

Charakterisierung und Quantifizierung von C-14 in Reaktorgrafit mittels Beschleuniger- Massenspektrometrie

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Charakterisierung und Quantifizierung von C-14 in Reaktorgrafit mittels Beschleuniger- Massenspektrometrie

Verbundvorhaben

Matthias Dewald (GRS)
Martina Gwozdz (Universität zu Köln)
Raphael Margreiter (Universität zu Köln)
Erik Strub (Universität zu Köln)
Thomas Braunroth (GRS)
Björn-Alexander Dittmann-Schnabel (GRS)
Richard Spanier (GRS)

Februar 2023

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrunde liegende Forschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 15S9410A durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der GRS.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung der GRS wieder und muss nicht mit der Meinung des BMBF übereinstimmen.

Deskriptoren

Beschleuniger-Massenspektrometrie, Freigabe, Messtechnik, Radiologische Charakterisierung, Reaktorgrafit, Stilllegung und Abbau

Kurzfassung

In diesem Bericht wird die Entwicklung eines automatisierbaren Systems zur zuverlässigen Charakterisierung und Quantifizierung des ^{14}C -Gehalts von Reaktorgrafit mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) beschrieben, das im industriellen Bereich eingesetzt werden kann und Schwierigkeiten bei bisher genutzten Verfahren, wie Liquid Scintillation Counting (LSC), z. B. auf dem Gebiet der Untergrundunterdrückung oder der aufwändigen Probenaufbereitung umgeht und gleichzeitig in der Lage ist, das Unterschreiten der geltenden Freigabewerte zuverlässig zu belegen.

Zunächst wurde ein Gasinjektionssystem (GIS) entwickelt, das es erlaubt, eine gasförmige CO_2 -Probe, die aus der Verbrennung einer Grafitprobe resultiert, aufzufangen, gezielt zu verdünnen und dann in die Ionenquelle der AMS-Anlage einzuleiten. Dem GIS kommt unter anderem die wichtige Aufgabe zu, die sensitive AMS-Anlage vor Kontamination beim Umgang mit aktiviertem Grafit zu schützen und den Messprozess zu automatisieren. Zum Test und zur Untersuchung der Eigenschaften des AMS-Systems wurden verschiedene Grafitmaterialien am TRIGA Forschungsreaktor der Uni Mainz definiert bestrahlt, um die ^{14}C -Gehalte durch den bekannten Neutronenfluss des Reaktors und die bekannte Bestrahlungsdauer berechnen zu können. Auf dieser Basis konnte gemeinsam mit internationalen AMS-Standards die Verdünnung mittels GIS und die anschließende AMS-Messung getestet werden. Zusätzlich wurden Grafitproben eines Forschungsreaktors zu Testzwecken untersucht.

Des Weiteren wird in diesem Bericht das entwickelte AMS-System vor dem Hintergrund der aktuellen Fragestellungen auf dem Gebiet der Entsorgung von Reaktorgrafit in Deutschland bewertet und mögliche Anwendungsbeispiele diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

	Kurzfassung.....	I
1	Zielsetzung und Motivation.....	1
2	Stand von Wissenschaft und Technik.....	3
2.1	Die Bedeutung von Reaktorgrafit in der Stilllegung	3
2.2	Entsorgungsmöglichkeiten von Grafit.....	5
2.3	Relevantes Regelwerk und Leitfäden.....	7
3	Verwendete Messmethoden und Probenmaterial.....	9
3.1	Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)	9
3.1.1	Elementaranalysator und Gasinjektionssystem.....	13
3.1.2	Korrekturverfahren.....	15
3.2	Probenmaterial	16
3.2.1	Probenübersicht	16
3.2.2	Materialcharakterisierung.....	21
3.3	Liquid Scintillation Counting (LSC).....	25
4	Ergebnisse	29
4.1	Vorversuche	29
4.2	Vergleich der Verdünnungsreihen.....	32
4.3	Empfehlungen für die praktische Anwendung	37
4.4	Reale Proben (KIT).....	38
5	Bewertung und Einordnung der Ergebnisse vor dem Hintergrund der kerntechnischen Entsorgung in Deutschland.....	45
5.1	Bedeutung der AMS-Technik für die radiologische Charakterisierung und Freigabe	46
5.2	Szenarien für die Charakterisierung von zukünftig anfallendem Reaktorgrafit.....	48
5.3	Einsatz der Messtechnik für das Abschätzen der ¹⁴ C-Flüchtigkeit im Zusammenhang mit der Endlagerung	50

6	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge.....	51
6.1	Präsentation der Ergebnisse auf Konferenzen.....	51
6.2	Wissenschaftliche Publikationen.....	52
7	Zusammenfassung und Fazit.....	55
8	Zahlenmäßiger Nachweis.....	57
9	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	59
10	Verwendbarkeit der Ergebnisse	61
	Literatur.....	63
	Abbildungsverzeichnis.....	67
	Tabellenverzeichnis.....	69

1 Zielsetzung und Motivation

Für die weltweit existierenden rund 250.000 Mg an aktiviertem Reaktorgrafit, die aus grafitmoderierten Reaktoren stammen (vorwiegend betrieben durch die Vereinigten Staaten von Amerika, Russland, Frankreich und Großbritannien), existiert derzeit kein Entsorgungspfad /VUL 13/. Auch in Deutschland befinden sich etwa 1000 Mg Reaktorgrafit, deren geordnete Entsorgung eine bisher ungelöste Aufgabe darstellt. Der durch Neutronenbeschuss aktivierte Grafit in Deutschland stammt aus Reflektoren und thermischen Säulen von Forschungsreaktoren sowie von Teilen von Brennstoffkugeln und anderen Strukturen aus den Prototypreaktoren AVR in Jülich (Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor Jülich) und THTR-300 (Thorium-Hochtemperatur-Reaktor) in Hamm-Uentrop. Eine Besonderheit gegenüber anderen Ländern ist, dass ein Großteil nicht aus Brutreaktoren stammt, sondern aus dem Reflektor des THTR (etwa 500 Mg). Für dieses Material sind keine hohen Gehalte an Spaltprodukten und wegen der kurzen Betriebszeit des THTR-300 nur eine vergleichsweise geringe Neutronenaktivierung zu erwarten, so dass voraussichtlich größere Anteile des Materials zur konventionellen Entsorgung freigegeben werden können, wenn eine geeignete Vorbehandlung und eine verlässliche Charakterisierung vorausgehen.

Die Schwierigkeit für die Entsorgung dieses Materials besteht in den vergleichsweise großen Mengen an mobilisierbaren Aktivierungsprodukten, in Kombination mit den chemisch-physikalischen Eigenschaften von Grafit (Freisetzung gasförmiger Stoffe unter Endlagerbedingungen /NAG 92/. Hierzu zählen vor allem langlebige Isotope wie ^{14}C ($t_{1/2} = 5730 \text{ a}$), ^{36}Cl ($t_{1/2} = 300000 \text{ a}$), aber auch kurzlebige Radionuklide wie z.B. ^3H ($t_{1/2} = 12,3 \text{ a}$). Prozesse im Abfallmanagement müssen daher sehr sorgfältig auf ihre Eignung und eine potenzielle Freisetzung dieser Nuklide in die Atmosphäre untersucht werden. Der Fokus liegt dabei auf ^{14}C , das den größten Teil des radioaktiven Inventars ausmacht. Zudem liegt es teilweise in der gleichen chemischen Form wie die in der Matrix selbst vor und kann daher nicht von der inaktiven Matrix getrennt werden. Da bisher keine Einigkeit über eine geeignete Vorgehensweise in der Konditionierung und Endlagerung besteht, war – auch in Deutschland – die

Langzeitzwischenlagerung die bevorzugte Option. In Deutschland ist nun geplant, Grafitabfälle als schwach- und mittelaktive Abfälle in die Schachanlage Konrad zu verbringen. Hierzu müssen jedoch die Anforderungen aus den Annahmebedingungen für das Endlager Konrad /BFS 17/ erfüllt sein, die neben der Behälterzulassung und dem Nachweis der Produktqualität auch eine umfangreiche radiologische und stoffliche Deklaration vorschreiben. Damit ist sowohl eine umfassende Charakterisierung als auch eine bestmögliche Quantifizierung der im Reaktorgrafit enthaltenen Radionuklide eine notwendige Voraussetzung für die sach- und bestimmungsgerechte Entsorgung. Aktuelle Ansätze der Vorbehandlung zielen außerdem darauf, den ^{14}C -Anteil, der sich in den Poren des Reaktorgrafits befindet, zu reduzieren. Dieser Anteil entstammt überwiegend der Aktivierung des Porenstickstoffs, liegt somit in anderer chemischer Form vor und kann selektiv abgereichert werden /LEN 11/. Ähnlich kann auch Tritium abgetrennt werden.

Das Ziel dieses Vorhabens ist die Entwicklung eines automatisierbaren Systems zur zuverlässigen Charakterisierung und Quantifizierung des ^{14}C -Gehalts von Reaktorgrafit mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS), das im industriellen Bereich eingesetzt werden kann und Schwierigkeiten z. B. im Bereich der Untergrundunterdrückung oder aufwändiger Probenaufbereitung bei bisher genutzten Verfahren wie Liquid Scintillation Counting (LSC) umgeht und gleichzeitig in der Lage ist, das Unterschreiten der künftig geltenden Freigabewerte zuverlässig zu belegen¹. Ferner sollen Schnittstellen eines solchen AMS-Systems für die Messung weiterer Radionuklide definiert werden, um künftig die simultane Messung von ^{14}C , ^{36}Cl und ^3H aus einer einzelnen Probe zu ermöglichen.

¹ Für eine Entscheidungsmessung zur uneingeschränkten Freigabe ist (insbesondere vor dem Hintergrund des sich im Zuge der Anpassung des deutschen Regelwerks zur Umsetzung der Strahlenschutzgrundnormen der Europäischen Union ändernden Freigabewertes für ^{14}C von 80 auf 1 Bq/g) eine zuverlässige Bestimmung von sehr kleinen Isotopenverhältnissen unerlässlich (die Freigrenze von 1 Bq/g entspräche einem Isotopenverhältnis von $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 5,2\text{E}-12$). Die präzise Bestimmung derart geringer Isotopenverhältnisse ist das standardmäßige Anwendungsgebiet von AMS-Anlagen.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

2.1 Die Bedeutung von Reaktorgrafit in der Stilllegung

Reaktorgrafit stellt in Hinblick auf verschiedene Aspekte ein Problem bei der Endlagerung dar. Erstens entsteht durch Neutronenaktivierung der Matrix selbst und aus enthaltenem Stickstoff ^{14}C ($t_{1/2} = 5730 \text{ a}$). Sofern ^{14}C -Verbindungen in den Poren enthalten sind, können diese u. U. selektiv ausgetrieben werden (vgl. /LEN 11/), aber der überwiegende Teil kann auf Grund der chemischen Identität mit der nicht aktivierten Matrix nicht abgetrennt oder selektiv in eine andere chemische Form überführt werden. Außerdem enthält Reaktorgrafit im Allgemeinen verschiedene Spurenstoffe, die aktiviert werden können. Die Analyse ist aufwändig: Für die klassische Analyse muss die Grafit-Matrix chemisch aufgeschlossen werden /KOT 93/, /WAT 00/, aber auch eine in-situ-Analyse über die Bestrahlung mit Neutronen oder geladenen Partikeln ist möglich, /DAT 14/. Unter den möglicherweise problematischen Verunreinigungen sind insbesondere Chlorverbindungen hervorzuheben, die zwar nur in geringer Menge enthalten sind, aber wegen des vergleichsweise hohen Einfangquerschnitts das langlebige ($300'000 \text{ a}$) ^{36}Cl in Mengen bilden, die die Freigabewerte übersteigen und zudem die zuverlässige Bestimmung von ^{14}C -Gehalt über Flüssigszintillation (LSC) stören können (vgl. /HOU 05/). Problematisch ist in diesem Zusammenhang auch das aus enthaltenem Wasserstoff entstehende Tritium. Allen drei Nukliden ist gemeinsam, dass sie unter Umständen unter Endlagerbedingungen gasförmig freigesetzt werden könnten. Im speziellen Fall können auch noch Spaltprodukte hinzukommen, die aber hier nicht näher betrachtet werden sollen.

Die grafithaltigen Materialien müssen in Deutschland als schwachaktiver, nicht Wärme entwickelnder Abfall endgelagert werden. Hierbei ergibt sich das Problem, dass die Einlagerungskapazität im Endlager Schacht KONRAD einerseits auf ein Gesamtvolumen von insgesamt 303.000 m^3 und andererseits auf die genehmigte ^{14}C -Gesamtaktivität von $4,0 \times 10^{14} \text{ Bq}$ /BFS 17/ limitiert ist. Ohne eine entsprechende Konditionierung des Reaktorgrafits, würden bei einer direkten Einlagerung unter der Annahme von Behälterspezifikationen den

geltenden Sicherheitsbetrachtungen bereits rund 70 % des Endlagervolumens von KONRAD ausgeschöpft /LEN 11/ und stünden für die verbleibenden Rückbaumassen nicht mehr zur Verfügung. In dieser Hinsicht ist einerseits die Charakterisierung insbesondere der ^{14}C -Gehalte eine Voraussetzung für die Endlagerung, andererseits könnten beim genauen Nachweis des Unterschreitens der Freigabewerte gemäß StrlSchV konservative Überabschätzungen bei den als radioaktiver Abfall deklarierten Mengen minimiert werden. An dieser Stelle ist hervorzuheben, dass sich im Zuge der Umsetzung der Euratom-Strahlenschutzgrundnormen (EU-BSS) in nationales Recht die Freigabewerte (derzeit in Anhang III, Tabelle 1 StrlSchV) für ^{14}C zum 1. Januar 2019 geändert hat. Der neue Freigabewert beträgt für ^{14}C nach EU-BSS Anhang VII Tab. A Teil 1 seitdem 1,0 Bq/g (bisher: 80 Bq/g für die uneingeschränkte Freigabe fester und flüssiger Stoffe).

Bisher wurden ^{14}C -Konzentrationen in den meisten Fällen mittels Flüssigszintillation (liquid scintillation counting, LSC) gemessen, einer Standardmethode zur Bestimmung der Aktivität von Beta-Strahlern /IAEA 98/. Auch beispielweise im Rahmen des Carbowaste Vorhabens im 7. EU-Rahmenprogramm wurde standardmäßig LSC für die ^{14}C -Analyse eingesetzt (/LEN 11/, /LEN 14/, s. /POD 05/). Insbesondere vor dem Hintergrund der seit 2019 niedrigeren Freigabewerte rückt jedoch auch die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) stärker in den Fokus. AMS stellt im Hinblick auf die Analyse langlebiger Radionuklide im Ultraspurenbereich, mit einer stetig wachsenden Anzahl an weltweit verfügbaren Anlagen, den Stand von Wissenschaft und Technik dar. In Hinblick auf ^{14}C wurde die Entwicklung von kompakten und dezidierten AMS-Anlagen in den letzten Jahren stark in den Vordergrund gerückt /KUT 16/. Diese neue Generation von niederenergetischen ^{14}C -Datierungssystemen (MICADAS) ist in der Lage, präzise Isotopenverhältnismessungen bei natürlichen Häufigkeitsniveaus durchzuführen, die im Bereich von 10^{-12} bis 10^{-15} relativ zu stabilem ^{12}C liegen /SYN 00/. Der Einsatz einer kompakten Niederenergie-AMS bei der Analyse von ^{14}C in Reaktorgrafit des VVR-S Forschungsreaktors NIPNE in Bukarest wurde durch M. Enachescu erfolgreich demonstriert /ENA 18/. Es konnte gezeigt werden, dass das

Standardverfahren zur ^{14}C -Analyse mittels AMS, im Vergleich zur aufwändigeren FC-Methode (*Full Combustion*) in Kombination mit klassischer Flüssigszintillationsmessung vergleichbare Resultate liefert, bei gleichzeitig geringerem Zeit- und Kostenaufwand. Ein Vorteil von AMS gegenüber LSC ist dabei, dass die Messung nicht durch das ebenfalls im Reaktorgrafit enthaltene ^{36}Cl gestört wird. Allerdings ist die AMS-Methode zur ^{14}C -Analyse im Regelfall nicht für einen hohen Probendurchsatz ausgelegt, wie er bei der Analyse von Reaktorgrafit zwangsweise anfällt.

Eine Entwicklung in jüngerer Zeit ist die Untersuchung gasförmiger Proben mit AMS, Dies eröffnet neben einer weiteren Verringerung der Probengröße bis in den μg -Bereich einen einfachen Weg zur Automatisierung, da die Erzeugung gasförmiger Proben prinzipiell on-line, also bei laufender Messung, möglich ist (im Gegensatz zur sonst bei der AMS üblichen manuellen Erzeugung fester Proben, bei der das Probenmaterial mit Metallpulver vermischt und anschließend in eine Hohlkathode gepresst wird). Insbesondere kann im Fall von Reaktorgrafit die komplette Probenaufbereitung über einen kommerziellen Elementaranalysator (Elemental Analyzer, EA) erfolgen. Im Prinzip lässt sich aus einem solchen System unmittelbar die zur Kohlenstoffbestimmung verwendete CO_2 -Fraktion auskoppeln und in ein geeignetes AMS-System einspeisen.

2.2 Entsorgungsmöglichkeiten von Grafit

Im Folgenden wird zur Einordnung kurz auf die derzeit häufig diskutierten Möglichkeiten zur Entsorgung von Grafit eingegangen. Es sei jedoch an dieser Stelle angemerkt, dass die Messungen in diesem Forschungsvorhaben primär auf den Nachweis der Einhaltung der Freigabewerte nach StrlSchV abzielen.

Durch einen Verbrennungsprozess lässt sich bei Grafit das zu entsorgende Volumen etwa um den Faktor 160 reduzieren. Allerdings ist dazu zwingend eine entsprechend ausgelegte Filteranlage notwendig, um eine Freisetzung der bei der Verbrennung freigesetzten radioaktiven Gase zu vermeiden. Ferner ist im Fall einer Kontamination des Grafits mit ^{36}Cl ein Nasswäscher zur Neutralisierung der gebildeten Salzsäure notwendig. In der Praxis lässt sich eine gewisse Freisetzung des ^{14}C (z. B. gebunden in CO_2) nicht vollständig vermeiden. Zur Reduzierung der ^{14}C -Konzentration kann

natürliches CO₂, z. B. aus dem Betrieb konventioneller Kohle oder Öl-basierter Kraftwerke beigemischt werden. Hinsichtlich der Verbrennung gibt es vier wesentliche Problemfelder, die mehrheitlich zu einer gesellschaftlichen Ablehnung der Verbrennung als Entsorgungsmöglichkeit führen:

- Die Verbrennung von hochreinem Grafit ist technisch aufwändig
- Bei der Verbrennung werden zwangsläufig radioaktive Stoffe (z. B. ¹⁴C, ³⁶Cl und ³H) freigesetzt
- Das Grafit muss vor der Verbrennung zerkleinert werden, was ebenfalls mit einer Freisetzung von Radioisotopen führt
- Die Verarbeitung und Entsorgung der zurückbleibenden Asche ist aufgrund der aufkonzentrierten Radioisotope erschwert

Eine weitere Möglichkeit für die Entsorgung von bestrahltem Grafit ist die Wiederverwertung. In der Vergangenheit wurden dazu einige Ansätze entwickelt und untersucht. Unter anderem wurde das systematische Abtrennen von ¹⁴C diskutiert, um das so angereicherte ¹⁴C z. B. für medizinische Zwecke weiterzuverwenden. Dazu werden allerdings mit Blick auf die Kosten, die isotopenspezifische Reinheit sowie der generierten Mengen effiziente Extraktionsverfahren benötigt.

Im Rahmen des Projektes CARBOWASTE (2008-2013) /BAN 08/ wurden potenzielle Prozesse zur Wiederverwendung (Recycling) analysiert. Die wesentliche Schlussfolgerung ist hier, dass es keine Anwendung im größeren Rahmen gibt, die unter ökonomischen Gesichtspunkten sinnvoll erscheint.

Das zurzeit realistischste Szenario zur Entsorgung des Grafits ist der Einschluss des Grafits in eine stabile Matrix und die Entsorgung als leicht-radioaktiver Abfall in geologischen oder oberflächennahen Endlagern. Hierbei muss insbesondere sichergestellt werden, dass auch über lange Zeiträume eine Freisetzung radioaktiver Stoffe praktisch ausgeschlossen werden kann. Einer der hierbei zu berücksichtigenden Prozesse ist die galvanische Korrosion. Kommt Grafit z. B. mit Edelstahl in Kontakt, so kann der Stahl in einer ausreichend feuchten Umgebung geschädigt werden.

2.3 Relevantes Regelwerk und Leitfäden

Unabhängig von den oben beschriebenen Schwierigkeiten bei der Entsorgung von Reaktorgrafit, gilt der Grundsatz, dass Stoffe der Freigabe zugeführt werden müssen, wenn sie freigabefähig sind. Es besteht ein Verdünnungs- bzw. Vermischungsverbot, demzufolge freigabefähiges Material von radioaktiven Reststoffen bereits beim Abbau getrennt werden muss. Dies setzt voraus, dass durch Messungen hinreichend bekannt ist, an welcher Stelle der Übergang von freigabefähigem zu nicht freigabefähigem Material räumlich festzulegen ist. Die Anforderungen an die Messtechnik, richten sich gemäß der gesetzlichen Vorgaben nach dem Stand von Wissenschaft und Technik. Das hier beschriebene Forschungsvorhaben lässt sich daher auf dieser Basis auch über das Regelwerk motivieren.

Maßgeblich für die Regelungen zur Freigabe ist das StrSchG in Verbindung mit der StrlSchV. Die Freigabe ist in den §§ 31-42 StrlSchV geregelt und hat den Zweck, radioaktive Stoffe sowie Gegenstände, die aus Tätigkeiten gemäß § 68 StrlSchG stammen und daraus resultierend aktiviert oder radioaktiv kontaminiert sind, aus der atom- und strahlenschutzrechtlichen Überwachung zu entlassen. Der Stilllegungsleitfaden /BMUV 21/ führt die gesetzlichen Vorgaben auf untergesetzlicher Ebene weiter aus und bezieht sie auf die Stilllegung kerntechnischer Anlagen. Vor dem Hintergrund der international anerkannten Hierarchie zur Entsorgung radioaktiver Abfälle /IAEA 16/ stellt die Freigabe in Deutschland eine wichtige Möglichkeit und Verpflichtung zur Vermeidung radioaktiven Abfalls dar, was auch international die zu bevorzugende Option ist.

3 Verwendete Messmethoden und Probenmaterial

3.1 Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)

Die Massenspektrometrie gehört generell zu den nicht zerstörungsfreien Methoden und erfordert in den meisten Fällen, ähnlich wie die Flüssigszintillation auch, eine chemische Aufbereitung der zu untersuchenden Proben.

Der größte Unterschied zu den gängigen Methoden der radiologischen Charakterisierung besteht darin, dass im Falle der AMS nicht die Art des radioaktiven Zerfalls und die damit verbundene emittierte charakteristische Energie gemessen werden (Radiometrie), sondern die jeweilige Probe hinsichtlich ihrer massenspezifischen Zusammensetzung untersucht wird (Massenspektrometrie). Mit Hilfe der Massenspektrometrie können auch Radionuklide mit sehr langen Halbwertszeiten, und damit verbundenen niedrigen spezifischen Aktivitäten, gemessen werden. Hierdurch lassen sich auch schwer messbare Radionuklide messen und als Schlüsselnuklide einsetzen (vgl. z. B. BMU-Vorhaben 801364 /DEW 20/).

Für eine massenspektrometrische Untersuchung werden in der Regel feste oder gasförmige Proben verwendet. Die Proben werden zunächst in die Gasphase überführt und negativ ionisiert. Mittels elektrischer Felder lassen sich diese Ionen beschleunigen, bevor sie einem Analysator zugeführt werden. Ein solcher Analysator besteht aus elektrischen und magnetischen Feldern und trennt den Ionenstrahl nach seinem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis – m/q – auf. Dieses Verfahren gehört bereits seit einigen Jahrzehnten zum Stand von Wissenschaft und Technik und wird stetig weiterentwickelt. Anwendung findet es z. B. in der Chemie, der Biochemie, der Materialphysik, der Medizin oder der Umweltanalytik.

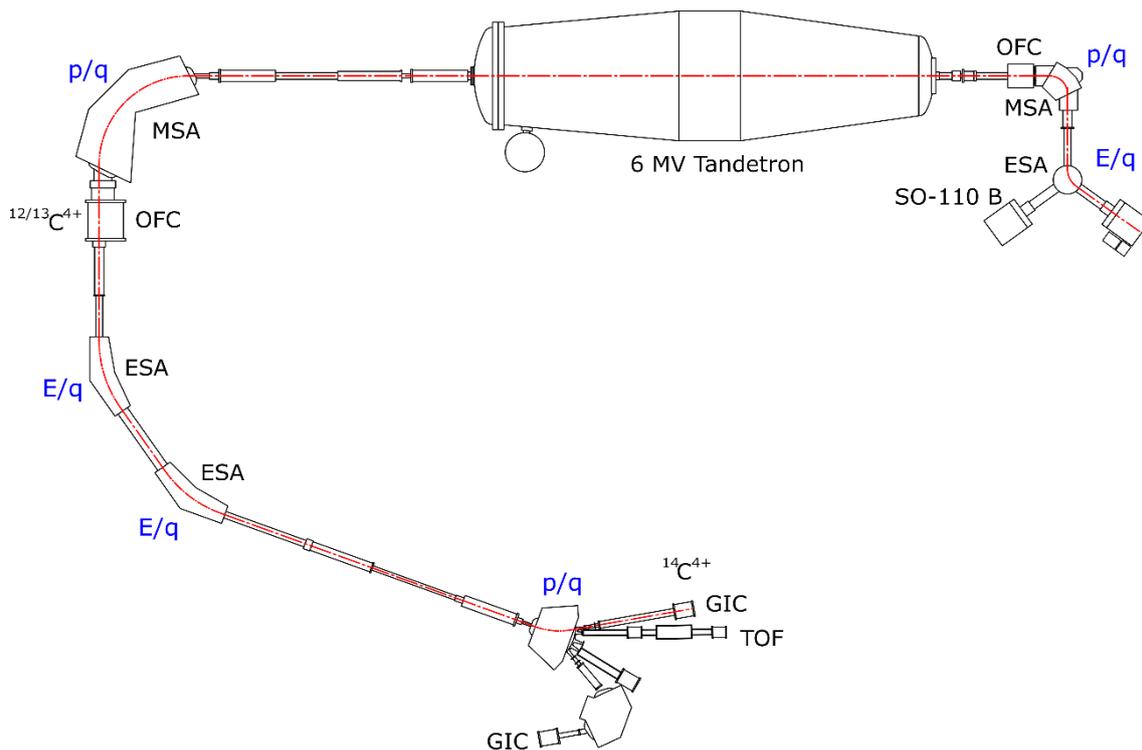


Abb. 3.1 Schematische Zeichnung der verwendeten Beschleunigeranlage. Auf der rechten Seite zu sehen die Ionenquelle (SO-110 B), gefolgt vom ersten Analysator, dem 6 MV Tandetron-Beschleuniger, dem zweiten Analysator und dem Teilchendetektor, adaptiert von /STO 19/

In Anwendungsgebieten, in denen die zu untersuchenden Substanzen in makroskopischer Menge vorhanden sind, ist dieses Vorgehen in der Regel ausreichend, um selbst quantitative Aussagen über die Zusammensetzung treffen zu können. Im Rahmen einer radiologischen Charakterisierung, insbesondere im Hinblick auf Nachweise im Bereich der Freigabewerte nach StrlSchV, sind die zu messenden Radionuklide jedoch nur in geringen Mengen vorhanden. In diesen Bereichen ist eine höhere Sensitivität nötig. Um diese zu erreichen, sind effektive Methoden erforderlich, um die geringen Mengen an Radionukliden aus einer Probe zu separieren und störende Effekte bei der Massenspektrometrie zu unterdrücken. Einer der wichtigsten Aspekte ist die Zerstörung von Molekülen im Ionenstrahl, die mit gleicher Masse wie die zu messenden Nuklide die Messung stören.

Zu diesem Zweck wird in der Beschleuniger-Massenspektrometrie, nach der ersten Analysatoreinheit (Niederenergiemassenspektrometer) ein Teilchenbeschleuniger sowie eine nachfolgende zweite Analysatoreinheit (Hochenergiemassenspektrometer) eingesetzt. Abb. 3.1. zeigt den in diesem Projekt verwendeten Aufbau, das

CologneAMS. Im gesamten System wird ein Hochvakuum von $10E-6$ bis $10E-7$ mbar gehalten, um störende Teilchen und mögliche Wechselwirkungen mit diesen zu minimieren. Abb. 3.1 zeigt auf der rechten Seite, die Ionenquelle vom Typ SO-110 B. Diese verfügt über ein Probenwechselrad mit insgesamt 200 Plätzen für feste Proben, wodurch eine automatisierte Messung von größeren Probenchargen möglich ist. Gefolgt wird die Ionenquelle vom ersten Analysator. Dieser besteht aus einem 54° elektrostatischen Ablenker (ESA) und einem 90° magnetischen Ablenker (MSA). Der ESA ist aufgrund seines elektrischen Feldes für geladene Teilchen ein Energie-zu-Ladungs-Filter – E/q –, siehe Gl. (3.1). Wohingegen der Magnet für geladene Teilchen ein Impuls-zu-Ladungs-Filter – p/q – ist, siehe Gl. (3.2). Schaltet man beide Filter hintereinander so erhält man einen Masse-zu-Ladungs-Filter – m/q –, siehe Gl. (3.3).

$$\frac{1}{2}mv^2 = (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

$$\Rightarrow \frac{E}{q} = \vec{E} \quad (\text{für } \vec{B} = 0; \text{ ESA}) \quad (3.1)$$

$$\Rightarrow \frac{p}{q} = 2 \cdot \vec{B} \quad (\text{für } \vec{E} = 0, \vec{v} \perp \vec{B}; \text{ MSA}) \quad (3.2)$$

$$qv\vec{B} = mv\frac{v}{r} \Rightarrow v = \frac{\vec{E}}{\vec{B}} \quad \text{mit } F_{\text{elektisch}} = F_{\text{magnetisch}}$$

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r}{E} \quad (3.3)$$

m	Masse
v	Geschwindigkeit
q	Ladung
\vec{E}	Elektrisches Feld
\vec{B}	Magnetisches Feld
p	Impuls
E	Energie

Auf diese Weise lassen sich bereits störende Ionen und ionisierte Moleküle aus dem Strahl entfernen, welche zum Teil viele Größenordnungen häufiger im Ionenstrahl enthalten sind als das zu untersuchende Nuklid.

Auf diese erste Massenseparation folgt der Teilchenbeschleuniger, welcher der Methode den Namen gibt. Dieser erfüllt, im Hinblick auf die Spektrometrie, im Wesentlichen zwei

Aufgaben, nämlich die Zerstörung störender Moleküle sowie die Erhöhung der kinetischen Energie der zu bestimmenden Atome.

Zunächst werden die Ionen von einem positiven Potential in der Mitte des Linearbeschleunigers angezogen und dadurch beschleunigt. Dieses Potential kann, im vorliegenden Beispiel, bis zu sechs Millionen Volt – 6 MV – betragen. An dieser Stelle durchqueren alle Ionen und Moleküle eine Region mit leicht erhöhtem Gasdruck oder eine sehr dünne Folie (einigen hundert Atomlagen). Das Auftreffen an dieser Stelle mit hoher kinetischer Energie führt zu einer vollständigen Zerstörung von Molekülen. Gleichzeitig werden allen Ionen Elektronen entrissen. Dies führt zu einer Umladung der zuvor negativ geladenen Ionen hin zu positiv geladenen Ionen. Auf diese Weise lässt sich das positive Potential in der Mitte des Beschleunigers ein weiteres Mal nutzen um die, nun positiv geladenen Ionen, abzustößen. Diese Tatsache verleiht dem verwendeten Beschleunigertyp auch seinen Namen, Tandembeschleuniger. Der Zugewinn an kinetischer Energie ist für die spätere Messung der Ionen wichtig.

Auf den Beschleuniger folgt ein weiterer Massenseparator, siehe Abb. 3.1 linke Seite. Der Grund für diese zweite Separationsstufe sind die nun im Ionenstrahl vorhandenen Fragmente der zerstörten Moleküle, welche ebenfalls abgetrennt werden müssen. Im Anschluss an diese zweite Separationsstufe besteht der Teilchenstrahl ausschließlich aus ionisierten Atomen mit dem gleichen Masse-zu-Ladungszustand-Verhältnis.

Die eigentliche Messung der Ionen findet im Anschluss in einer Gas-Ionisationskammer statt. Dieser Detektor besteht aus einem sehr dünnen Eintrittsfenster (50 nm – 1 µm), welches ein Gasvolumen definiert, sowie mehreren Anoden und einer Kathode, welche ein elektrisches Feld definieren. Innerhalb dieses Volumens werden nun, durch Stöße zwischen den einfallenden Ionen und den Gasmolekülen, Elektronen ausgelöst. Aufgrund des elektrischen Feldes zwischen den Anoden und der Kathode, werden diese Elektronen zu den Anoden hingezogen und können dort detektiert werden. Anhand der Position und der Anzahl an Elektronen im Detektorvolumen, lassen sich Aussagen über die Anzahl und die Art der eintreffenden Teilchen machen.

Teilchen mit dem gleichen Masse-zu-Ladungszustand-Verhältnis wie das gesuchte Nuklid nennt man Isobar. Diese lassen sich durch die elektro-magnetischen Filter nicht abtrennen. Im Falle des in diesem Vorhaben untersuchten ^{14}C ist das Isobar ^{14}N , ein stabiles Stickstoff Isotop. An dieser Stelle zeigt sich einer der größten Vorteile der ^{14}C Messung mittels eines AMS Systems, das Isobar ^{14}N wird bereits in der Ionenquelle

vollständig unterdrückt, da Stickstoff keine negativen Ionen bildet und damit nicht im Ionenstrahl extrahiert wird.

Neben dem gesuchten Radionuklid wird zudem – in der Regel – mindestens ein stabiles Isotop des gleichen Nuklids gemessen. In diesem Fall die Isotope ^{12}C und ^{13}C . Die Messung erfolgt nach dem magnetischen Ablenker auf der Hochenergieseite des Beschleunigers, in Abb. 3.1 auf der linken Seite zu sehen. Hierbei handelt es sich um einen makroskopisch messbaren Strahlstrom und die Messung erfolgt in einem sogenannten Faraday-Becher.

Auf diese Weise können für jede Probe zwei häufig herangezogene Verhältnis zwischen den gemessenen Nukliden bestimmt werden, $^{14}\text{R}(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})$ und $^{13}\text{R}(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$. Dadurch ist die Messung unabhängig von der verwendeten Menge an Probenmaterial und den Verlusten, welche durch den Transport der Teilchen durch das Beschleunigersystem entstehen. Diese Verhältnisse lassen sich sehr genau bestimmen. Da sich die Transmission der unterschiedlichen Isotope durch das gesamte System unterscheidet, ist dafür aber die Kalibrierung mit einem geeigneten Referenzmaterial notwendig.

3.1.1 Elementaranalysator und Gasinjektionssystem

Das oben beschriebene Prinzip bezieht sich auf die standardmäßige Messung von festen oder Flüssigen Proben, die am Beschleunigerzentrum CologneAMS injiziert werden können. Grundsätzlich ist auch eine Einspeisung gasförmiger Proben möglich, was insbesondere für die Anwendung zur Charakterisierung von Reaktorgrafit von Vorteil ist und in diesem Projekt als Ziel formuliert wurde.

Zwei dafür nötige Bestandteile, sind der Elementaranalysator (EA) und das Gasinjektionssystem (GIS), zu sehen in Abb. 3.2. Im Rahmen des hier beschriebenen Projektes wurden diese Bestandteile beschafft bzw. konstruiert und umgesetzt. Dadurch kann eine AMS-Messung von Kohlenstoffproben ohne vorherige chemische Aufarbeitung erfolgen. Außerdem ermöglicht das GIS eine Verdünnung der Probe mit inaktivem Gas, sodass z. B. bei hohen ^{14}C -Gehalten, wie sie beispielsweise bei in einem Kernreaktor mit Neutronen bestrahltem Grafit vorkommen können, eine Kontamination der Anlage ausgeschlossen werden kann. Zudem kann durch den Einsatz des GIS die Probengröße reduziert werden, was die Probennahme und Handhabbarkeit grundsätzlich erleichtern kann.

Die festen Proben werden in einem EuroVector EA3000 Elementaranalysator oxidiert, siehe Abb. 3.2 i). Der EA besteht aus zwei chemischen Reaktoren, einem Oxidationsrohr und einem Reduktionsrohr. Das Oxidationsrohr ist zur Unterstützung der Verbrennungsreaktion mit Kupferoxid gefüllt und erreicht eine Temperatur von 1020 °C. Das Reduktionsrohr ist mit Kupfer gefüllt und erreicht eine Temperatur von 560 °C, um NO_x aus den Verbrennungsprodukten zu reduzieren und damit zu entfernen.

Abb. 3.2 ii) zeigt das Schema des GIS. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor überwacht die Gase, welche aus dem Reduktionsrohr strömen auf einen steigenden CO₂ Anteil. Dieser Teil der Oxidationsgase wird aus dem EA („EA“) unter Zugabe eines Helium-Trärgases in eine Zeolith-Falle („Zeolith-Trap“) transportiert, in der das CO₂ Gas zunächst aufgefangen wird.

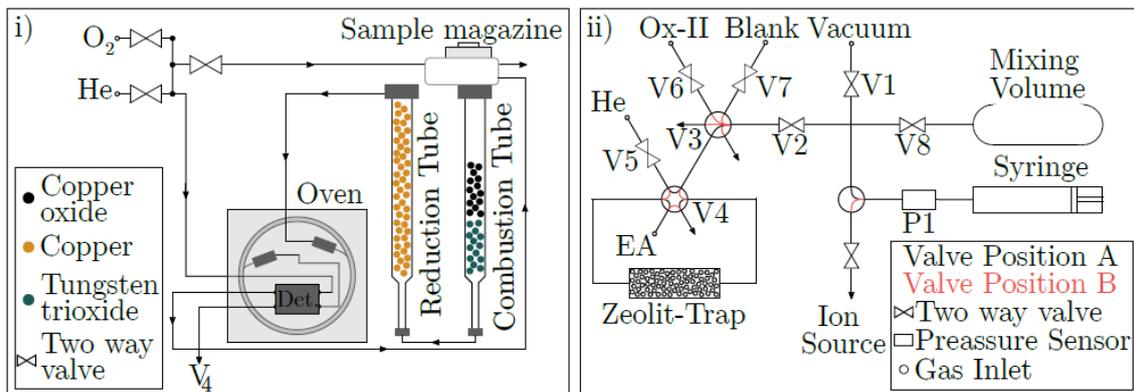


Abb. 3.2 i) Schematischer Aufbau des EA. ii) Schematischer Aufbau des GIS
/GWO 22/

Durch Erhitzen der Zeolith-Falle wird das angesammelte CO₂ freigesetzt und dann in die Spritze (Syringe) überführt. Hier kann das Proben-CO₂ nun mit ¹⁴C-freiem CO₂ – vergleichbar zu Blank-Proben – verdünnt werden. Da das Volumen der Spritze die mögliche Verdünnung begrenzt, kann das System um ein zusätzliches Mischvolumen erweitert werden. Ein kontinuierlicher Helium-Trärgasstrom wird verwendet, um die neu verdünnte Probe zur AMS-Ionenquelle zu leiten. An dieser Stelle beginnt dann die herkömmliche AMS-Messung, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben.

3.1.2 Korrekturverfahren

Eine der wichtigsten Korrekturverfahren bei allen AMS Messungen ist die Messung von sogenannten Blank-Proben. Diese Proben sind frei von dem zu messenden Material und stellen somit eine „Nullmessung“ dar. Hierdurch kann zum einen die Einstellung und der Aufbau der Anlage überprüft werden und zum anderen Verunreinigungen und Fehler in der Probenaufbereitung bzw. dem Gasextraktionsaufbau ermittelt werden. Des Weiteren werden sogenannte Standardproben bei jeder Messung in der Routine mitgemessen. Bei diesen Proben ist das zu messende Verhältnis bereits sehr genau bekannt. Damit wird, wie oben beschrieben, die Messung der Massenverhältnisse kalibriert; außerdem können dadurch aus dem Massenverhältnis absolute Werte für die Radioaktivität der gemessenen Proben berechnet werden.

Mit Hilfe dieser beiden Messungen ist es insbesondere möglich, das sogenannte $F^{14}\text{C}$ Verhältnis zu bestimmen, siehe Gl. (3.4). Dies ist der Faktor, mit dem das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis gegenüber dem Wert des natürlichen $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ im Bezugsjahr 1950 erhöht ist. In die Berechnung fließt außerdem eine sogenannte Fraktionierungskorrektur – $\delta^{13}\text{C}$ – ein. Als Fraktionierung wird der Unterschied zwischen dem erwarteten, natürlichen Verhältnis und dem gemessenen Verhältnis ^{14}R und ^{13}R .

$$F^{14}\text{C} = F^{14}\text{C}(\text{Std})_{\text{lit}} \cdot \frac{{}^{14}\text{R} - \langle {}^{14}\text{R}(\text{Blk}) \rangle}{\langle {}^{14}\text{R}(\text{Std}) \rangle} \left(\frac{1 - 25\text{‰}}{1 + \delta^{13}\text{C}} \right)^2 \quad (3.4)$$

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{{}^{13}\text{R} \cdot (1 + \delta^{13}\text{C}(\text{Std})_{\text{lit}})}{\langle {}^{13}\text{R}(\text{Std}) \rangle} - 1 \right) - \delta^{13}\text{C}(\text{Blk})_{\text{lit}} \quad (3.5)$$

$F^{14}\text{C}(\text{Std})_{\text{lit}}$	Ist 1,3408 für einen Ox-II Standard
Blk	Gemessener Wert der Blank Probe
Std	Gemessener Wert der Blank Probe
$\langle \rangle$	Gemittelte Werte über die jeweiligen Messungen

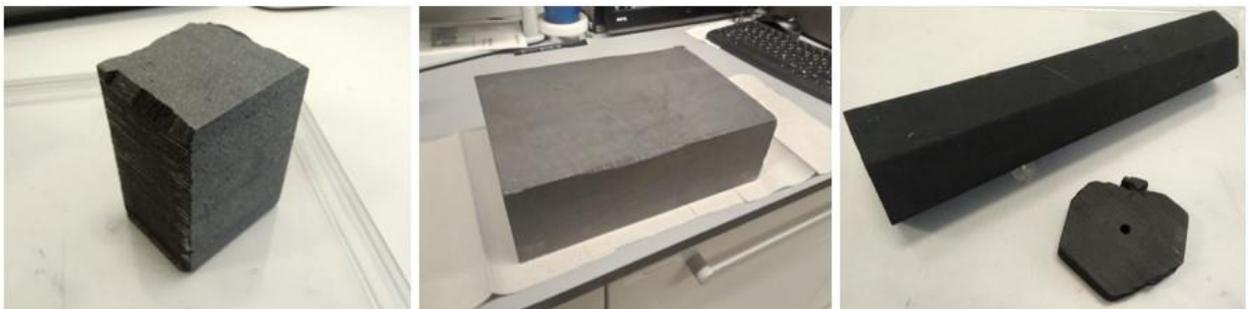
3.2 Probenmaterial

Im Rahmen des Projekts wurden drei Grafitmaterialien unter definierten Bedingungen durch Neutronenbestrahlung am Mainzer TRIGA Reaktor aktiviert und mittels AMS in verschiedenen Verdünnungen vermessen. Außerdem wurden zwei aktivierte Grafitmaterialien des Joint Research Centre (JRC) Karlsruhe in unterschiedlichen Verdünnungen analysiert. Über drei Hauptmessreihen wurden so insgesamt 37 Proben untersucht, die sich in Materialursprung, Bestrahlungszeit, Verdünnung und/oder Probenpräparation voneinander unterscheiden.

3.2.1 Probenübersicht

Über die beiden Grafitproben des JRC-Karlsruhe (Benennung: KG und KG3) lag hinsichtlich der Aktivierung nur die Information vor, dass die KG3 Probe eine erwartete ^{14}C -Konzentration im Bereich von 3000 pMC² aufweisen sollte. Vor der Messung wurde das KG3 Probenmaterial im Verhältnis 1:11 mit ^{14}C -freiem Grafit verdünnt. Der Rest dieser Übersicht fokussiert sich auf die drei künstlich aktivierten Materialien.

Materialien



Material K

Material G

Material S

Abb. 3.1 Bilder der drei Ursprungsmaterialien. K und S: Unverbaute Komponenten des AVR Jülich. G: Abschirmung im nuklearchemischen Department der Universität zu Köln. Nicht gezeigt: JRC-Karlsruhe Probenmaterial

Bei den restlichen Proben sind zunächst die drei unterschiedlichen Ursprungsmaterialien zu unterscheiden (Benennung: K, G und S, s. Abb. 3.1). Bei den Materialien K und S

² pMC bedeutet „Percent Modern Carbon“, wobei sich der „Modern Carbon“-Wert auf das Jahr 1950 bezieht.

handelt es sich um unverbaute Grafitkomponenten des Hochtemperatur-Reaktors (AVR) der JEN mbH in Jülich. Material K ist identisch mit Material, das als Grafitreflektor in unmittelbarer Nähe zum Reaktorkern des AVR verbaut wurde, während Material S dem Material entspricht, das im thermischen Schild eingesetzt wurde. Das Material G diente als Abschirmung eines nicht mehr betriebenen Niedriguntergrund-Messplatzes der Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln.

Material S unterscheidet sich optisch und haptisch deutlich von den anderen beiden Materialien. Während die Materialien K und G über eine glatte, glänzend graue Oberfläche verfügen, ist die Oberfläche von Material S matt schwarz und rau.

Bestrahlungen

Alle drei Materialien wurden in drei unterschiedlichen Bestrahlungen am TRIGA II Forschungsreaktor der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz mit Neutronen aktiviert (s. Tab. 3.1). Die Suffixe a, b und c hinter der Materialbezeichnung ordnen die Probenmaterialien entsprechend einer dieser drei Bestrahlungen zu. Im Rahmen der Bestrahlung a wurden die Materialien am 9. März 2020 für jeweils 1 Minute im Rohrpostsystem des TRIGA II mit einem Neutronenfluss ϕ von $1,6E12 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bestrahlt. Am gleichen Tag und an der gleichen Position wurden die Materialien in Bestrahlung b für 10 Minuten bestrahlt. Für Bestrahlung c wurden die drei Materialien am 22. Juli 2019 für 3 Stunden im zentralen Bestrahlungsrohr bei einem Neutronenfluss ϕ von $4,2E12 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bestrahlt.

Tab. 3.1 Durchgeführte Bestrahlungen. Für Bestrahlung c wurden die Materialien gleichzeitig bestrahlt. Bei Bestrahlungen a und b fanden die Bestrahlungen separat statt

	Dauer [s]	Position	ϕ [$\text{n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$]	Datum	Uhrzeit		
a	60	Rohrpost	$1,6 \cdot 10^{12}$	09.03.2020	K 11:58	G 11:38	S 11:16
b	1600	Rohrpost	$1,6 \cdot 10^{12}$	09.03.2020	K 11:23	G 11:59	S 11:40
c	10800	Zentrales Rohr	$4,2 \cdot 10^{12}$	22.07.2019	13:06		

Verdünnungen

Als Teil der Untersuchungen wurden die bestrahlten Materialien in diversen Verhältnissen mit unbestrahltem oder inaktivem Grafit verdünnt (zur Unterscheidung).

Die so erhaltenen Proben dienen als Referenzmaterialien für die angestrebte Gasverdünnung.

Im Laufe der drei Hauptmessreihen wurde das mechanische Verdünnungsverfahren fortlaufend optimiert. Die Probenserie der letzten Messreihe, benannt mit dem Suffix h, wurde hierbei nach dem vorläufig empfohlenen Verfahren hergestellt, welches im Folgenden beschrieben wird.

Präparation der Referenzproben

Das zu verdünnende bestrahlte Material, sowie der zur Verdünnung verwendete inaktive, ^{14}C -freie Grafit werden in einer Kugelmühle mit 3 mm Edelstahlkugeln für 30 min bei 20 Hz zerkleinert. Dies führt zu einer mikroskopischen Homogenisierung des Materials, welches durch ungleichmäßige Porenverteilung und -größe gegebenenfalls mikroskopisch unregelmäßige ^{14}C -Gehalte aufweist. Die dadurch sehr geringe Partikelgröße erleichtert zudem die Einwaage der Materialien.

Für die Einwaage werden die homogenisierten Materialien im gewünschten Verhältnis zusammen im gleichen, antistatischen, Polystyrol-Wägeschiffchen abgewogen. Dafür wird zunächst das aktivierte Material eingewogen, die Feinwaage tariert und anschließend die entsprechende Menge des toten Materials eingewogen. Die gemeinsame Einwaage im gleichen Wägeschiffchen ist die verlässlichste Methode, um auch in der finalen Probe das gewünschte Verdünnungsverhältnis zu erhalten.

Für ein 1:x Verdünnungsverhältnis, wird 1 Teil aktiviertes Material mit x-1 Teilen inaktiven Materials vermischt. In der Probenbezeichnung steht dieses 1:x Verdünnungsverhältnis an dritter Stelle hinter dem Material und der Bestrahlung. Eine 0 an dritter Stelle kennzeichnet unverdünntes Material.

Für die finale Vermischung der Materialien wird das Gemisch sehr sorgfältig aus dem Wägeschiffchen in die Kugelmühle überführt und erneut für 30 min bei 20 Hz mit 3 mm Edelstahlkugeln homogenisiert.

Höhere Verdünnungen werden als Verdünnungsreihe mit zuvor verdünntem Material hergestellt. So wird eine 1:9 Verdünnung durch eine 1:3 Verdünnung der vorangegangenen 1:3 Verdünnung hergestellt und so weiter. Dies reduziert die Menge des benötigten inaktiven Grafits.

Nomenklatur der Proben

Die Nomenklatur aller in diesem Bericht gemessenen Proben folgt insgesamt folgender Nomenklatur:

- Großbuchstabe(n)
(K, S, G für die Referenzmaterialien, KG für Grafitproben aus dem JRC „Karlsruher Grafit“)
- bei bestrahlten Proben ein Kleinbuchstabe, entsprechend den Tabelle 1 angegebenen Bedingungen a, b oder c)
- bei feststoffverdünnten Proben eine Zahl die den ungefähren Verdünnungsfaktor angibt
- gegebenenfalls ein weiteres Suffix, der das spezifische Verdünnungsverfahren spezifiziert

Demzufolge bezeichnet z. B. die Abkürzung „Sc3h“ eine Probe des Materials S, dass unter Bedingung c bestrahlt und um den Faktor 3 verdünnt wurde, nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Dazu noch folgende Anmerkungen:

- Verdünnungen der zuerst durchgeführten Messreihe haben kein alphabetisches Suffix. Diese Verdünnungen wurden nicht mit explizit CO₂-freiem Material verdünnt, sondern mit unbestrahlten Anteilen gleicher Zusammensetzung gemischt. Diese Proben wurden nur durchmischt, aber nicht mit der Kugelmühle homogenisiert.
- In der zweiten Messreihe wurden diese Materialien teilweise erneut gemessen, aber zuvor in der Kugelmühle homogenisiert. Dafür steht das Suffix n („nachträglich“).
- In der zweiten Messreihe wurden zudem erstmalig Proben nicht mit Originalmaterial verdünnt, sondern mit explizit inaktivem (¹⁴C-freien) Material (Suffix t).

Der im Probennamen enthaltene Verdünnungsfaktor ist dabei nicht exakt zu sehen. Die exakten Verdünnungen (Wägungen) sind in Tab. 3.2 angegeben.

Eine vollständige Übersicht über alle gemessenen Grafitproben findet sich in Tab. 3.2. Material- und Bestrahlungsinformationen sind Abb. 3.1 bzw. Tab. 3.1 zu entnehmen.

Tab. 3.2 Übersicht über alle gemessenen Proben mit Angabe der Verdünnungsverhältnisse und des Verdünnungsmaterials. Inaktiv: Verdünnung mit Pocahontas No. 3 blank Material /STO 93/, unbestrahlt: Verdünnung mit dem unbestrahlten Ausgangsmaterial

Probe	Verdünnung	Verdünnungs- grafit	Bemerkung
Ka0	unverdünnt	-	
Kb0	unverdünnt	-	
Kc0	unverdünnt	-	
Kc3	1:4,001 ± 0,001	unbestrahlt	
Kc9	1:10,00 ± 0,02	unbestrahlt	
Kc27	1:28,01 ± 0,05	unbestrahlt	
Kc81	1:82,0 ± 0,2	unbestrahlt	
Ga0	unverdünnt	-	
Gb0	unverdünnt	-	
Gc0	unverdünnt	-	
Gc3	1:4,000 ± 0,003	unbestrahlt	
Gc9	1:10,015 ± 0,006	unbestrahlt	
Gc27	1:28,00 ± 0,08	unbestrahlt	
Gc81	1:82,0 ± 0,3	unbestrahlt	
Sa0	unverdünnt	-	
Sb0	unverdünnt	-	
Sc0	unverdünnt	-	
Sc3	1:4,002 ± 0,002	unbestrahlt	
Sc9	1:9,99 ± 0,01	unbestrahlt	
Sc27	1:28,00 ± 0,09	unbestrahlt	
Sc81	1:82,0 ± 0,5	unbestrahlt	
Kc27n	1:28,01 ± 0,05	unbestrahlt	Kc27 in Kugelmühle homogenisiert
Kc0t	unverdünnt	-	
Kc3t	1:4,006 ± 0,002	Inaktiv	
Kc9t	1:10,00 ± 0,02	Inaktiv	
Sc0h	unverdünnt	-	
Sc3h	1:2,99 ± 0,02	Inaktiv	
Sc9h	1:8,96 ± 0,09	Inaktiv	1:3 Verdünnung von Sc3h
Sc27h	1:26,8 ± 0,3	Inaktiv	1:3 Verdünnung von Sc9h
Sc81h	1:80 ± 1	Inaktiv	1:3 Verdünnung von Sc27h

Probe	Verdünnung	Verdünnungs- grafit	Bemerkung
Gc0h	unverdünnt	-	
Gc3h	1:3,00 ± 0,01	Inaktiv	
Gc9h	1:9,01 ± 0,05	Inaktiv	1:3 Verdünnung von Gc3h
Gc27h	1:27,0 ± 0,2	Inaktiv	1:3 Verdünnung von Gc9h
Gc81h	1:81,2 ± 0,6	Inaktiv	1:3 Verdünnung von Gc27h
KG	unverdünnt	-	JRC Karlsruhe
KG3	1:11,0 ± 0,2	Inaktiv	JRC Karlsruhe, 3000 pMC erwartet

3.2.2 Materialcharakterisierung

In einer Reihe vorläufiger Untersuchungen wurden die drei Grafitmaterialien qualitativ auf die vorhandenen Spurenelemente untersucht. Eine Übersicht, über alle qualitativ identifizierten Spurenelemente findet sich in Tab. 3.3.

An allen drei Materialien wurden kurz- und langlebige Neutronenaktivierungsanalysen (NAA) durchgeführt. Für die langlebige NAA wurden die Materialien nach Bestrahlung c (siehe Tab. 3.1) und einer Abklingzeit von 21 bis 24 Tagen für jeweils 24 Stunden an einem Ge(Li)- γ -Halbleiterdetektor gemessen. Eine weitere Ge(Li)-Messung erfolgte etwa 17 bis 18 Monate nach der Bestrahlung für jeweils 14 Tage. Für eine Analyse der kurzlebigen Nuklide wurden die Materialien direkt nach den Bestrahlungen a und b jeweils 10 mal für 10 Sekunden an einem Ge(Li)-Detektor gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.3 und Tab. 3.4 angegeben.

Das Material Sc wurde zusätzlich nach einem 6-stündigen Hochdruckaufschluss mit 3 mL Königswasser bei 100 bar und 320 °C für 22 Stunden an einem Si(Li)-Halbleiter Detektor auf das Röntgensignal des Elektroneneinfang von ^{55}Fe hin untersucht.

Darüber hinaus wurde unbestrahltes Material K mit Königswasser teilweise in Lösung gebracht und die so gelösten Bestandteile als Nitrate mit Hilfe des iCap Quadrupol induktiv gekoppelten Plasma Massenspektrometer von Thermo Scientific massenspektrometrisch untersucht.

Da es nicht gelang, die Probe vollständig in Lösung zu bringen, sind die Ergebnisse halbquantitativ zu deuten (s. Abb. 3.2).

Das unbestrahlte Material S wurde einmal mit dem Zetium XRF Instrument der Firma PANalytical über eine Röntgenfluoreszenz-Analyse (XRF) untersucht. Da kein geeignetes Referenzmaterial zur Verfügung stand, sind auch diese Ergebnisse nicht quantitativ präzise (s. Abb. 3.2).

Basierend auf den Messungen der zweiten langlebigen NAA wurde der Stoffmengenanteil der gefundenen Nuklide im untersuchten Grafit ermittelt (s. Tab. 3.4).

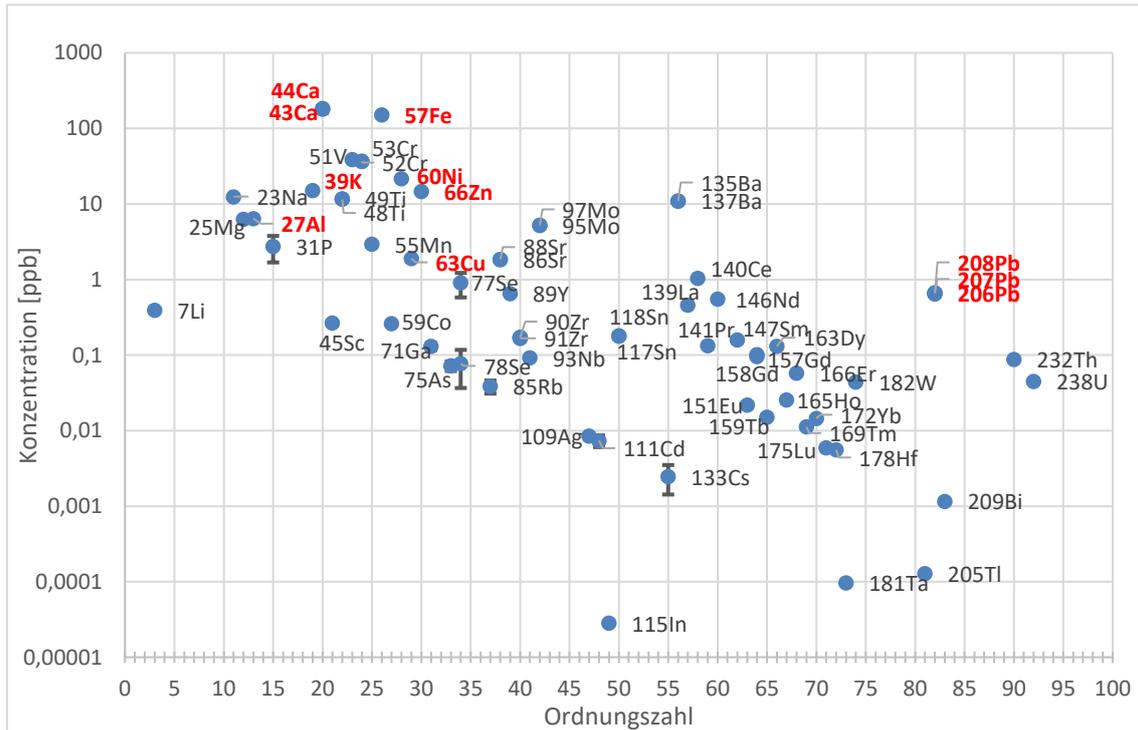


Abb. 3.2 Halbqualitative ICP-MS Analyseergebnisse einer unbekannt Menge von Material K gelöst in Königswasser. Rot markierte Isotope wurden auch bei der XRF-Analyse gefunden. Die Konzentrationswerte geben die Größenordnung wieder, sind aber nicht quantitativ zu deuten

Tab. 3.3 Qualitativ identifizierte Nuklide in den drei Materialien, sortiert nach den angewendeten Analysemethoden. Kurz- und langlebige NAA wurde an allen drei Materialien durchgeführt. ICP-MS nur an Material K und XRF und Röntgen nur an Material S

Element (Nuklid)	NAA kurzlebig	NAA langlebig	ICP-MS	XRF	Röntgen
Li			K		
Na	K, G, S		K		
Mg	K, G, S		K		
Al	K, G, S		K	S	
Si				S	
P			K		
S				S	
Ar		K, G, S			
K		K, G, S	K	S	
Ca			K	S	
Sc		K, G, S	K		
Ti			K		
V		K, G, S	K		
Cr		K, G, S	K		
Mn		S	K		
Fe		K, G, S	K	S	S
Co		K, G, S	K		
Ni			K		
Cu	S		K	S	
Zn	K, G, S	K, G, S	K	S	
Ga			K		
As			K		
Se			K		
Rb			K		
Sr			K		
Y			K		
Zr			K		
Nb			K		
Mo			K		
Ru				S	
Rh				S	
Ag		K, S	K		
Cd			K		
In			K		
Sn		G, S	K		
Sb		K, G, S			
Cs		K, G, S	K		
Ba			K		
La			K		
Ce			K		
Pr			K		
Nd			K		
Sm			K		
Eu		K, G, S	K		

Element (Nuklid)	NAA kurzlebig	NAA langlebig	ICP-MS	XRF	Röntgen
Gd			K		
Tb		K, G, S	K		
Dy			K		
Ho			K		
Er			K		
Tm			K		
Yb			K		
Lu			K		
Hf		S	K		
Ta		K	K		
Hg		K, G, S			
Tl			K		
Pb			K	S	
Bi			K		
Th			K		
Pa		K, G, S			
U			K		

Tab. 3.4 Übersicht über die via NAA ermittelten Stoffmengenanteile in den untersuchten Graphitmaterialen. (Stab = Material S, Gr. Block = Material G, Kl. Block = Material K)

Element	Stoffmengenanteil Stab	Stoffmengenanteil Gr. Block	Stoffmengenanteil Kl. Block
Chlor	0,96% ± 0,02%	-	-
Kalium	1,3 ppm ± 0,2 ppm	3,2 ppm ± 0,3 ppm	2,0 ppm ± 0,2 ppm
Scandium	40 ppb ± 1 ppb	188 ppb ± 7 ppb	291 ppb ± 6 ppb
Eisen	57 ppb ± 20 ppb	-	-
Cobalt	675 ppb ± 3 ppb	26 ppb ± 1 ppb	4 ppb ± 1 ppb
Zink	17,4 ppm ± 0,1 ppm	-	-
Silber	3,4 ppb ± 0,6 ppb	-	10,5 ppb ± 0,6 ppb
Zinn	22 ppb ± 6 ppb	11 ppb ± 6 ppb	-
Cäsium	34,6 ppb ± 0,7 ppb	35,1 ppb ± 0,7 ppb	110,0 ppb ± 0,5 ppb
Europium	123 ppq ± 9 ppq	108 ppq ± 6 ppq	61 ppq ± 8 ppq
Terbium	110 ppb ± 2 ppb	91 ppb ± 2 ppb	76 ppb ± 1 ppb

3.3 Liquid Scintillation Counting (LSC)

Eine Alternativmethode für die Bestimmung des ^{14}C -Anteils in den Reaktorgrafit Materialien ist die Flüssigszintillation. Dafür muss der Kohlenstoff von den Spurenelementen abgetrennt und in Lösung gebracht werden. Für diesen Zweck wurde ein Versuchsaufbau nach dem Vorbild von Bisplinghoff /BIS 01/ rekonstruiert.

Mit diesem Aufbau wurde zum direkten Vergleich mit dem AMS-Material die Probe Sc3 verwendet, da diese den höchsten ^{14}C -Anteil aller bestrahlten Proben aufweist. Zu den Details und ausführlichen Ergebnissen vgl. /PUT 21/.

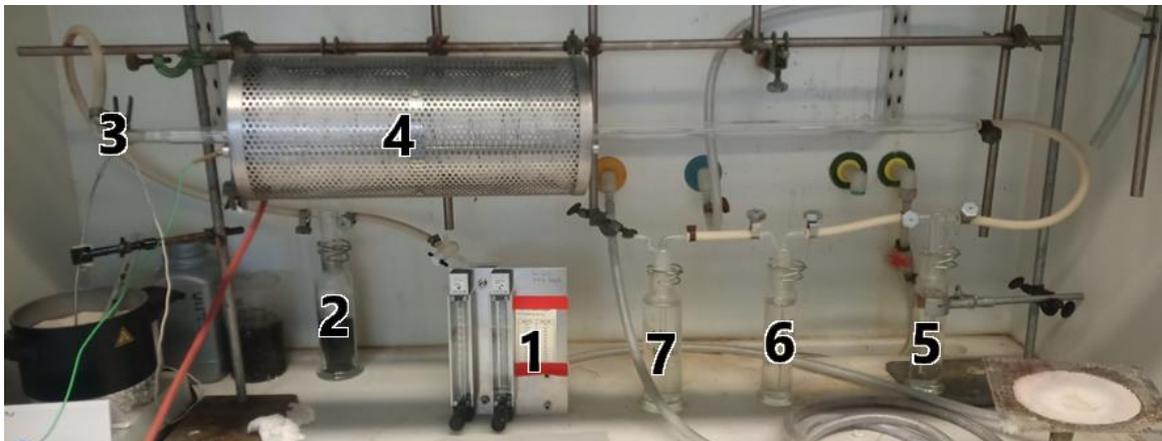


Abb. 3.3 Ofenaufbau der C-14-LSC Probenaufbereitung.

1: Durchflussregulierer, 2: Aktivkohlefilter, 3: Abnehmbare Übergang für Probeneinfuhr, 4: Röhrenofen, 5: Waschflasche mit 0,1M HNO_3 , 6: Waschflasche mit 4M NaOH, 7: Waschflasche mit 4M NaOH

Im Versuchsaufbau wird eine definierte Menge des feingemahlene Graphits in einer Quarzschale in einem Röhrenofen unter einem steten Luftstrom bei etwa $800\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde verbrannt. Dabei oxidiert der Kohlenstoff in der Probe und fließt als CO_2 mit dem Luftstrom aus dem Ofen. Der Luftstrom wird durch drei hintereinander geschaltete Waschflaschen geleitet. In der ersten befindet sich 0,1M HNO_3 Lösung, in der Wasserstoff aus der Verbrennung als H_2O und Cl als HCl aufgefangen wird. Das CO_2 passiert diese Waschstufe und wird in der nächsten Waschflasche, gefüllt mit 4M NaOH-Lösung, als NaHCO_3 aufgefangen. Die dritte Waschflasche, ebenfalls mit 4M NaOH-Lösung gefüllt, dient dazu etwaige Reste nicht reagierten CO_2 zu binden.

Nach der vollständigen Verbrennung der Probe können die Inhalte der Waschflaschen über die Flüssigszintillation auf die in ihnen enthaltene Menge radioaktiven Materials untersucht werden.

In einem ersten Test des Aufbaus wurden 16,3 mg des Materials S im Ofen verbrannt. Im Schiffchen blieben 0,8 mg eines rötlichen Rückstandes zurück. Dabei wurden 15,4 mg des Materials erfolgreich verbrannt und durch 125 mL der 0,1M HNO₃ Lösung und anschließend 125 mL der 4M NaOH-Lösung geleitet.

Die durchgeführten LSC-Messungen zeigen eine erfolgreiche Isolation des verbrannten ¹⁴C in der zweiten Waschflasche, während die erste Waschflasche das Tritium aus der Probe aufgefangen hat.

Mit dem LSC kann unter Berücksichtigung der Verdünnung während der Neutralisation (1:2,055) eine ¹⁴C-Aktivität in der zweiten Waschflasche von $10,8 \pm 0,2$ mBq/mL ermittelt werden. Unter der Annahme, dass die Grafitverbrennung vollständig war und sämtliches ¹⁴C in den 125 mL 4M NaOH der zweiten Waschflasche aufgefangen wurde, ergibt sich daraus eine ¹⁴C Aktivität in Material S von 25 ± 1 mBq/mg. Mit einer spezifischen ¹⁴C-Aktivität von $1,66E11$ mBq/mg entspricht dies einem ¹⁴C/¹²C Verhältnis von $1,3 \pm 0,1E-10$.

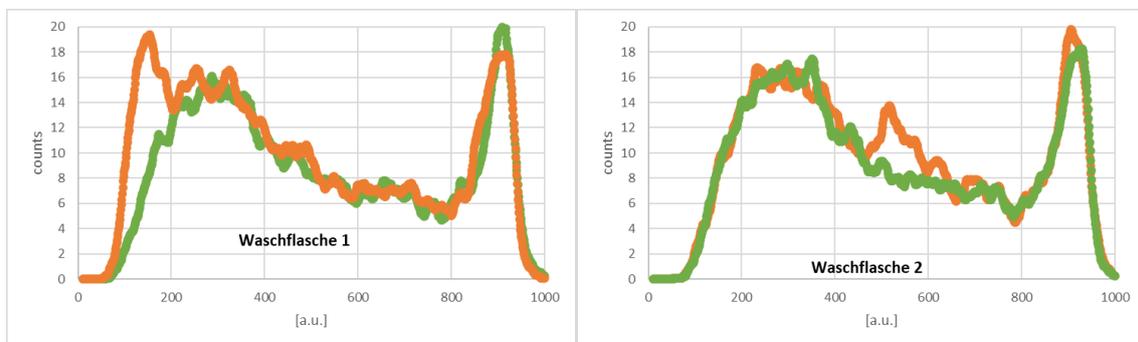


Abb. 3.4 LSC-Messungen der neutralisierten Lösung aus Waschflasche 1 (links) und Waschflasche 2 (rechts). Grüne Werte zeigen Blank Messung, orangene Werte zeigen die Proben-Messung. H-1 Signal in Waschflasche 1, C-14 Signal in Waschflasche 2

Die mit LSC ermittelte ¹⁴C-Aktivität des Materials S liegt damit bei ca. 50 % des mit AMS ermittelten Wertes. Da die LSC-Messung zum Vergleich mit den AMS-Ergebnissen nur einmal exemplarisch durchgeführt wurde, können systematische Fehler bei der Messung nicht völlig ausgeschlossen werden. Ein niedrigerer Wert als bei der AMS-Messung ist

jedoch insofern plausibel, als dass Ausbeute-Verluste bei der chemischen Aufarbeitung tendenziell zu niedrigeren Messwerten führen werden.

Prinzipiell kann damit bestätigt werden, dass auch niedrige ^{14}C -Aktivitäten, wie sie für die hier vorliegenden Proben typisch sind, mit LSC bestimmt werden können und bei entsprechender Standardisierung der Probenaufbereitung ist es realistisch, eine Richtigkeit und Präzision zu erreichen, die mit AMS-Messungen vergleichbar ist.

Die hier beschriebenen LSC-Messungen erforderten mehrere Stunden für die Probenpräparation und es wurde ein Messzeit von 4 Stunden aufgewendet. Wenngleich sowohl die Aufarbeitung als auch die Messzeit im Routinebetrieb wesentlich verkürzt werden können, lässt sich festhalten, dass auch unter realistischen Bedingungen LSC-Messungen einen hohen Zeit- und Personalaufwand bedeuten.

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel wird die Berechnung des C-Verhältnisses beschrieben. Die rohen Daten der AMS-Messung müssen bearbeitet werden, um die Effekte des Hintergrundes des Aufbaus und des Überspruchs zu minimieren. Für Proben mit hohem ^{14}C -Gehalt ist die Reduzierung des Überspruchs wichtig, um die Messungen von nachfolgenden Proben nicht zu beeinflussen. Zur Korrektur von Kontaminationen, welche bei der Präparation, Handhabung und während der Messung entstehen können, werden zusätzlich Blankproben im EA verbrannt und gemessen. Die Isotopenverhältnisse der Blanks werden von den Isotopenverhältnisse der Proben subtrahiert.

Zusätzlich wurde die Messroutine optimiert. Dafür sollten die Proben vom niedrigsten zum höchsten ^{14}C Gehalt gemessen. Außerdem wird das GIS und die Kapillare, die zur Ionenquelle führt, zwischen jeder Probe durchgespült. Zum Schluss werden die Messdaten mit Ox-II Proben /NIST 83/ kalibriert.

Die Verdünnung wird mittels des spiking ratios bestimmt. Dieses lässt sich berechnen als

$$\text{spiking ratio} = \frac{\text{sample mass}}{\text{sample mass} + \text{blank mass}}$$

4.1 Vorversuche

Die ersten Vorversuche wurden mit dem K Material durchgeführt. Die Proben wurden nacheinander und an unterschiedlichen Tagen gemessen. Abb. 4.1 zeigt alle K Proben in der Reihenfolge ihrer Messung. Die unverdünnten Proben sind gemäß der Nomenklatur (vgl. Abschnitt 3.2.1) mit K benannt. Die K3t-Reihe sind mechanisch verdünnte Proben mit einer Verdünnung von 1:4,006(7). Die K9t-Reihe wurde mit einem Verhältnis von 1:10,00(5) verdünnt (s. Tab. 3.2). Die Ox-II und Blank Proben wurden an den jeweiligen Tagen zur Kalibrierung und Korrektur mitgemessen. Zum Vergleich der Standards untereinander, wurden drei Wochen nach den Messungen zusätzlich einmal Ox-II und zweimal Blanks verbrannt.

Der Mittelwert für das Isotopenverhältnis ^{14}R der K Serie liegt bei $2,006(13)\text{E-}11$, für K3t bei $4,877(32)\text{E-}12$ und für K9t bei $2,418(34)\text{E-}12$.

Der Fehler der Blankmessungen liegt bei allen Blanks im Maximum bei 15 % und bei den Ox-II Proben bei höchstens 2 %. Der mittlere Fehler für K beträgt 0,121 %, für K3t 0,256 % und für K9t 0,353 %.

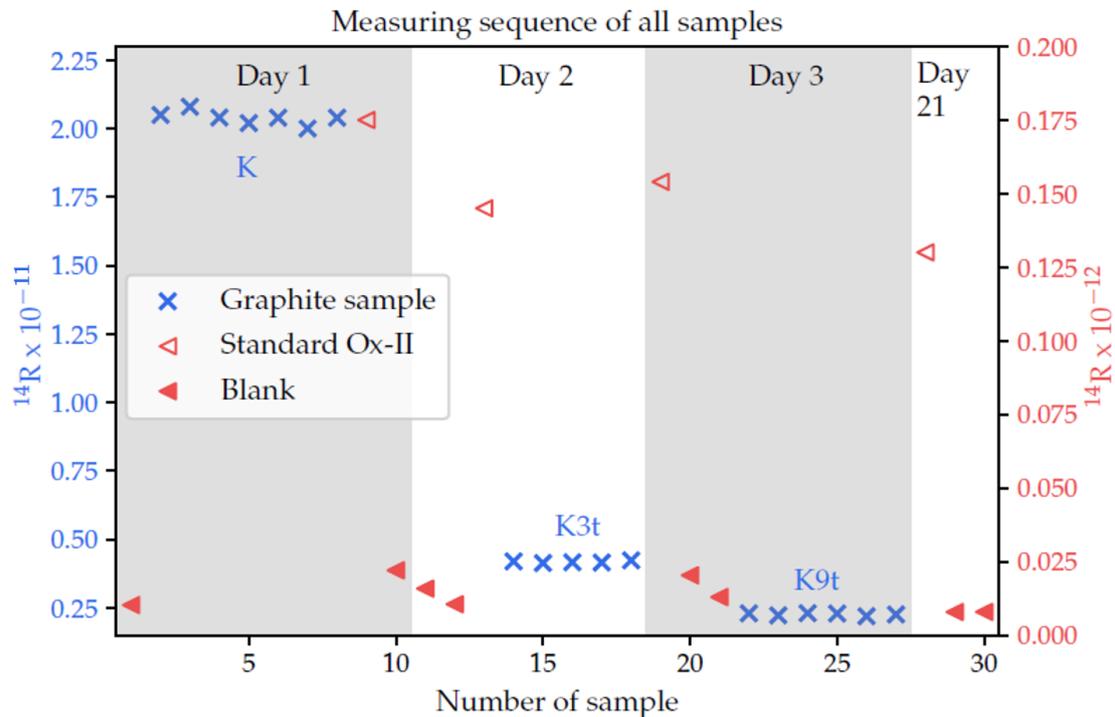


Abb. 4.1 Messreihenfolge der K Proben. Auf der linken Seite (blau) sieht man die Isotopenverhältnisse ^{14}R ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) der Grafitproben und auf der rechten Seite (rot) die Isotopenverhältnisse ^{14}R der Standards (Blanks und Ox-II)

Die K Proben sind nochmals in Abb. 4.2 zu erkennen. In dieser Abbildung wurde die Verdünnung aus den gemessenen Werten herausgerechnet. Dafür wurden die jeweiligen ^{14}R -Werte durch deren Verdünnungsfaktor dividiert.

Während die ^{14}R -Werte von K3t den erwarteten entsprechen, zeigt Abb. 4.2Drei Messreihen der unverdünnten K Proben (blau), der vierfach verdünnten (rot) Proben und der zehnfach verdünnten (schwarz) Proben. Die Verdünnung der Proben wurde hier korrigiert. Der gemessene und damit erwartete ^{14}R -Wert der Verdünnungsreihe ist als blau gestrichelte Linie mit Fehler zu sehen eine starke Abweichung von 24,31 % für die K9t Proben im Vergleich zu den K Proben. Um zu sehen, ob dieser Effekt ein Problem des Überspruchs ist, welcher von den höher aktivierten Proben herrührt, ist in Abb. 4.1 erkennbar. Tatsächlich ist der ^{14}R -Wert von Ox-II typischerweise bei $1,3\text{E}-12$. Nach den K Proben liegt dieser jedoch bei $1,751(11)\text{E}-12$. Zwei Tage später, nach der Messung von K3t, ist der Wert auf $1,448(6)\text{E}-12$ gesunken. An Tag 21 sinkt der Wert weiter auf

die erwarteten $1,332(8)E-12$. Dies lässt sich auch mit den Daten von den Blank Proben bestätigen. Nach der K Probe hatte der Blank einen ^{14}R -Wert von $2,197(25)E-13$. Unmittelbar nach der Messung von K3t reduziert sich der Blank auf $1,313(26)E-13$. Drei Wochen später verbessert er sich weiter auf $7,85(13)E-13$. Dieses Blanklevel wird standardmäßig bei den Messungen normalerweise erreicht.

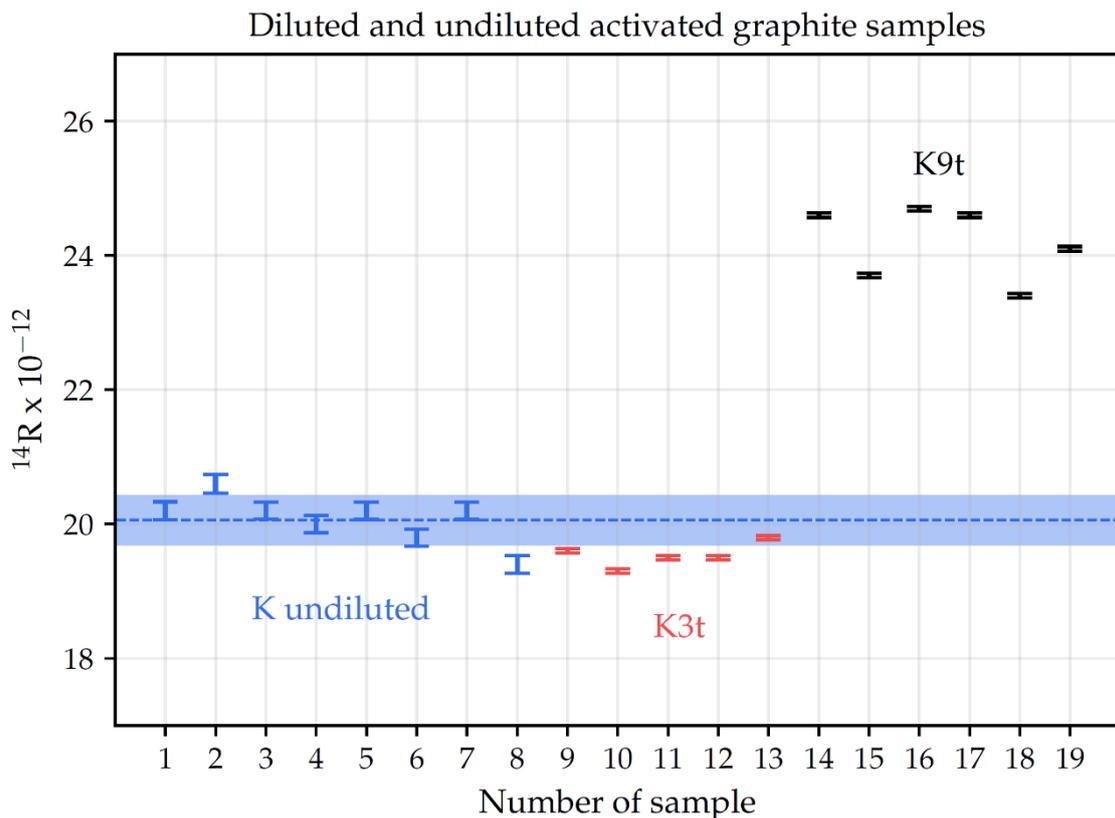


Abb. 4.2 Drei Messreihen der unverdünnten K Proben (blau), der vierfach verdünnten (rot) Proben und der zehnfach verdünnten (schwarz) Proben. Die Verdünnung der Proben wurde hier korrigiert. Der gemessene und damit erwartete ^{14}R -Wert der Verdünnungsreihe ist als blau gestrichelte Linie mit Fehler zu sehen

Frühere Tests des EA-GIS Systems haben gezeigt, dass die größte Quelle des Überspruchs das GIS und die Kapillare zur Quelle ist /GWO 21/. Die Kapillare ist 2 m lang und besteht aus einer Glaskapillaren, welche in einer PEEK Kapillaren von phenomenex steckt. Die Glaskapillare hat einen Innendurchmesser von $60\mu m$. Im für diese Arbeit verwendeten Aufbau wird die Kapillare zwischen den Messungen durchgängig mit Helium gespült, doch ein Überspruch ist trotzdem zu sehen. Dies zeigen auch frühere Messungen, in denen zunächst eine aktivierte Probe mit einem ^{14}R von $2E-$

10 verbrannt und gemessen wurde. Danach musste die Kapillare für acht Stunden gespült werden, um wieder die vollständige Sensitivität des Aufbaus wiederherzustellen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der EA keine große Rolle beim Überspruch spielt. Es wurde gezeigt, dass das Verhältnis des Blanklevels vom EA mit dem Blank Gas direkt aus dem GIS konsistent war. Es könnte auch sein, dass die 6 MV AMS-Anlage der Ursprung des Überspruchs ist. Jedoch können an der zweiten, identischen Ionenquelle der 6 MV AMS-Anlage ^{14}R Verhältnisse über drei Größenordnungen gemessen werden, ohne ein Problem mit Überspruch. Im Verlauf dieser Messreihe, stellte sich heraus, dass längere Spülzeiten des GIS mit Blank Gas und zweifache Reinigung zwischen den Proben, zu einer deutlichen Reduktion des Überspruch führen. Die Verdünnungen bis 1:81 können damit erfolgreich gemessen werden (siehe Kapitel 4.4).

Die erhöhten Blank und Ox-II Resultate in Abb. 4.1 können durch den Überspruch zwar erklärt werden, die hohe Diskrepanz der K9t-Daten aber nicht. Während eine Überspruchkorrektur für K3t die geringe systematische Diskrepanz nach niedrigeren ^{14}R -Werten erklärt, würde eine Überspruchkorrektur von K9t zu noch höheren ^{14}R -Werten führen. Zusätzlich ist die Abweichung von K9t zu K mit 24,31 % deutlich höher als bei K3t. Eine mögliche Erklärung für diese Resultate könnte ein Verlust von Probenmaterial, bei der Herstellung der Probe sein. Die inertielle Testreihe des K-Materials zeigt, dass nicht uniforme Probenverluste beim Materialtransfer vom Wiegen zum Mörsern große Einwirkungen auf das Endresultat haben. Deswegen muss die mechanische Verdünnung so weit angepasst werden, dass der Verlust an Probenmaterial möglichst gering ist.

Dennoch zeigt die mechanische Verdünnungsreihe eine gute relative Konsistenz. Die Standardabweichungen von ^{14}R liegen bei $0,354\text{E}-12$ für die K-Reihe, bei $0,046\text{E}-12$ für die K3t- und bei $0,053\text{E}-12$ für die K9t-Reihe.

4.2 Vergleich der Verdünnungsreihen

Um die Verdünnung mittels Blank Gas zu testen, wurde Standard Ox-II verbrannt und verdünnt. Die erste Testreihe wurde mit drei Ox-II Proben und einem Verdünnungsfaktor von 1:3 gemessen und zwei unverdünnten Ox-II Proben. Diese Messung ist in Abb. 4.3 zu sehen.

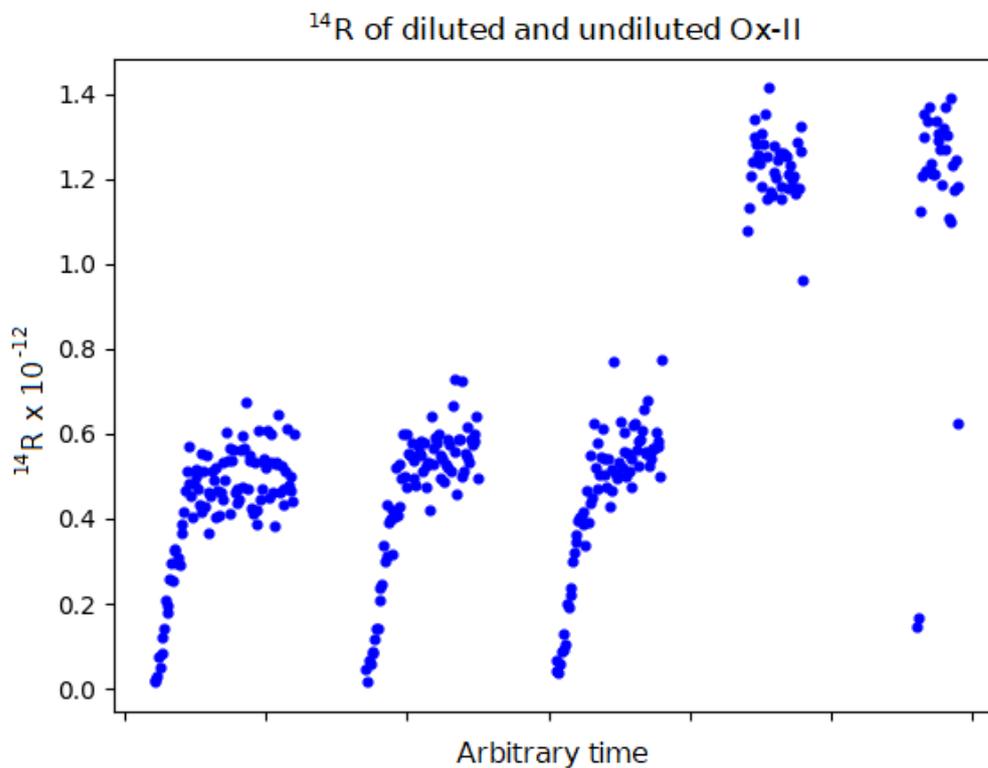


Abb. 4.3 Zu sehen sind insgesamt fünf Messungen von Ox-II Proben. Die ersten drei Daten zeigen Ox-II Proben, die mit einem durchschnittlichen spike ratio von 0,298429 verdünnt sind. Die letzten zwei Messungen sind zwei Ox-II Proben, welche zum Vergleich unverdünnt gemessen sind

Die ersten drei Messungen sind die verdünnten Ox-II Proben. Diese haben im Mittel ein unkorrigiertes ^{14}R Verhältnis von $5,638\text{E}-13$. Dieses Verhältnis bezieht sich nicht auf alle Datenpunkte, die bei den Proben gemessen wurden. Bei der Auswertung sind die ersten Datenpunkte der gasverdünnten Probe herausgenommen worden. Bei standardisierten Proben hat sich dies in unserer Auswertung bewährt, da langsame Anstiege des ^{14}R Verhältnisses, wie sie in Abb. 4.3 zu sehen sind, durch Kontaminationen entstehen. Im Gegensatz zu den unverdünnten Ox-II Verhältnissen benötigen die verdünnten Proben etwa 9 Minuten, um zu einem stabilen Verhältnis zu gelangen. Dieser Effekt ist bei den unverdünnten Proben nicht zu erkennen. Das unkorrigierte Verhältnis der unverdünnten Ox-II Proben liegt bei $1,217\text{E}-12$. In diesem Fall zeigt sich, dass der langsame Anstieg des ^{14}R Verhältnisses durch das Blank Gas erzeugt wird, welches sich in den Kapillaren vor der Spritze angesammelt hat. Dies ist in Abb. 4.4 zu erkennen.

Das Resultat für die Daten der Ox-II Verdünnung liegt bei $5,64E-13$, wenn der Anstieg nicht mit hinzugerechnet wird (dunkelrote Datenpunkte in

Abb. 4.4). Dementsprechend wäre das Endergebnis, wenn die Verdünnung herausgerechnet wäre, $1,89E-12$ (hellrote Datenpunkte). Wenn alle Datenpunkte berücksichtigt werden, liegt der Mittelwert bei $3,63E-13$ (dunkelviolette Datenpunkte). Dies würde zu einem korrigierten Wert von $1,215E-12$ (hellviolette Datenpunkte) führen. Zum Vergleich, hat unverdünntes Ox-II bei Messungen einen unkalibrierten Wert von $1,217E-12$ ergeben (grüne Datenpunkte).

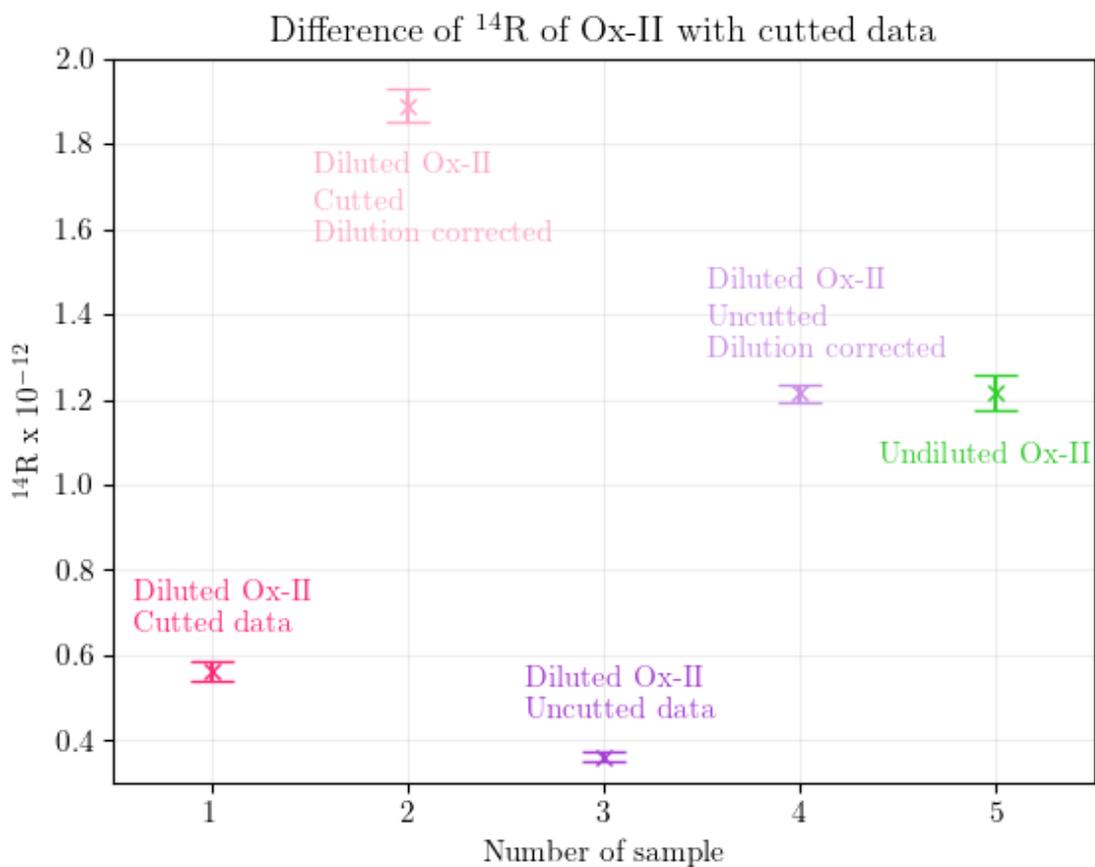


Abb. 4.4 Die ^{14}R -Werte der Ox-II Proben aus Abb. 4.3 sind in dieser Grafik ausgewertet. Die roten Datenpunkte zeigen die ursprüngliche Auswertung, bei der der langsame Anstieg herausgenommen wurde. Die violetten Daten hingegen zeigen das ^{14}R Verhältnis, wenn man den Anstieg mit einbezieht. Die hellen Datenpunkte sind die dann verdünnungskorrigierten Werte. Der grüne Wert zeigt das ^{14}R Verhältnis eines Ox-II. Dies ist auch der Wert, der für die verdünnungskorrigierten Proben erwartet wird

Diese Messreihe führt zu dem Schluss, dass sich das Blank Gas nicht vollständig mit dem Probengas vermischt und in den Kapillaren davor verweilt. Um diesen Sachverhalt zu vermeiden, wird nun das Gas vor der Messung gezielt gemischt. Hierfür wird die Spritze, in der sich das Gas befindet, vor und zurückgefahren. Dadurch soll sich das komplette Gas in die Spritze ziehen lassen und sich dort vermischen. Als Test wurde eine weitere Ox-II Verdünnungsserie durchgeführt.

Für die zweite Testreihe wurden insgesamt sechs Ox-II Proben verbrannt. Zwei Ox-II sind unverdünnt, zwei sind 3,5-fach verdünnt und zwei sind 10-fach verdünnt. Dabei ist die Durchmischung durch das Vor- und Zurückfahren der Spritze vor der Messung geschehen. In Abb. 4.5 ist das Ergebnis dieser Messung gezeigt. Die unverdünnten Ox-II Proben liegen im Mittel bei $1,30E-12$. Diese Werte haben einen Fehler von 1,092 %. Davon ausgehend können die erwarteten Werte für die Verdünnungen berechnet werden. Diese sind als rote Linien in Abb. 4.5 zu sehen. Das spike ratio für die 3,5-fache Verdünnung liegt bei 0,695078 und das Ergebnis nach der Verdünnungskorrektur liegt bei $1,30E-12$ mit einem Fehler von 1.665 %. Für die 10-fache Verdünnung liegt das spike ratio bei 0,904690 und der korrigierte Wert bei $1,36E-12$. Der Fehler beträgt 1,092 %. Zusammengefasst kann man die Ergebnisse in Tab. 4.5 Endresultate für die ^{14}R Verhältnisse nach der Kalibration und Verdünnungskorrektur sehen.

Tab. 4.5 Endresultate für die ^{14}R Verhältnisse nach der Kalibration und Verdünnungskorrektur

Probe	Verdünnung	^{14}R Verdünnungskorrigiert
1	unverdünnt	1,610(17)E-12
2	unverdünnt	1,567(17)E-12
3	0,715(1)102	1,493(26)E-12
4	0,675(1)054	1,508(23)E-12
5	0,904(1)812	1,569(43)E-12
6	0,904(1)568	1,568(33)E-12

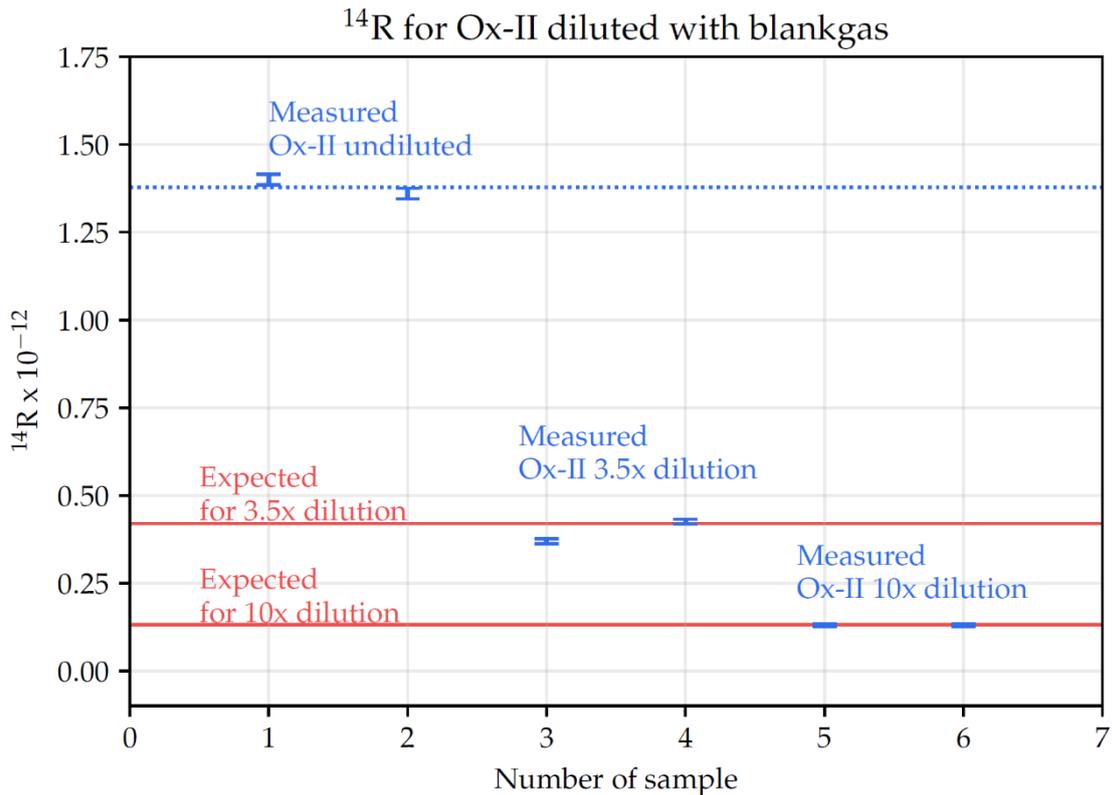


Abb. 4.5 Gemessene ^{14}R Verhältnisse der Ox-II Verdünnungsreihe. Die roten Linien zeigen die erwarteten Verhältnisse ausgehend von der unverdünnten Messung an

Die Resultate der Verdünnung des Ox-II Materials stimmen gut mit den erwarteten Werten überein. Nachdem das Mischen in der Spritze als zusätzlicher Schritt hinzugefügt wurde, ist kein langsamer Anstieg des ^{14}R Verhältnisses zu erkennen. Somit konnte dieser Effekt erfolgreich erklärt und behoben werden.

Überspruch ist in dieser Messreihe nicht zu erwarten, da keine hoch angeregten Proben gemessen wurden. Außerdem ist in Tab. 4.5 zu erkennen, dass höhere Verdünnungen einen höheren Fehler liefern. Das liegt wie zu erwarten daran, dass Blankmaterialien eine niedrige ^{14}C Zählrate haben und dadurch eine geringere Statistik mit sich bringen.

In dieser Messreihe werden nur die Resultate bis zu einer 10-fachen Verdünnung gezeigt. Ausgehend von unseren Ergebnissen wäre theoretisch auch ein Faktor von bis zu 13. Als Beispielrechnung hat Ox-II eine gemessenes ^{14}R Verhältnis von ungefähr $1,39\text{E}-12$. Bei einer Verdünnung um Faktor 13, betrüge ^{14}R $1,07\text{x}\text{E}-13$. Berücksichtigt man den Blankwert und dessen Fehler von 15 %, läge ^{14}R bei $9,07\text{E}-14$. Für eine

Verdünnung um Faktor 14, würden sich die Verhältnisse dem des Blanklevels von $7E-14$ annähern.

An dieser Stelle ist es mit dem EA und GIS möglich sowohl die mechanisch verdünnten Proben als auch die Gasverdünnungen zu messen. Bei der Gasverdünnung besitzen die Ox-II Proben die theoretisch erwarteten ^{14}R Verhältnisse und sind reproduzierbar. Höhere Verdünnungen wurden ebenfalls getestet. Diese Messungen liefern keine sinnvollen Daten, da sie wie oben beschrieben zu nah am Blanklevel liegen. Sie wurden als Testreihe zur Kontrolle der Verdünnungsfunktion benutzt. Diese Tests liefern die erwarteten Mischverhältnisse in der Spritze. Dabei soll erwähnt werden, dass für die Verdünnung in der Spritze ein großer Teil der Probe vor der jeweiligen Verdünnung herausgenommen wurde. Dies liegt daran, dass die Spritze ein endliches Volumen zur Verfügung hat und nur auf diese Weise die hohen Verdünnungen möglich waren. Das zusätzliche Mixing Volumen wurde dadurch nicht benötigt und es konnte ein zusätzlicher Schritt bei der Verdünnung, als auch bei der Reinigung gespart werden.

4.3 Empfehlungen für die praktische Anwendung

Aus diesen Ergebnissen lassen sich Empfehlungen für die Vorgehensweise in möglichen Anwendungsfällen ableiten. Als wichtiges Teilergebnis des Vorhabens lässt sich ableiten, dass die Verwendung eines Gassystems zur Probeninjektion zwar prinzipiell die zuverlässige Messung von ^{14}C -Konzentrationen über mehrere Größenordnungen erlaubt. Im Gassystem besteht generell bei nicht ausreichender Spülung und Durchmischung die Möglichkeit, dass der beschriebene Überspruch die Ergebnisse beeinflusst. Dies kommt vor allem durch Reservoireffekte im Gassystem selbst zustande, die sich auch bei Optimierungen schwer komplett vermeiden lassen, wenn sehr niedrige ^{14}C -Konzentrationen unmittelbar nach Proben gemessen werden sollten, die u.U. 10000fach höhere ^{14}C -Konzentrationen aufweisen.

In der Praxis wäre daher folgende Möglichkeiten empfehlenswert, um Reservoireffekte zu vermeiden:

1. Alle Proben könnten gezielt zu niedrigen ^{14}R Verhältnissen hin verdünnt werden. Ein geeigneter Verdünnungsfaktor kann z. B. nach einer Aktivierungsabschätzung festgelegt werden. Bei der Messung von vielen Reaktorgrafitproben aus einer Anlage lässt sich z. B. aus Kenntnis der Historie oder Rechnungen die

ungefähre ^{14}C -Konzentration hinreichend abschätzen. Auf diese Weise kann man die Schwierigkeiten durch den Überspruch vermeiden und den Ablauf von Messkampagnen mit einer großen Anzahl an Proben effizienter durchführen, da das zeitaufwändige Spülen minimiert werden kann.

2. Die Verdünnung kann dabei prinzipiell entweder in Gasform oder zuvor in der Festphase erfolgen. In der Praxis ist eine Verdünnung in der Festphase bis zu einem Faktor von etwa 1000 unkompliziert, da die Proben ohnehin homogenisiert (gemahlen) werden müssen und es technisch kein Problem darstellt, etwa 1 mg Probe in einem Mahlgang in einer Kugelmühle mit 1 g zusätzlichem Material zu verdünnen.
3. Im Falle von Proben unbekannter Aktivierung könnte eine Messung mit sehr hoher Gasverdünnung begonnen werden. Ausgehend von einem hohen Verdünnungsfaktor ist ein schrittweises Reduzieren der Verdünnung möglich, sodass man von niedrigen ^{14}C Verhältnissen kommend dynamisch in einen komfortablen Messbereich bewegen kann, in dem dann hinreichend viele ^{14}C -Atome gezählt werden können. Ein solche dynamische Verdünnung ließe sich im Falle einer dedizierten AMS-Anlage mittels Software implementieren.
4. Bei einer großen Anzahl von Proben aus der gleichen kerntechnischen Anlage, könnte die Messung auch von Proben mit höheren Konzentrationen sukzessive hin zu niedrigeren ^{14}C -Konzentrationen erfolgen, sofern die relativen ^{14}C -Konzentrationen ungefähr bekannt sind. Wenn die Unterschiede von Probe zu Probe nicht zu groß sind, ließen sich so Übersprucheffekte minimieren, würden aber stets zu einer konservativen Abschätzung der ^{14}C -Konzentration im Sinne des Strahlenschutzes führen.

4.4 Reale Proben (KIT)

Mit der erfolgreichen Verdünnung der Ox-II Proben, können die realen Proben gemessen werden. Dafür werden insgesamt zwei Probenarten, mit jeweils vier Gasverdünnungen und einmal unverdünnt gemessen. Die Messungen sind auf insgesamt 8 Tage aufgeteilt. Dabei wurden am Anfang und am Ende Ox-II und Blank Proben gemessen. Zwischen den Gasverdünnungen wurde zusätzlich Ox-II gemessen, um möglichen Überspruch frühzeitig zu erkennen. Bei der ersten Messreihe für die G-Proben konnten am Ende aufgrund eines Abbruchs in der Messsoftware keine Standards mehr gemessen werden. Zusätzliche Messungen von Standards nach langer Messpause ergeben keine zuverlässige Auskunft mehr.

Die ^{14}R -Werte der unverdünnten G-Proben dienen als Vergleich für die Gasverdünnung und für die mechanisch verdünnten Proben. Der Mittelwert von ^{14}R der G-Proben liegt bei $2,84(24)6\text{E-}11$. Die erwarteten ^{14}R Verhältnisse werden aus diesem Verhältnis bestimmt. Für die mechanisch verdünnten Proben wird ^{14}R durch das Verdünnungsverhältnis dividiert. Die Verdünnungsverhältnisse der G-Proben sind in Tab. 4.6 Verdünnungsverhältnis für die mechanisch verdünnten G-Proben

Tab. 4.6 Verdünnungsverhältnis für die mechanisch verdünnten G-Proben

Probenname	Verdünnungsverhältnis G-Probe
G	-
G3	1:3,00(1)
G9	1:9,07(5)
G27	1:27,05(17)
G81	1:81,24(60)

Ausgehend vom ^{14}R -Wert der unverdünnten G-Proben und den Verdünnungsverhältnissen liegen die erwarteten ^{14}R Verhältnisse bei $8,345\text{E-}12$ für G3, bei $3,137\text{E-}12$ für G9, bei $1,052\text{E-}12$ für G27 und bei $3,503\text{E-}13$ für G81. Wenn die gemessenen Daten verdünnungskorrigiert sind, können diese mit dem ^{14}R der unverdünnten G-Probe verglichen werden. Dies ist in Abb. 4.6 i) gezeigt.

Die verdünnungskorrigierten Resultate für G9 und G27 liegen im Fehlerintervall der unverdünnten G-Probe und haben einen Fehler von unter 3 %. Der Fehler von G liegt bei 8,42 %. G81 hat einen ähnlich großen Fehler von 8,90 %. G3 hat im Gegensatz zu G9 und G27 eine Abweichung von 12 % zum ^{14}R -Wert von G und G81 eine Abweichung von 17 %.

Die verdünnungskorrigierten Gasmessungen der G-Proben sind in Abb. 4.6 ii) abgebildet. Für die Tage, an denen diese Proben gemessen wurden, sind vier von zehn Ox-II Standards aus der Korrektur genommen worden. Diese Standards wurden jedes Mal als zweiter Standard gemessen und haben einen erhöhten ^{14}R -Wert. Die nachfolgenden Blanks sind von diesem Effekt nicht beeinträchtigt. Da es für diesen Effekt messtechnisch keinen Grund gibt und die nachfolgenden Blanks nicht beeinträchtigt wurden können diese Werte aus der Auswertung genommen werden.

Die Fehler für gasverdünnten Proben liegen bei 26,00 % für G81, bei 28,97 % für G27, bei 11,35 % für G9 und bei 18,73 % für G3 und damit alle im Fehlerbereich der unverdünnten Probe.

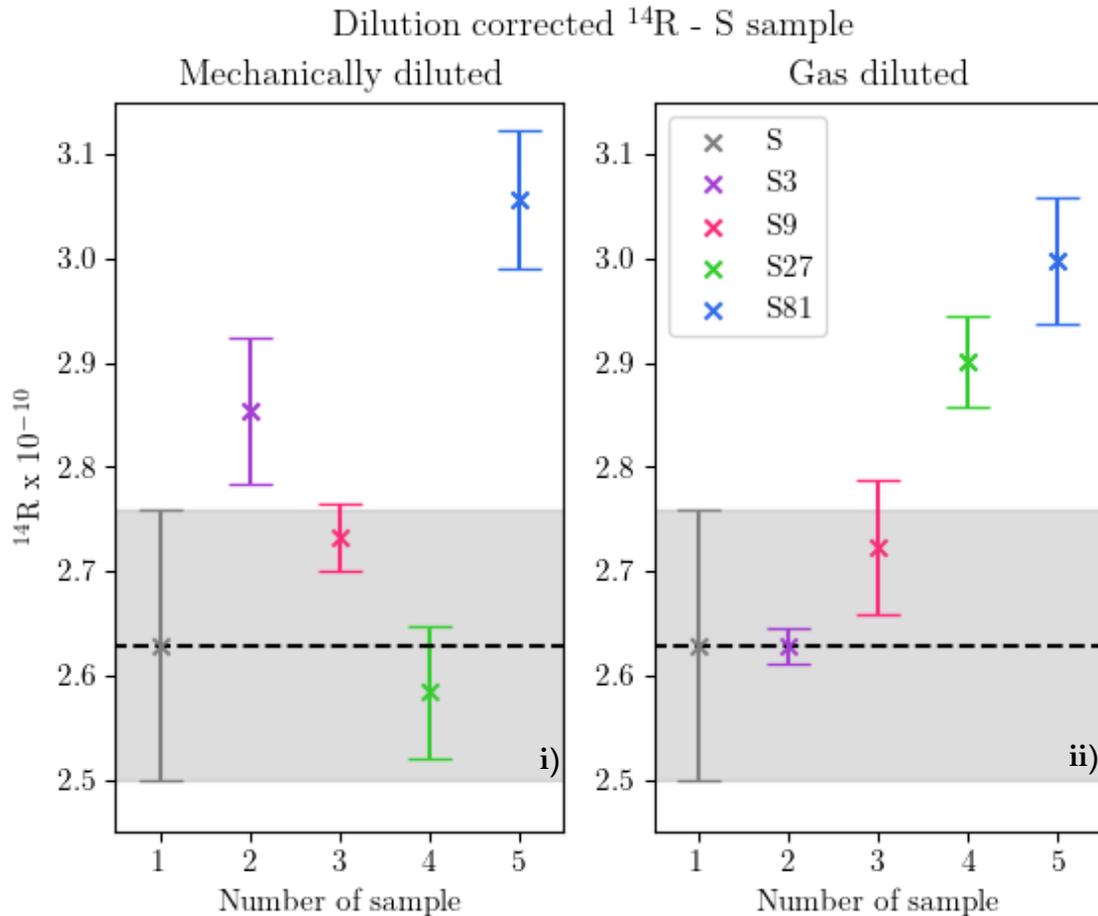


Abb. 4.7 Die mechanisch verdünnten Proben sind in i) zu sehen. Diese Werte wurden mittels ihres Verdünnungsfaktors korrigiert. Die ^{14}R Verhältnisse der gasverdünnten Proben in ii) wurden mit dem zugehörigen spike ratio verdünnungskorrigiert. Die schwarz gestrichelte Linie zeigt das gemessenen ^{14}R Verhältnis der unverdünnten Probe

Die mechanisch verdünnten S Proben wurden an zwei Tagen gemessen. Dabei wurde am ersten Tag jeweils eine der Verdünnungen gemessen. Dadurch lag der Ox-II Standard nach der dreifach verdünnten Probe mehr als doppelt so hoch, als erwartet. Die Messung wurde an dem Tag abgebrochen, um Überspruch auf nachfolgende Messungen zu vermeiden. Am nächsten Messtag wurde die Reihenfolge der Proben wieder geändert. Dadurch konnten die restlichen Proben gemessen werden. Der

Messablauf und die Prozesse, welche das System zwischen den Messungen reinigen, wurden, um möglichen Überspruch zu vermeiden, angepasst.

Die Verdünnungsverhältnisse der mechanisch verdünnten Proben sind in Tab. 4.8 zu sehen.

Tab. 4.8 Verdünnungsverhältnis für die mechanisch verdünnten S-Proben

Probenname	Verdünnungsverhältnis S-Probe
S	-
S3	1:2,99(2)
S9	1:8,96(9)
S27	1:26,82(34)
S81	1:80,46(120)

Die größte Abweichung zum ^{14}R von S liegt bei S81 mit 15,46 %. S27 und S9 haben eine Abweichung von unter 3,5 % zu S. Die Fehler der Werte liegen bei allen Verdünnungen unter 2,5 %. S hat einen Fehler von 4,93 %.

Die gasverdünnten S-Proben sind an zwei Tagen gemessen worden. Am zweiten Tag sind zwei von fünf Ox-II Standards aus der Korrektur genommen worden. Diese haben, wie bei der Messreihe der gasverdünnten G-Proben, einen erhöhten Wert. Die ^{14}R der nachfolgenden Blanks sind auch hier nicht von diesem Effekt beeinflusst.

Nachfolgende Tab. 4.9 Spiking ratio für die gasverdünnten S-Proben zeigt die spike ratios der gasverdünnten S-Proben.

Tab. 4.9 Spiking ratio für die gasverdünnten S-Proben

Probe	Spiking ratio
S3	0,8363(40)560
S9	0,9375(13)527
S27	0,96398(95)32
S81	0,98880(13)06

Die Fehler der gasverdünnten S-Proben liegt bei allen Verdünnungen und Verdünnungsarten unterhalb von 2,50 %. Die Abweichung vom unverdünnten ^{14}R liegt bei der 81-fachen Gasverdünnung bei 12,28 %. S27 hat eine Abweichung von 9,38 %.

In Bezug auf den Verdünnungsfaktor haben die mechanischen Verdünnungen der G-Proben nach den Verbesserungen, welche in Kapitel 4.1 erarbeitet wurden, ein

verlässlicheres ^{14}R Verhältnis. Die Abweichungen von G9 zum unverdünnten Material liegen hier bei maximal 6 % im Gegensatz zu den 25 % bei den K9t Proben aus Kapitel 4.1. Dies bestätigen auch die S-Proben welche bei S9 eine Abweichung von 4 % aufweisen. Mit höheren Verdünnungen werden auch die Abweichungen höher. Mit Ausnahme von G3 wachsen die Abweichungen sowohl bei mechanisch als auch bei gasverdünnten Proben auf bis zu 23 %. Diese größte Abweichung liegt bei beiden Verdünnungsarten in einem vergleichbaren Bereich.

Die gasverdünnten G-Proben weisen eine starke Streuung im ^{14}R Verhältnis auf. Dies wird durch die Fehler deutlich. Während die mechanisch verdünnten Proben einen Fehler bis zu 3 % aufweisen, besitzen die gasverdünnten Proben einen Fehler von mindestens 11 %, wenn G81 vernachlässigt wird. Bei G81 kann der große Fehler auf die hohe Verdünnung zurückzuführen sein. Bei hohen Verdünnungen bleibt nur noch wenig Ursprungsmaterial in der Probe, schon durch kleine Verluste oder Kontaminationen, können große Abweichungen vom eigentlich gewünschten ^{14}R Verhältnisses entstehen. Die hohe Abweichung ist daher sowohl bei den 81-fachen mechanisch verdünnten, als auch bei den 81-fachen gasverdünnten S-Proben zu sehen.

Bei den S-Proben liegen die Abweichungen vom erwarteten Wert bei beiden Verdünnungsarten im Bereich von maximal 13 %. Auch die Fehler sind mit maximal 2,5 % vergleichbar groß.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verdünnung mittels Gases eine ebenso zuverlässige Messtechnik bietet, wie die mechanische Verdünnung.

5 Bewertung und Einordnung der Ergebnisse vor dem Hintergrund der kerntechnischen Entsorgung in Deutschland

In Deutschland existieren rund 1000 Mg Reaktorgrafit, die zum Schutz von Mensch und Umwelt einer geordneten Entsorgung zugeführt werden müssen. Mit rund 500 Mg befindet sich derzeit ein wesentlicher Teil dieses Grafits im Thorium-Hochtemperatur-Reaktor (THTR-300) in Hamm-Uentrop, der sich seit dem Jahr 1997 im Sicheren Einschluss befindet. Ein weiterer großer Anteil befindet sich im Reaktorbehälter der Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor Jülich (AVR), der 238 Mg beträgt /KUH 14/. Während der THTR-300 in absehbarer Zeit voraussichtlich vom sicheren Einschluss in den Abbau überführt wird, ist im Falle des AVR-Reaktorbehälters für die kommenden Jahrzehnte nicht geplant, dass mit der weiteren Zerlegung des Reaktorbehälters begonnen wird. Darüber hinaus befinden sich kleinere Mengen Grafit in Reflektoren und anderen Teilen von Forschungsreaktoren.

Entsorgungsendpunkt ist nach jetzigem Stand das aus einer ehemaligen Eisenmine hervorgegangene Endlager KONRAD für schwach- und mittelradioaktive Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung. Das Endlager KONRAD ist hinsichtlich der Einlagerung zum einen durch ein genehmigtes Gesamtvolumen von 303 000 m³ und zum anderen durch eine maximal zugelassene Gesamtaktivität von 4E17 Bq beschränkt. In Bezug auf ¹⁴C liegt das maximal einlagerbare Inventar bei 4E14 Bq, bzw. 1,3E9 Bq/m³.

Vor dem Hintergrund des begrenzten KONRAD-Inventars und der bisher nicht etablierten Strategie zur Konditionierung von bestrahltem Reaktorgrafit, sollte sich der Fokus entsprechend den Grundsätzen der Hierarchie zur Entsorgung radioaktiver Abfälle /IAEA 16/ auch auf die Vermeidung von Abfällen und somit auch auf die Freigabe richten. Nicht zuletzt ist aufgrund der gesetzlichen und untergesetzlichen Regelungen in Deutschland freigabefähiges Material auch der Freigabe zuzuführen. Jedoch setzt dies eine möglichst präzise Charakterisierung in Verbindung mit einer bestmöglichen Trennung von freigabehelfigen und nicht freigabefähigen Reststoffen voraus. Das hier beschriebene Forschungsvorhaben konnte zeigen, dass durch den Einsatz von AMS unter Verwendung des entwickelten Gassystems eine solche Charakterisierung im Hinblick auf ¹⁴C möglich ist und in der Praxis zur Anwendung kommen kann.

5.1 Bedeutung der AMS-Technik für die radiologische Charakterisierung und Freigabe

Zum einen wurde durch die erzielten Messergebnisse an verschiedenen Grafitmaterialien gezeigt, dass die AMS-Messungen zuverlässig in der Lage sind, die ^{14}C -Gehalte dieses Materials zu bestimmen. Das gewählte Probenmaterial spiegelt hierbei den in Deutschland zu erwartenden Reststoff gut wider. Auch wenn im Zuge des Abbaus des THTR-300 andere Zusammensetzungen des Grafits zu erwarten sind als beim Jülicher AVR, wird hieraus kein wesentlicher Unterschied für die AMS-Messungen mit EA und GIS zu erwarten sein.

Zwei wesentliche Fortschritte des Vorhabens bestehen in der Umsetzung der AMS-Messungen in Verbindung mit der Kombination aus GIS und einem konventionell erhältlichen EA. Zunächst ist hier der Wegfall der chemischen Probenaufbereitung zu nennen, da das Grafit direkt über den EA verbrannt werden kann. Dies stellt eine deutliche Vereinfachung bei der Durchführung der Charakterisierung dar. So kann das Erfordernis einer entsprechenden Laborumgebung, Sekundärabfälle, Fehlerquellen beim Trennungsgang und längere Vorbereitungszeiten vermieden werden.

Der zweite wesentliche Fortschritt besteht in der Verfügbarmachung des sensitiven Messverfahrens. Trotz existierendem Angebot für ^{14}C -Messungen an bestehenden Laboratorien, ist dieses Feld nach Kenntnis der Autoren bislang nicht für die Anwendung in der Stilllegung kerntechnischer Anwendung genutzt worden. Eine technische Hürde stellt für diese Anwendung die Kontaminationsgefahr der AMS-Anlagen dar, die in den meisten Fällen für Datierungszwecke genutzt werden und daher nicht mit Aktivitäten der möglichen Größenordnungen bei Reaktorgrafit beaufschlagt werden sollten. Durch den Einsatz des GIS kann dieses Risiko minimiert werden.

Aus diesen Gründen tragen die Ergebnisse des beschriebenen Vorhabens direkt zur Praxisanwendung der AMS-Messungen bei und stellen mit der entwickelten Anlage einen Prototyp für die kommerzielle Entwicklung und eine messbereite Einrichtung zur Verfügung. Eine Betrachtung des hier beschriebenen GIS hat bereits durch einen Hersteller von AMS-Anlagen stattgefunden. Es wurde das Interesse bekundet, auf Basis des hier entwickelten Prototyps ein eigenes System zu entwickeln. Dies zeigt, dass eine industrielle Anschlussfähigkeit an die Ergebnisse des Vorhabens realistisch ist.

Des Weiteren wurde durch den Einsatz des konventionellen EA die Messung so weit automatisiert, dass sie nun wie auch anderer Standardanwendungen von AMS, wie die ^{14}C -Datierung aus festen oder flüssigen Proben, in Messroutinen ablaufen kann. Dies

unterstreicht die Vorteile in der Messdauer und der damit verbundenen Wirtschaftlichkeit gegenüber vergleichbaren Verfahren wie LSC. Die Abschätzung in Bezug auf die Wirtschaftlichkeit basiert im Wesentlichen auf der Annahme, dass eine AMS-Messung in 30 Minuten durchgeführt werden kann, die bei einer LSC-Messung im Bereich von 4 Stunden liegt. Unter Berücksichtigung der Ausfallzeiten einer AMS-Anlage, die Erfahrungen nach bei etwa 100 Tagen im Jahr liegt, erscheinen 10.000 Proben pro Jahr realistisch. Es wird davon ausgegangen, dass ein kommerziell verfügbares MICADAS /SYN 07/ eingesetzt wird. Zwar sind die Anschaffungskosten im Vergleich zu einer LSC-Anlage höher und die Personal- und Materialkosten für AMS und LSC etwa vergleichbar, jedoch sind mehrere LSC-Anlagen mit entsprechendem Personalaufwand erforderlich, um auf den Probendurchsatz zu kommen, der mit AMS möglich ist. Hieraus lässt sich grob abschätzen, dass die AMS bei entsprechender Auslastung nach ca. 2 Jahren profitabel gegenüber der LSC wird.

Aus den voran genannten Gründen stellt die in diesem Vorhaben entwickelte Messtechnik eine gute Alternative für die radiologische Charakterisierung von Reaktorgrafit in Bezug auf das radiologisch dominierende ^{14}C dar. Die Sensitivität der Messungen stößt auch im Bereich der Freigabewerte nach StrlSchV nicht an Anwendungsgrenzen, sodass bei ausreichendem Probenvolumen zuverlässige Messungen ohne gesteigerten Zeitaufwand möglich sind. Für eine Entscheidungsmessung zur uneingeschränkten Freigabe ist eine zuverlässige Bestimmung von sehr kleinen Isotopenverhältnissen unerlässlich. Die aktuelle Freigrenze von 1 Bq/g entspricht einem Isotopenverhältnis von $^{14}\text{R} = 5,2\text{E}-12$. Es konnte gezeigt werden, dass die Messungen mit dem in diesem Projekt entwickelten Aufbau noch geringere Isotopenverhältnisse im Bereich $1\text{E}-14$ bestimmt werden können.

Im Hinblick auf die Messung von ^3H wird die Bedeutung der AMS-Messung für die Praxisanwendung als geringer eingeschätzt. Im Falle von ^3H ist die Messung – vergleichbar mit der für ^{14}C – ohne zu erwartende Schwierigkeiten auch auf ein kleines kommerzielles AMS-System (MICADAS) zu übertragen. Allerdings ist hier aufgrund der deutlich höheren Freigabewerte für ^3H und der damit einhergehenden höheren Aktivität im relevanten Messbereich LSC wahrscheinlich überlegen. Bei der Untersuchung von ^{36}Cl stellt die AMS wieder eine gute Alternative dar, jedoch erfordert dies eine gezielte chemische Behandlung des Probenmaterials, um nicht-flüchtige Cl-Verbindungen bei der Messung einer Gasprobe auszuschließen. Zudem sind aufgrund der höheren Masse hier größere AMS-Anlagen erforderlich, die nicht unmittelbar kommerziell erhältlich sind.

Daher können Messungen von ^3H als Ergänzung zu ohnehin durchgeführten ^{14}C -Messungen sinnvoll sein, jedoch scheint der Aufwand für eine reine flächendeckende ^3H -Messung als zu hoch. Sollte in speziellen Anwendungsfällen eine Notwendigkeit zur Bestimmung von ^{36}Cl existieren, liegt dies grundsätzlich im Anwendungsbereich des in diesem Forschungsvorhaben entwickelten Systems.

5.2 Szenarien für die Charakterisierung von zukünftig anfallendem Reaktorgrafit

Für das Forschungsvorhaben standen keine Proben z. B. aus dem THTR-300 zur Verfügung, um bereits einen Test der Charakterisierung vorzunehmen und eine Abschätzung abzuleiten, welche Entsorgungspfade gewählt werden müssten und welche Massenströme zu erwarten wären. Hier ergibt sich ein direkter Anknüpfungspunkt, sollte solches Material zur Verfügung gestellt werden können. Mit dem Einsatz des hier entwickelten Messsystems ließen sich verschiedene Schritte ausführen, um Kenntnis über Probennahmeverfahren und Aktivierung zu erlangen.

Aus den Erfahrungen dieses Forschungsvorhabens werden folgende wesentliche Arbeitsschritte bei der Anwendung von AMS zur Charakterisierung von vorliegendem Reaktorgrafit vorgeschlagen, um – auch im Hinblick auf die Freigabe – eine korrekte Anwendung des Verfahrens und Interpretation der Messwerte durchführen zu können.

- **Probennahme und Homogenität**
Zunächst ist exemplarisch durch AMS-Messungen zu zeigen, ob und unter welchen Bedingungen genommene Proben repräsentativ sind. Hierzu werden Proben an einzelnen Stellen eines Grafitblocks entnommen und getrennt gemessen. Der Vergleich kann dann mit einem Auszug aus einer größeren Probe erfolgen, die mechanisch homogenisiert und gemischt wurde. Da AMS prinzipiell sehr kleine Probengrößen erlaubt, könnten so z. B. vier bis fünf Proben aus einem Block gemessen werden, anstatt eine große Probe aufzuarbeiten. Eine Möglichkeit für eine alternative Strategie ist die Entnahme einer größeren Zahl von Proben (z. B. 20) aus einem Grafitblock, die vermischt werden, um eine repräsentative Probe zu erzeugen. Der Aufwand hierfür wird in Anbetracht der geringen nötigen Probengrößen für AMS von wenigen Milligramm als immer noch geringer im Vergleich zur Aufarbeitung von mehreren Gramm für LSC angesehen.

Diese Details sind in einem Freigabeverfahren festzulegen, dem hier naturgemäß nicht vorgegriffen werden kann. Die geringen Probengrößen in Kombination mit der Möglichkeit alternativ viele Proben oder Kombinationsproben zu messen, eröffnen hier jedoch zusätzliche Spielräume in der Festlegung des Freigabeverfahrens.

- Untersuchung und Verifikation thermischer Behandlungsverfahren

Bei der thermischen Behandlung wird das Grafit in einer meist inerten Gasatmosphäre auf hinreichend hohe Temperaturen erhitzt (ca. 1000 °C), sodass flüchtige Anteile von ^{14}C aus den Poren der Matrix entweichen können. Das Verfahren ist dementsprechend für oberflächennahe Kontaminationen sinnvoll einzusetzen. Untersuchungen zeigen für ^{14}C zwar eine vergleichsweise geringe Reduktion, jedoch hängt dies vom speziellen Grafitmaterial ab /VUL 13/. So kann das Verfahren von Bedeutung für schwach aktives Material mit Aktivitäten nahe der Freigabewerte sein. Durch einen direkten Vergleich der ^{14}C -Konzentration vor und nach dem Ausheizen kann der Erfolg des Verfahrens genau bewertet werden und für das Freigabeverfahren zur Anwendung kommen. Hier wäre z. B. denkbar im Freigabeverfahren Kriterien für Entscheidungsmessungen festzulegen, bei denen durch Vergleich zweier Messungen vor und nach dem Ausheizen Grafitblöcke am Stück freigegeben werden könnten.

- Planung und Verifikation im Freigabeverfahren

Insbesondere im Vorfeld zur eigentlichen Freigabemessungen kann mithilfe des AMS-Messsystems eine Abschätzung der freigabefähigen Stoffe durchgeführt werden. Der Vorteil besteht zum einen, wie oben beschrieben, in der kleinen Probenmenge und der damit verbundenen Spielräume im Probennahmeverfahren und zum anderen im komfortablen Messbereich im Bereich der Freigabewerte und darunter. Eine Verifikation der zuvor auf Basis von Vorwissen, Rechnungen und Simulationen abgeschätzten freigabefähigen Stoffe kann durch Stichproben oder systematische Analyse z. B. von Bohrkernen durchgeführt werden, da räumliche Verläufe der Aktivierung auch unterhalb der Freigabewerte gut aufgelöst werden können.

5.3 Einsatz der Messtechnik für das Abschätzen der ¹⁴C-Flüchtigkeit im Zusammenhang mit der Endlagerung

Im Laufe des Forschungsvorhabens ist neben der Charakterisierung für die Freigabe eine weitere Anwendungsmöglichkeit deutlich geworden, die sich auf die Konditionierung und Endlagerung bezieht. Die Entsorgung des Grafits im Endlager KONRAD soll in der Regel in 20-Tonnen Containern (Konrad Typ V) erfolgen, in denen 42 kg (vermischt mit spaltbarem Material) bzw. 420 kg eingelagert werden dürfen. Bei einem maximal zulässigen Containerinventar von 1,8E10 Bq, kann man 22.222 Container einlagern, was bei einem Volumen von 10 m³ pro Container bereits rund 73 % des KONRAD-Volumens entspricht. Voraussetzung für die maximale Containerbeladung ist eine Flüchtigkeit des ¹⁴C von maximal 1 %. Bei einer Überschreitung wäre die maximale Beladung geringer und somit durch mehr Container das Volumen des Endlagers um rund ein Siebenfaches überschritten.

Tab. 5.1 Containerzahl und Auslastung von KONRAD mit Bezug auf das einlagerbare ¹⁴C-Inventar /KUH 14/.

¹⁴ C-Spezifikation	Garantiewert [Bq/Container]	Containerzahl (durchschnittliches Volumen 10 m ³)	KONRAD Auslastung
unspezifiziert	1,8E8	2.222.222	73-fach
1 % < flüchtig < 10 %	1,8E9	222.222	7,3-fach
flüchtig < 1 %	1,8E10	22.222	0,73-fach

Eine direkte Konsequenz aus diesem Sachverhalt wird bereits in /KUH 14/ thematisiert: Der flüchtige Anteil des ¹⁴C muss ausreichend sensitiv bestimmt werden, um die Einhaltung des Kriteriums „flüchtig < 1 %“ nachweisen zu können. Aufgrund der niedrigen Freisetzunganteile und der geringen Gasvolumina fordert /KUH 14/ bereits eine Optimierung der radiochemischen Analysemethoden und schlägt die Anwendung von AMS als empfindliches Nachweisverfahren für ¹⁴C vor.

Durch das Forschungsprojekt steht nun eine Möglichkeit zur Verfügung, gasförmige Proben auf den Gehalt von ¹⁴C sehr präzise zu untersuchen und bereits kleinste Mengen von flüchtigem ¹⁴C zu quantifizieren. Mit der Kopplung des Gassystems an die AMS-Anlage im Rahmen dieses Vorhabens steht dieses Verfahren nun auch konkret zur Verfügung. Dies bildet einen direkten Anknüpfungspunkt an Untersuchungen zur Freisetzung von ¹⁴C. Da dies nicht Gegenstand des Projektes war, ergibt sich hieraus eine weiterführende Anwendung des entwickelten Systems.

6 Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

In diesem Kapitel sind zusammenfassend die Veröffentlichungen und Präsentationen aufgelistet, die im Rahmen dieses Forschungsvorhaben erarbeitet wurden.

6.1 Präsentation der Ergebnisse auf Konferenzen

Heavy Ion Accelerator Symposium (HIAS 2019)

M. Schiffer, Ion beam techniques for nuclear waste management und zugehörige Veröffentlichung /SCH 20/.

Canberra, 2019

20th International Nuclear Graphite Specialists Meeting (INGSM 2019)

M. Dewald, et al., Radiological Characterization of irradiated Graphite using Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

Brügge, 2019

WM Symposia 2020

M. Dewald, et al., Radiological Characterization of Hard to Measure Nuclides Using Accelerator Mass Spectrometry

Phoenix (AZ), 2020

AMS-15 2021

M. Gwozdz, Characterisation of Reactor Graphite with Ion Beam Techniques und zugehörige Veröffentlichung /GWO 22/

Sydney, 2021

R. Margreiter, Quantification of C-14 in artificially activated reactor graphite via AMS

Sydney, 2021

M. Michel, AMS measurements of C-14, Cl-36, and Pu-239/240 samples taken in a small facility (AMS-15 Conference) und zugehörige Veröffentlichung /MIC 22/

Sydney, 2021

KONTEC 2021

M. Dewald, et al., Radiological Characterization of Irradiated Graphite Using Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

Dresden, 2021

IAEA Technical Meeting on Developments in Non-Radiocarbon Accelerator Mass Spectrometry Techniques and Relevant Applications

Radiological characterization for nuclear decommissioning with accelerator mass spectrometry (E. Strub).

Ein Berichtsentwurf zum Technical Meeting liegt vor, ein Technical Report ist in Vorbereitung.

Virtuelle Veranstaltung, 2021

IAEA Biennial Forum of the International Decommissioning Network (IDN)

Measurement with AMS for Decommissioning (E. Strub)

Wien, 2021

FORKA Statusseminar 2022

M. Dewald, et al., Charakterisierung und Quantifizierung von ^{14}C in Reaktorgrafit mittels Beschleuniger-Massenspektroskopie (AMS)

Berlin, 2022

6.2 Wissenschaftliche Publikationen

Ion beam techniques for nuclear waste management

Markus Schiffer, Alexander Stolz, Erik Strub, Susan Herb, Matthias Dewald, Raphael Margreiter, Timm-Florian Papst, Kevin Geusen, Yannik Jakobi, Gereon Hackenberg, Claus Mueller-Gattermann, Stefan Heinze, Alfred Dewald

EPJ Web of Conferences 232, 02004

Characterisation of Reactor Graphite with Ion Beam Techniques

Martina Gwozdz, Timm-Florian Pabst, Max Steffan, Gereon Hackenberg, Klaus Eberhardt, Stefan Heinze, Susan Herb, Markus Schiffer, Alexander Stolz, Erik Strub, Alfred Dewald

NIMB 533 (2022) 76

AMS measurements of ^{14}C , ^{36}Cl , and $^{239/240}\text{Pu}$ samples taken in a 'small facility'

M Michel, A Filby, S Heinze, R Margreiter, E Strub

NIMB 533 (2022) 70

7 Zusammenfassung und Fazit

Im hier beschriebenen Vorhaben wurde zur teilautomatisierten Charakterisierung von bestrahltem Reaktorgrafit ein AMS-Messsystem als Prototyp entwickelt, das über ein Gasinjektionssystem (GIS) einen Elementaranalysator (EA) an die Ionenquelle einer AMS-Anlage koppelt und auf diese Weise Messungen des ^{14}C -Gehaltes der Reaktorgrafitproben ohne chemische Probenaufbereitung effizient und präzise ermöglicht. Die Anwendung von AMS für die Bestimmung von ^{14}C ist seit vielen Jahren das Standardverfahren und insbesondere über die ^{14}C -Datierung etabliert und bekannt. Bei der radiologischen Charakterisierung im Zuge der Stilllegung kerntechnischer Anlagen findet sich dieses Verfahren jedoch noch nicht in der Anwendung. Vor dem Hintergrund der zu erwartenden Mengen an Grafit, welches bei der Stilllegung einiger deutscher Reaktoren anfallen wird, sollte in diesem Vorhaben ein Messsystem entwickelt werden, das für die Bestimmung von ^{14}C in Reaktorgrafit wirtschaftlich zum Einsatz kommen kann und die Vorteile der AMS insbesondere für die Freigabe nutzbar macht. Die Vorteile liegen in der sehr hohen Sensitivität, die weit unter die derzeitigen Freigabewerte für ^{14}C reicht, in Kombination mit einer geringen Messdauer, da nicht der radioaktive Zerfall, sondern einzelne Teilchen massenspektrometrisch gemessen werden. Für die AMS stellt daher die radiologische „low level“-Messung zunächst keine Herausforderung dar.

Zum Test und zur Untersuchung der Eigenschaften des AMS-Systems wurden verschiedene Grafitmaterialien am TRIGA Forschungsreaktor der Uni Mainz definiert bestrahlt, um die ^{14}C -Gehalte durch den bekannten Neutronenfluss des Reaktors und der bekannten Bestrahlungsdauer berechnen zu können. Auf dieser Basis konnte gemeinsam mit internationalen AMS-Standards die Verdünnung mittels GIS und die anschließende AMS-Messung getestet werden. Die automatisierte Verdünnung durch das GIS bildet einen wichtigen Schutz vor Kontaminationen der sensitiven AMS-Anlage beim Umgang mit aktiviertem Grafit.

Bei der Verdünnung wurden Reservoir-Effekte des Systems identifiziert, die sich durch Restgas im GIS von vorherigen Proben erklären lassen (s. Abschnitt 4.3). Da diese Effekte einen Einfluss auf die Messergebnisse haben können, wurde eine Vorgehensweise für die Praxis beschrieben, die diese Einflüsse vermeidet, ohne auf Spülvorgänge zwischen den Messungen zurückzugreifen. Im Falle von Proben unbekannter Aktivierung kann eine Messung mit sehr hoher Gasverdünnung begonnen werden. Ausgehend von einem hohen Verdünnungsfaktor ist ein schrittweises Reduzieren der Verdünnung möglich, sodass man von niedrigen ^{14}R Verhältnissen

kommend dynamisch in einen komfortablen Messbereich bewegen kann, in dem dann hinreichend viele ^{14}C -Atome massenspektrometrisch gezählt werden können. Die Verdünnung kann als Feststoff- oder als Gasverdünnung durchgeführt werden.

Das Forschungsvorhaben konnte zeigen, dass ein automatisiertes Gasinjektionssystem (GIS) für AMS-Anlagen in Kombination mit einem Elemental-Analyzer (EA) grundsätzlich umsetzbar ist und eine teilautomatisierte AMS-Messung von Reaktorgrafit ohne chemische Probenaufbereitung mit hinreichender Sensitivität für Messaufgaben im Bereich der Stilllegung und Freigabe möglich wird. Das im Vorhaben entwickelte System ist in der Lage, repräsentative bestrahlte Grafitproben in Hinblick auf den Gehalt an ^{14}C zu charakterisieren und kann dabei Aktivitäten unterhalb der Freigabewerte effektiv messen. Prinzipielle Schwierigkeiten mit Verdünnungseffekten beim Einsatz des GIS konnten identifiziert, erklärt und in der Messroutine vermieden werden.

Der Einsatz der AMS-Anlage mit EA und GIS lässt sich prinzipiell auch auf andere Elemente übertragen, für die gasförmige Proben generiert werden können, wie z. B. ^3H oder ^{36}Cl .

8 Zahlenmäßiger Nachweis

Zur Bearbeitung des Projektes wurden die geplanten Personal- und Sachmittel eingesetzt. Sie dienten

- der Voruntersuchung von bestrahlten und unbestrahlten Grafitproben,
- der Herstellung von Referenzprobenmaterial,
- der Entwicklung des GIS,
- der Messung realer Grafitproben,
- dem Vergleich von AMS-Messungen mit dem LSC-Verfahren,
- der Bewertung von Entsorgungspfaden und des Einsatzes der Messtechnik für die Anwendung in der Stilllegung kerntechnischer Anlagen,
- der Aufarbeitung und Veröffentlichung der Projektergebnisse und
- der Verbundkoordination.

Des Weiteren wurden Personal- und Reisemittel verwendet, um an Fachtagungen und Konferenzen teilzunehmen. Eine Auflistung der besuchten Veranstaltungen findet sich in Abschnitt 6.1.

9 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Stilllegung und der Abbau kerntechnischer Anlagen ist ein wesentlicher Baustein bei der Veränderung der deutschen Energielandschaft. Der befristete Einsatz der Kernenergie umfasst neben dem Bau und dem Betrieb der Anlagen auch den Nachbetrieb und die Stilllegung. Stilllegung und Abbau müssen zum Schutz von Mensch und Umwelt geordnet nach den atom- und strahlenschutzrechtlichen Vorgaben erfolgen. Maßgeblich ist hier der fortschreitende Stand von Wissenschaft und Technik, sodass auch bei der Stilllegung weitere Optimierungen gefordert sind. Neben der gesetzlichen Forderung wird auch vor dem Hintergrund der Entwicklungen in der deutschen Stilllegungslandschaft deutlich, dass die Freigabe und die dafür eingesetzte Messtechnik in Verbindung mit den benötigten gutachterlichen Nachweisen und Prüfungen eine Hauptaufgabe bei der Bewältigung der laufenden und zeitnah startenden Stilllegungsprojekten in den kommenden Jahrzehnten darstellen wird. Daher ist zu empfehlen, die Optimierungsmöglichkeiten der Messtechnik am Stand von Wissenschaft und Technik zu spiegeln und entsprechende Forschungsansätze zu fördern. Forschung und Entwicklung sollten auf diesem Themenfeld kontinuierlich in Projekten verfolgt werden, um Zeitverzögerungen aufgrund von Flaschenhälsen bei der Stilllegung in Deutschland zu vermeiden.

Das hier beschriebene Forschungsvorhaben bildet einen Baustein in der Optimierung der Messtechnik und hat somit z. B. einen Einfluss auf Strahlenschutz, Projektplanung, Wirtschaftlichkeit und Abfalllogistik. Ein nächster Schritt sollte in der breiteren Praxisanwendung und Zertifizierung des entwickelten AMS-Systems bestehen.

Durch den Verbund der beiden Projektpartner GRS und Uni Köln wurden die Erfahrungen auf dem Gebiet der Stilllegung kerntechnischer Anlagen und dem Gebiet der AMS-Messtechnik effizient verknüpft. Auf diese Weise konnte das Projekt insbesondere bei der Uni Köln auf bereits vorhandene Technik und Expertise zurückgreifen und die dortige AMS-Anlage genutzt werden. So wurde es möglich, mit der Nutzung dieser modernen Anlagen den Stand von Wissenschaft und Technik abzubilden und mit den vorhandenen Projektmitteln für die Anwendung in der Stilllegung kerntechnischer Anlagen zu testen. Ohne diese Voraussetzungen wäre eine Behandlung dieses Themas nur mit der Anschaffung eines kommerziellen Systems und unter wesentlich höheren Projektkosten realisierbar gewesen.

10 **Verwendbarkeit der Ergebnisse**

Das Forschungsvorhaben konnte zeigen, dass ein automatisiertes Gasinjektionssystem (GIS) für AMS-Anlagen in Kombination mit einem Elemental-Analyzer (EA) grundsätzlich umsetzbar ist und eine teilautomatisierte AMS-Messung von Reaktorgrafit ohne chemische Probenaufbereitung mit hinreichender Sensitivität für die Messaufgaben im Bereich der Stilllegung und Freigabe möglich wird. Das im Vorhaben entwickelte System ist in der Lage, repräsentative bestrahlte Grafitproben in Hinblick auf den Gehalt an ^{14}C zu charakterisieren und kann dabei Aktivitäten unterhalb der Freigabewerte effektiv messen. Prinzipielle Schwierigkeiten mit Verdünnungseffekten beim Einsatz des GIS konnten identifiziert, erklärt und in der Messroutine vermieden werden.

Die Verwendbarkeit ergibt sich zum einen unmittelbar aus dem Einsatz des entwickelten Systems, das beim Verbundpartner Uni Köln einsatzbereit zur Verfügung steht und von Dritten genutzt werden kann. Somit kann das Messsystem für die Analyse von Reaktorgrafit im Hinblick auf verschiedene Anwendungen eingesetzt werden, z. B. Analysen von Probensätzen zur Einschätzung der räumlichen Aktivitätsverteilung in Reaktorgrafit und zur Überprüfung der Annahmen über die Bestrahlungshistorie im Betrieb des Reaktors oder Orientierungsmessungen zur Bewertung der Freigabefähigkeit von Reaktorgrafit-Komponenten.

Eine wichtige weitere Verwendungsmöglichkeit besteht in der Entscheidungsmessung für die Freigabe von Reaktorgrafit. Unter Einbeziehung von Aufsichtsbehörden und Sachverständigen kann das Messsystem für diese Messungen zertifiziert und eingesetzt werden.

Ein weiterer Aspekt der Anwendbarkeit besteht in der kommerziellen Weiterentwicklung des hier entwickelten Messsystems, insbesondere im Hinblick auf die Kopplung des Gassystems mit einem MICADAS-System, wie in Abschnitt 5.1 erläutert. Die in diesem Vorhaben gewonnenen Informationen und Erfahrungen stehen in Form der in Kapitel 6 genannten Veröffentlichungen und den Ausführungen in diesem Bericht öffentlich zur Verfügung. Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, hat eine Betrachtung des GIS durch einen Hersteller von AMS-Anlagen bereits stattgefunden. Es wurde das Interesse bekundet, auf Basis des hier entwickelten Prototyps ein eigenes System zu entwickeln.

Für die Übertragung des Messprinzips auf Elemente wie ^3H oder ^{36}Cl kann bei Bedarf auf die in diesem Forschungsvorhaben durchgeführten Arbeiten aufgebaut werden. Die sich in einem solchen Fall anschließende Entwicklungsarbeit würde sich an die

Optimierung einzelner Komponenten und die chemische Aufarbeitung richten, das Messsystem muss hierfür jedoch nicht grundsätzlich verändert werden.

Wie in Kapitel 5.3 wurde als Nebenergebnis die Schnittstelle zum Themenfeld der Endlagerung grafithaltiger Abfälle identifiziert, indem ein Einsatz des entwickelten Messsystems für die Analyse freigesetzter flüchtiger ^{14}C -Anteile aus Abfallgebinden betrachtet wurde.

Literatur

- /BAN 08/ Banford, A.W., Eccles, H., Graves, M.J., von Lensa, W., Norris, S.;
CARBOWASTE – An Integrated Approach to Irradiated Graphite, Nuclear
Futures Vol. 4, S. 268, 2008.
- /BFS 17/ Bundesamt für Strahlenschutz;
Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle
(Endlagerungsbedingungen, Stand: Februar 2017) - Endlager Konrad,
2017
- /BIS 01/ Bisplinghoff, B., Lochny, M., Fachinger, J., Bruecher, H.;
Radiochemical Characterisation of Graphite from Juelich Experimental
Reactor (AVR), International Atomic Energy Agency (IAEA), 2001
- /BMUV 21/ Bekanntmachung
Leitfaden zur Stilllegung, zum sicheren Einschluss und zum Abbau von
Anlagen oder Anlagenteilen nach § 7 des Atomgesetzes;
BAnz AT 23.11.2021 B2, 2021
- /DAT 14/ Datta, J., Chowdhury, D. P., Verma, R.;
Determination of concentrations of trace elements in nuclear grade graphite
by charged particle activation analysis
Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry 300; 147-152; 2014
- /DEW 20/ Dewald M., Dittmann-Schnabel, B.-A., Spanier, R., Strub, E., Margreiter,
R., Schiffer, M., Stolz, A., Hackenberg, G., Herb, S., Dewald, A.;
Erforschung der Anforderungen an eine radiologische Charakterisierung
zur Planung und Durchführung von Stilllegungsmaßnahmen
GRS-Bericht 489, ISBN 978-3-947685-75-2; 2020
- /ENA 18/ Enachescu, M., Stan-Sion, C., Petre, A. R., Postolache, C., Fugaru, V.
3H and 14C measurements of the irradiated graphite from the
decommissioned VVR-S reactor in NIPNE Bucharest
Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Bd. 33, Nr. 3, S. 431–436; 2018

- /GWO 21/ Gwozdz, M., Integration of the EA-IRMS system to the Cologne AMS facility; Masterarbeit, Universität zu Köln 2021
- /GWO 22/ Gwozdz, M., Pabst, T.-F., Steffan, M., Hackenberg, G., Eberhardt, K., Heinze, S., Herb, S., Schiffer, M., Stolz, A., Strub, E., Dewald, A.; Characterisation of Reactor Graphite with Ion Beam Techniques NIMB 533; 76; 2022
- /HOU 05/ Hou, X.
Rapid analysis of ¹⁴C and ³H in graphite and concrete for decommissioning of nuclear reactor
Applied radiation and isotopes: including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine 62 (6), S. 871-882; 2005
- /IAEA 98/ International Atomic Energy Agency (IAEA)
Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes
Technical Report Series No. 389; 1998
- /IAEA 16/ International Atomic Energy Agency (IAEA); IAEA-TECDOC-1790
Processing of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal – Results of a Coordinated Research Project; 2016
- /KOT 93/ Koshino, Y, Narukawa, A,
Determination of Trace Metal Impurities in Graphite Powders by Acid Pressure Decomposition and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
Analyst 118; 827; 1993
- /KUH 14/ Kuhne, L., Rizzato, C., Baginski, K., Trigubowitsch, N., Petrova, E., Vulpius, D., Nabbi, R., Neumann, A., Steinmetz, H.-J., von Lensa, W.; Entsorgung von bestrahltem Graphit (CarboDISP) – Abschlussbericht; 2014

- /KUT 16/ Kutschera, W.
Accelerator mass spectrometry, State of the art and perspectives
Advances in Physics: X, Bd. 1, Nr. 4, S. 570–595; 2016
- /LEN 11/ Von Lensa, W., Vulpius, D., et al.
Treatment and Disposal of irradiated Graphite and other Carbonaceous Waste
Atw. Internationale Zeitschrift für Kernenergie 57; 263-269; 2011
- /LEN 14/ Von Lensa, W., Rizzato, C., et al.
Carbowaste: treatment and disposal of irradiated graphite and other carbonaceous waste,
ENC 2014: European Nuclear Conference; Marseille (France); 11-14 May 2014; ENC--2014-A0208
- /MIC 22/ Michel, M., Filby, A., Heinze, S., Margreiter, R., Strub, E.,
AMS measurements of ^{14}C , ^{36}Cl , and $^{239/240}\text{Pu}$ samples taken in a 'small facility'
NIMB 533; 70; 2022
- /NAG 92/ Nation Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste (NAGRA)
Post-Disposal Implications of Gas Generated from a Repository for Low and Intermediate Level Wastes, Technical Report 92-07; 1992
- /NIST 83/ National Institute of Standards and Technology
Standard Reference Material 4990C Oxalic Acid; International Standard Reference Material for Contemporary Carbon-14
SRM 4990C; 1983
- /POD 05/ T. Podrúzhina, T.;
Graphite as radioactive waste: Corrosion behaviour under final repository conditions and thermal treatment, Forschungszentrum Jülich, Jül-4166, 2005
- /PUT 21/ Puttkamer, F.;
Radiochemische Analyse von bestrahltem Reaktorgraphit; Bachelorarbeit; Uni Köln, 2021

- /SCH 20/ Schiffer, M., Stolz, A., Strub, E., Herb, S., Dewald, M., Margreiter, R., Pabst, T.-F., Geusen, K., Jakobi, Y., Hackenberg, G., Müller-Gatermann, C., Heinze, S., Dewald, A.,
Ion beam techniques for nuclear waste management
EPJ Web of Conferences 232, 02004, 2020
- /STO 19/ Stolz, A. M.;
Einrichtung und Weiterentwicklung eines $^{14}\text{CO}_2$ -Systems am 6 MV
TANDETRON Beschleuniger des CologneAMS. Institut für Kern- und
Teilchenphysik, Universität zu Köln; 2019.
- /STO 93/ Stock, L. M., Muntean, V. J.;
Chemical Constitution of Pocahontas No. 3 Coal
Energy & Fuels, 7, 704-709, 1993
- /SYN 00/ Synal, H.-A. et al.
The PSI/ETH small radiocarbon dating system
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B; 2000
- /SYN 07/ Synal, H.-A., Stocker, M., Suter, M.;
MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam
Interactions with Materials and Atoms,
Volume 259, Issue 1, S. 7-13, 2007
- /VUL 13/ Vulpius, D., Baginski, K., Kraus, B., Thomauske, B.;
Thermal treatment of neutron-irradiated nuclear graphite; Nuclear
Engineering and Design Vol. 265, S. 294 – 309, 2013
- /WAT 00/ Watanabe, M., Narukawa, A
Determination of impurity elements in high purity graphite by inductively
coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave
decomposition Analyst, 125, 1189–1191, 2000

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.2	Halbqualitative ICP-MS Analyseergebnisse	22
Abb. 3.3	Ofenaufbau der C-14-LSC Probenaufbereitung	25
Abb. 3.4	LSC-Messungen der neutralisierten Lösung	26
Abb. 4.1	Messreihenfolge der K Proben.....	30
Abb. 4.2	Messreihen der unverdünnten K Proben.....	31
Abb. 4.3	Messungen von Ox-II Proben	33
Abb. 4.4	¹⁴ R-Werte der Ox-II Proben.....	34
Abb. 4.5	Gemessene ¹⁴ R Verhältnisse der Ox-II Verdünnungsreihe	36
Abb. 4.6	Verdünnungskorrigierte G-Proben	40
Abb. 4.7	Verdünnungskorrigierte S-Proben.....	41

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1	Durchgeführte Bestrahlungen	17
Tab. 3.2	Übersicht über alle gemessenen Proben	20
Tab. 3.3	Qualitativ identifizierte Nuklide in den untersuchten Materialien.....	23
Tab. 3.4	Übersicht über die via NAA ermittelten Stoffmengenanteile	24
Tab. 4.1	Endresultate für die ¹⁴ R Verhältnisse	35
Tab. 4.2	Verdünnungsverhältnis für die mechanisch verdünnten G-Proben.....	39
Tab. 4.3	Spiking ratio für die gasverdünnten G-Proben	40
Tab. 4.4	Verdünnungsverhältnis für die mechanisch verdünnten S-Proben	42
Tab. 4.5	Spiking ratio für die gasverdünnten S-Proben.....	42

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) gGmbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln

Telefon +49 221 2068-0

Telefax +49 221 2068-888

Boltzmannstraße 14

85748 Garching b. München

Telefon +49 89 32004-0

Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200

10719 Berlin

Telefon +49 30 88589-0

Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4

38122 Braunschweig

Telefon +49 531 8012-0

Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de