60	0,958	0,981	0,952	0,962	0,944	0,949	0,932	0,939
0,80	0,979	0,989	0,976	0,979	0,971	0,972	0,966	0,967
E = 1500 keV <span style="float: right;"><math>\mu_A = 0,0550 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math></span>								
0,30	0,935	0,974	0,929	0,948	0,917	0,930	0,899	0,916
0,40	0,944	0,977	0,939	0,955	0,928	0,939	0,913	0,927
0,60	0,962	0,984	0,959	0,969	0,952	0,958	0,941	0,949
0,80	0,981	0,991	0,979	0,983	0,976	0,977	0,970	0,972

#### 4.2.3 Gesamtunsicherheit der Nachweiswahrscheinlichkeit

Die relative Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit wird wegen mehrerer Einflußmöglichkeiten, wie zum Beispiel ungenaue Ermittlung der energieabhängigen NWW beschreibenden Funktion aus den Meßwerten, Unsicherheit

der bestimmten Summationskorrekturen, Fehler bei Dotierung und Homogenisierung, aber auch Linienauswertung bei Linienüberlagerungen und nicht genau reproduzierbare Positionierung der Meßprobe auf dem Detektor, Werte im Bereich von 5 bis 10% annehmen.

### 4.3 Nulleffekt

Zur Kontrolle und Erfassung von Kontaminationen des Gammaskontrometers sollen regelmäßig Nulleffektspektren aufgenommen werden. Die Meßzeit sollte mindestens 2000 Minuten, besser 4000 Minuten (1 Wochenende) betragen. Es empfiehlt sich, aus zwei oder drei mit nicht zu großem zeitlichen Abstand aufeinander folgenden Nulleffektmessungen für jede Nulleffektlinie einen Mittelwert und eine Standardabweichung (letztere aus der Streuung der Einzelwerte) zu berechnen. Dabei werden in der Regel die Linien der Ra-226-Zerfallsprodukte – abhängig von der Raumbelüftung – durch große Streuungen auffallen. Diese aus der Streuung ermittelte Standardabweichung, die oft größer als die Zählunsicherheit ist, ist diejenige, die bei der späteren Auswertung einer Probe bei der zum Nulleffektatzug gehörenden Fehlerfortpflanzung und auch bei der Nachweisgrenzenberechnung zu verwenden ist.

Für Fischproben von Bedeutung ist die zuverlässige Bestimmung der K-40-Nulleffektzählrate, damit bei der späteren Probenauswertung die in der Fischprobe ermittelte K-40-Aktivität zur Kontrolle der richtigen Auswertung des Spektrums verwendet werden kann.

## 5 Berechnung des Analysenergebnisses

Für die automatische Auswertung von Gammaskontrometerspektren stehen kommerzielle Auswertungsprogramme 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:

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

Darin bedeuten:

- $\varepsilon$  = von der Energie und Füllhöhe abhängige Nachweiswahrscheinlichkeit für Wasser
- $f_2$  = Selbstabsorptionskorrektionsfaktor für Asche
- $p_\gamma$  = 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
- $\lambda_r$  = Zerfallskonstante des Nuklids  $r$  ( $\lambda_r = \ln 2/t_r$ ) in  $\text{s}^{-1}$
- $t_r$  = 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.

## 5.1 Rechenbeispiel

Nach der Veraschung von 1,052 kg Zanderfleisch haben sich  $m_A = 0,0113$  kg Asche ergeben. Das Verhältnis Feuchtmasse/Aschemasse  $q_F$  beträgt also 93,1. Bei einer Messung dieser Aschemasse und 20 Stunden Meßzeit (72 000 s) wurde für Cs-137 eine Nettozählrate  $R_r$  von  $0,154 \text{ s}^{-1}$  mit einer zählstatistischen Standardabweichung von  $0,0091 \text{ s}^{-1}$  erhalten; der für diese Messung gültige Wert der Cs-137-Nachweiswahrscheinlichkeit für Wasser betrug 0,02156, der Faktor für die Selbstabsorptionskorrektion 0,975. Die Zeitdifferenz zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung habe 30 Tage ( $2,5292 \cdot 10^6$  s) betragen.

Mit der Cs-137-Halbwertszeit  $t_r$  von 10958 Tagen ( $9,468 \cdot 10^8$  s) ergibt sich der Abklingfaktor zu  $f = 0,9981$ . Mit der Emissionswahrscheinlichkeit  $p_\gamma$  von 0,850 für die 661,66-keV-Linie von Cs-137 ergibt sich dann:

$$a_r = \frac{0,154 \cdot 0,9750}{0,02156 \cdot 0,85 \cdot 0,0113 \cdot 93,1 \cdot 0,9981} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$$

Die spezifische Aktivität  $a_r$  für das Zanderfleisch beträgt also:

$$a_r = 7,8 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (\text{Feuchtmasse})$$

Die Standardabweichung der spezifischen Aktivität beträgt:

$$s(a_r) = 0,0091 \cdot 7,8 / 0,154 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,46 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}.$$

## 5.2 Fehlerbetrachtung

Die errechnete Standardabweichung berücksichtigt nur den zählstatistischen Anteil. Hinzu kommt eine unter Abschnitt 4.2 bereits genannte 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, des Verhältnisses Feuchtmasse zu Aschemasse, sowie durch Vernachlässigung oder ungenügende Kenntnis der Dichteabhängigkeit (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 (quadratisch) addiert werden. Als Erfahrungswert für die gesamte Unsicherheit läßt sich ein Wert von etwa 10 % angeben.



## 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 3 zeigt für einige Radionuklide mittlere, aus mehreren Aschespektren ermittelte Nachweisgrenzen in Abhängigkeit von der Fischfleisch-Ausgangsmenge in kg Feuchtmasse.

**Tabelle 3:** Mittlere Nachweisgrenzen für Fischfleischaschen in Abhängigkeit von der zur Veraschung eingesetzten Ausgangsmenge in kg Feuchtmasse, ermittelt aus realen Aschespektren.

Abschirmung: 10 cm Blei; Ge-Detektoren mit etwa 24 % NWW rel. zum NaI(Tl); 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	0,063	0,057	0,051	0,045	0,039
Ru-103	497,1	0,034	0,031	0,028	0,025	0,022
Ru-106	621,8	0,33	0,30	0,26	0,22	0,19
Cs-134	604,7	0,046	0,041	0,036	0,031	0,027
Cs-137	661,7	0,056	0,050	0,045	0,040	0,034

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Chemikalien werden wegen nicht durchzuführender radiochemischer Trennungen nicht benötigt.

### 7.2 Geräte

#### Probeentnahme

- Schlauchboot
- Elektrofischgerät mit Stromaggregat
- Eisbehälter / Kühlbehälter

#### Probenvorbereitung

- Filetierbrett aus Kunststoff
- scharfe Filetierreiermesser



### Veraschung

- Veraschungsöfen mit katalytischer Nachverbrennung (organische Abgase müssen weitgehend zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O 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 g · m<sup>-2</sup>

### 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)

### Literatur

- (1) Debertin, K. und Helmer, R.G.: Gamma- and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors. North Holland, Amsterdam, 1988
- (2) Nakamura, T.: Calculation of the efficiency of a 3'' dia. × 3'' NaI(Tl) crystal for a thick source. Nuclear Instruments & Methods 86 (1970), S. 163–168
- (3) Debertin, K. und Schötzig, U.: Bedeutung von Summationskorrekturen bei der Gammastrahlenspektrometrie mit Germaniumdetektoren. PTB-Bericht PTB-Ra-24, Braunschweig, Mai 1990
- (4) Laichter, Y., Notea, A. and Shafrir, N.H.: A general approach to the calibration of a Ge(Li) gamma spectrometry system for measurement of environmental and biological samples. Nucl. Instrum. & Methods 113 (1973), S. 61–67