

**Entwicklung eines
AMS-Messsystems
zur radiologischen
Charakterisierung
von aktivierten
Reaktorkomponenten
in der Stilllegung
hinsichtlich der
Freigabefähigkeit**

Entwicklung eines AMS-Messsystems zur radiologischen Charakterisierung von aktivierten Reaktorkomponenten in der Stilllegung hinsichtlich der Freigabefähigkeit

Matthias Dewald (GRS)
Salim Gülez (GRS)
Christian Lambertus (GRS)
Erik Strub (Universität zu Köln)
Markus Schiffer (Universität zu Köln)
Richard Spanier (GRS)

Oktober 2024

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrunde liegende Forschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV) unter dem Förderkennzeichen 3621E03520 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 BMUV übereinstimmen.

Deskriptoren

Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS/ILIAMS), Beton, Freigabe, Messverfahren, radiologische Charakterisierung, Stilllegung

Kurzfassung

Das vorliegende Eigenforschungsvorhaben befasst sich mit der Frage, inwieweit die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) ein geeignetes Messverfahren darstellt, mit dem sich Nachweismessungen zur Freigabe oder die radiologische Charakterisierung zur Bewertung der Freigabefähigkeit aktivierter Strukturen optimieren lassen.

Es wurden Bestrahlungskampagnen am TRIGA Mark II der Universität Mainz durchgeführt, um Schwerbetonproben zu aktivieren. Diese Proben wurden einem bekannten Neutronenfluss ausgesetzt. Anschließend wurden die Proben mittels einer neu entwickelten Methode, die einen Elementaranalysator, ein Gas-Injektionssystem und die AMS kombiniert, auf ihren Stickstoffanteil und ihre C-14-Konzentration hin untersucht. Die Messungen fanden am Zentrum für Beschleuniger-Massenspektrometrie der Universität zu Köln, CologneAMS, statt.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Forschungsarbeit war die Bestimmung des Ca-41-Gehalts der aktivierten Proben, um eine mögliche Korrelation zwischen C-14 als Schlüsselnuclid und anderen Nukliden im Beton, repräsentiert durch Ca-41, abzuleiten. Bei der Ca-41-Bestimmung wurde eine weiterentwickelte und weniger aufwendigere Methode zur chemischen Aufarbeitung der Proben genutzt.

Aufgrund der in diesem Forschungsvorhaben nicht exakt bestimmbareren Stickstoffgehalte des Probenmaterials konnte keine direkte Korrelation von C-14 zu Ca-41 abgeleitet werden. Diese Korrelation sollte eine vereinfachte und automatisierte Bestimmung von Ca-41 über das Stellvertreternuclid C-14 ermöglichen. Daher wurde der Einsatz der Ion-Laser-Interaction-AMS (ILIAMS) an der ILIAMS-Anlage VERA in Wien getestet. ILIAMS kann die chemische Probenaufbereitung deutlich reduzieren, da Isobare mittels Laser-Wechselwirkung unterdrückt werden können. Auf diese Weise konnte eine vereinfachte Direktmessung von Ca-41 anstelle der Messung über C-14 durchgeführt und deren Machbarkeit für Betonproben gezeigt werden.

Anschließend wurde auf Basis der Ergebnisse aus den AMS-Messungen zur Charakterisierung die Eignung der durchgeführten Vorgehensweise über das Schlüsselnuclid C-14 zur Freigabe von aktivierten Betonstrukturen vor dem Hintergrund der deutschen Freigabebedingungen bewertet. Es wird dargestellt, inwieweit das entwickelte Verfahren in Entscheidungsmessungen und über die Anwendung im Beton hinaus auf weitere Stoffe und Nuklide nutzbar sein kann.

Inhaltsverzeichnis

	Kurzfassung.....	I
1	Zielsetzung und Motivation.....	1
2	Stand von Wissenschaft und Technik.....	3
2.1	Festlegung von Nuklidvektoren und Schlüsselnukliden.....	4
2.2	Modell nach DIN 25457	6
2.3	Gängige Messverfahren für die Freigabe.....	8
2.3.1	Kollimierte In-situ-Gammaspektrometrie	9
2.3.2	Flüssigszintillationsmessung (LSC)	10
2.3.3	Gesamt-Gamma-Aktivitätsmessung.....	11
2.3.4	In-/Direkte Oberflächen-Gesamtaktivitätsmessung	12
2.3.5	Nuklidspezifische Untersuchung an Proben.....	14
3	Genutzte Messtechnik und Vorgehensweise in diesem Forschungsvorhaben	17
3.1	Eingesetzte Messtechnik	17
3.1.1	Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS).....	17
3.1.2	Korrekturverfahren.....	22
3.1.3	Elementaranalysator und Gasinjektionssystem.....	23
3.1.4	Ion Laser Interaction Mass Spectrometry (ILIAMS).....	25
3.2	Vorgehensweise im Forschungsvorhaben	28
3.2.1	Messstrategie	28
3.2.2	Probenmaterial	29
3.2.3	Bestrahlung der Betonproben	35
4	Messergebnisse.....	39
4.1	Bestimmung des C-14/C-12-Verhältnisses und des Stickstoffanteiles	39
4.2	Bestimmung des Ca-41/Ca-40 Verhältnisses.....	44
4.2.1	AMS-Messungen am CologneAMS der Universität zu Köln	44
4.2.2	ILIAMS-Messungen an der AMS-Anlage VERA der Universität Wien	49

4.3	Bestimmung der Korrelation zwischen C-14 und Ca-41	53
5	Einordnung der Ergebnisse und Ausblick.....	55
5.1	Einordnung der Ergebnisse	55
5.2	Ausblick	59
	Literatur	61
	Abbildungsverzeichnis.....	67
	Tabellenverzeichnis.....	69

1 Zielsetzung und Motivation

Aufgrund der wachsenden Anzahl an Stilllegungsprojekten in Deutschland im Zuge des Ausstiegs aus der Nutzung der Kernenergie ist in den kommenden zwei Dekaden mit einem erheblichen Aufkommen an Reststoffen aus der Stilllegung zu rechnen. Die Erfahrung zeigt, dass mit weit über 90 % ein Großteil der Massen aus dem Kontrollbereich einer Freigabe nach StrlSchV zugeführt wird, sodass die Entsorgung über eine Freigabe in Bezug auf die Massen den wichtigsten Entsorgungspfad für die Stilllegung kerntechnischer Anlagen darstellt. Im Hinblick auf den Schutz von Mensch und Umwelt kommt folglich der prozesssicheren Freigabe eine besondere Bedeutung zu. Zudem ist sie Voraussetzung für den zügigen Verlauf und den Abschluss der Stilllegung. Im Hinblick auf die großen Massen, die beim Abbau einer kerntechnischen Anlage für eine Freigabe in Betracht kommen, kann bereits eine vergleichsweise geringe Überschätzung der Aktivität eines Stoffes zu einem erhöhten Aufkommen an radioaktivem Abfall führen. Folglich besteht ein Interesse am Einsatz möglichst präziser Messverfahren, um dem Gebot der Abfallminimierung und den Ansprüchen des Strahlenschutzes zu genügen. Scheinaktivitäten aufgrund von überschätzten Radionuklidanteilen in den Reststoffen sollten daher, gemessen am Stand von Wissenschaft und Technik, möglichst reduziert werden.

Das Ziel des Eigenforschungsvorhabens 3621E03520 war die Entwicklung und Testung eines Messverfahrens, mit der sich Nachweismessungen zur Freigabe oder die radiologische Charakterisierung zur Bewertung der Freigabefähigkeit aktivierter Strukturen optimieren lassen. Mithilfe der Beschleuniger-Massenspektrometrie (accelerator mass spectrometry, AMS) wurden Radionuklide in Materialproben bestimmt, die mit gängigen Bestimmungsverfahren wie der Gammaskopie oder der LSC nicht bzw. nur schwer zu messen sind. Es wurde erforscht, inwieweit mithilfe von AMS eine genaue Kenntnis der Aktivierung des Materials erlangt und dessen Freigabefähigkeit exakt bewertet werden kann. Ferner wurde betrachtet, ob eine solche exakte Kenntnis der Radiologie die Reduzierung von abschätzungsbedingten Konservativitäten ermöglicht und dazu beitragen kann, dass freigabefähiges Material möglichst präzise erkannt und nicht als radioaktiver Abfall behandelt wird. Konkret wurde dies am Beispiel aktivierter Betonstrukturen gezeigt. Im Eigenforschungsvorhaben wurden hierzu neutronenaktivierte Betonstrukturen über eine optimierte AMS-Messung auf ihren Gehalt an C-14 hin untersucht.

Die untersuchte Optimierung der AMS-Messung bestand in erster Linie aus einem automatisierten Gas-Injektionssystem, das eine teilautomatisierte AMS-Messung an

Materialproben ermöglicht, ohne dass diese einer chemischen Vorbehandlung im Labor unterzogen werden müssen. Hierbei stützt sich das Forschungsvorhaben auf die Erkenntnisse vorheriger Forschungsarbeiten, die bereits den Einsatz von AMS für die radiologische Charakterisierung betrachtet haben /DEW 20/, /DEW 23/. In /DEW 20/ konnte gezeigt werden, dass eine genaue Bestimmung der Bestrahlungshistorie für die betrachteten Betonproben durch die Bestimmung von Ca-41 möglich ist. Da in diesem Falle jedoch eine chemische Probenaufbereitung erforderlich ist, wurde im vorliegenden Forschungsvorhaben untersucht, ob am Beispiel des Reaktorbetons zuverlässig eine Korrelation zwischen den Aktivierungsprodukten C-14 und Ca-41 herausgestellt werden kann, sodass sich die Charakterisierung über Ca-41 vereinfacht über C-14 als Stellvertreternuklid durchführen lässt. Da eine AMS-Messung von C-14 durch die Nutzung eines Gasinjektionssystems teilautomatisiert und ohne chemische Probenvorbereitung ablaufen kann /SCH 20/ und AMS-Anlagen kommerziell auf C-14 Messungen ausgerichtet sind, eröffnet sich hier eine Vorgehensweise, die für einen praktischen Einsatz im Bereich der Freigabe radioaktiver Stoffe in Betracht gezogen und untersucht wurde.

Der vorliegende Bericht beschreibt in den folgenden Kapiteln den aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik in Bezug auf die Freigabe und die AMS-Messtechnik und stellt Vor- und Nachteile der Verfahren heraus. Anschließend werden die AMS-Messungen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens beschrieben, die in Kooperation mit der Abteilung für Nuklearchemie und dem Zentrum für Beschleuniger-Massenspektrometrie CologneAMS am Institut für Kernphysik der Universität zu Köln durchgeführt wurden. Abschließend erfolgen eine Zusammenfassung und Bewertung der Messergebnisse sowie eine Einschätzung der GRS zum Einsatz der AMS-Technik für die Freigabe von radioaktiven Stoffen.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

Die rechtsverbindliche Grundlage für die Freigabe radioaktiver Stoffe bilden das Strahlenschutzgesetz (StrSchG) und die Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) /SSV 18/. Die Freigabe wird im Wesentlichen durch die §§ 31 bis 42 StrlSchV beschrieben. Voraussetzung für die Erteilung einer Freigabe nach § 33 StrlSchV ist die Einhaltung des Dosiskriteriums gemäß § 31 Absatz 2 StrlSchV, dass für Einzelpersonen der Bevölkerung durch die freizugebenden Stoffe und Gegenstände nur eine effektive Dosis im Bereich von 10 Mikrosievert im Kalenderjahr auftreten kann (10-Mikrosievert-Konzept) /BMU 21/. Zum Nachweis der Einhaltung dieses Dosiskriteriums kann auf die in Anlage 4, Tabelle 1 festgelegten Freigabewerte zurückgegriffen werden. Zudem regelt § 90 Absatz 4 StrlSchV, dass für die Freimessung geeignete Strahlungsmessgeräte eingesetzt werden müssen. Die Eignung leitet sich hier aus technischer Sicht im Wesentlichen daraus ab, dass die Geräte dem Messzweck genügen müssen. In Anbetracht der Freigabewerte, die in Anhang 4 Tabelle 1 StrlSchV nuklidspezifisch für verschiedene Freigabepfade aufgeführt sind, zeigt sich bereits die Herausforderung, die grundsätzlich bei der Freimessung besteht: Es sind teils sehr geringe massenspezifische Aktivitäten, z. B. im Bereich von 1 Bq/g, nuklidspezifisch nachzuweisen. Dies stellt – je nach Nuklid – erhebliche Anforderungen an die Messtechnik, insbesondere bei schwer detektierbaren Nukliden, d. h. niederenergetische Betastrahler oder Alphastrahler. Für den Nachweis der Einhaltung eines Freigabewertes muss die Nachweisgrenze (s. Abschnitt 2.2) des Messverfahrens den Freigabewert sicher unterschreiten.

Im Bereich des untergesetzlichen Regelwerkes existieren regelgebende Dokumente wie z. B. der Stilllegungsleitfaden /BMU 21/ oder die Stilllegungsleitlinien /ESK 20/ der Entsorgungskommission. Im Stilllegungsleitfaden wird die Freigabe nach StrlSchV grundsätzlich erläutert. In Bezug auf die eingesetzten Messverfahren werden die etablierten Verfahren für Beta/Gamma-kontaminiertes Material, wie Beta-Oberflächenmessungen, Gamma Spektrometrie oder Gesamt-Gamma-Messungen verwendet. Für die Festlegung der Messverfahren sind in Voruntersuchungen zunächst die vorliegenden Radionuklidgemische zu ermitteln. Hierfür wird in der Regel auf Sondernuklidanalysen zurückgegriffen, die über Probenahmen und Laboranalysen durchgeführt werden. Hier kommen auch massenspektrometrische Messverfahren zum Einsatz.

2.1 Festlegung von Nuklidvektoren und Schlüsselnukliden

In Vorbereitung auf die Stilllegung werden bereits Betrachtungen zur radiologischen Charakterisierung der Anlage durchgeführt. Neben der Abschätzung der Gesamtaktivität und der Kontaminationsniveaus von Anlagenbereichen werden auch voraussichtliche Massenströme beim Abbau für die verschiedenen Entsorgungspfade geplant. Auch wenn die radiologische Charakterisierung abbaubegleitend fortgeführt und weiter präzisiert wird, muss bereits früh ein Konzept zum Umgang mit schwer messbaren Radionukliden vorliegen, das sich in der Regel auf die Verwendung von Nuklidvektoren und Schlüsselnukliden stützt. Der Nuklidvektor gibt das Verhältnis der Aktivität der radioaktiven Stoffe im Material an und wird für bestimmte Materialchargen ermittelt. Somit sind im Nuklidvektor für das jeweilige Material die schwer messbaren Radionuklide mit einem Schlüsselnuklid korreliert. Ein Schlüsselnuklid steht oft repräsentativ für eine Gruppe von Radionukliden innerhalb eines Radionuklidgemisches und ist messtechnisch einfach erfassbar. Co-60 ist beispielsweise ein gängiges Schlüsselnuklid für Aktivierungsprodukte, während Cs-137 für Spaltprodukte und Am-241 für Aktiniden eingesetzt wird. Besonders bei der Aktivierung hat sich Eu-152 als geeignetes Schlüsselnuklid für mineralische Materialien etabliert /DIN 24/. Durch die Messung dieses Schlüsselnuklids kann das Aktivitätsinventar von schwer messbaren Radionukliden rechnerisch bestimmt werden. Diese Vorgehensweise ist notwendig, da etablierte Messverfahren, die für die Entscheidungsmessung zur Freigabe im großen Maßstab eingesetzt werden, keine nuklidspezifische Aussage treffen können, oder immer nur einen Teil der relevanten Nuklide detektieren können. Um bei einer unspezifischen Messung von einer Gesamtpulsrate des Detektors auf eine nuklidspezifische Aussage im Sinne der Freigabewerte zu kommen, ist die vorherige Festlegung von Nuklidvektoren unerlässlich, um die Zählraten nuklidspezifisch zuordnen zu können.

Ein Nuklidvektor kann auf drei Arten bestimmt werden. Es kann ein abdeckender Nuklidvektor bestimmt werden, bei dem die ungünstigste Relation der Nuklide zueinander zur größtmöglichen konservativen Betrachtung führt. Nuklidvektoren können bezogen auf eine genommene Probenanzahl auf Basis statistischer Verfahren berechnet werden oder durch die einfache Mittelwertbildung von Analyseergebnissen /DIN 18/, /BOT 09/.

Aus dem Verhältnis der Schlüsselnuklide zu den restlichen Nukliden im Nuklidvektor können auch Hochrechnungsfaktoren bestimmt werden. Die Aktivität A_j des einzelnen Radionuklids j ergibt sich aus der Aktivität A_i des Schlüsselnuklids i durch Multiplikation mit dem Hochrechnungsfaktor f_{ij} :

$$A_j = A_i f_{ij} . \quad (2.1)$$

Die Gesamtaktivität des Materials kann dann als Summe der gemessenen Aktivität des Schlüsselnuclids A_i und den Aktivitäten der daraus abgeleiteten Aktivitäten A_j weiterer Radionuklide dargestellt werden. Diese Gesamtaktivität wird anschließend mit dem Freigabewert verglichen /DIN 18/, /BOT 09/.

Über die endgültige Freigabe eines Messguts oder einer Charge wird durch die Entscheidungsmessung entschieden. Für die Entscheidungsmessung ist die Kenntnis des Radionuklidgemisches aller relevanten zur Gesamtaktivität beitragenden radioaktiven Strahler notwendig. Bei mehreren Radionukliden ist die Summe der Verhältniszahlen aus der vorhandenen Aktivität oder aus der vorhandenen spezifischen Aktivität C_i und den jeweiligen Freigrenzen FG_i der einzelnen Radionuklide gemäß Spalte 2 oder 3 der Tabelle 1 Anlage 4 StrlSchV zu berechnen, wobei i das jeweilige Radionuklid ist.

$$\sum_i \frac{C_i}{FG_i} \leq 1 \quad (2.2)$$

Diese Summe darf den Wert 1 nicht überschreiten. Bezogen auf den Betrachtungsumfang bei der Summenbildung wird ein Abschneidekriterium definiert: Radionuklide brauchen bei der Summenbildung nicht berücksichtigt zu werden, wenn der Anteil der unberücksichtigten Nuklide an der Summe aller Verhältniszahlen C_i/FG_i 10 % nicht überschreitet /SSV 18/. Dies bedeutet, dass Nuklide mit einer hohen Freigrenze entsprechend weniger zur Summe beitragen, sodass hier bei der Freigabeentscheidung einer geringeren radiologischen Bedeutung Rechnung getragen wird. Folglich kann auch der Nuklidvektor auf dieses Abschneidekriterium zurückgreifen, wenn die Mengenverhältnisse des Radionuklidgemisches dies zulassen und das 10 %-Kriterium erfüllt ist.

Damit Nuklidvektoren angewendet werden können, ist sicherzustellen, dass sie repräsentativ für das freizugebende Material sind. Das bedeutet, der Nuklidvektor muss anhand von Stichproben so ermittelt werden, dass er das tatsächliche Nuklidverhältnis zuverlässig abbildet. Bei geringfügigen Schwankungen im Nuklidverhältnis sollte der Nuklidvektor konservativ abgeschätzt werden, um sicherzustellen, dass keine relevanten Nuklide unterschätzt werden /BOT 09/. Eine genaue, nuklidspezifische Charakterisierung ist daher für die Durchführung der Freigabe grundlegend und beeinflusst die notwendigen Konservativitäten. Möglichst präzise Messverfahren stellen hier eine wichtige Kontrolle dar und können die Prozesse optimieren. Ein direkter messtechnischer Zugang

zu schwer messbaren Radionukliden hilft unmittelbar bei der Überprüfung der angenommenen Nuklidzusammensetzungen, die eine Grundlage für die Entscheidungsmessungen bei der Freigabe sind.

2.2 Modell nach DIN 25457

Die Norm DIN 25457-1, „Aktivitätsmessverfahren für die Freigabe von radioaktiven Stoffen und kerntechnischen Anlagenteilen – Teil 1: Grundlagen“ /DIN 24/ fasst gängige Messverfahren und grundlegende Modelle zu Messunsicherheiten zusammen. Bezogen auf dieses Vorhaben ist zudem die Norm DIN 25457-6, „Bauschutt und Gebäude“, von Bedeutung /DIN 18/. Grundlegend ist das Verfahren zur „Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung“ aus der Norm DIN ISO 11929 /DIN 21/. Die Norm DIN ISO 11929 entwickelte sich aus den allgemein gültigen Leitfaden des Comité International des Poids et Mesures (CIPM) /PET 12/. In diesem Leitfaden werden allgemeine Regeln für die Bewertung und Angabe der Messunsicherheit aufgestellt, die auf ein breites Spektrum von Messungen anwendbar sein sollen. Die CIPM Empfehlung ist dabei die einzige international anerkannte Empfehlung zur Angabe der Messunsicherheit und bildet somit den derzeit gültigen Stand von Wissenschaft und Technik ab /JCG 08/.

Grundlage für die Messverfahren bildet die Bestimmung eines Satzes charakteristischer Grenzen und Messunsicherheiten. Hierbei wird zwischen den Typ A und Typ B Messunsicherheiten unterschieden. Messunsicherheiten des Typs A können als Standardabweichungen aus mehrfach wiederholten oder zählenden Messungen bestimmt werden. Als Beispiel wird hier die Messunsicherheit der Messeinrichtung selbst genannt. Messunsicherheiten des Typs B können als Standardabweichungen aus Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen auf der Basis von Erfahrung oder anderen Informationen bestimmt werden, /DIN 24/.

Ausgangspunkt der Bestimmung ist das Modell der Auswertung, das man vereinfacht als den mathematischen Zusammenhang zwischen der primären Messgröße (z. B. einer Zählrate) und dem gesuchten Messergebnis (z. B. einer flächenbezogenen Aktivität) sowie der Betrachtung der Unsicherheiten der jeweiligen Messgrößen, ausdrücken kann. Aus diesem Zusammenhang werden folgende Größen abgeleitet:

- die Erkennungs- und Nachweisgrenzen,

- das primäre Messergebnis und dessen Unsicherheit,
- den besten Schätzer und dessen Unsicherheit und
- die obere Grenze des Vertrauensbereiches (die untere Grenze des Vertrauensbereichs ist für Messungen im Rahmen der Freigabe nicht relevant)

Diese Größen sind nach DIN ISO 11929 /DIN 21/ folgendermaßen definiert:

- Die „Erkennungsgrenze“ erlaubt eine Entscheidung darüber, ob der durch die Messgröße quantifizierte physikalische Effekt vorliegt oder nicht.
- Die „Nachweisgrenze“ gibt an, welcher kleinste wahre Wert der Messgröße mit einem anzuwendenden Messverfahren noch nachgewiesen werden kann. Sie erlaubt damit eine Entscheidung darüber, ob das Messverfahren gestellten Anforderungen genügt und damit für den vorgesehenen Messzweck geeignet ist oder nicht.
- Die „Vertrauensgrenzen“ schließen im Fall, dass das Vorliegen des physikalischen Effektes erkannt wird, einen Vertrauensbereich ein, der mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit den wahren Wert der Messgröße enthält.

Den Zusammenhang dieser Grenzen verdeutlicht Abb. 2.1. Es ist darauf zu achten, dass für eine gültige Freigabemessung die Nachweisgrenze deutlich unter dem Freigabewert liegt. Das Baden-württembergische Umweltministerium gibt hierzu beispielsweise einen Wert kleiner als 50 % des Freigabewertes an /UMW 20/.

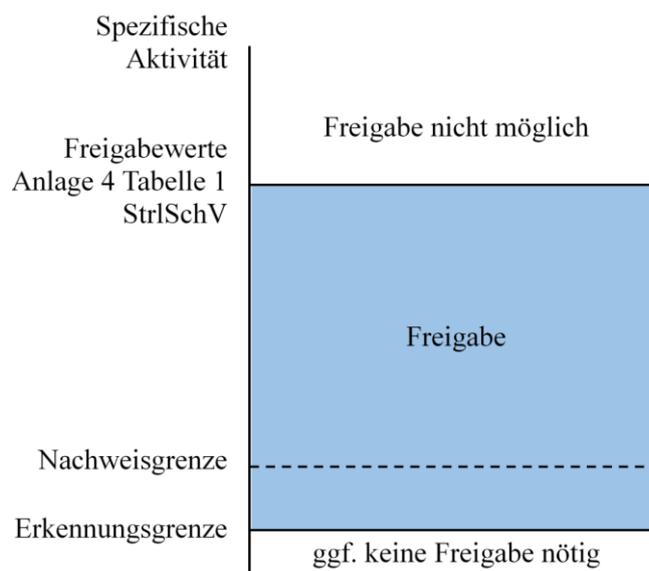


Abb. 2.1 Zusammenhang der charakteristischen Grenzen /UMW 20/

2.3 Gängige Messverfahren für die Freigabe

In der deutschen Stilllegungslandschaft haben sich verschiedene Messmethoden für unterschiedliche Freigabezwecke durchsetzen können. Eine gesetzliche Vorgabe in konkreter Form in Bezug auf die Vorgehensweise und die technischen Eigenschaften der zu verwendenden Messmethoden findet sich auf regulatorischer Ebene in den untergesetzlichen Regelungen der DIN-Normen (s. Abschnitt 2.2). Der § 90 Absatz 5 der StrSchV beschränkt die Wahl der Messgeräte darauf, dass diese den Anforderungen des Messzwecks genügen müssen.

Die Analysenverfahren und die damit erzielbaren Nachweisgrenzen sowie Messunsicherheiten sollten so gewählt werden, dass die Anteile aller relevanten Radionuklide mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Dabei ist es wichtig, die Messunsicherheiten gemäß der einschlägigen Regeln (DIN-Normen) zu berechnen, wobei alle Unsicherheitskomponenten berücksichtigt werden. Die nach heutigem Stand etablierten Mess-techniken können grob wie folgt aufgeteilt werden.

Tab. 2.1 Gängige Messverfahren, die in der Stilllegung kerntechnischer Anlagen zum Einsatz kommen

Verfahrensbezeichnung	Art des Verfahrens	Zugehörige Messgeräte bzw. Konfigurationen
In-situ Gammaskopie	Radiometrisch	Gammaskopie (mobil) Stationäre Messsonden Portable Gammakameras
(Ex-situ) Gammaskopie	Radiometrisch	Fassmessanlage Stationäre Gammaskopie
Gesamt-Gamma Messplätze	Radiometrisch	Freimessanlagen Freigabemesskammern Gesamt-Gamma Messplätze
Dosisleistungsmessung	Radiometrisch/ Detektion geladener Teilchen	Stationäre Messsonden Portable Messsonden Gammakameras

Verfahrensbezeichnung	Art des Verfahrens	Zugehörige Messgeräte bzw. Konfigurationen
Direkte Oberflächenkontaminationsmessung	Radiometrisch/ Detektion geladener Teilchen	Szintillationsdetektoren Gasgefüllte Detektoren Tragbare Kontaminationsmonitore Kontaminations-Portalmonitore Objektmonitore Bodenmonitore
Indirekte Oberflächenkontaminationsmessung	Detektion geladener Teilchen	Wischtestmessplatz
Flüssigszintillationsmessung (LSC)	Detektion geladener Teilchen	LSC-Messgerät
Alphaspektrometrie	Detektion geladener Teilchen	Alphaspektrometer
Alpha-Beta-Gesamtmessung	Detektion geladener Teilchen	Low-Level-Counter

Im Zuge der Voruntersuchungen zur Freigabe kommen neben den Detektionsmethoden, die über eine Strahlungsmessung arbeiten, auch solche zum Einsatz, die sich nicht auf Detektion von Strahlung beschränken, wie die Massenspektrometrie oder die Atomemissions- und Atomabsorptionsspektrometrie. Im Folgenden werden die geläufigsten Methoden genauer beschrieben.

2.3.1 Kollimierte In-situ-Gammaspektrometrie

Die In-situ-Gammaspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode zur direkten Messung von Gammastrahlung. Die Messungen können in der Anlage vor Ort durchgeführt werden und eignen sich z. B. für die Oberflächendirektmessung von Gebäuden an der stehenden Struktur.

Grundsätzlich entspricht ein (kollimiertes) in-situ-Gammaspektrometer technisch einem stationären HPGe-Detektor im Messlabor. Ein HPGe-Detektor wird mit der notwendigen Elektronik (Vorverstärker, Vielkanalanalysator (MCA) etc.) und einer Kühlung (N₂, elektrisch) auf eine Halte- bzw. Einstellvorrichtung montiert, wodurch der Detektor je nach Bedarf entweder vertikal frei beweglich oder in eine Richtung fixiert werden kann /UMW 07/.

Die Messung der oberflächennahen Kontaminationen geschieht in Echtzeit, sodass Nuklide sofort anhand ihrer charakteristischen Gammaenergie ermittelt und mit einer vorangegangenen Effizienzkalibrierung auch quantifiziert werden können. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode ist, dass keine Entnahme oder Aufbereitung (Homogenisierung, Geometrie etc.) von Proben erforderlich ist, wie es bei Laboranalysen der Fall ist. Der Untergrund hat jedoch bei dieser Methode einen starken Einfluss auf die charakteristischen Grenzen, wie beispielsweise die Nachweisgrenzen und Messunsicherheiten. Um diesen Einfluss zu minimieren, kommen häufig Kollimatoren zum Einsatz. Durch diese Abschirmung wird das Sichtfeld des Detektors eingeschränkt, wodurch der Einfluss des Untergrundes auf die Messung und die charakteristischen Grenzen minimiert wird und gleichzeitig definierte Messflächen messbar werden. Eine unkollimierte Nutzung eines Gamma-Spektrometers eignet sich, wenn eine geringe Aktivität mit homogener Verteilung im Messobjekt (z. B. Raumbereiche oder Betonsegmente) zu erwarten ist /UMW 07/.

Die DIN 25457-1 formuliert Anforderungen zum Einsatz der in-situ Gammaskpektrometrie. Prinzipiell gelten dieselben Messunsicherheiten wie für die Gammaskpektrometrie im Labor mit dem Unterschied, dass der größte Beitrag zur Messunsicherheit aus der tatsächlichen Verteilung der Aktivität und aus der Verteilung, die für die Kalibrierung zugrunde gelegt wurde, entsteht. Darüber hinaus sind Unsicherheiten aus Kaskadeneffekten zu vernachlässigen /DIN 24/. Ergänzend zu den allgemeinen Anforderungen werden in der DIN 25457-6 „Bauschutt und Gebäude“ und -7 „Bodenflächen und Bodenaushub“ für den entsprechenden Messzweck Anforderungen und anwendungsbezogene Verfahren wie (nicht-)flächendeckende Messungen beschrieben /UMW 07/, /DIN 17/, /DIN 18/, /DIN 24/.

2.3.2 Flüssigszintillationsmessung (LSC)

In der Laboranalytik wird häufig die Flüssigszintillationsmessung (LSC) verwendet, um Radionuklide zu messen /HOU 18/. Die Funktionsweise eines Szintillationszählers beruht darauf, dass entsprechende anorganische Substanzen oder organische Verbindungen durch Strahlung zur Emission von Licht angeregt werden. Ein Szintillationszähler setzt sich aus einem Szintillator und einem Photomultiplier zusammen. Geladene Teilchen, die aus dem Zerfall des zu untersuchenden Radionuklids stammen, regen die Atome des Szintillatormediums an, und die freigesetzte Anregungsenergie wird in Form von Photonen abgegeben. Der Photomultiplier verstärkt die Intensität der erzeugten

Photonen und wandelt sie in ein messbares elektronisches Signal um, das proportional zur Energie der einfallenden Strahlung ist.

Die chemische Aufbereitung der Proben ist entscheidend für die Flüssigszintillationsmethode. Die Probe wird aufgelöst und mit dem flüssigen Szintillationsmedium im LSC gemessen. Die Photonenemission im Szintillator wird durch jeden Kernzerfall ausgelöst, sodass störende Radionuklide, insbesondere solche mit einem ähnlichen Energiespektrum, vor der Messung entfernt werden müssen, was zu Sekundärabfällen in nicht zu vernachlässigenden Mengen führt. Die Aktivitätsabtrennung bedarf mehrstufigen chemischen Aufarbeitungsschritten, jedoch wird die Flüssigszintillation aufgrund ihrer hohen Nachweiseffizienz und der weiten Verfügbarkeit an vielen Standorten häufig eingesetzt. Diese Methode konzentriert sich in der Regel auf die Messung einzelner Schlüsselnuclide, über die mittels Skalierungsverfahren die Anteile von nicht oder schwer messbaren Radionukliden ermittelt werden können /HOU 18/.

Die Analyse von Ca-41 kann ebenfalls mit Hilfe der LSC durchgeführt werden. Mit Verweis auf /DEW 20/ wurde beispielsweise in einer Studie bei einer fünfstündigen Messung von 2 g Beton ein Detektionslimit von etwa 0,05 Bq/g erreicht. Die Studien zeigen in einem direkten Vergleich zwischen LSC- und AMS-Messungen, dass beide Methoden vergleichbare Ergebnisse und Messunsicherheiten für Aktivitäten über 100 Bq/g liefern /HAM 13/. Im Bereich von weniger als 1 Bq/g steigt die Messungenaugkeit bei LSC-Messungen deutlich. Dies wird durch andere Veröffentlichungen bestätigt, obwohl auch Aktivitäten von 25 Bq/g nachgewiesen wurden /WAR 09/. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die unzureichende Abtrennung interferierender Radionuklide wie Fe-55 und Ni-63 sein, was zu einer Überlagerung des zu messenden Signals von Ca-41 führt. Im Gegensatz dazu stellen diese Radionuklide für AMS-Messungen kein Problem dar, die Detektionsgrenzen von $3E-9$ Bq/g ermöglicht /HAM 13/.

2.3.3 Gesamt-Gamma-Aktivitätsmessung

Die Gesamt-Gamma-Aktivitätsmessung ist die Messung des vollständigen Inventars aller Gammastrahlung emittierender Nuklide im Messgut. Im Kontext der Freigabe hat sich eine Messtechnik etabliert, die stellvertretend für die Gesamt-Gamma-Aktivitätsmessung steht. Dabei handelt es sich um Freimessanlagen. Diese Anlagen sind Messkammern, die mit 6 bis 24 großflächigen Plastikszintillationsdetektoren ausgestattet sind und vor Ort beispielsweise in Kernkraftwerken aufgestellt und eingesetzt werden /DIN 24/.

Durch diese Messanordnung werden große Massendurchsätze und eine schnelle Bestimmung der Gesamtaktivität der gammastrahlenden Radionuklide auf der Oberfläche und im Volumen des Messgutes ermöglicht /THI 09/. Da alle gammastrahlenden Radionuklide integral gemessen werden kann keine Unterscheidung zwischen den Radionukliden getroffen werden. Jedoch lässt die gemessene Aktivität über die Verwendung eines abdeckenden Nuklidvektors Rückschlüsse auf die Aktivität der einzelnen im Messgut vorhandenen Radionuklide und schließlich den Vergleich mit den einzuhaltenden Freigabewerten zu. Typische Werte für die Lichtausbeute herkömmlicher Plastiksintillatoren liegen bei ca. $1E4$ Photonen / MeV /NAK 11/.

Messtechnisch ist darauf zu achten, dass der Anteil natürlicher Radionuklide im Messgut nicht so hoch ist, dass die Summe aus Nulleffektrate und Zählrate weit genug unterhalb der Bruttozählrate liegt, sodass eine Trennung möglich ist. Andernfalls muss der Anteil an natürlichen Radionukliden bestimmt und bei der Messung berücksichtigt werden /DIN 24/.

Zu den möglichen Quellen für Unsicherheiten zählen u. a. /DIN 24/

- eine unterschiedliche räumliche Verteilung der tatsächlichen und der der Kalibrierung zugrunde liegenden Aktivitätsverteilung,
- ein von der Kalibrierung abweichender, zu messendes Nuklidgemisch und
- Schwankungen des natürlichen Gehalts von Radionukliden in mineralischen Strukturen.

Typische Nachweisgrenzen liegen bei einer einminütigen Messzeit bei ca. 30 Bq für Co-60 und 50 Bq für Cs-137 /RAT 22/. Neben festen Messgütern lassen sich durch das Einbringen von Fässern auch Flüssigkeiten und homogenisierter Bauschutt freimessen. Generell sind bei der Freimessung mittels Gesamt-Gamma-Aktivitätsmessung die Anforderungen der DIN ISO 11929 /DIN 21/, der aktuellen DIN 25457 Teil 1 /DIN 24/ und die der StrISchV §§ 35,36 und 58 zur Durchführung von Entscheidungsmessungen einzuhalten.

2.3.4 In-/Direkte Oberflächen-Gesamtaktivitätsmessung

Die direkte Oberflächen-Gesamtaktivitätsmessung ist eine vor-Ort Maßnahme, bei welcher die alpha-, beta- und gamma-Strahlung mittels Kontaminationsmonitoren

gemessen wird. Neben Gasdurchfluss-Proportionalzählern werden ebenso Halbleiterdetektoren zur Beta- und Gammadetektion angewendet. Durch flächendeckende Messungen von Wänden oder Bodenflächen soll die Oberflächenkontamination durch festhaftende und nicht festhaftende Alpha- oder Beta-Strahler bestimmt werden /DIN 17/, /DIN 18/, /DIN 24/.

Bei diesem Verfahren ist darauf zu achten, dass die Schichtdicke der anhaftenden Kontamination nicht zur Abschirmung tiefer liegender Radionuklide gegenüber dem Messgerät führen. Es muss somit sichergestellt werden, dass kein Überschreiten der entsprechenden Sättigungsschichtdicke vorliegt. Gemäß /DIN 24/ sind bei der Bestimmung der Oberflächenaktivität das Ansprechvermögen des Messgerätes, sowie der Wirkungsgrad der kontaminierten Oberfläche nach DIN ISO 7503-1 zu berücksichtigen.

Zu den Typ-B Messunsicherheiten zählen gemäß /DIN 24/ u. a. Unterschiede zwischen dem tatsächlich vorliegenden und dem für die Kalibrierung verwendeten Nuklidgemisch, die Oberflächenbeschaffenheit des Messgutes und die Schwankungsbreite des Nulleffekts (z. B. Einstrahlungen aus der Umgebung) sowie bei Messungen an mineralischen Strukturen Schwankungen des Gehalts an natürlichen Radionukliden /DIN 24/.

Die Qualität der Messung hängt insbesondere von der Beschaffenheit der zu messenden Oberfläche ab. So können absorbierende Schichten den Emissionswirkungsgrad der Radionuklide beeinflussen. Weiterhin beeinflussen die geometrischen Bedingungen, die Zugänglichkeit der Oberfläche für die Messungen, das Vorhandensein von störenden Strahlungsfeldern und die vorhandenen Nuklide die Güte der Messung. Für vergleichbare Messgüter können aus diesen Angaben zulässige Grenzimpulsraten bestimmt werden, bei deren Unterschreitung die Einhaltung der Freigabewerte sichergestellt ist /UMW 20/.

Die Charakterisierung der Oberflächenkontamination kann ebenso indirekt erfolgen. Bei der indirekten Messung wird die an der Oberfläche anhaftende, nicht festhaftende luftgetragene Kontamination bestimmt. In diesem Verfahren erfolgt die Kontaminationsentfernung durch das Abwischen der Oberfläche mit beispielsweise Filterpapier. Die Probenahme erfolgt gemäß der Norm DIN ISO 7503, Teil 2, und die entnommene

Wischtestprobe wird anschließend in speziell entwickelten Wischtestmessvorrichtungen analysiert /UMW 20/, /DIN 24/.

Für die Messung können Kontaminationsmonitore verwendet werden, die mit Erweiterungsmodulen ausgestattet sind, um eine Wischtestmessung zu ermöglichen. Zudem wird in der Praxis häufig ein stationärer Wischtestmessplatz eingesetzt, der mit speziell für diese Tests ausgelegten Einschüben ausgestattet ist. Die Detektoren, die in diesen Wischtestmessplätzen zum Einsatz kommen, bestehen aus dünnschichtigen Plastiksintillatoren mit einer ZnS-Beschichtung oder es handelt sich um Großflächendurchflusszähler /NUV 24/. Die Detektoren ermöglichen sowohl die simultane als auch die getrennte Durchführung von Alpha-, Beta- und Gamma-Messungen und erlauben die Ermittlung der flächenbezogenen Aktivität. Obwohl die indirekte Oberflächenkontaminationsmessung für die Entscheidungsmessung im Freigabeverfahren geeignet ist, wird sie aufgrund der hohen Messunsicherheit, die durch nicht messbare Anteile der festhaftenden Kontaminationen oder Unsicherheiten bei der Bestimmung des Entnahmefaktors entsteht, in der Praxis meist als unterstützendes Verfahren zu weiteren Messmethoden eingesetzt oder dient als Voruntersuchung /SSK 02/, /UMW 20/.

2.3.5 Nuklidspezifische Untersuchung an Proben

Die Probennahme stellt einen entscheidenden Schritt im Prozess der Freimessung dar, bei dem die radiologische Charakterisierung eines Messguts anhand entnommener Proben erfolgt. Eine Probe repräsentiert dabei einen Teil einer größeren Materialmenge und muss repräsentativ für die gesamte Aktivität des Messguts sein, um das Nuklidinventar zuverlässig wiederzugeben.

Die Repräsentativität einer Probe hängt von verschiedenen Faktoren ab, die sowohl die Nuklidaktivität und ihren Ursprung – sei es durch Kontamination oder Aktivierung – als auch die Nuklidverteilung im Messgut (homogen oder inhomogen) betreffen. Weitere Einflussfaktoren sind die Art, Form, Beschaffenheit und der Zustand des freizumessenden Materials sowie die Herangehensweise und Planung des Probennehmers. Diese Aspekte bestimmen die Probenahmestrategie, einschließlich der Anzahl der Proben und der Probenmenge. Beispiele für Proben sind Bohrproben von Betonblöcken, Bauschuttproben oder Abtragungen von der Oberfläche des Messguts.

Insbesondere bei der Nachweisführung von Alphastrahlung emittierenden Nukliden, die als tief eingedrungene Kontamination vorliegen, gestaltet sich die Messung aufgrund

ihrer kurzen Reichweite als herausfordernd. Diese Nuklide müssen daher auf geeignete Weise aus dem Messgut entnommen werden, um aussagekräftige Ergebnisse zur Aktivität zu liefern. Das gewählte Probennahmeverfahren und die Messmethode bestimmt dann den Zeit-, Personen- als auch Materialaufwand.

In der Praxis haben sich verschiedene klassische Methoden zur Messung von Alpha-, Beta- und Gammastrahlung etabliert. Zu den gängigen Methoden gehören /BOT 09/, /UMW 20/:

- Die Gammaskpektrometrie (mit/ohne chemische Abtrennung),
- die Alphaspektrometrie (mit chemischer Abtrennung),
- die Flüssigszintillationsmessung (mit chemischer Abtrennung),
- die Low-level-Alpha-Beta-Messung (mit chemischer Abtrennung) und
- die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (mit/ohne chemische Abtrennung).

Abhängig von den zu detektierenden Nukliden und der angewandten Messtechnik können Proben direkt gemessen werden, wie beispielsweise bei der klassischen Gammaskpektrometrie oder sie müssen vor der Messung chemisch aufbereitet werden, um störende Nuklide oder Atome zu entfernen. Ein typisches Beispiel hierfür ist die LSC (s. Abschnitt 2.3.2), bei der eine solche Aufbereitung erforderlich ist.

Die Messunsicherheiten hängen zum einen von der gewählten Messmethode ab (s. Abschnitt 2.2 & 2.3), zum anderen aber auch von der korrekten Probennahme und – falls erforderlich – von einer gründlichen Aufbereitung der Probe. Alle diese Faktoren sind entscheidend für eine präzise und zuverlässige Bestimmung des radioaktiven Inventars im Messgut /BAR 12/.

3 Genutzte Messtechnik und Vorgehensweise in diesem Forschungsvorhaben

3.1 Eingesetzte Messtechnik

Folgend wird beschrieben, welche Verfahren im Rahmen des Forschungsvorhabens angewandt wurden und welche technischen Komponenten hierfür zum Einsatz kamen. Wesentliche Teile sind die AMS-Anlage in Kombination mit Elementaranalysator und Gasinjektionssystem, sowie das im späteren Projektverlauf eingesetzte ILIAMS-Verfahren.

3.1.1 Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)

Zu den spektrometrischen Untersuchungs- und Messmethoden zählt, neben denen aus Kapitel 2.3, auch die Massenspektrometrie. Sie gehört zu den nicht zerstörungsfreien Methoden und erfordert in den meisten Fällen, ähnlich wie die Flüssigszintillation auch eine Aufbereitung der zu untersuchenden Proben. Diese Technologie ist seit Jahrzehnten fester Bestandteil der wissenschaftlichen Praxis und wird kontinuierlich verbessert. Sie findet breite Anwendung in Disziplinen wie der Chemie, Biochemie, Materialphysik, Medizin und Umweltanalytik.

Da bei der AMS als massenspektrometrisches Verfahren das Vorhandensein von Atomen mit einem festgelegten Masse-zu-Ladungsverhältnis untersucht wird, ist die Methode nicht auf den radioaktiven Zerfall und die damit verbundene Energie der emittierten Strahlung ausgerichtet. Daher können auch Radionuklide mit sehr langen Halbwertszeiten und entsprechend niedriger spezifischer Aktivität präzise nachgewiesen werden, wodurch sonst schwer messbare Nuklide genauer untersucht und ggf. als Schlüsselnuklide in den Mittelpunkt der Analyse gerückt werden können.

Proben können hierfür je nach eingesetzter Ionenquelle in fester oder gasförmiger Form analysiert werden. Die erzeugten Ionen werden mithilfe elektrischer Felder beschleunigt und dann in einen ersten Analysator geleitet. Dieser trennt die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/q), indem die Ablenkung in elektrischen und magnetischen Feldern kombiniert ausgenutzt wird. Dieser Aufbau entspricht im Wesentlichen dem Prinzip einer konventionellen Massenspektrometrie. 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. Sind die zu messenden Radionuklide jedoch nur in geringen Mengen vorhanden, wie im Falle der Nachweise im Bereich der Freigabewerte, ist eine höhere Sensitivität nötig. Um diese zu erreichen, sind Maßnahmen 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.

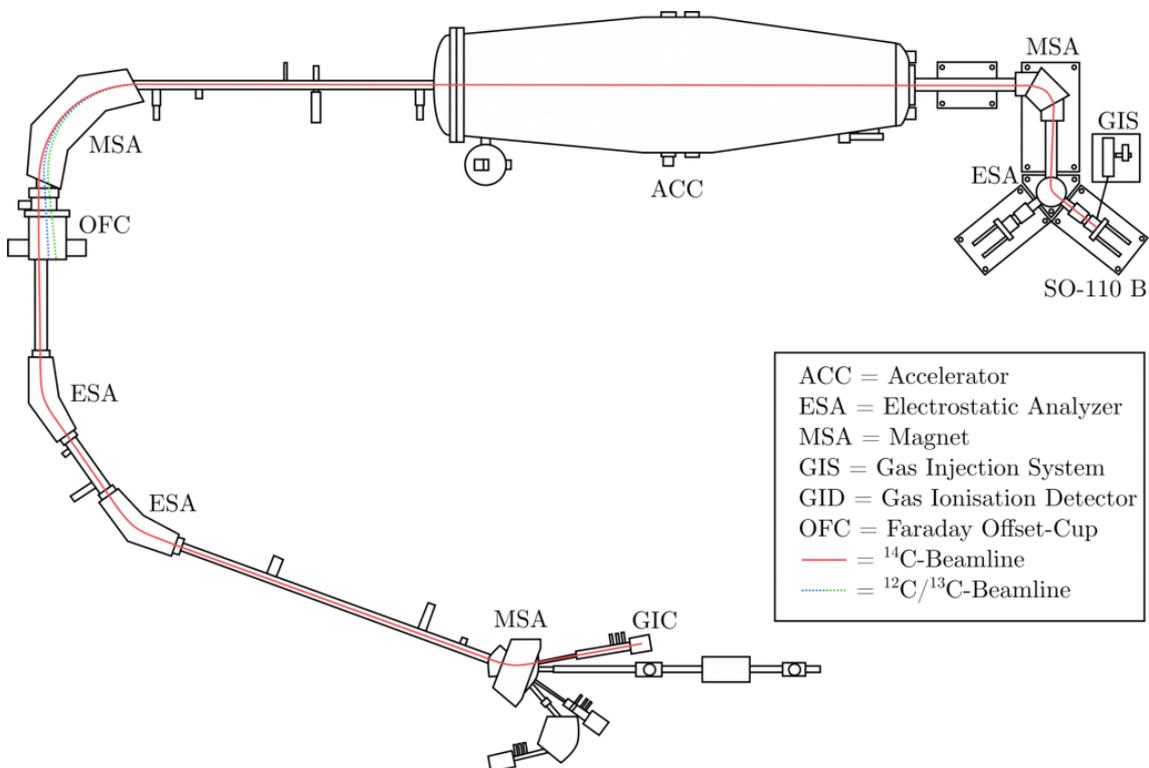


Abb. 3.1 Schematische Zeichnung der verwendeten Beschleunigeranlage in Köln. Dargestellt ist die Verbindung vom GIS zur Ionenquelle (SO-110 B), gefolgt vom ersten Analysator, dem 6 MV Tandron-Beschleuniger, dem zweiten Analysator und dem Teilchendetektor (Gas-Ionisationskammer, GIC) /STO 19/, /IKP 24/

Das verwendete AMS-System (s. Abb. 3.1) ist so aufgebaut, dass die Proben in ein Probenwechselrad mit insgesamt 200 Plätzen für feste Proben platziert werden oder über das Gasinjektionssystem (GIS) (s. Abschnitt 3.1.3) in die Ionenquelle vom Typ SO-110 B gelangen. Nach der Ionisation und Vorbeschleunigung der Ionen folgt die erste

Massenseparation im ersten Analysator. Der Analysator besteht aus einem 54° elektrostatischen Ablenker (ESA) und einem 90° magnetischen Ablenker (MSA). Der ESA trennt die Ionen in seinem elektrischen Feld nach Energie-zu-Ladung-Verhältnis (E/q). Der darauffolgende MSA nach Impuls-zu-Ladung (p/q). Beide in Reihe geschaltet trennen die geladenen Teilchen im Ionenstrahl nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, wodurch sich störende Ionen und ionisierte Moleküle aus dem Strahl entfernen lassen, welche zum Teil viele Größenordnungen häufiger im Ionenstrahl enthalten sind als das zu untersuchende Nuklid.

Folgend ist aus dem Energieansatz hergeleitet, wie das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis durch die Einstellungsparameter der AMS-Anlage festgelegt werden kann.

$$\frac{1}{2}mv^2 = (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.1)$$

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

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

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

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r}{E}$$

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

Nach der ersten Analysatoreinheit folgt der Teilchenbeschleuniger. Der Teilchenbeschleuniger erfüllt dabei zwei wesentliche Funktionen. Zunächst werden die Ionen von einem positiven Potential in der Mitte des Linearbeschleunigers angezogen und dadurch beschleunigt. Dieses Potential kann bei der hier verwendeten Anlage bis zu 6 MV

betragen. Im Zentrum des Terminals, an dem das Potenzial anliegt, trifft der Ionenstrahl auf ein Gasvolumen geringen Drucks oder auf eine sehr dünne Folie, den sogenannten Stripper. Durch die Wechselwirkung der Teilchen des Ionenstrahls mit hoher kinetischer Energie mit den Teilchen des Strippers werden Hüllenelektronen der Ionen abgestreift. Dies führt zum einen zu einer Umladung, sodass die nun positiven Ionen von der Terminalelektrode abgestoßen und weiter beschleunigt werden. Zum anderen werden durch den Prozess alle chemischen Verbindungen zerstört, sodass die Umladung auch zur vollständigen Zerstörung der Moleküle führt. In der zweiten, dem Beschleuniger nachgeschalteten Analysatoreinheit werden die erzeugten positiv geladenen Fragmente erneut nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt. Dadurch bleibt am Ende nur noch ein Teilchenstrahl übrig, der lediglich Fragmente mit dem zuvor festgelegten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis enthält. Dies ist das gesuchte Nuklid und ggf. noch vorkommende Isobare, die im Detektor getrennt werden müssen.

Der anschließend verwendete Detektor ist eine Gas-Ionisationskammer, bestehend aus einem sehr dünnen Eintrittsfenster (50 nm – 1 µm), das ein definiertes Gasvolumen umschließt, sowie mehreren Anoden und einer Kathode, die ein elektrisches Feld erzeugen. Die eintreffenden Ionen kollidieren mit den Gasmolekülen und werden je nach Ladung weiter vorne oder weiter hinten im Detektor gestoppt. Dabei werden Elektronen freigesetzt, die im elektrischen Feld des Detektors an den Anoden detektiert werden können. Anhand des Signals werden die ankommenden Teilchen identifiziert und gezählt. Bei der Messung der gesuchten Teilchen werden ebenso Isobare im Detektor gezählt, die über den unterschiedlichen Energieverlust im Gas auf der unterschiedlichen Kernladungszahl getrennt werden müssen.

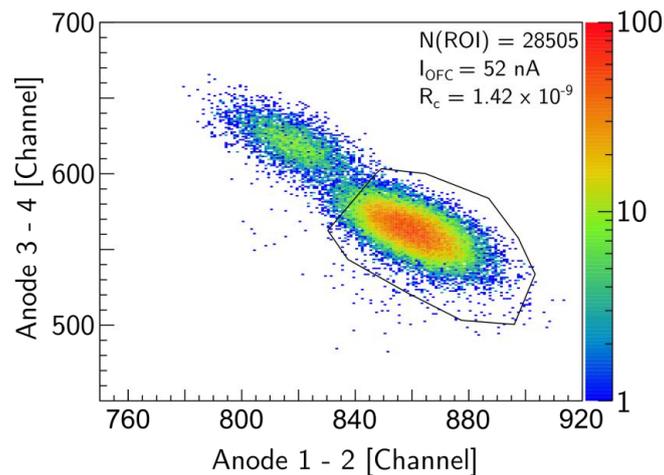


Abb. 3.2 Spektrum einer einfachen 4-Anoden Ionisationskammer für eine beispielhafte Barytetonprobe die für 3000 s am TRIGA bestrahlt wurde. Schwarz eingekreisten ist Ca-41, darüber der K-41-Untergrund /SPA 19/

Der Energieverlust der einfallenden Teilchen im Detektorgas wird durch das resultierende Spektrum des Detektors dargestellt, indem das Signal der vorderen Anoden gegen das Signal der hinteren Anoden abgebildet wird (s. Abb. 3.2). Diese Darstellung ermöglicht es, die unterschiedlichen Teilchen basierend auf ihrem Energieverlust zu trennen. Je nach Detektor, können auch mehr Anoden für eine optimierte Trennung eingesetzt werden. Teilchen mit höheren Kernladungszahlen, wie das Ca-41, verlieren mehr Energie im Gas und erreichen daher auf der x-Achse höhere Werte. Isobare, wie das K-41, die sich in ihrer Kernladungszahl unterscheiden, können somit durch ihren abweichenden Energieverlust identifiziert und von den gesuchten Teilchen getrennt werden. Diese Trennbarkeit der Nuklide ist beispielhaft in Abb. 3.2 dargestellt, wo Ca-41 schwarz eingekreist als Region of Interest hervorgehoben wurde. Im Vergleich dazu ist K-41, das seine Energie in den hinteren Anoden verloren hat, vom gemessenen Ca-41 abgrenzbar.

Im speziellen Fall von C-14 ist das Isobar N-14, ein stabiles Stickstoff-Isotop. Ein wesentlicher Vorteil der C-14-Messung mit einem AMS-System liegt darin, dass N-14 in der Ionenquelle bereits vollständig unterdrückt wird, da es keine negativen Ionen bildet und somit nicht im Ionenstrahl erscheint. Zusätzlich wird in der Regel auch ein stabiles Isotop des gesuchten Nuklids gemessen, nämlich C-12 oder C-13. Diese Messung erfolgt nach dem MSA auf der Hochenergieseite der AMS, also nach dem Teilchenbeschleuniger. Dabei handelt es sich um einen makroskopisch messbaren Strahlstrom, der in einem sogenannten Faraday-Becher erfasst wird.

Durch diese Vorgehensweise können für jede Probe zwei häufig verwendete Verhältnisse der gemessenen Nuklide bestimmt werden: $R_{14}(\text{C-14/C-12})$ und $R_{13}(\text{C-13/C-12})$. Dies ermöglicht eine unabhängige Messung, die nicht von der Menge des Probenmaterials oder von Verlusten während des Transports der Teilchen durch das Beschleunigersystem beeinflusst wird.

3.1.2 Korrekturverfahren

Bei AMS-Messungen wird ein Korrekturverfahren basierend auf der Analyse von sogenannten Blank- und Standard-Proben eingesetzt. Diese Proben bilden Referenzwerte für eine Nullmessung, bzw. für eine AMS-Messung eines anerkannten Standards. Beide Referenzwerte werden bei jeder Messroutine in regelmäßigen Abständen zwischen den Messungen der eigentlichen Proben überprüft. Blank-Proben sind frei vom zu untersuchenden Material, sodass mögliche Verunreinigungen in der AMS-Anlage oder im Gasinjektionssystem identifiziert werden können. Über die regelmäßige Messung der anerkannten AMS-Standards können sowohl die Kalibrierung überprüft als auch systematische Fehler und Verluste innerhalb des Systems sowie während der Probenvorbereitung quantifiziert und anschließend korrigiert werden.

Am Beispiel des C-14 wird über diese beiden Messungen das sogenannte $F_{\text{C-14}}$ Verhältnis bestimmt. Dies ist der Faktor, mit dem das C-14/C-12-Verhältnis gegenüber dem Wert des natürlichen C-14/C-12 im Bezugsjahr 1950 erhöht ist. In die Berechnung fließt außerdem eine sogenannte Fraktionierungskorrektur $\delta_{\text{C-13}}$ ein. Unter Fraktionierung versteht man die Differenz zwischen dem erwarteten natürlichen Verhältnis und dem tatsächlich gemessenen Verhältnis von R_{14} (C-14/C-12-Verhältnis) und R_{13} (C-13/C-12-Verhältnis) /DEW 23/.

$$F_{\text{C-14}} = F_{\text{C-14}}(\text{Std})_{\text{lit}} \cdot \frac{R_{14} - \langle R_{14}(\text{Blk}) \rangle}{\langle R_{14}(\text{Std}) \rangle} \left(\frac{1 - 25\text{‰}}{1 + \delta_{\text{C-13}}} \right)^2 \quad (3.2)$$

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

Die Korrektur für das Verhältnis $\delta_{\text{C-13}}$ wird folgendermaßen berechnet:

$$\delta_{C-13} = \left(\frac{R_{13} \cdot (1 + \delta_{C-13}(\text{Std})_{\text{lit}})}{\langle R_{13}(\text{Std}) \rangle} - 1 \right) - \delta_{C-13}(\text{Blk})_{\text{lit}} \quad (3.3)$$

Außerdem können über die Kalibrierung und die damit einhergehende Korrektur aus dem Massenverhältnis absolute Werte für die Aktivität der gemessenen Proben berechnet werden.

3.1.3 Elementaranalysator und Gasinjektionssystem

Die Kombination aus Elementaranalysator (EA) und Gasinjektionssystem (GIS) dient in erster Linie dem Verbrennen einer Probe, um die entstehenden Verbrennungsgase dann als Gasprobe in die AMS-Anlage einzuleiten. Insbesondere für die C-14-Messung entfällt bei dieser Vorgehensweise die chemische Probenaufbereitung, da die Probe vollständig verbrannt wird und das entstehende CO₂ als Gasprobe aufgefangen wird. Die in diesem Forschungsvorhaben eingesetzten Systeme wurden bereits im Rahmen des Vorhabens /DEW 23/ entwickelt und eingesetzt. Ein weiterer wichtiger Aspekt besteht zudem in der automatisierten Probenzufuhr innerhalb einer Messreihe mit mehreren Proben. Zudem besteht die Möglichkeit, Probenmaterial mit hoher Aktivität vor der sensitiven Messung um definierte Schritte zu verdünnen, um die AMS-Anlage wirksam vor Kontaminationen zu schützen, die insbesondere spätere low-level Messungen stören würden. Folgend werden die Komponenten näher beschrieben.

Der EA ist ein Gerät zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Proben. Der im Rahmen dieser Forschungsarbeit verwendete „vario ISOTOPE select“ der Firma Elementar Analysensysteme GmbH wurde entwickelt um den Gehalt an Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Schwefel (S) in einer Probe zu ermitteln, indem die Probe durch Hochtemperaturverbrennung oxidiert und die entstehenden Gase analysiert werden. Der EA (s. Abb. 3.3) besteht im Wesentlichen aus zwei Reaktoren, einem Absorptionstube und einem thermischen Leitfähigkeitsdetektor (TCD). Als Trägergas dient Helium mit einer Reinheit von 99,999 %, während für die Oxidation der Proben Sauerstoff mit einer Reinheit von 99,995 % verwendet wird. Die Proben werden in Zinnboote gefüllt und in einen Probenträger geladen, der die Proben einzeln in das System einführt. Der erste Reaktor ist das Verbrennungsrohr, in dem die Oxidation der Proben stattfindet. Für die Analyse von Stickstoff und Kohlenstoff (CN-Analyse) wird das Rohr auf 950-1150 °C erhitzt. Die Probe wird durch Zugabe von Sauerstoff verbrannt, wobei die entstehenden Gase (CO₂, N₂, H₂O, NO_x, SO₂) durch das Trägergas Helium weitergeleitet werden. Zur

Unterstützung der Verbrennung ist das Verbrennungsrohr mit Kupferoxid und Quarzchips gefüllt. Kupferoxid dient hierbei als Oxidationsmittel, um die vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte gelangen anschließend in das Reduktionsrohr, das auf 550°C erhitzt wird. Das Reduktionsrohr ist mit Kupfer gefüllt, das die Funktion hat, Stickstoffoxide (NO_x) zu molekularem Stickstoff (N₂) zu reduzieren. Gleichzeitig absorbiert Silberwolle die in der Verbrennung entstehenden Halogenverbindungen und Schwefeloxide (SO₂, SO₃), sodass diese nicht in die weitere Analyse gelangen. Nach der Reduktion fließt das Gasgemisch durch eine Absorptionstube, in der Phosphorpentoxid (Sicapent®) als Trocknungsmittel verwendet wird, um Wasserdampf zu entfernen. Anschließend wird das verbleibende Gasgemisch, das hauptsächlich aus CO₂ und N₂ besteht, in einer thermischen Desorptionssäule (TPD) chromatographisch getrennt. Zunächst wird der Stickstoff bei einer Säulentemperatur von 40 °C detektiert, während das Kohlendioxid im TPD zurückgehalten wird. Anschließend wird die Säule auf 210 °C erhitzt, um das CO₂ freizusetzen und zu detektieren. Die Detektion der Gase erfolgt mittels eines thermischen Leitfähigkeitsdetektors (TCD), der die Änderung der thermischen Leitfähigkeit des Trägergases durch die zu analysierenden Gase misst. Das TCD besteht aus zwei Zellen, durch die das Gas strömt. Änderungen in der Leitfähigkeit, die durch die Anwesenheit der Probenbestandteile (N₂, CO₂) verursacht werden, führen zu Änderungen des elektrischen Widerstands in einer Brückenschaltung. Diese Widerstandsänderungen werden in Form eines Signals erfasst und anschließend in der Software als Messdaten ausgegeben /ELE 23/, /GWO 21/.

Der EA ist mit dem GIS gekoppelt (s. Abb. 3.3), was dazu dient, u. a. die Gase, die durch die Oxidation der Probe im EA erzeugt wurden, in die entsprechende Analyseeinheiten zu transportieren. Das CO₂ wird unter Zugabe eines Helium-Trägergases in eine Zeolith-Falle transportiert, in der das CO₂ aufgefangen wird. Später wird durch Erhitzen der Zeolith-Falle das CO₂ freigesetzt und über eine Spritze direkt in die AMS-Ionenquelle geleitet /ELE 23/, /GWO 21/.

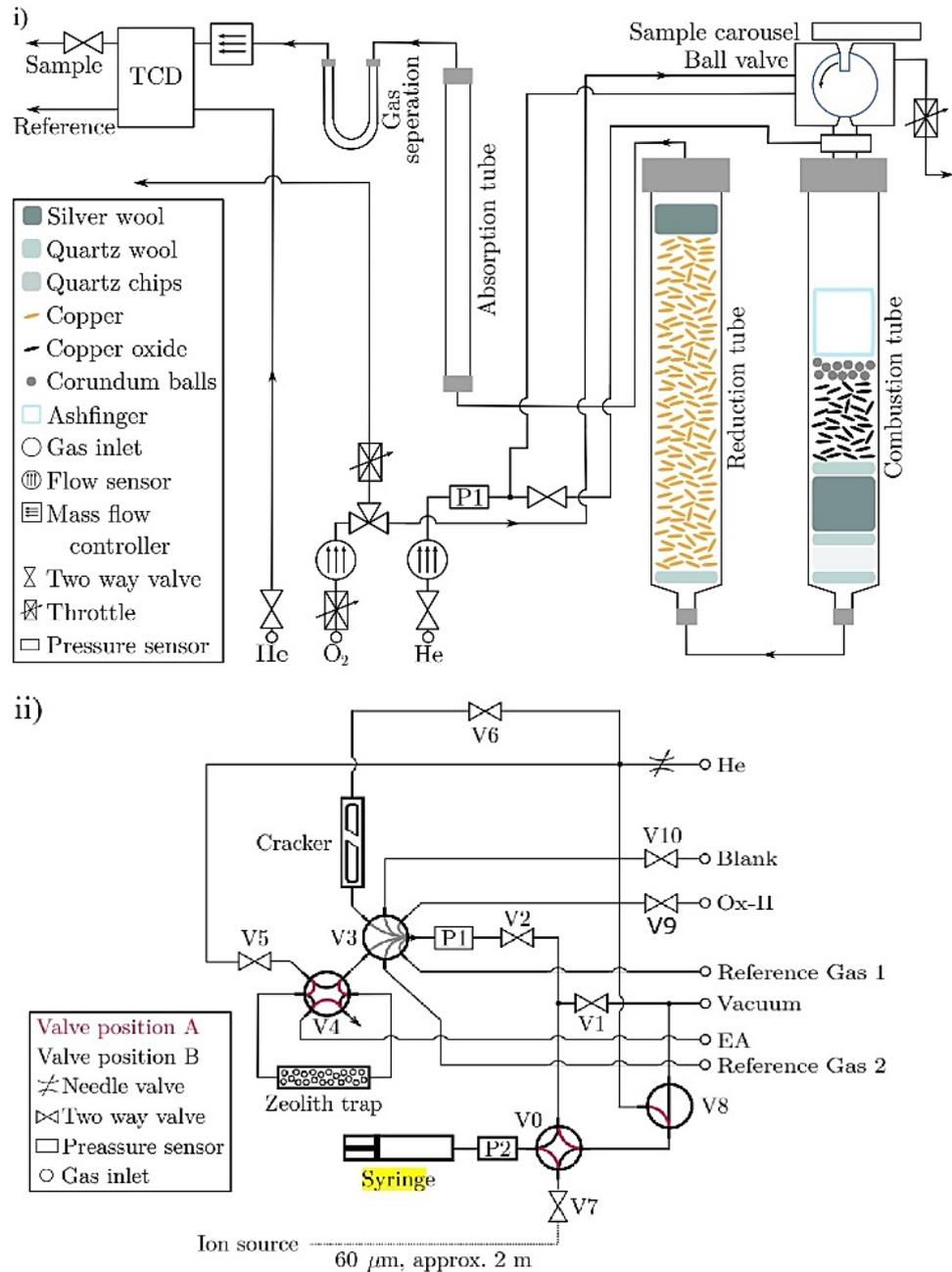


Abb. 3.3 Schematischer Aufbau des i) EA und des ii) GIS /GWO 21/

3.1.4 Ion Laser Interaction Mass Spectrometry (ILIAMS)

Die ILIAMS ermöglicht durch eine laserbasierte Element-selektive Filtermethode die Untersuchung von Probenmaterialien ohne das Auftreten von störenden Isobaren. In einer Multikathoden-SNICS-Ionenquelle werden negative Ionen erzeugt, die auf eine Energie von 30 keV beschleunigt und mit einem 90°-Ablenkmagneten einer ersten Separation zugeführt. Anschließend wird der Ionenstrahl durch eine Hochspannungsplattform elektrostatisch auf 30-60 eV abgebremst. In einem 1 Meter langem Führungsrohr, das mit

einer Radiofrequenz-Quadrupol-Kühlung ausgestattet ist, wird mit Puffergas der Ionenstrahl bis auf kinetische Energien von weniger als 1 eV weiter thermalisiert. Das Puffergas ist üblicherweise Helium und innerhalb der Kühlung herrschen Drücke zwischen 3 bis 5 Pa. Innerhalb des Kühlrohrs kommt es zu einer kollinearen Überlagerung des Ionenstrahls mit einem intensiven Laserstrahl, dessen Photonendichte etwa $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ beträgt. Aufgrund der langen Wechselwirkungszeiten von Ionen und Laserstrahl, der innerhalb des Kühlrohrs im Bereich von Millisekunden liegt, erfolgt eine Neutralisierung von Ionenarten mit Elektronenaffinitäten, die unterhalb der Energie der Photonen des Lasers liegen /MAR 21/, /MAR 22/.

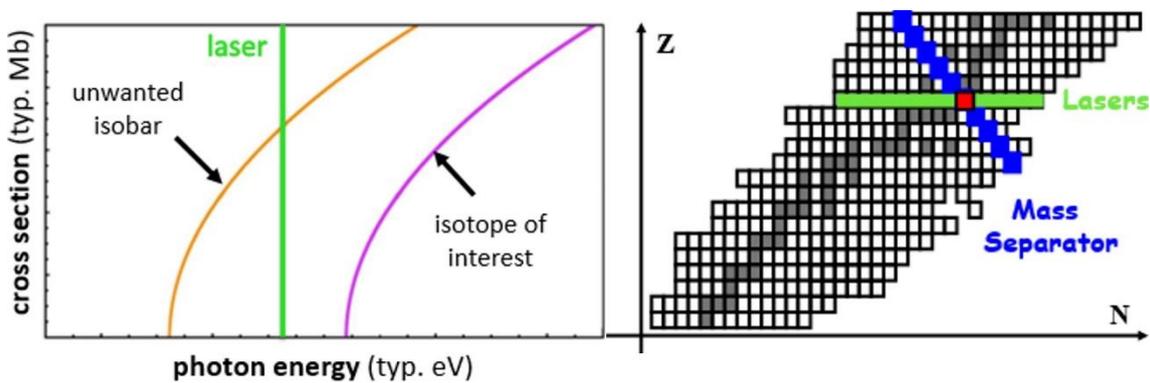


Abb. 3.4 Schematische Darstellung der Unterdrückung des Isobaren Nuklids mittels ILIAMS (links) inkl. der schematischen Darstellung welche Nuklide durch die AMS und der ILIAMS ausgeschlossen werden können (rechts) /MAR 21/

Diese Neutralisierung erfolgt über den Prozess des Photodetachements und erreicht eine Effizienz größer 99,99 %, obwohl die Wirkungsquerschnitte für diesen nicht-resonanten Prozess auf dem Niveau von 10^{-17} cm^2 liegen. Gleichzeitig bleiben Anionen mit Elektronenaffinitäts-Werten oberhalb der Photonenergie des Lasers unbeeinflusst. Das ermöglicht die Trennung von Isobaren eines Nuklides von Interesse, wenn die Elektronenaffinitäten der Isobaren unterhalb und die Elektronenaffinitäten des gesuchten Nuklides oberhalb der Energie des Lasers liegen. Auf diese Weise wird eine effiziente Isobarenunterdrückung erzielt /MAR 21/, /MAR 22/.

Aufgrund dieser Isobarenunterdrückung schwinden für die geeigneten Nuklide die Anforderungen an die Probenaufbereitung, da der Untergrund in der AMS-Anlage entfernt werden kann. Auf diese Weise konnte die Ca-41 Messung von Beton erheblich erleichtert werden.

Zum Zeitpunkt dieses Berichts können mit dem VERA und dem ILIAMS die Nuklide Al-26, Cl-36, Ca-41, Sr-90, Cs-135 und Cs-137 zuverlässig bestimmt werden. Die

Bestimmung weiterer Nuklide am ILIAMS werden erforscht. Im unterschiedlichen Untersuchungsstadien befindlich sind die Nachforschungen zu den Nukliden Mn-53, Tc-99, Hf-128 und Np-236 /MAR 22/, /UNI 24/.

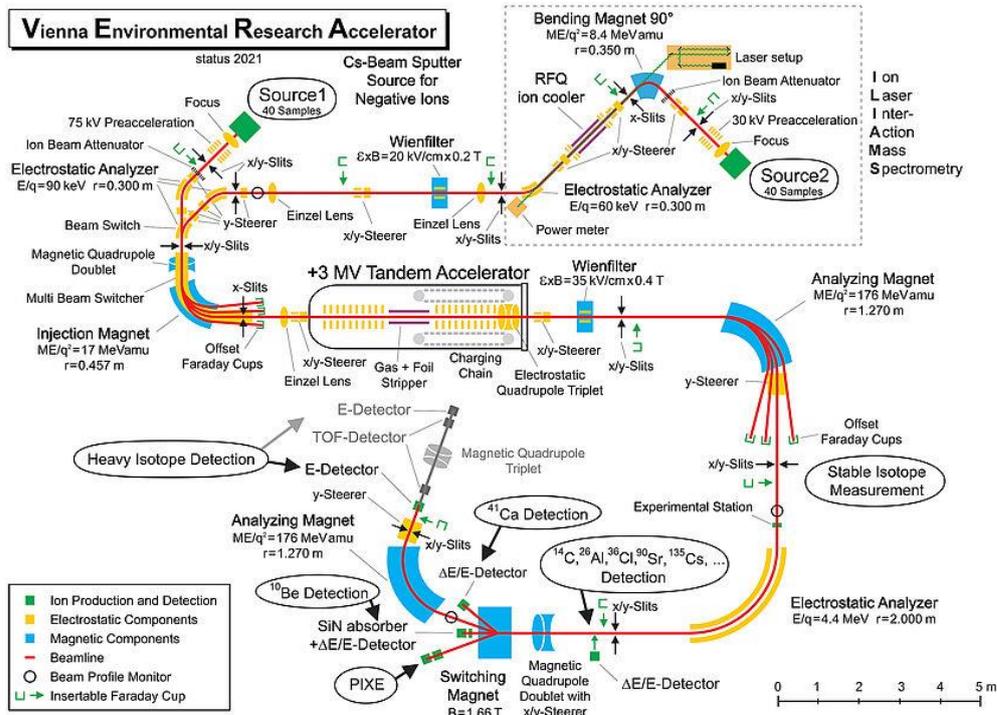


Abb. 3.5 Aufbau des Beschleuniger-Massenspektrometers VERA an der Universität Wien /UNI 21/

3.2 Vorgehensweise im Forschungsvorhaben

Folgend wird die Messstrategie erläutert, die im Forschungsvorhaben zur Untersuchung des Einsatzes der AMS-Messungen für die Freigabe gewählt wurde. Hierzu gehört insbesondere die Planung der durchgeführten Messreihen und die Vorgehensweise bei der Probenherstellung.

3.2.1 Messstrategie

Ein erster Schritt war die Herstellung der Betonproben, die im Vorhaben als realitätsnahe Testobjekte untersucht wurden. Hierfür wurde ein Schwerbeton ausgewählt, wie er als Abschirmbeton im Biologischen Schild eines Leichtwasserreaktors vorkommt. Dieses unbestrahlte Material wurde am TRIGA Mark II der Universität Mainz bestrahlt (s. Abschnitt 3.2.3). Aus dem bekannten Neutronenfluss und der gut definierten Bestrahlungsdauer lässt sich die Aktivierung der Proben und somit die erwartete Menge der Radionuklide berechnen, die später mittels AMS bestimmt wurden. Als Basis diente hier die Zusammensetzung des Betons, die mithilfe einer Röntgenfluoreszenz-Analyse ermittelt wurde.

Durch die Kombination des AMS-Systems mit Elementar-Analysator und Gas-Injektions-system (s. Abschnitt 3.1.3) werden die Proben für die Messung verbrannt, die ausgasende Menge des Stickstoffes gemessen und das ausgasende CO₂-Gas zur C-14 Bestimmung in die Quelle der AMS-Anlage geleitet. Das im Schwerbeton enthaltene C-14 wird maßgeblich aus dem in den Poren des Betons eingeschlossenen N-14, das mit einer natürlichen Häufigkeit von 0,3795 % vorkommt, über den N-14(*n,p*)C-14 Reaktionskanal gebildet. Mit der Kenntnis des Stickstoffanteiles der Probe, sollte aus dem C-12/C-14 Verhältnis die Aktivierung des Probenmaterials bestimmt werden. Die berechneten Werte, die sich aus Bestrahlungsdauer, Wirkungsquerschnitten und Probenzusammensetzung ergeben, dienen als Kontrolle und Bestätigung des Messaufbaus. Alle AMS-Messungen wurden am Zentrum für Beschleuniger-Massenspektrometrie CologneAMS der Universität zu Köln durchgeführt.

Ein weiterer Schritt war die Bestimmung des Ca-41-Gehalts der aktivierten Proben, um eine mögliche Korrelation zwischen C-14 als Schlüsselnuklid und anderen Nukliden im Beton, repräsentiert durch Ca-41, abzuleiten. Diese Korrelation sollte eine vereinfachte und automatisierte Bestimmung von Ca-41 über das Stellvertreternuklid C-14 ermöglichen. Zur Ca-41-Bestimmung wurde eine weiterentwickelte und weniger aufwendigere

Methode der chemischen Aufarbeitung der Proben verwendet, die bereits in vorherigen Projekten entwickelt wurde /DEW 20/. Der Bariumgehalt der Betonproben wurde mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie ermittelt (s. Abschnitt 3.2.2.1).

Im Projektverlauf stellten sich Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Stickstoffgehalte des Probenmaterials heraus, sodass keine direkte Korrelation von C-14 zu Ca-41 abgeleitet werden konnte (s. Kapitel 0). Im Zuge dieser Messschwierigkeiten zur genauen Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde nach Alternativen zum bis dahin verfolgten Vorgehen gesucht. Auf Basis der Erfahrungen wurde der Einsatz der Ion-Laser-Interaction-AMS (ILIAMS) als vielversprechende Methode identifiziert und an der ILIAMS-Anlage VERA in Wien getestet. ILIAMS kann die chemische Probenaufbereitung deutlich reduzieren, da Isobare mittels Laser-Wechselwirkung unterdrückt werden können. Auf diese Weise konnte eine vereinfachte Direktmessung von Ca-41 anstelle der Messung über C-14 durchgeführt und deren Machbarkeit gezeigt werden.

3.2.2 Probenmaterial

Es wurden mehrere Bestrahlungskampagnen am TRIGA Mark II der Universität Mainz durchgeführt, um Schwerbetonproben zu aktivieren. Der verwendete Schwerbeton, der mit Baryt (BaSO_4) versetzt ist (Barytbeton), kommt zu Abschirmzwecken im Biologischen Schild von Leichtwasserreaktoren zum Einsatz. Die Zusammensetzung des Betons entspricht den Vorgaben der DIN-25413-1 und der Barytanteil liegt bei ca. 50 %. Für die Untersuchungen wurde Schwerbeton aus zwei unterschiedlichen Quellen verwendet. Es wurde ein reiner Testblock des Barytbetons verwendet. Hieraus wurden zylinderförmige Proben entnommen, wie sie bereits im Forschungsvorhaben /DEW 20/ zum Einsatz kamen.



Abb. 3.6 Verwendeter Testblock aus Barytbeton

3.2.2.1 Bestimmung des Ca- und Ba-Gehaltes durch Röntgenfluoreszenzanalyse und Aktivitätsberechnung

Für die weiteren Untersuchung war die Kenntnis des Ca-Gehaltes notwendig, um vor den AMS-Messungen eine genauere Schätzung des produzierten Ca-41 zu ermöglichen. Dazu wurde der Anteil an Ca und Ba im Barytbeton über Röntgenfluoreszenzmessungen an unbestrahltem Beton bestimmt. Für die RFA-Messungen wurden drei Referenzproben mit unterschiedlichen Anteilen an Barium- und Calciumverbindungen ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und CaCO_3) hergestellt. Die Referenzproben sowie die Barytbetonprobe wurden gemahlen und homogenisiert. Aus den Ergebnissen der Messungen wurde ein Ca/Ba-Verhältnis in der Barytbetonprobe abgeleitet. Das ermittelte Verhältnis wird genutzt, um die Calciummasse der Probe zu bestimmen. Aus den Referenzproben wurde ein Referenzdiagramm erstellt, das als Bewertungsgrundlage für die Barytbetonprobe herangezogen wurde. Zur Berechnung der Calciummasse in der Probe wurde das Verhältnis von 1:8,5 (Ca/Ba) verwendet, das aus einer direkten Anpassung im Referenzdiagramm abgeleitet wurde. Unter der Annahme, dass sämtlicher Baryt aus BaSO_4 besteht, wurde die Ba-Menge berechnet und auf die für die Probenuntersuchung verwendete Menge an Beton herunterskaliert. Die Berechnungen ergaben eine Menge von 58,84 mg Ba pro 100 mg Barytbeton und über das ermittelte Ca/Ba-Verhältnis (s. Gl. 3.4) konnte schließlich eine Ca-Menge von 6,93 mg pro 100 mg Barytbeton bestimmt werden.

$$m_{Ca}[mg] = \frac{m_{Ba}[mg]}{Ca/Ba\text{ratio}} \quad (3.4)$$

Die Aktivität der Proben werden aus den Isotopenverhältnissen berechnet, die mit AMS gemessen werden. Zunächst wird der ermittelte Calciumgehalt in der Probe (s. Gl. 3.4) auf einen Gramm Beton bezogen und anschließend die Anzahl der Ca-40 Teilchen berechnet (s. Gl. 3.5). Die Anzahl der Calciumteilchen dient als Grundlage für die Aktivitätsbestimmung, sodass über die Anzahl der Teilchen des Ca-40 Isotops sowie dem Isotopenverhältnis und unter Berücksichtigung der Zerfallskonstante von Ca-41 die Aktivität abgeleitet wird (s. Gl. 3.6). Die Aktivität des C-14 wird ebenso über Gl. 3.6 bestimmt mit der Voraussetzung der genauen Kenntnis des Stickstoffgehaltes in der Probe (s. Abschnitt 4.1).

$$N(^{40}Ca) = \frac{m(^{40}Ca) \cdot 0,964}{M(^{40}Ca) \cdot N_A} \quad (3.5)$$

$$A(^{41}Ca) = N(^{40}Ca) \cdot \frac{^{41}Ca}{^{40}Ca} \cdot \lambda \quad (3.6)$$

Die theoretische Betrachtung der zu erwartenden Nuklidverhältnisse, wurde mit der Kenntnis über den Wirkungsquerschnitt des Reaktionskanals sowie dem Neutronenfluss von $1,70E+12$ Neutronen pro $cm^2 s^{-1}$ und die Anzahl der Teilchen des Targetkerns über Gl. 3.4 durchgeführt.

$$A_B(t) = \sigma \cdot \Phi \cdot N_A \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \quad (3.7)$$

3.2.2.2 Probenaufbereitung der Ca-41-Proben für die AMS-Messung

Die Proben wurden entsprechend dem in Abb. 3.7 schematisch dargestellten Trennverfahren zur Calciumtrennung aus Beton aufbereitet.

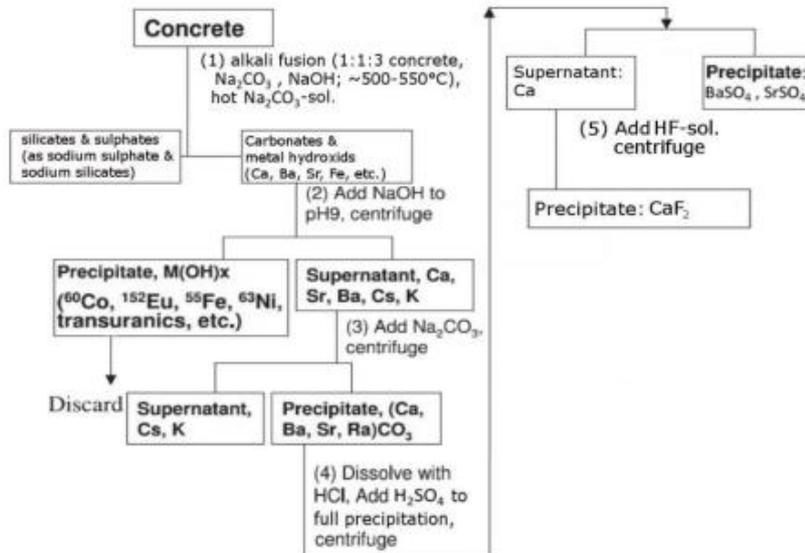


Abb. 3.7 Aufschluss zur Abtrennung des Calciums im Schwerbeton /GÜL 22/

Dazu wird im ersten Schritt eine Alkalifusion des Betons mit Natriumhydroxid (NaOH) und Natriumcarbonat (Na_2CO_3) in einem Verhältnis von 3:1:1 ($\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Beton}$) vorgenommen. Von jeder der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen und Tab. 3.2 genannten Proben wurde 300 mg Material zur Aufarbeitung verwendet.

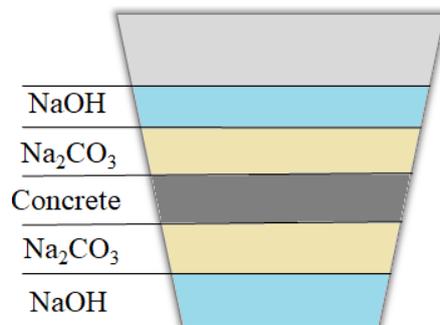


Abb. 3.8 Reihenfolge der Edukte in der Alkalifusion im Nickeltiegel /MIC 23/.

In einem Nickeltiegel wird in der Reihenfolge, wie sie in Abb. 3.8 dargestellt ist, die Mischung in einem Muffelofen für 3 h bei 500°C geschmolzen. Anschließend wird der Tiegel auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Tiegel wird ein grün-bläulicher Feststoff gebildet, der in $0,2\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung aufgenommen wurde und auf einer Heizplatte bei 145°C erhitzt wurde. Nachdem der Feststoff vollständig in der Lösung aufgenommen wurde, wurde die Suspension in ein 15-ml-Zentrifugationsröhrchen überführt und 10 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Im Anschluss wurde der Überstand entfernt und der Rückstand in 3 ml einer 4 M Salzsäure (HCl)-Lösung aufgenommen. Die verbliebenen Betonreste

wurden auf diese Weise in der Lösung aufgenommen und nachdem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war, wurde die Suspension 5 min lang bei 3000 U/min zentrifugiert. Der gelbe Überstand wurde abdekantiert und mit 6 M NaOH ein pH-Wert zwischen 8-9 eingestellt. Die Nebengruppenmetalle wurden dadurch gefällt und konnten wieder bei 3000 U/min für 5 min in der Zentrifuge vom Rückstand getrennt und in ein neues Röhrchen überführt werden. Abhängig vom Volumen, das geblieben ist, wird eine definierte Menge festes Na₂CO₃ zugegeben, bis eine Konzentration von 0,2 M in der Lösung eingestellt ist. In der Folge fallen die Erdalkalimetalle als Carbonate aus und die Alkalimetalle bleiben in Lösung. Die Probe wird erneut bei den zuvor genannten Bedingungen zentrifugiert. Der farblose Rückstand wurde mit ~2 ml 0,2 M Na₂CO₃-Lösung zwei Mal gewaschen. Der Rückstand wurde in ca. 2 ml 4 M HCl aufgenommen und durch Zugabe von 4 M Schwefelsäure (H₂SO₄) wurden die schweren Erdalkalimetalle wie Barium als Sulfate ausgefällt. Erneut wurde zentrifugiert und der Überstand in ein neues Röhrchen überführt. Das Calcium wurde durch Zugabe von 1-2 ml 40 %iger Fluorwasserstoffsäure (HF) als Calciumfluorid (CaF₂) gefällt und zentrifugiert. Der Überstand wurde vorsichtig entfernt und der Rückstand mit 1 ml destilliertem Wasser gewaschen. Die Suspension wurde in ein 1,5 ml Mikroreaktionsgefäß überführt und in einem letzten Schritt zentrifugiert, sodass der Überstand vom Rückstand entfernt werden kann. Der Rückstand über Nacht bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet.

3.2.2.3 Probenaufbereitung der Ca-41-Proben für die ILIAMS-Messung

Die laserbasierte Filtermethode des ILIAMS ermöglicht eine effektive Unterdrückung von Isobaren (s. Abschnitt 3.1.4), sodass komplizierte oder aufwendige Probenaufbereitungen zur Isolierung von nachzuweisenden Nukliden weitgehend entfallen. Allerdings macht das in den Proben vorhandene Barium eine spezielle Aufarbeitung notwendig, da ansonsten durch Vergiftungseffekte die Strahlenintensität des Ionenstrahls beeinträchtigt werden könnte /MÜL 09/.

In diesem Vorhaben wurde eine Lösung entwickelt, bei der verschiedene Säuren in unterschiedlichen Konzentrationen am ILIAMS getestet wurden. Hierbei erwies sich HCl als besonders vielversprechend und hat den stärksten und stabilsten Ca-Ionenstrom geliefert (s. Tab. 3.1). Auf Basis dieses Ergebnisses wurden die Barytbetonproben mit 4 M HCl ausgelaugt, sodass das stabile Bariumsulfat (BaSO₄) als Feststoff verbleibt und der flüssige Überstand, in dem das Calcium gelöst ist, abdekantiert wurde. Die Lösung wurde anschließend verdampft, sodass festes Calciumchlorid (CaCl₂) ausgefallen ist. Das

CaCl₂ wurde mit Bleichlorid (PbCl₂) in einem Verhältnis von 1:9 (CaCl₂: PbCl₂) versetzt und in die Kupferkathoden für die Ionenquelle gepresst.

Tab. 3.1 Ca-Ionenstrom an der VERA bei Verwendung der Betonprobe unbehandelt und in verschiedenen sauren Medien /MIC 23/

	Konzentration [mol/L]	Volumen [ml]	Ca-Ionenstrom [nA]
Unbehandelt	-	-	25
HCl	4	5	87
HNO ₃	4	5	16
CHBr ₃	96%	5	10

3.2.2.4 Zusätzliche Untersuchungen für eine optimierte Probenvorbereitung

Begleitend zu den Arbeiten in diesem Forschungsvorhaben wurde eine unabhängige Versuchsreihe durchgeführt, um den Einfluss unterschiedlicher HCl-Molaritäten sowie einer zusätzlichen Behandlung des flüssigen Mediums mit H₂SO₄ auf die Trennleistung zu untersuchen. Die Zugabe von H₂SO₄ diente der Entfernung verbliebener Bariumreste aus der Probe. Für die Auslaugversuche wurden HCl-Lösungen in Konzentrationen von 3 M, 4 M und 5 M verwendet.

Dazu wurden 100 mg der Betonproben mit 5 ml der jeweiligen HCl-Lösungen eine Stunde unter ständigem Rotieren der Probe im Multi-Rotator¹ behandelt. Die entstandene Suspension wurde bei 5000 U/min für zehn Minuten zentrifugiert und der Überstand wurde anschließend entfernt. Der Überstand wurde mit 0,5 ml einer 2 M H₂SO₄-Lösung versetzt. Nach erneutem Zentrifugieren (5000 U/min, 5 min) wurde der Überstand isoliert und in einem Wasserbad auf 90 °C erhitzt. Zur Beschleunigung des Verdunstungsprozesses wurde Ethanol hinzugefügt. Die Trocknung erfolgte anschließend

¹ Ein Laborgerät zur gleichzeitigen Rotation und sanften Durchmischung mehrerer Probenröhrchen oder Behälter, um chemische Reaktionen oder biologische Prozesse gleichmäßig zu fördern.

in einem Sandbad bei 80 °C über einen Zeitraum von mehr als 20 Stunden. Der getrocknete Feststoff, der das isolierte Ca-41 enthielt, wurde in ein tariertes Mikroreaktionsgefäß überführt.

Für die weitere Probenvorbereitung wurden die Mikroreaktionsgefäße mit hochreinem MilliQ-Wasser auf ein Volumen von 1,5 mL aufgefüllt und dispergiert. Nach einer Zentrifugation bei 4000 U/min für fünf Minuten wurde der Überstand verworfen, und dieser Waschschrift dreimal wiederholt. Beim letzten Waschgang wurde die Lösung vorsichtig abpipettiert. Anschließend wurden die Mikroreaktionsgefäße für zwölf Stunden bei 80 °C getrocknet. Nach der Trocknung wurden die Gefäße verschlossen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Schließlich wurden die getrockneten Proben im Verhältnis 9:1 (PbF₂:Probe) mit Blei(II)-fluorid (PbF₂) vermischt und in Cu-Kathoden gepresst, die in der Probenhalterung des ILIAMS eingespannt wurden.

Im Zuge der Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass diese Methode nicht optimal war, da überschüssige Schwefelsäure nicht vollständig abdampfte. Dies führte zu einer möglichen Beeinträchtigung der Ergebnisse. Alternativ hätte dieser Prozess durch einfaches Auslaugen ohne anschließende Sulfatfällung möglicherweise vermieden werden können, was die Effizienz der Bariumtrennung verbessert hätte.

3.2.3 Bestrahlung der Betonproben

Der Barytbeton wurde in der Rohrpost am TRIGA II-Forschungsreaktor in Mainz bei einem Neutronenfluss von $1,7E+12$ Neutronen pro $cm^2 s^{-1}$ bestrahlt. Hierbei wurde die Bestrahlungsdauer variiert, um unterschiedliche Aktivierungen zu erzeugen. Die Bestrahlungszeiten lagen bei 30 s, 100 s, 300 s, 1000 s und 3000 s. Die Zeiten wurden so gewählt, da zum einen kürzere Bestrahlungszeiten mit größeren Unsicherheiten behaftet sind. Dies liegt daran, dass der Weg der Probe in den Kern des Reaktors gegenüber der Dauer in der eigentlichen Bestrahlungsposition nicht mehr vernachlässigt werden kann. Zum anderen liefern längere Bestrahlungsdauern keine neuen Erkenntnisse, da bereits bei 3000 s im Forschungsreaktor eine Aktivierung erreicht wird, die vergleichbar mit der im äußeren Bereich eines Biologischen Schildes im Leistungsreaktor nach mehreren Jahren Leistungsbetrieb ist (vergleiche hierzu auch /REM 16/).

Vor der Bestrahlung wurden die fünf Betonproben vom Testblock (s. Abb. 3.6) mit einem Gewicht von 1,7 g in einer Kugelmühle mit 5 mm großen Edelstahlkugeln homogenisiert. Die Proben wurden mit der Kennzeichnung „BB“ und einer fortlaufenden Nummerierung

benannt. Angefangen bei BB01 mit einer Bestrahlungszeit von 30 s steigt diese mit steigender Probennummerierung entsprechend den zuvor genannten fünf Bestrahlungszeiten (s. Tab. 3.2).



Abb. 3.9 Homogenisierten Bestahlungsproben BB01 bis BB05 /MIC 23/

Nach der Bestrahlung wurden die Proben zur Messung am CologneAMS und dem VERA in Wien für jeweils zwei Messreihen mit den Bezeichnungen „ID 1“ und „ID 2“ vorbereitet. Die Bedingungen der Messreihen sind dabei identisch. Für die Messungen des C-14 am CologneAMS wurden von den Bestrahlten Proben insgesamt 10 Proben mit jeweils 60 mg entnommen sowie zwei weitere unbestrahlte Proben mit 60 mg vorbereitet. Zur Bestimmung des Ca-41 am CologneAMS mussten die bestrahlten Proben in einer mehrstufigen Trennung aufgearbeitet werden (s. Abschnitt 3.2.2.2). Nach der Aufarbeitung wurden 1 mg Proben in Kupferkathoden sowie Blank-Proben für die Messung bereitgestellt. Am VERA konnten die Proben nahezu unbearbeitet direkt der Messung zugeführt werden, da das isobare K-41 durch den Einsatz des ILIAMS abgetrennt werden konnte.

Tab. 3.2 Auflistung der bestrahlten Proben mit den Bestrahlungszeiten sowie den für die Messungen abgewogenen Probenmassen /MIC 23/.

Probenbezeichnung	Bestrahlungszeit [s]	Probenmasse für die Bestrahlung [g]	Probenmenge für C-14 CologneAMS [mg]	Probenmenge für Ca-41 CologneAMS [mg]	Probenmenge für Ca-41 VERA [mg]
BB01	30	1,7	60	1	9,77
BB02	100	1,7	60	1	19,23
BB03	300	1,7	60	1	22,21
BB04	1000	1,7	60	1	25,50
BB05	3000	1,7	60	1	7,36

4 Messergebnisse

4.1 Bestimmung des C-14/C-12-Verhältnisses und des Stickstoffanteiles

Bei den Messungen des Stickstoffanteiles der Proben zeigte sich, dass die gemessenen Werte wider der Erwartung Schwankungen zeigten, obwohl Probenmaterial gleichen Ursprungs im Elementaranalysator eingesetzt wurde. Bei der gewählten Probenmenge ist davon auszugehen, dass bei vorausgesetzten 60 ppm N₂, der in der Probe vorhandene Stickstoffgehalt rund 3,6 µg betragen müsste, was zwar am unteren Rand des Messbereiches laut Herstellerangabe liegt, jedoch noch hinreichend hoch, sodass der EA grundsätzlich in der Lage sein sollte, den Stickstoffgehalt der Proben zu bestimmen – vorausgesetzt der gesamte Stickstoff konnte aus der Probenmatrix bezogen werden. Es konnte auch nach verschiedenen Testmessungen nicht klar identifiziert werden, wodurch diese Schwankungen zu erklären sind. Aufgrund der Annahme, verschiedene Probenformen und Mahlgrade könnten den Prozess der Stickstoff-Ausgasung beim Verbrennen der Probe im Elementaranalysator beeinflussen, wurden verschiedene Probenformen und unterschiedliche Körnungen getestet /GWO 21/. Das Ergebnis ist in Abbildung Abb. 4.1 dargestellt. Probenform und Mahlgrad haben demnach keinen erkennbaren Einfluss auf die Messung.

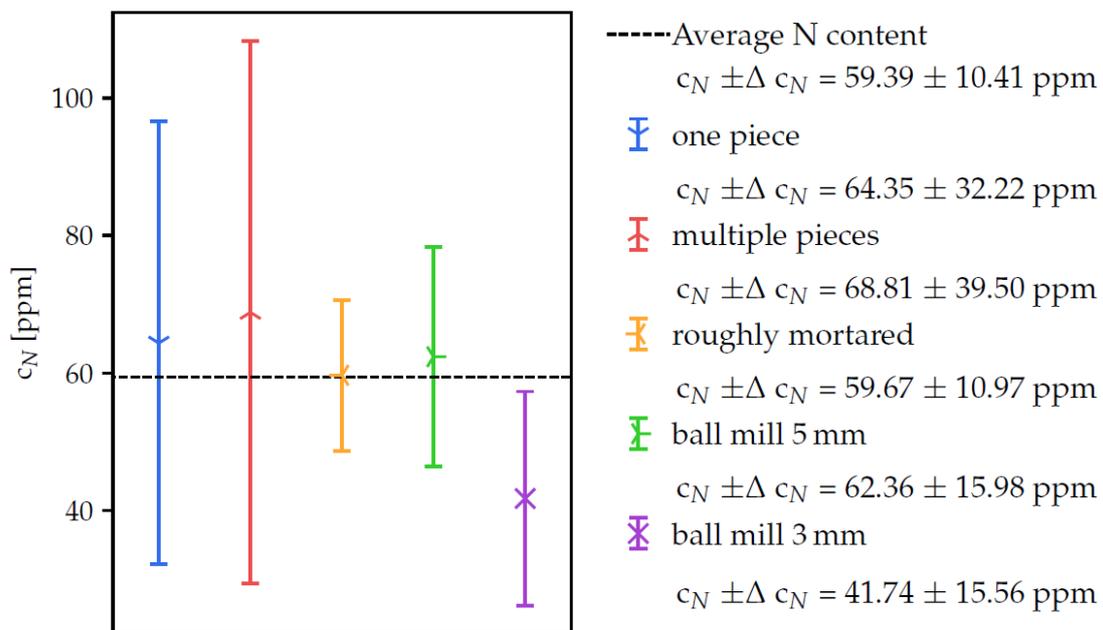


Abb. 4.1 Stickstoffgehalt aus der Messung verschiedener Probenformen und Mahlgrade /GWO 21/

Zur Berechnung der Aktivierung der Betonproben wurde ein gemittelter Stickstoffgehalt von

$$c_N \pm \Delta c_N = 59,39 \pm 10,41 \text{ ppm}$$

verwendet.

Das C-14/C-12-Verhältnis wurde an der AMS-Anlage CologneAMS der Universität zu Köln bestimmt. Dazu wurden die fünf neutronenaktivierten Proben (s. Abschnitt 3.2.3) sowie Blank-Material in zwei Versuchsreihen („ID 1“ und „ID 2“) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 aufgelistet und dem berechneten Verhältnis gegenübergestellt. Zur Berechnung der C-14 Produktion und dem daraus abgeleiteten C-14/C-12-Verhältnis, wurde auf Basis des oben genannten durchschnittlichen Stickstoffgehalts der N-14 Gehalt in einem Gramm Barytbeton berechnet. Hieraus wurde dann unter der Berücksichtigung des Neutronenflusses während der Bestrahlung von $1,7E12$ Neutronen pro Quadratcentimeter und Sekunde sowie einem Wirkungsquerschnitt von $1,81$ barn die erwartete Aktivierung ermittelt. Der Vergleich der berechneten und gemessenen C-14/C-12-Verhältnisse für die verschiedenen Bestrahlungszeiten ist in Abb. 4.2 dargestellt. Für die Darstellung ist zwischen den Versuchsreihen ID 1 und ID 2 gemittelt worden.

Tab. 4.1 Ergebnisse der zwei C-14/C-12-Messreihen am CologneAMS und berechnetes C-14/C-12 Verhältnis. Die Messergebnisse beider Messreihen (ID 1 und ID 2) sind für jede Probe untereinander eingetragen, angefangen mit ID 1 gefolgt von ID 2 /MIC 23/

Proben ID	Bestrahlungszeit [s]	C-14/C-12 (Berechnung)	C-14/C-12 ID 1/ID 2 (Messung)	±
BB01	30	5,24E-12	4,32E-12	2,38E-13
			3,90E-12	1,76E-13
BB02	100	1,75E-11	6,29E-12	2,83E-13
			6,08E-12	2,74E-13
BB03	300	5,24E-11	9,46E-12	4,26E-13
			9,41E-12	4,23E-13
BB04	1000	1,75E-10	4,56E-11	2,05E-12
			4,29E-11	1,93E-12
BB05	3000	5,24E-10	1,73E-10	7,79E-12
			2,01E-10	9,05E-12

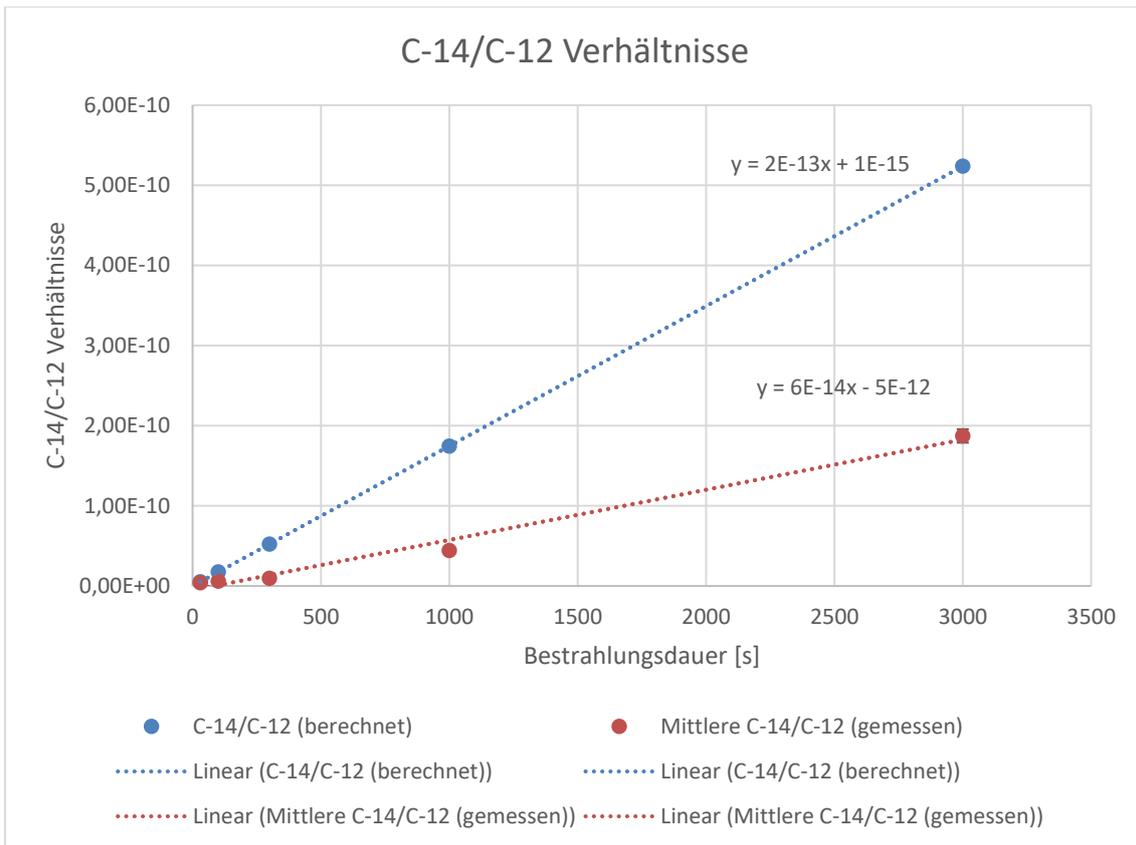


Abb. 4.2 Auftragung der gemessenen mittleren (ID 1 und ID 2) und berechneten C-14/C-12-Verhältnisse

Tab. 4.2 C-14 Aktivitäten in den Proben

Proben ID	Bestrahlungszeit [s]	A(C-14) (ID 1) [mBq/g]	± (ID 1)	A(C-14) (ID 2) [mBq/g]	± (ID 2)
BB01	30	5,7	0,3	5,1	0,2
BB02	100	8,4	0,4	8,1	0,4
BB03	300	12,8	0,6	12,7	0,6
BB04	1000	62,7	2,8	59,0	2,7
BB05	3000	239,0	10,7	277,5	12,5

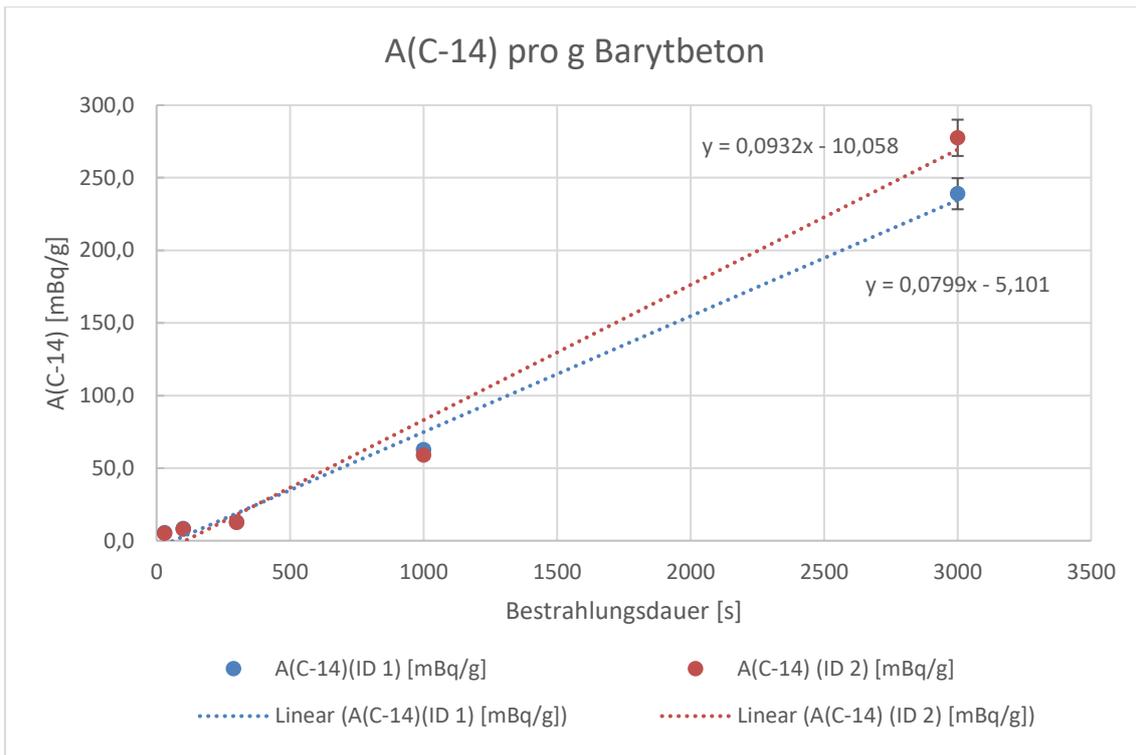


Abb. 4.3 Darstellung der gemessenen mittleren und berechneten C-14/C-12-Aktivitäten.

Die C-14/C-12-Verhältnisse zeigen klare Diskrepanzen zwischen den theoretischen Berechnungen und den gemessenen Werten (s. Abb. 4.2). Während die Berechnungen mit zunehmender Bestrahlungsdauer einen kontinuierlichen und gleichmäßigen Anstieg der Verhältnisse vorhersagen, weisen die gemessenen Werte ein deutlich anderes Verhalten auf (s. Tab. 4.3). Die experimentellen Daten zeigen vor allem bei den kürzeren Bestrahlungsdauern keinen linearen Anstieg. Aber auch bei längeren Bestrahlungsdauern bleibt der Zuwachs der gemessenen Werte unterhalb der Erwartung. Dies zeigt sich folglich ebenso in der Darstellung der aus dem C-14/C-12-Verhältnis abgeleiteten C-14 Aktivität (s. Abb. 4.3).

Bei konstantem Neutronenfluss und steigender Bestrahlungsdauer sollte ein linearer Verlauf beobachtet werden. Die später gezeigten Messergebnisse zur Aktivierung von Calcium zu Ca-41 (s. Abschnitt 4.2), die am selben Probenmaterial durchgeführt wurden, bestätigen hingegen den erwarteten linearen Verlauf. Für C-14 kann dieser Trend jedoch nicht beobachtet werden. Bei einer um den Faktor 100 längeren Bestrahlungsdauer, also zwischen 30 Sekunden und 3000 Sekunden, zeigen die gemittelten Messwerte lediglich eine 45,5-fache Erhöhung, anstatt der erwarteten ca. 100-fachen Zunahme. Demnach

beträgt die ermittelte Aktivität für C-14 nach 3000 Sekunden 258 mBq/g im Vergleich zu den 5,7 mBq/g für 30 Sekunden Bestrahlungsdauer.

Tab. 4.3 Vergleich der berechneten und gemittelten C-14/C-12-Verhältnisse aus den Messergebnissen

Proben ID	Bestrahlungszeit [s]	C-14/C-12 (Berechnet)	Mittelwert C-14/C-12 (Gemessen)	Faktor berechnet zu gemessen	Faktor zum ersten Messpunkt (Gemessen)
BB01	30	5,24E-12	4,11E-12	1,3	1,0
BB02	100	1,75E-11	6,19E-12	2,8	1,5
BB03	300	5,24E-11	9,44E-12	5,6	2,3
BB04	1000	1,75E-10	4,43E-11	4,0	10,8
BB05	3000	5,24E-10	1,87E-10	2,8	45,5

Die Ergebnisse weisen auf einen systematischen Fehler hin, der auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein könnte. Zum einen könnte die inhomogene Verteilung des Stickstoffs im gesamten Barytbeton, aus dem das Probenmaterial stammt, zu den unerwarteten Resultaten geführt haben. Zum anderen kann eine nicht vollständige Verbrennung der Proben im EA zu falschen Ergebnissen geführt haben. Eine mögliche Ursache für die Schwierigkeiten könnte zudem darin liegen, dass die Probenmenge ggf. zu gering war, um die erforderlichen Nachweisgrenzen zu erreichen, da der EA nicht in der Lage ist, im ppb-Bereich zu detektieren.

4.2 Bestimmung des Ca-41/Ca-40 Verhältnisses

4.2.1 AMS-Messungen am CologneAMS der Universität zu Köln

Zur Bestimmung eines Korrelationsfaktors zwischen C-14 und Ca-41 wurde im Rahmen der Unterbeauftragung der Universität zu Köln neben den oben beschriebenen

Messungen des C-14-Gehaltes auch das Verhältnis von Ca-40 zu Ca-41 im Barytbeton am CologneAMS gemessen. Da für die Calcium-Messung zunächst keine AMS-Direktmessung ohne vorbereitende Probenchemie möglich ist, erfolgte die Aufarbeitung der Proben gemäß des optimierten Verfahrens, wie es in Abschnitt 3.2.2.2 beschrieben wird. Auch für die Calcium-Messung wurden die Proben zusammen mit Blank-Proben in zwei aufeinanderfolgenden Experimentreihen untersucht (in der Bezeichnung wieder durch „ID 1“ und „ID 2“ unterschieden).

Erwartungsgemäß sollte die Produktion von Ca-41 bei einer Bestrahlung mit konstantem Neutronenfluss und gleichen Probenmatrizes proportional zur Bestrahlungsdauer ansteigen. Die Ergebnisse der Messungen am CologneAMS bestätigen diesen Verlauf und zeigen das erwartete Verhalten und liegen nah an den theoretisch ermittelten Werten, wie in Tab. 4.4 und Abb. 4.4 zu sehen ist. Diese Werte zeigen somit, dass die Aktivierung der Proben wie erwartet stattgefunden hat und die AMS-Messung in der Lage ist, dies nachzuweisen. Folglich können Fehler in der Annahme der Aktivierung oder Fehler beim grundsätzlichen Messprozess mit AMS nahezu ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden ebenfalls mit Daten aus /SPA 19/ verglichen. Hier wurden ebenfalls AMS-Messungen an aktivierten Betonproben am CologneAMS der Universität zu Köln durchgeführt. Da die Bestrahlungszeiten in diesem Forschungsvorhaben gleich gewählt wurden, können die Daten aus /SPA 19/ als unabhängige Referenz dienen, um die in diesem Projekt ermittelten Ergebnisse zu validieren und auf Plausibilität zu prüfen. Der Vergleich zeigt, dass die Daten eine gute Übereinstimmung aufweisen (s. Tab. 4.4).

Tab. 4.4 Messergebnisse der Ca-41/Ca-40-Messungen am CologneAMS und der theoretischen Betrachtungen. Die Messergebnisse beider Messreihen sind für jede Probe untereinander eingetragen, angefangen mit ID 1 gefolgt von ID 2 und den Ergebnissen aus /SPA 19/

Proben ID	Bestrahlungszeit [s]	Ca-41/Ca-40 (berechnet)	Ca-41/Ca-40 ID1/ID2 (gemessen)	± ID1/ID2	Ca-41/Ca-40 (/SPA 19/)
BB01	30	1,23E-11	1,65E-11	8,60E-13	1,94E-11
			1,63E-11	8,66E-13	
BB02	100	4,10E-11	5,38E-11	2,06E-12	-
			5,31E-11	1,98E-12	
BB03	300	1,23E-10	1,64E-10	5,41E-12	1,49E-10
			1,65E-10	5,62E-12	
BB04	1000	4,10E-10	5,50E-10	1,76E-11	4,76E-10
			5,52E-10	1,77E-11	
BB05	3000	1,23E-9	1,61E-9	5,00E-11	1,46E-09
			1,65E-9	5,11E-11	

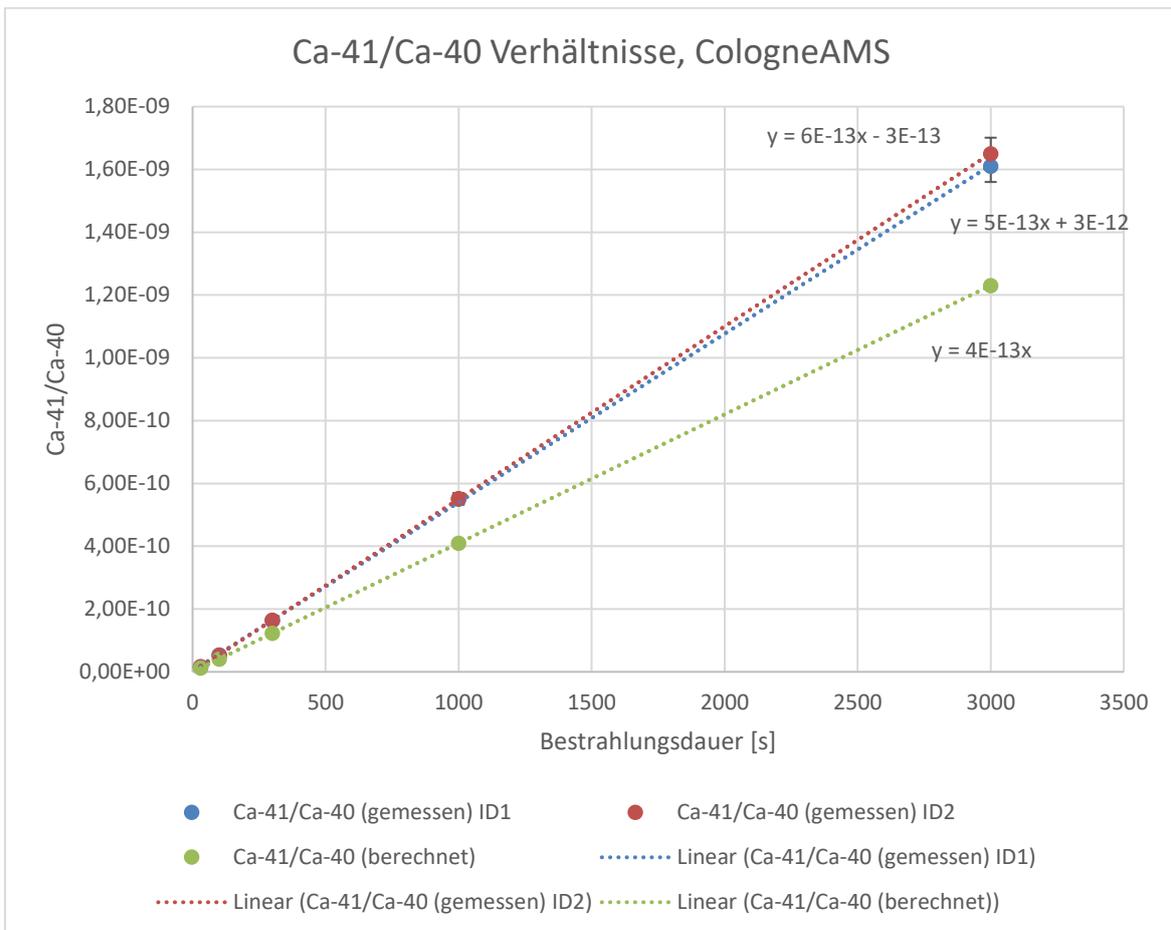


Abb. 4.4 Auftragung der gemessenen mittleren und berechneten Ca-41/Ca-40-Verhältnisse

Im Folgenden sind die aus dem Verhältnis abgeleiteten Aktivitäten dargestellt, die entsprechend den gemessenen Nuklidverhältnisse den gleichen Verlauf zeigen und die Erwartungen treffen. Nach einer Bestrahlungsdauer von 30 s konnte am CologneAMS eine spezifische Aktivität von 3,7 mBq pro Gramm Barytbeton abgeleitet werden, die proportional zur Bestrahlungszeit ansteigt, sodass nach einer Bestrahlungsdauer von 3000 Sekunden, die Aktivität auf etwa 355 mBq pro Gramm Barytbeton anstieg (s. Tab. 4.5). Die Messwerte übertreffen die theoretisch vorhergesagten Werte geringfügig um einen konstanten Faktor.

Tab. 4.5 Ca-41 Aktivitäten in den Proben.

Proben ID	Bestrahlungszeit [s]	A(Ca-41) (berechnet) [mBq/g]	A(Ca-41) (ID 1) [mBq/g]	± (ID 1)	A(Ca-41) (ID 2) [mBq/g]	± (ID 2)
BB01	30	2,68	3,7	0,2	3,6	0,2
BB02	100	8,93	11,8	0,4	11,6	0,4
BB03	300	26,8	35,7	1,2	36,0	1,2
BB04	1000	89,3	120,8	3,8	120,2	3,8
BB05	3000	268	351,2	11,0	359,3	11,2

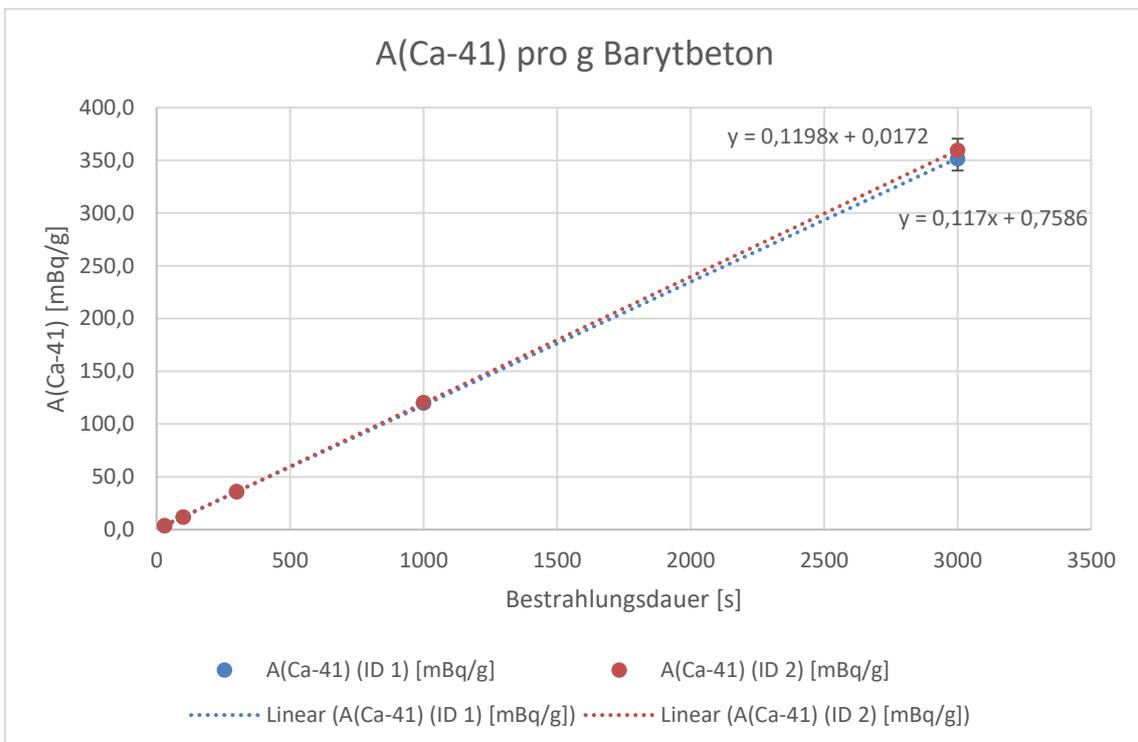


Abb. 4.5 Auftragung der gemessenen mittleren und berechneten Ca-41-Aktivitäten

Tab. 4.6 Vergleich der berechneten und gemittelten Messergebnisse der Ca-41/Ca-40-Verhältnisse

Proben ID	Bestrahlungszeit [s]	Ca-41/Ca-40 (Berechnet)	Mittelwert Ca-41/Ca-40 (Gemessen)	Faktor zwischen berechnet und gemessen	Faktor zum ersten Messpunkt (Berechnet)	Faktor zum ersten Messpunkt (Gemessen)
BB01	30	1,23E-11	1,64E-11	0,8	1,0	1,0
BB02	100	4,10E-11	5,345E-11	0,8	3,3	3,3
BB03	300	1,23E-10	1,645E-10	0,8	10,0	10,0
BB04	1000	4,10E-10	5,51E-10	0,7	33,3	33,6
BB05	3000	1,23E-09	1,63E-09	0,8	100,0	99,4

4.2.2 ILIAMS-Messungen an der AMS-Anlage VERA der Universität Wien

Im späteren Projektverlauf wurden Messungen an der Universität Wien, am dortigen Beschleuniger-Massenspektrometer VERA mithilfe der lasergestützten Isobarenunterdrückung ILIAMS (s. Abschnitt 3.1.4) untersucht. Hierfür wurden aus dem noch vorhandenen Probenmaterial der vorherigen C-14- bzw. Ca-41-Messungen zusätzliche Proben extrahiert, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Für die ILIAMS-Messung kann auf die Probenvorbereitung weitgehend verzichtet werden.

Wie bereits bei der Kölner Messung wurden die Proben zusammen mit Blank-Proben in zwei aufeinanderfolgenden Experimentreihen untersucht (in der Bezeichnung wieder durch „ID 1“ und „ID 2“ unterschieden). Bei den Wiener Messungen lagen jedoch nur für die kürzeren Bestrahlungsdauern von 30 Sekunden und 100 Sekunden je zwei Proben vor. Für die längeren Bestrahlungszeiten konnte nur auf jeweils eine Probe zurückgegriffen werden, sodass hier Einzelmessungen vorliegen.

Die Ergebnisse am VERA zeigen, wie die Beobachtungen am CologneAMS, einen deutlichen linearen Anstieg der Ca-41/Ca-40-Verhältnisse über die Bestrahlungsdauer der Proben hinweg, wie in den folgenden Darstellungen deutlich wird. Auch hier wurde wie bereits bei den Kölner Messungen der Vergleich zu /SPA 19/ herangezogen.

Tab. 4.7 Messergebnisse der Ca-41/Ca-40-Messungen am VERA und der theoretischen Betrachtungen. Die Messergebnisse beider Messreihen sind für jede Probe untereinander eingetragen, angefangen mit ID 1 gefolgt von ID 2 und den Ergebnissen aus /SPA 19/

Proben ID	Bestrahlungszeit [s]	Ca-41/Ca-40 (Berechnet)	Ca-41/Ca-40 ID 1/ID 2 (Gemessen)	± ID 1/ID 2	Ca-41/Ca-40 (/SPA 19/)
BB01	30	1,23E-11	1,88E-11	5,20E-12	1,94E-11
			1,74E-11	9,85E-13	
BB02	100	4,10E-11	6,40E-11	4,36E-12	-
			5,45E-11	1,88E-12	
BB03	300	1,23E-10	1,86E-10	9,98E-12	1,49E-10
BB04	1000	4,10E-10	6,03E-10	3,20E-11	4,76E-10
BB05	3000	1,23E-9	1,69E-9	6,83E-11	1,46E-09

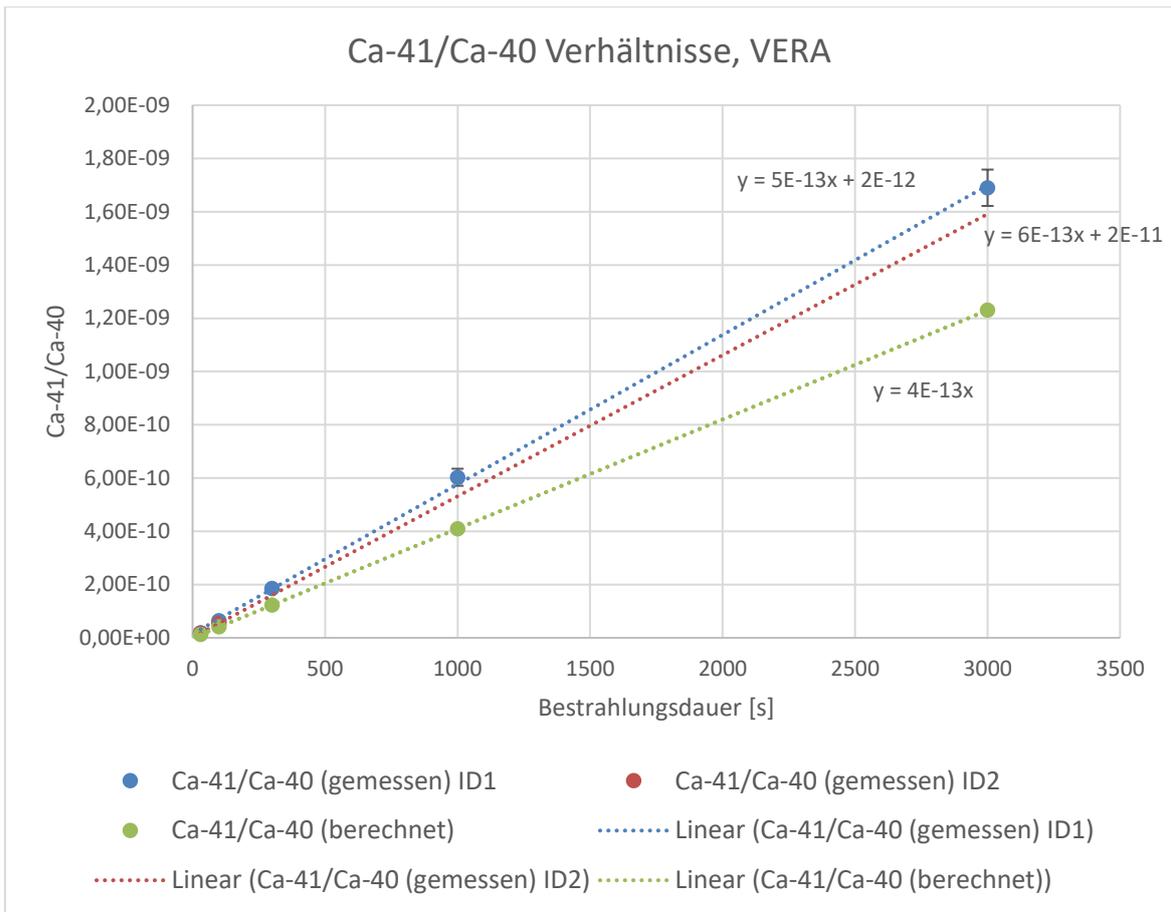


Abb. 4.6 Auftragung der gemessenen mittleren und berechneten Ca-41/Ca-40-Verhältnisse

Bei einer Bestrahlungsdauer von 30 Sekunden wurde eine Ca-41-Aktivität von ca. 4 mBq/g im Barytbeton festgestellt. Diese Aktivität stieg bei einer hundertfach längeren Bestrahlungsdauer auf ca. 368 mBq/g (s. Tab. 4.8).

Tab. 4.8 Ca-41 Aktivitäten in den Proben

Proben ID	Bestrahlungszeit [s]	A(Ca-41) [mBq/g] (ID 1)	A(Ca-41) [mBq/g] (ID 2)	± [Bq/g] (ID 1)	± [Bq/g] (ID 2)
BB01	30	4,1	3,8	0,1	0,2
BB02	100	13,9	11,9	0,9	0,4
BB03	300	40,6		2,2	2,2
BB04	1000	131,4		7,0	7,0
BB05	3000	368,4		14,9	14,9

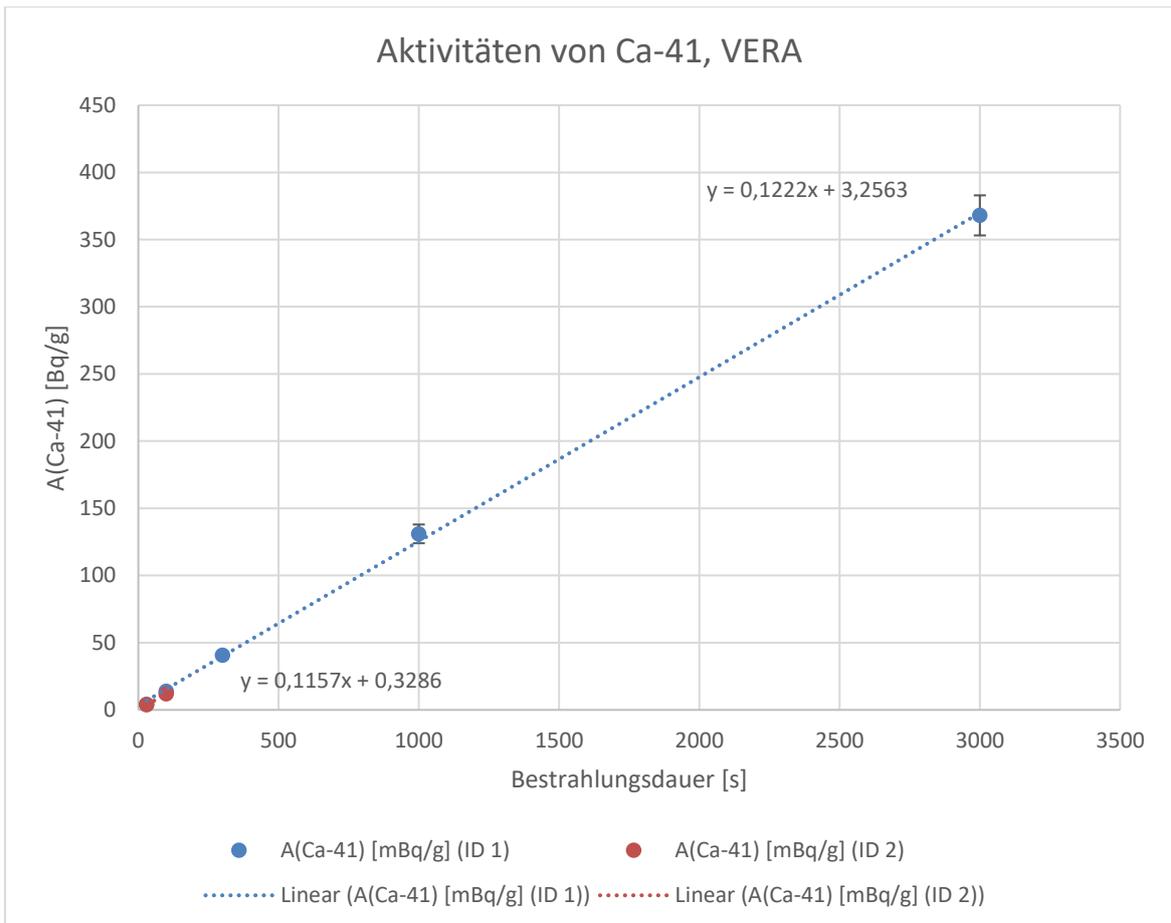


Abb. 4.7 Auftragung der gemessenen mittleren und berechneten Ca-41/Ca-40-Aktivitäten

Tab. 4.9 Vergleich der berechneten und gemittelten Messergebnisse der Ca-41/Ca-40-Verhältnisse

Proben ID	Bestrahlungszeit [s]	Ca-41/Ca-40 (berechnet)	Mittelwert Ca-41/Ca-40 (gemessen)	Faktor zwischen berechnet und gemessen	Faktor zum ersten Messpunkt (berechnet)	Faktor zum ersten Messpunkt (gemessen)
BB01	30	1,23E-11	1,64E-11	0,8	1,0	1,0
BB02	100	4,10E-11	5,35E-11	0,8	3,3	3,3
BB03	300	1,23E-10	1,65E-10	0,7	10,0	10,0
BB04	1000	4,10E-10	5,51E-10	0,7	33,3	33,6
BB05	3000	1,23E-09	1,63E-09	0,8	100,0	99,4

Die zu diesem Forschungsvorhaben begleitende unabhängige Überprüfung zur Optimierung der Trennleistung von Calcium und Barium (s. Abschnitt 3.2.2.4) hat bei identischen Bestrahlungsdauern ähnliche Verhältnisse von Ca-41/Ca-40 festgestellt, unabhängig von der Molarität der HCl-Lösungen. Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen überein, die bei Proben erzielt wurden, die mit einer weniger aufwendigen Aufbereitung behandelt wurden. Dies bestätigt, dass das ILIAMS-System eine zuverlässige Bestimmung der Verhältnisse ermöglicht, ohne dass die Proben vor der Messung aufwändig bearbeitet werden müssen.

Tab. 4.10 Ergebnisse der Untersuchungen des zweiten Ansatzes mit dem ILIAMS unter Verwendungen unterschiedlicher Molaritäten der Salzsäure, mit der Versuchsreihe BX.1 für 3M, BX.2 für 4M und BX.3 für 5M HCl

Probe	Bestrahlungsdauer	Ca-41/Ca-40 Verhältnis	±	Ca-41/Ca-40 ID 1/ID 2 (gemessen) (s. Tab. 4.7)
B1.1	30	1,687E-11	8,0976E-11	1,88E-11
				1,74E-11
B3.1	300	1,683E-10	4,7124E-10	1,86E-10
B5.1	3000	1,784E-09	3,7464E-09	1,69E-9
B1.2	30	1,772E-11	7,2652E-11	1,88E-11
				1,74E-11
B3.2	300	1,848E-10	4,9896E-10	1,86E-10
B5.2	3000	1,781E-09	3,7401E-09	1,69E-9
B1.3	30	1,891E-11	6,6185E-11	1,88E-11
				1,74E-11
B3.3	300	1,81E-10	4,887E-10	1,86E-10
B5.3	3000	1,794E-09	3,7674E-09	1,69E-9

4.3 Bestimmung der Korrelation zwischen C-14 und Ca-41

Die Korrelation zwischen den C-14 und Ca-41 Aktivitäten über die Bestrahlungsdauern hinweg weisen keinen eindeutigen Verlauf auf. Bei kurzen Bestrahlungsdauern überwiegt die C-14 Aktivität. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer steigt die Ca-41 Aktivität deutlich, sodass das C-14/Ca-41-Aktivitätsverhältnis stark sinkt. Ab einer Bestrahlungsdauer von 300 s steigt das C-14/Ca-41-Aktivitätsverhältnis kontinuierlich bzw. „linear“ mit der Bestrahlungsdauer. Ausgehend von einem idealen Verhältnis von 1 (s. schwarze

Linie in Abb. 4.8) weichen die ermittelten Verhältnisse stark von der Ideallinie ab. Bei zwei der fünf Verhältnisse liegt die Ideallinie innerhalb des Vertrauensbereichs.

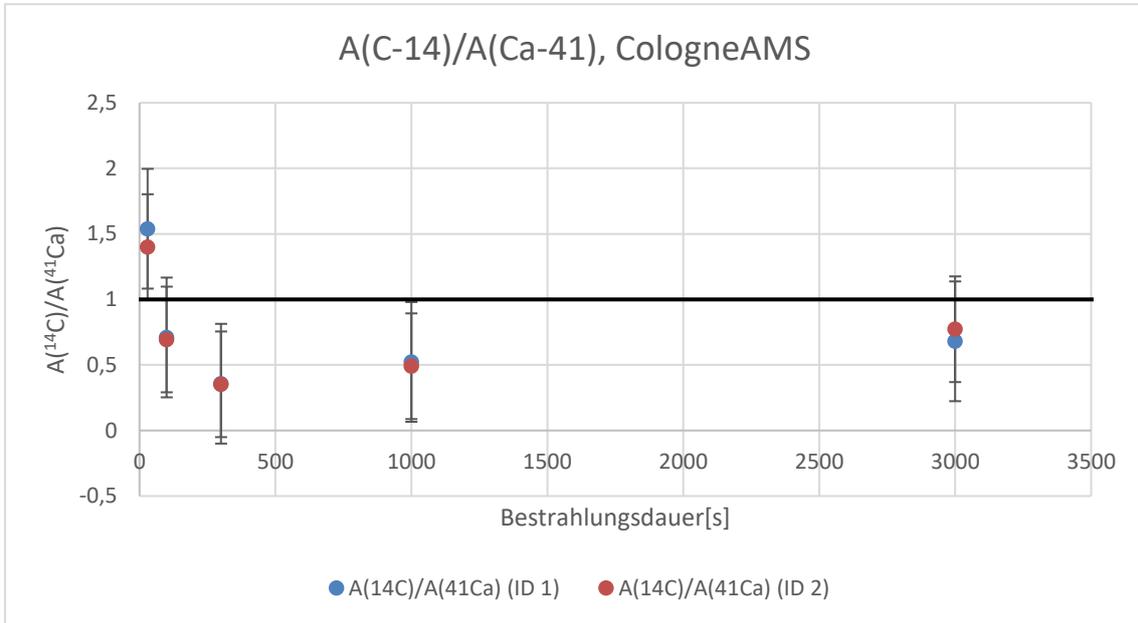


Abb. 4.8 Vergleich der C-14/Ca-41-Aktivitätsverhältnisse über die Bestrahlungszeit mit einer Idealgerade (schwarz)

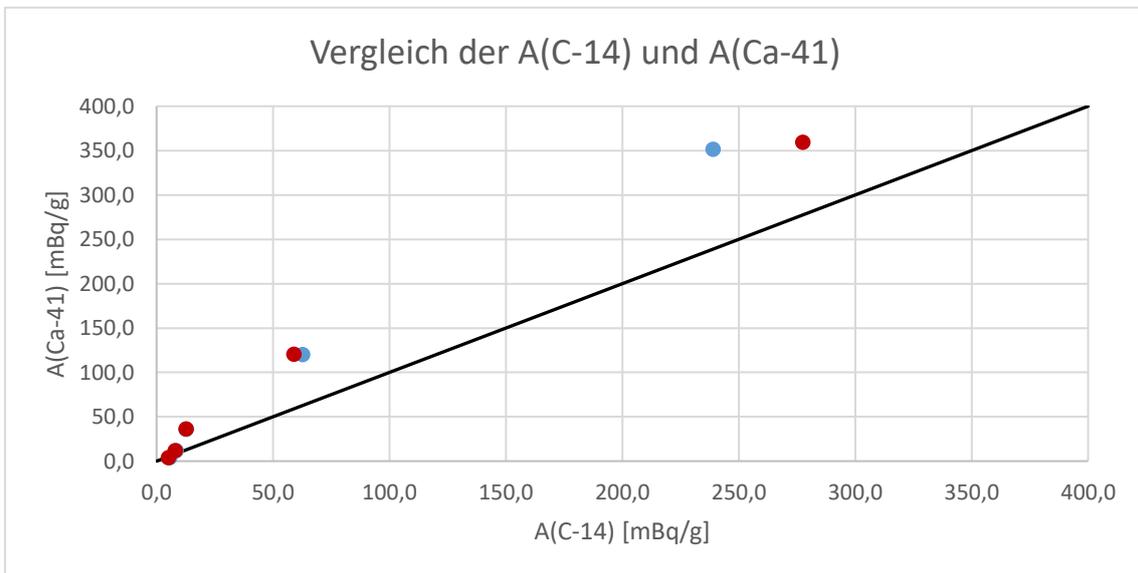


Abb. 4.9 Gegenüberstellung der ermittelten Aktivitäten von C-14 und Ca-41

5 Einordnung der Ergebnisse und Ausblick

5.1 Einordnung der Ergebnisse

In diesem Forschungsvorhaben wurde die Eignung der AMS als Messverfahren für die Freigabe oder die radiologische Charakterisierung von radioaktiven Betonstrukturen untersucht. Mit der Bestimmung der Aktivierung von Abschirmbeton (Barytbeton) über die Messung der C-14-Konzentration des Betons stand ein Anwendungsfall im Fokus des Projektes, der die Vorteile eines etablierten Standardmessverfahrens ausnutzt. Die Messung von C-14 mit AMS stellt je nach Fragestellung den Stand der Technik dar und ist kommerziell durchführbar /MOL 21/. Da C-14 selbst aufgrund der je nach Spalte der Tabelle 1 Anlage 4 StrlSchV vergleichsweise hohen massenspezifischen Freigabewerte bis auf Ausnahmen keine radiologische Relevanz für die Freigabeentscheidung besitzt (und unter Anwendung der Summenformel letztlich außer Acht gelassen werden kann), dient es hier nur als Stellvertreternuklid, da es sich mit Hilfe der AMS quantifizieren lässt. Daher wurde in diesem Vorhaben zum einen untersucht, wie man die C-14 Messung von Betonproben automatisieren kann und wie sich eine Korrelation von C-14 zu beispielsweise Ca-41 ableiten lässt. Dass Ca-41 ein geeignetes Leitnuklid für Beton darstellt, wurde bereits in vorherigen Forschungsvorhaben gezeigt /DEW 20/. Jedoch wird klar, dass eine Anwendung von AMS zur Bestimmung der Ca-41-Konzentration zwar einen sehr guten Aufschluss über die Aktivierungshistorie der Proben gibt, aber dieses Vorgehen aufgrund der erforderlichen nasschemischen Vorbereitung der AMS-Proben nicht flächendeckend zum Einsatz bei Freigabemessungen kommen kann, sondern als Verfahren zur Sondernuklidanalyse in Erwägung gezogen werden kann.

Um aus den gemessenen Isotopenverhältnissen vom radioaktiven C-14 zum stabilen C-12 die Aktivierung der Betonproben zu ermitteln, wird ebenfalls die Konzentration des in den Proben enthaltenen Stickstoffisotops N-14 benötigt, da ein wesentlicher Anteil des C-14 über N-14 bei der Bestrahlung gebildet wird. Die Strategie in diesem Forschungsvorhaben sah vor, diesen Stickstoffanteil direkt bei der C-14-Messung über den eingesetzten Elementaranalysator zu bestimmen. Wie oben beschrieben, stieß dieses Vorgehen an Grenzen, sodass keine zufriedenstellend zuverlässige Bestimmung der Aktivierung über C-14 erfolgen konnte. Dies hat zur Folge, dass auch die Korrelation von C-14 zu anderen Nukliden, wie Ca-41, deutlichen Schwankungen unterliegt. Die Ursachenanalyse, die in dieser Forschungsarbeit im begrenzten Rahmen durchgeführt werden konnte, lieferte keine klare Erklärung für die Schwierigkeiten bei der

Stickstoffbestimmung. Zwar wird der Verbrennungsprozess im Elementaranalysator als wahrscheinliche Ursache angenommen, jedoch ließ sich mit den vorhandenen Möglichkeiten keine Verbesserung erzielen, die den Gesamtprozess zur Korrelation von C-14 an Ca-41 hinreichend zuverlässig gestaltet, sodass er sich für eine Routinemessung einsetzen ließe. Wie oben beschrieben, zeigten auch Form und Mahlgrad der Probe keinen erkennbaren Einfluss auf die Stickstofffreisetzung bei der Verbrennung. Es bedarf weiterer Forschung, um diese Problemstellung aufzulösen oder alternative Vorgehensweisen zur Stickstoffbestimmung zu testen. Sollte sich der Ursprung der Unsicherheiten zukünftig klären können und die Schwankungen quantifizierbar machen, kann aus den hier gemessenen Daten eine Korrelation nachträglich bewertet werden und ggf. eine Schwankungsbreite angegeben werden. Für die Fragestellung dieses Forschungsvorhabens, die die Präzision und niedrigen Nachweisgrenzen der AMS bewertet, stellen derartige Unsicherheiten allerdings ein grundsätzliches Hemmnis dar.

Um dennoch das Potenzial der direkten Messung des schwer messbaren Ca-41 in Beton auszuschöpfen, wurde der alternative Ansatz über das oben beschriebene ILIAMS-Verfahren verfolgt. Wie beschrieben zeichnet das ILIAMS-Verfahren eine verbesserte Unterdrückung störender Isobare durch den Einsatz eines Lasers aus. Folglich reduzieren sich die Anforderungen an die vorbereitende Probenchemie zur Abtrennung solcher Isobare, was in der Regel mit einem wesentlich geringeren Aufwand der Probenvorbereitung einhergeht.

Im Ergebnis dieser zusätzlichen Messreihe an der ILIAMS-Anlage VERA in Wien zeigt sich, dass die Bestimmung der Aktivierung des Betons über Ca-41 in beiden Fällen gelingt. Die Messwerte der Wiener Messung liegen in guter Übereinstimmung mit der Kölner Messung für das gleiche Probenmaterial. Diese Resultate stehen ebenfalls in guter Übereinstimmung mit /SPA 19/, wo ähnliches Material mit dem gleichen Bestrahlungsverfahren aktiviert wurde. Das bestätigt die Reproduzierbarkeit der Daten und erfüllt die an die Messmethode gestellten Erwartungen, dass Isotopenverhältnisse zuverlässig im Ultrapurenbereich auch in voneinander unabhängigen Messeinrichtungen ermittelt werden können.

Hier zeigt sich zudem, dass auf Basis der Messungen auf die tatsächliche Aktivierung der Proben zurückgerechnet werden kann. Dies kann genutzt werden, um Simulationsrechnungen, die zur Abschätzung der Freigabefähigkeit und zur Bestimmung von Massenströmen während des Abbaus kerntechnischer Anlagen stattfinden, zu optimieren. Zwar ergibt sich aus der bekannten Betriebshistorie bereits eine gute Abschätzung der

Aktivierung von Komponenten und Strukturen, jedoch kann über eine AMS-Messung auch innerhalb von Strukturen, wie dem Biologischen Schild, der Verlauf der Aktivierung nachgewiesen werden, sofern eine Probennahme durchgeführt werden kann. Dieses Kenntnis erlaubt dann eine scharfe Grenzziehung zwischen freigabefähigem und nicht freigabefähigem Material.

Die in diesem Projekt notwendige Probenaufbereitung für die ILIAMS-Messung war im Wesentlichen durch den hohen Bariumgehalt des Schwerbetons bedingt. Gemäß den Angaben der ILIAMS-Anlage VERA wäre es ohne diese Maßnahmen nicht möglich gewesen, einen stabilen Ionenstrahl zu gewährleisten. Die einfache Aufarbeitung umfasste die Auslaugung mit HCl, gefolgt von einer anschließenden Trocknung. Vergleiche der Daten aus beiden Messeinrichtungen zeigen anschaulich, dass diese unkomplizierte Vorgehensweise ausreicht, um am ILIAMS verlässliche Ergebnisse zu erzielen. Die effektive Unterdrückung von Isobaren, die mit ILIAMS erreicht werden kann, wodurch die Probenaufbereitung in vielen Fällen deutlich reduziert oder sogar vollständig entfallen kann, wurde bereits durch teilweise abgeschlossene und einsatzbereite Untersuchungen für Nuklide wie Cl-36 oder Sr-90 erfolgreich demonstriert /LAC 19/, /HAI 22/. Laufende Studien zielen darauf ab, diese Vorteile für weitere Nuklide wie Cs-135 und Tc-99 nutzbar zu machen und das Verfahren für zusätzliche Anwendungen für mögliche Nuklide zu etablieren /HAI 22/, /WIE 23/.

Betrachtet man die spezifischen Aktivitäten des erzeugten Probenmaterials, die für die kürzeste Bestrahlungsdauer von 30 Sekunden bei einstelligen mBq/g liegen, zeigt sich die niedrige Nachweisgrenze der AMS-Messungen deutlich. Für die uneingeschränkte Freigabe von Ca-41 liegt der Freigabewert für die uneingeschränkte Freigabe bei 100 Bq/g, sodass auch Größenordnungen unter dieser Schwelle eine zuverlässige Messung durchgeführt werden kann. Für C-14 liegt der Freigabewert für die uneingeschränkte Freigabe bei 1 Bq/g. Auch hier wird deutlich, dass man geforderte Nachweisgrenzen, die sich an 10 % des Freigabewertes orientieren sollten, klar unterschreitet. Da die letztendlich im Detektor ausgewertete Messgröße eine Teilchenanzahl in einer definierten Region of Interest ist, wird im Hinblick auf die Typ-A-Unsicherheit auch die Zählstatistik betrachtet. Der statistische Fehler verhält sich hierbei proportional zur Wurzel der gezählten Ereignisse. Für einen Fehler im Bereich von 2 % werden demnach rund 2000 Ereignisse im Detektor benötigt. Bei einer angenommenen Transmission der AMS-Anlage im Bereich von 0,1 bis 0,3 /SCH 18/, müssten rund $1E4$ der gesuchten Nuklide aus der Probe extrahiert werden. Diese untere Schwelle liegt jedoch weit unter den hier

zu betrachtenden Aktivitäten. Typ-B-Unsicherheiten betreffen in erster Linie das Probennahmeverfahren und müssen für den jeweiligen Fall individuell betrachtet werden. Systematische Fehler der eigentlichen AMS-Messung werden durch das Messen von Standard- und Blankproben und die Anwendung der Korrekturfaktoren (s. Abschnitt 3.1.2) vermieden.

Zusammenfassend zeigt sich, dass AMS grundsätzlich ein präzises und sicheres Messverfahren darstellt. Im Zusammenhang mit der Freigabe radioaktiver Stoffe kann das Verfahren immer dann das Potenzial ausspielen, wenn eine genaue Kenntnis der Aktivierung auch bei geringen massespezifischen Aktivitäten erforderlich ist, oder ein direkter messtechnischer Zugang zu schwer messbaren Nukliden von Vorteil ist und es sich bei diesen Nukliden um etablierte AMS-Nuklide handelt. So eröffnen sich sehr variable Anwendungsfelder, die z. B. in der Validierung von Simulationsrechnungen/Aktivierungsrechnungen liegen können, oder bei speziellen Fragestellungen in Bezug auf die Freigabe oder Herausgabe von radioaktiven Stoffen mit unterstellter bzw. auszuschließender Sr-90-Kontamination. Es lässt sich somit festhalten, dass die AMS im Bereich der Sondernuklidanalyse in einzelnen Anwendungsfällen eine Alternative bieten kann, die durch ihre hohen Nachweisempfindlichkeit auszeichnet. Aus Sicht der GRS eignet sich die Anwendung von AMS auch im Rahmen der Voruntersuchungen zur Festlegung von Nuklidvektoren im Repertoire der eingesetzten Laboranalysen.

Je nach Nuklid, gehen die Messungen mit einem unterschiedlichen Aufwand in der Probenvorbereitung einher. Die Anwendungsbeispiele unter der Verwendung von C-14 oder Ca-41 zeigen beispielhaft die Unterschiede. Während C-14 über eine Verbrennung von Material direkt gemessen werden kann, wird im Falle von Ca-41 eine nasschemische Vorbereitung der Proben erforderlich. In Bezug auf das Probennahmeverfahren sind die Anforderungen wie bei jeder Messmethode zu erfüllen, die auf der Entnahme von Materialproben basiert. Als Vorteil kann bei der AMS die geringe Probengröße von einigen Milligramm angegeben werden, die eine Probennahme ggf. erleichtert. Durch das in dieser und weiteren Forschungsarbeiten /DEW 23/ entwickelte und genutzte Gasinjektionssystem lassen sich inzwischen feste, flüssige oder gasförmige Proben verwenden, was das Anwendungsspektrum für AMS erweitert. Durch die erreichte Automatisierung der Probenzufuhr, lassen sich größere Probensätze in Messroutinen messen, was sich positiv auf die Gesamtmessdauer und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirkt.

Der Einsatz von ILIAMS stellt für einige Nuklide einen Vorteil im Hinblick auf die chemischen Probenvorbereitung dar und schafft einen erleichterten direkten messtechnischen

Zugang zu schwer messbaren Nukliden. Ansonsten weisen beide Verfahren grundsätzlich die gleichen Vor- und Nachteile auf. Es stehen jedoch weitaus weniger ILIAMS-Systeme zur Verfügung als reine AMS-Anlagen, was den Einsatz der ILIAMS für die Freigabe oder radiologische Charakterisierung derzeit nur in eingeschränkten Fällen mit speziellem Interesse ermöglicht. Im Hinblick auf C-14 wurde die Entwicklung von kompakten und dedizierten AMS-Anlagen bereits deutlich vorangetrieben /KUT 16/. Diese inzwischen kommerziellen AMS-Anlagen (z. B. MICADAS, /SYN 07/) sind in der Lage, präzise Isotopenverhältnismessungen bei natürlichen Häufigkeitsniveaus durchzuführen, die für das Verhältnis von C-14 zu C-12 im Bereich von $1E-12$ bis $1E-15$ liegen /SYN 00/. Geht man jedoch zu den schweren Radionukliden wie Sr, Cs oder den Actiniden, werden größere AMS-Anlagen mit höheren Beschleunigungsspannungen und größeren Hochenergie-Massefiltern benötigt, wie sie eher im universitären Umfeld zu finden sind.

5.2 Ausblick

In diesem und den vorangegangenen Forschungsvorhaben wurden die Eigenschaften der AMS für die Anwendung bei der radiologischen Charakterisierung und der Freigabe exemplarisch dargestellt und bewertet. Eine grundsätzliche Eignung unter den oben genannten einschränkenden Faktoren wie der Nuklidwahl, der Probenvorbereitung oder der Verfügbarkeit der Anlagen wurde gezeigt. Weitere Betrachtungen sollten aus Sicht der GRS anhand konkreter Anwendungsfälle erfolgen, die z. B. im Bereich der Analysen im Hinblick auf Sr-90 liegen könnten. Ein weiteres Anwendungsfeld kann bei der Abschätzung der C-14-Flüchtigkeit im Zusammenhang mit der Endlagerung liegen, wie bereits in /DEW 23/ beschrieben.

Weitere Felder könnten sich in der Vorcharakterisierung von Anlagenstandorten vor einer kerntechnischen Nutzung, z. B. durch ein Lager- oder Endlagerstandort, ergeben. Hierzu sind Messungen von Isotopenverhältnissen vor und während einer kerntechnischen Nutzung denkbar, die eine Veränderung der Verhältnisse durch die Nutzung unmittelbar zeigen würden. Vor dem Hintergrund aktueller Diskussionen um die gesellschaftliche Akzeptanz der Freigabe und der Deponierung von freigegebenem Beton ist der Einsatz von AMS aufgrund der sehr niedrigen Nachweisgrenzen weit unterhalb der Freigabewerte auch als vertrauensbildender Nachweis denkbar. So ließe sich zu jeder Zeit eine Aktivierung des vorliegenden Betons auch nachträglich über den Nachweis der Ca-41-Konzentration ausschließen.

Für zukünftige Anwendungsfelder zeigt die folgende Abbildung exemplarisch, welche Nuklide bereits mit AMS- oder ILIAMS-Verfahren an der Anlage VERA der Universität Wien gemessen worden und somit für AMS zugänglich sind. Neue Nuklide müssen stets im Einzelfall bewertet werden, inwieweit sie für die AMS oder ILIAMS in Frage kommen.

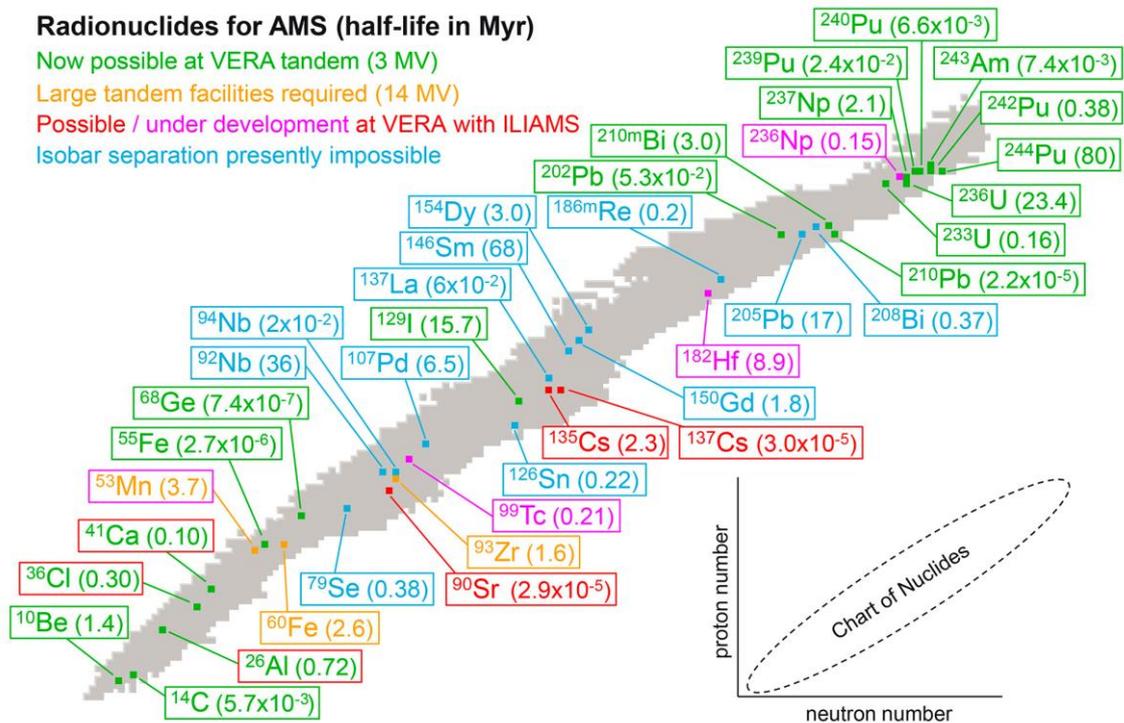


Abb. 5.1 Übersicht langlebiger Radionuklide, für die AMS- bzw. ILIAMS-Messverfahren an der VERA-Anlage in Wien entwickelt sind /GOL 17/

Die AMS-Technik besetzt im Zusammenhang mit der Freigabe und radiologischen Charakterisierung eine Nische und kann in vielen Validierungsfragen durch den direkten messtechnischen Zugang zu schwer messbaren Radionukliden Klarheit schaffen und somit zur weiteren Optimierung der Nachweissicherheit beitragen. Diese Forschung ist daher nicht nur national, sondern auch international von großer Bedeutung.

Literatur

- /BAR 12/ Barthel, R., Thierfeldt, S.: Ressortforschungsberichte zur kerntechnischen Sicherheit und zum Strahlenschutz, Vergleichende Betrachtung der probabilistischen/stochastischen und deterministischen Modellierung von Expositionen im Hinblick auf die Belastbarkeit des Modellergebnisses und die Anforderung an die Qualität der Eingangsdaten - Vorhaben 3609S50002. Bundesamt für Strahlenschutz, 2012.
- /BMU 21/ BMU Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit: Leitfaden zur Stilllegung, zum sicheren Einschluss und zum Abbau von Anlagen oder Anlagenteilen nach § 7 des Atomgesetzes. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, 16. September 2021.
- /BOT 09/ Bothe, M.: Ressortforschungsberichte zur kerntechnischen Sicherheit und zum Strahlenschutz, Empfehlungen zur Ermittlung der Repräsentativität von Nuklidvektoren bei Freigabemessungen, Vorhaben 3604S04441. Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf (VKTA) e.V., Dresden, 2009.
- /DEW 20/ Dewald, M., Dittmann-Schnabel, B.-A., Spanier, R.: Erforschung der Anforderungen an eine radiologische Charakterisierung zur Planung und Durchführung von Stilllegungsmaßnahmen. GRS - 589, Juni 2020.
- /DEW 23/ Dewald, M., Gwozdz, M. A., Margreiter, R., Strub Erik, Braunroth, T., Dittmann-Schnabel, B.-A., Spanier, R.: Charakterisierung und Quantifizierung von C-14 in Reaktorgrafit mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie. GRS - 709, 2023.
- /DIN 17/ DIN Deutsches Institut für Normung (DIN) e.V.: Aktivitätsmessverfahren für die Freigabe von radioaktiven Stoffen und kerntechnischen Anlagenteilen – Teil 7: Bodenflächen und Bodenaushub. DIN 25457-7 Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2017.

- /DIN 18/ DIN Deutsches Institut für Normung (DIN) e.V.: Aktivitätsmessverfahren für die Freigabe von radioaktiven Stoffen und kerntechnischen Anlagenteilen – Teil 6: Bauschutt und Gebäude. DIN 25457-6
Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2018.
- /DIN 21/ DIN Deutsches Institut für Normung (DIN) e.V.: Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen. DIN EN ISO 11929-1
Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2021.
- /DIN 24/ DIN Deutsches Institut für Normung (DIN) e.V.: Aktivitätsmessverfahren für die Freigabe von radioaktiven Stoffen und kerntechnischen Anlagenteilen – Teil 1: Grundlagen. DIN 25457-1
Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2024.
- /ELE 23/ Elementar Analysensysteme GmbH: vario-ISOTOPE-select-EN.
2023.
- /ESK 20/ ESK Entsorgungskommission: Empfehlung der Entsorgungskommission, Leitlinien zur Stilllegung kerntechnischer Anlagen. Entsorgungskommission 5. November 2020.
- /GOL 17/ Golser, R., Kutschera, W.:
Twenty Years of VERA: Toward a Universal Facility for Accelerator Mass Spectrometry
Nuclear Physics News, Volume 27, 29-34, 2017
- /GÜL 22/ Gülez, S., Margreiter, R., Strub Erik: Annual Report 2020/21 of the Working Group of Analytics and Basic Nuclear Chemistry Division of Nuclear Chemistry at the University of Cologne. Universität zu Köln,
DOI 10.13140/RG.2.2.28149.45283, Unpublished, 2022.
- /GWO 21/ Gwozdz, M. A.: Integration of the EA-IRMS system to the Cologne AMS facility. Institut für Kernphysik, Universität zu Köln:
Köln, 14. Mai 2021.

- /HAI 22/ Hain, K., Martschini, M., Gülce, F., Honda, M., Lachner, J., Kern, M., Pitters, J., Quinto, F., Sakaguchi, A., Steier, P., Wiederin, A., Wieser, A., Yokoyama, A., Golser, R.: Developing Accelerator Mass Spectrometry Capabilities for Anthropogenic Radionuclide Analysis to Extend the Set of Oceanographic Tracers. *Frontiers in Marine Science*, Bd. 9, 2022.
- /HAM 13/ Hampe, D., Gleisberg, B., Akhmadaliev, S., Rugel, G., Merchel, S.: Determination of ^{41}Ca with LSC and AMS: method development, modifications and applications. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Bd. 296, Nr. 2, S. 617–624, 2013.
- /HOU 18/ Hou, X.: Liquid scintillation counting for determination of radionuclides in environmental and nuclear application. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Bd. 318, Nr. 3, S. 1597–1628, 2018.
- /IKP 24/ IKP: Beschleuniger-Massenspektrometrie. Institut für Kernphysik, erreichbar unter <https://ikp.uni-koeln.de/groups/muecher/ams>, abgerufen am 30. September 2024.
- /JCG 08/ JCGM: Guide to the expression of uncertainty in measurement - JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections - Evaluation of measurement data, 2008.
- /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
- /LAC 19/ Lachner, J., Marek, C., Martschini, M., Priller, A., Steier, P., Golser, R.: ^{36}Cl in a new light: AMS measurements assisted by ion-laser interaction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Bd. 456, S. 163–168, 2019.
- /MAR 21/ Martschini, M., Lachner, J., Hain, K., Marchhart, O., Priller, A., Steier, P., Wieser, A., Gloser, R.: Ion-Laser Interaction Mass Spectrometry providing utmost isotope abundance sensitivity. Präsentation, Universität Wien, CERN, 2021.

- /MAR 22/ Martschini, M., Lachner, J., Hain, K., Kern, M., Marchhart, O., Pitters, J., Priller, A., Steier, P., Wiederin, A., Wieser, A., Golser, R.: 5 Years of Ion-Laser Interaction Mass Spectrometry - Status and Prospects of Isobar Suppression in AMS by Lasers. Radiocarbon, Bd. 2021, Nr. 64, S. 555–568, 2022
- /MIC 23/ Michel, M.: Correlation of Ca-41 and C-14 in activated heavy concrete. Abteilung Nuklearchemie, Universität zu Köln, 2023
- /MOL 21/ Mollenhauer, G., Grotheer, H., Gentz, T., Bonk, E., Heffer, J.: Standard operation procedures and performance of the MICADAS radiocarbon laboratory at Alfred Wegener Institute (AWI), Germany Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Bd. 496, S. 45–51, 2021
- /MÜL 09/ Müller, A.: Entwicklung von universellen AMS Anlagen bei tiefen Energien. ETH Zürich, 2009
- /NAK 11/ Nakamura, H., Shirakawa, Y., Takahashi, S., Shimizu, H.: Evidence of deep-blue photon emission at high efficiency by common plastic. EPL, Bd. 95, Nr. 2, 2011
- /NUV 24/ NUVIATech Instruments: Wischtest-Messplatz mit Plastikszintillationsdetektoren - Datenblatt. Erreichbar unter <https://www.nuviatech-instruments.com/wp-content/uploads/sites/3/2019/03/NVG-375066-FichesX4-Oct2020-01-WIMP-V9.pdf>, Stand von 2024
- /PET 12/ Peters, L.: Charakteristische Grenzen nach DIN ISO 11929. Diplomarbeit, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover: Hannover, 16. Februar 2012
- /RAT 22/ RaTec Messtechnik GmbH: Freimessanlage RGM 2020B - RaTec Messtechnik GmbH. Stand vom 28. März 2022, erreichbar unter <https://www.ra-tec.de/freimessanlage-rgm-2020b/>, abgerufen am 28. März 2022

- /REM 16/ Remec, I., Rosseel, T. M., Field, K. G., Le Pape, Y.:
 Characterization of Radiation Fields in Biological Shields of Nuclear Power
 Plants for Assessing Concrete Degradation
 EPJ Web of Conferences 106, 02002, 2016
- /SCH 18/ Schiffer, M.: Ein dediziertes Beschleuniger-Massenspektrometer für mittel-
 schwere Radionuklide am Kölner FN-Tandembeschleuniger. Dissertation,
 Institut für Kernphysik, Universität zu Köln: Köln, 2018
- /SCH 20/ Schiffer, M., Stolz, A., Strub, E., Herb, S., Dewald, M., Margreiter, R., Papst,
 T.-F., Geusen, K., Jakobi, Y., Hackenberg, G., Mueller-Gatermann, C.,
 Heinze, S., Dewald, A.: Ion beam techniques for nuclear waste management.
 Bd. 232, 2020
- /SPA 19/ Spanier, R.: A 135° Gas-Filled Magnet at the Cologne 10 MV AMS FN-
 Tandem Accelerator Setup and the use of ^{41}Ca as a Reference Nuclide for
 Nuclear Waste Management. Kernphysik, Universität zu Köln: Köln, 2019
- /SSK 02/ SSK Strahlenschutzkommission: Bekanntmachung einer Empfehlung der
 Strahlenschutzkommission (Anforderungen an die Kontaminationskontrolle
 beim Verlassen eines Kontrollbereichs [§ 44 der Strahlenschutzverord-
 nung]). 2002
- /SSV 18/ Verordnung zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Stah-
 lung(Strahlenschutzverordnung - StrlSchV) (StrlSchV) zuletzt geändert 29.
 November 2018
- /STO 19/ Stolz, A.: Einrichtung und Weiterentwicklung eines $^{14}\text{CO}_2$ -Systems am 6
 MV TANDETRON Beschleuniger des CologneAMS. Promotion, Kern- und
 Teilchenphysik, Universität zu Köln: Köln, 1. Februar 2019
- /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/ Sinal, 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
- /THI 09/ Thierfeld, S.: Stilllegung und Rückbau kerntechnischer Anlagen, Erfahrungen
und Perspektiven Erfahrungen und Perspektiven.
2009
- /UMW 07/ Umweltministerium Baden-Württemberg: Messstrategien für die In-situ-
Gammasspektrometrie bei Freimessungen von Gebäuden und Bodenflächen
nach § 29 StrlSchV. 31. Januar 2007
- /UMW 20/ Umweltministerium Baden-Württemberg: Leitfaden zur Freigabe nach Teil 2
Kapitel 3 der Strahlenschutzverordnung. Ministerium für Umwelt, Klima und
Energiewirtschaft, 2020
- /UNI 21/ Universität Wien: Aufbau des VERA. Erreichbar unter https://isotopenphysik.univie.ac.at/fileadmin/user_upload/p_isotopenphysik/images_AMS_at_VERA/VERA_20210916_A0.jpg, Stand von 2021
- /UNI 24/ Universität Wien: Messbare Radionuklide VERA. Erreichbar unter https://isotopenphysik.univie.ac.at/fileadmin/user_upload/p_isotopenphysik/images_AMS_at_VERA/Nuclear_Chart-AMS_radionuclides.jpg, Stand von 2024
- /WAR 09/ Warwick, P., Croudace, I., Hillegonds, D.: Effective Determination of the
Long-lived Nuclide Ca-41 in Nuclear Reactor Bioshield Concretes: Comparison of Liquid Scintillation Counting and Accelerator Mass Spectrometry. Analytical chemistry, Bd. 81, S. 1901–1906, 2009
- /WIE 23/ Wieser, A., Lachner, J., Martschini, M., Zok, D., Priller, A., Steier, P., Golser, R.: Detection of ¹³⁵Cs & ¹³⁷Cs in environmental samples by AMS. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Bd. 538, S. 36–40, 2023

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Zusammenhang der charakteristischen Grenzen /UMW 20/	7
Abb. 3.1	Schematische Zeichnung der verwendeten Beschleunigeranlage in Köln. Dargestellt ist die Verbindung vom GIS zur Ionenquelle (SO-110 B), gefolgt vom ersten Analysator, dem 6 MV Tandetron-Beschleuniger, dem zweiten Analysator und dem Teilchendetektor (Gas-Ionisationskammer, GIC) /STO 19/, /IKP 24/.....	18
Abb. 3.2	Spektrum einer einfachen 4-Anoden Ionisationskammer für eine beispielhafte Barytprobe die für 3000 s am TRIGA bestrahlt wurde. Schwarz eingekreisten ist Ca-41, darüber der K-41-Untergrund /SPA 19/.....	21
Abb. 3.3	Schematischer Aufbau des i) EA und des ii) GIS /GWO 21/	25
Abb. 3.4	Schematische Darstellung der Unterdrückung des Isobaren Nuklids mittels ILIAMS (links) inkl. der schematischen Darstellung welche Nuklide durch die AMS und der ILIAMS ausgeschlossen werden können (rechts) /MAR 21/.....	26
Abb. 3.5	Aufbau des Beschleuniger-Massenspektrometers VERA an der Universität Wien /UNI 21/.....	27
Abb. 3.6	Verwendeter Testblock aus Barytbeton	30
Abb. 3.7	Aufschluss zur Abtrennung des Calciums im Schwerbeton /GÜL 22/.....	32
Abb. 3.8	Reihenfolge der Edukte in der Alkalifusion im Nickeltiegel /MIC 23/.....	32
Abb. 3.9	Homogenisierten Bestahlungsproben BB01 bis BB05 /MIC 23/	36
Abb. 4.1	Stickstoffgehalt aus der Messung verschiedener Probenformen und Mahlgrade /GWO 21/.....	39
Abb. 4.2	Auftragung der gemessenen mittleren (ID 1 und ID 2) und berechneten C-14/C-12-Verhältnisse.....	42
Abb. 4.3	Darstellung der gemessenen mittleren und berechneten C-14/C-12-Aktivitäten.....	43
Abb. 4.4	Auftragung der gemessenen mittleren und berechneten Ca-41/Ca-40-Verhältnisse.....	47
Abb. 4.5	Auftragung der gemessenen mittleren und berechneten Ca-41-Aktivitäten.....	48
Abb. 4.6	Auftragung der gemessenen mittleren und berechneten Ca-41/Ca-40-Verhältnisse.....	51

Abb. 4.7	Auftragung der gemessenen mittleren und berechneten Ca-41/Ca-40-Aktivitäten.....	52
Abb. 4.8	Vergleich der C-14/Ca-41-Aktivitätsverhältnisse über die Bestrahlungszeit mit einer Idealgerade (schwarz).....	54
Abb. 4.9	Gegenüberstellung der ermittelten Aktivitäten von C-14 und Ca-41	54

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Gängige Messverfahren, die in der Stilllegung kerntechnischer Anlagen zum Einsatz kommen.....	8
Tab. 3.1	Ca-Ionenstrom an der VERA bei Verwendung der Betonprobe unbehandelt und in verschiedenen sauren Medien /MIC 23/.....	34
Tab. 3.2	Auflistung der bestrahlten Proben mit den Bestrahlungszeiten sowie den für die Messungen abgewogenen Probenmassen /MIC 23/.....	37
Tab. 4.1	Ergebnisse der zwei C-14/C-12-Messreihen am CologneAMS und berechnetes C-14/C-12 Verhältnis. Die Messergebnisse beider Messreihen (ID 1 und ID 2) sind für jede Probe untereinander eingetragen, angefangen mit ID 1 gefolgt von ID 2 /MIC 23/.....	41
Tab. 4.2	C-14 Aktivitäten in den Proben	42
Tab. 4.3	Vergleich der berechneten und gemittelten C-14/C-12-Verhältnisse aus den Messergebnissen	44
Tab. 4.4	Messergebnisse der Ca-41/Ca-40-Messungen am CologneAMS und der theoretischen Betrachtungen. Die Messergebnisse beider Messreihen sind für jede Probe untereinander eingetragen, angefangen mit ID 1 gefolgt von ID 2 und den Ergebnissen aus /SPA 19/	46
Tab. 4.5	Ca-41 Aktivitäten in den Proben.	48
Tab. 4.6	Vergleich der berechneten und gemittelten Messergebnisse der Ca-41/Ca-40-Verhältnisse	49
Tab. 4.7	Messergebnisse der Ca-41/Ca-40-Messungen am VERA und der theoretischen Betrachtungen. Die Messergebnisse beider Messreihen sind für jede Probe untereinander eingetragen, angefangen mit ID 1 gefolgt von ID 2 und den Ergebnissen aus /SPA 19/	50
Tab. 4.8	Ca-41 Aktivitäten in den Proben	51
Tab. 4.9	Vergleich der berechneten und gemittelten Messergebnisse der Ca-41/Ca-40-Verhältnisse	52
Tab. 4.10	Ergebnisse der Untersuchungen des zweiten Ansatzes mit dem ILIAMS unter Verwendungen unterschiedlicher Molaritäten der Salzsäure, mit der Versuchsreihe BX.1 für 3M, BX.2 für 4M und BX.3 für 5M HCl	53

**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