



Methodenübersicht zur Radionuklidanalytik beim Anlagenrückbau

Bearbeiter: J. Eikenberg, Paul Scherrer Institut, Villingen, Schweiz
A. Fuchs, Paul Scherrer Institut, Villingen, Schweiz
A. Hefner, Austrian Research Centers, Seibersdorf, Österreich
W. Kukla, Kernkraftwerk Obrigheim, Deutschland
Chr. Wilhelm, Forschungszentrum Karlsruhe, Deutschland

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Typen von Anlagen und Nuklidmatrizes	2
2.1	Anlagentypen	2
2.2	Radionuklidmatrizes	2
2.2.1	Nuklide aus Kernanlagen	3
2.2.2	Nuklide aus Medizin und Forschungsanlagen	4
3	Analysen- und Messmethoden	4
3.1	Direktmessverfahren	6
3.1.1	Oberflächenmessverfahren	6
3.1.2	Integrale Volumenmessverfahren: Freigabemessanlagen mit Plastik-Detektoren	6
3.1.3	Labor-Gammaspektrometrie	6
3.1.4	In-situ-Gammaspektrometrie	7
3.1.5	Fass- und Förderbandmessanlagen	7
3.1.6	Messungen mit Flüssigszintillationsspektrometrie	7
3.2	Radiochemische Analytik	7
3.2.1	Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität	8
3.2.2	Bestimmung von Plutonium, Americium, Curium und Uran mittels Alphaspektrometrie	8
3.2.3	Bestimmung der ⁹⁰ Sr - Aktivität	9
3.2.4	Bestimmung der ⁵⁵ Fe - Aktivität	9
3.2.5	Bestimmung der ⁵⁹ Ni - und ⁶³ Ni - Aktivität	9
3.2.6	Bestimmung der ²⁴¹ Pu - Aktivität	10
3.2.7	Bestimmung der ³ H - Aktivität	10
3.2.8	Bestimmung der ⁹⁹ Tc - Aktivität	10
3.2.9	Bestimmung der ¹⁴ C - Aktivität	11
4	Beispiel: Freigabe eines Nebengebäudes des Mehrzweckforschungsreaktors (MZFR) im Forschungszentrum Karlsruhe	11
5	Literatur	12
6	Anhang: Erklärung 10-%-Abschneidekriterium	13



1 Einleitung

Der Rückbau von Anlagen, in denen mit offenen radioaktiven Stoffen umgegangen wurde oder ionisierende Strahlung zu einer Materialaktivierung geführt haben könnte (Kernkraftwerke, Forschungslabore, Medizinische Einrichtungen) erfordert umfangreiche Analysen- und Messmethoden zur Bestimmung einer Vielzahl von Radionukliden in verschiedenen Komponenten. Abhängig von der Dosisrelevanz müssen dabei z. T. auch sehr niedrige Aktivitäten nachgewiesen werden. Eine Vielzahl der dosisrelevanten Radionuklide können mit relativ geringem Aufwand über Direktmessungen mit Hilfe der hochauflösenden Gammaskopie nachgewiesen werden. Der quantitative Nachweis von Nukliden mit ungünstigen Zerfallseigenschaften (reine Alpha- und Beta-Strahler, „Zerfall via Elektroneneinfang“), sowie die komplexe chemische Zusammensetzung (Matrix) der Ausgangsmaterialien erfordern anspruchsvolle radioanalytische Separationstechniken.

Dieses Loseblatt gibt eine Übersicht über die im Rahmen von Rückbauprojekten nachzuweisenden Radionuklide und die für diese Nuklide bewährten Analysen- und Messmethoden.

Freigabemessungen im Rahmen des Rückbaus erfolgen über den Nachweis von Leitnukliden oder Summenparametern aus einem Nuklidvektor. Dazu müssen vorher Nuklidvektoren durch vollständige radiochemische Analysen ermittelt werden. Bei der Freigabemessung werden dann allerdings nur die dosisrelevanten Radionuklide berücksichtigt (10%-Abschneidekriterium gemäß StrlSchV Anlage IV Teil A [1], Erklärung siehe Anhang).

2 Typen von Anlagen und Nuklidmatrizes

2.1 Anlagentypen

Für die detaillierte Planung von Rückbauprojekten ist der Typ der nuklearen Anlage von Bedeutung. Dabei handelt es sich vorwiegend um:

- a) Leistungs- und Forschungsreaktoren
- b) Anlagen der Kernbrennstoffverarbeitung
- c) Beschleunigeranlagen (vorwiegend Protonen- und Schwerionen-Beschleuniger)
- d) nuklearmedizinische Einrichtungen

2.2 Radionuklidmatrizes

Beim Rückbau von Anlagen muss mit einer anderen Gewichtung von Radionukliden als während der Betriebsphase gerechnet werden. Für das Auffinden der jeweiligen relevanten Nuklidmatrizes (siehe Tabellen 1 und 2) wurden hier bestimmte Kriterien angewendet:

- Relevanz in Bezug auf Aktivität und Dosis
- Halbwertszeit größer 0,5 Jahre (z.B. beim Rückbau von Kernkraftwerken)
- Langlebige Komponenten (z.B. bei der Endlagerung)

Der Nuklidvektor ist im Allgemeinen eine abgeleitete Größe und nicht das Ergebnis einer Analyse. Die Analyse liefert für eine Probe die Nuklidzusammensetzung. Aus mehreren Analyseergebnissen wird dann ein Vektor abgeleitet, in den noch das 10%-Kriterium (Summenformel) einfließt. Von Bedeutung ist fernerhin die Bestimmung unproblematisch nachweisbarer Nuklide, die als so genannte Leitnuklide für weitere Berechnungen herangezogen werden. Bei diesen Berechnungen (z.B. Monte-Carlo-Codes wie FLUKA, MCNPX¹ etc.) wird die gesamte Aktivierung in den zu entsorgenden Strukturmaterialien über die Leitnuklide simuliert. Ziel dieser Ausarbeitung ist es aber auch, diejenigen Nuklide zu berücksichtigen, die radioana-

¹ Beispiele zweier Monte-Carlo-Softwarecodes zur Berechnung von Wechselwirkungsprozessen von Protonen, Neutronen, Elektronen und Photonenstrahlung.



lytisch zwar schwer nachweisbar sind, die aber für die Erfassung einer kompletten Nuklidzusammensetzung von Bedeutung sind.

2.2.1 Nuklide aus Kernanlagen

Die typischen Radionuklide beim Rückbau von Kernanlagen (Kernkraftwerken und Forschungsreaktoren) sind in nachstehender Tabelle 1 aufgelistet (d. h. kurzlebige Radionuklide mit Halbwertszeiten < 0,5 Jahre sind nicht berücksichtigt).

Tabelle 1: Für den Rückbau von Kernanlagen relevante Radionuklide

Radionuklid	HWZ	Typ Strahler	Herkunft	Anmerkungen
³ H	12,3 a	β ⁻	Aktivierung	Reaktorwasser
¹⁴ C	5730 a	β ⁻	Aktivierung	
³⁶ Cl	3,01 a	β ⁻	Aktivierung	Forschungsreaktoren
⁵⁴ Mn	312 d	ε, γ	Aktivierung	
⁵⁵ Fe	2,7 a	ε	Aktivierung	
⁵⁹ Ni	7,6 E04 a	ε	Aktivierung	
⁶⁰ Co	5,3 a	β ⁻ , γ	Aktivierung	Reaktorstahl
⁶³ Ni	100 a	β ⁻	Aktivierung	Reaktorstahl
⁶⁵ Zn	244 d	ε, γ	Aktivierung	
⁹⁰ Sr	29 a	β ⁻	Kernspaltung	Kernbrennstoff
⁹⁴ Nb	2,0 E04 a	β ⁻ , γ	Kernspaltung	
⁹⁹ Tc	2,1 E05 a	β ⁻	Kernspaltung	Endlagerung
¹⁰⁶ Ru	374 d	β ⁻ , γ	Kernspaltung	
^{108m} Ag	433 a	γ	Aktivierung	Forschungsreaktoren
^{110m} Ag	249,79 d	γ	Aktivierung	
¹²⁵ Sb	2,8 a	β ⁻ , γ	Kernspaltung	
¹²⁹ I	1,6 E07 a	β ⁻ , γ	Kernspaltung	Wiederaufbereitung Endlagerung
¹³³ Ba	10,5 a	ε, γ	Aktivierung	Barytbeton (biol. Schild)
¹³⁴ Cs	2,1 a	β ⁻ , γ	Aktivierung	
¹³⁷ Cs	30,1 a	β ⁻ , γ	Kernspaltung	Kernbrennstoff
¹⁵² Eu	13,5 a	ε, β ⁻ , γ	Aktivierung	Aktivierung Steuerstäbe
¹⁵⁴ Eu	8,6 a	β ⁻ , γ	Aktivierung	
¹⁵⁵ Eu	4,8 a	β ⁻ , γ	Aktivierung	
²³⁴ U	2,5 E05 a	α, γ	Rohstoff	
²³⁵ U	7,0 E08 a	α, γ	Rohstoff	Kernbrennstoff
²³⁸ U	4,5 E09 a	α	Rohstoff	
²³⁸ Pu	88 a	α	Aktivierung	
²³⁹ Pu	2,4 E04 a	α	Aktivierung	Endlagerung
²⁴⁰ Pu	6,6 E03 a	α	Aktivierung	Endlagerung
²⁴¹ Pu	14 a	β ⁻	Aktivierung	
²⁴¹ Am	432 a	α, γ	Aktivierung	Kernbrennstoff, Endlagerung
²⁴⁴ Cm	18 a	α	Aktivierung	



2.2.2 Nuklide aus Medizin und Forschungsanlagen

Hierbei handelt es sich um Radionuklide, die vorwiegend für den Diagnose- oder Therapie-Bereich eingesetzt werden. Die wichtigsten Nuklide sind hier im Gegensatz zu Kernanlagen Radionuklide mit niedrigen, gewebeäquivalenten Massenzahlen wie Tritium (H-3) und Radiocarbon (C-14) oder Radioisotope von wichtigen, am Stoffwechsel beteiligten Elementen wie P, S und Ca (Tabelle 2). Während sich Rückbauprojekte von Kernanlagen häufig über Jahre hinziehen, kann es vorkommen, dass in der Nuklearmedizin Anlagen und Räumlichkeiten innerhalb relativ kurzer Zeit freigemessen werden müssen. Darum werden in Tabelle 2 auch die in der Radiomedizin für Therapie und Diagnostik relevanten, kurzlebigen Radionuklide aufgeführt.

Tabelle 2: Für den Rückbau von medizinischen und Forschungs-Anlagen relevante Radionuklide

Radionuklid	HWZ	Typ Strahler	Herkunft	Anmerkungen
³ H	12,3 a	β ⁻	Aktivierung	Metabolismus
¹⁴ C	5730 a	β ⁻	Aktivierung	Metabolismus
²² Na	2,6 a	ε,γ	Aktivierung	Beschleuniger
³² P	14 d	β ⁻	Aktivierung	Metabolismus
³³ P	25,3 d	β ⁻	Aktivierung	Metabolismus
³⁵ S	87,2 d	β ⁻	Aktivierung	Metabolismus
⁴⁵ Ca	165 d	β ⁻ ,(γ)	Aktivierung	Metabolismus
⁵⁵ Fe	2,7 a	ε	Aktivierung	Metabolismus
⁵⁹ Fe	44,5 d	β ⁻ ,γ	Aktivierung	Metabolismus
⁵⁹ Ni	7,6 E04 a	ε	Aktivierung	
⁶⁰ Co	5,3 a	β ⁻ ,γ	Aktivierung	Therapie
⁶³ Ni	100 a	β ⁻	Aktivierung	
⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y	28 a	β ⁻	Kernspaltung	Therapie
¹²⁵ I	59,9 d	ε,γ	Aktivierung	Diagnostik, Therapie
¹³¹ I	8,0 d	β ⁻ ,γ	Kernspaltung	Diagnostik, Therapie
²⁰⁸ Po	2,8 a	α,(γ)	Aktivierung	Beschleuniger
²⁰⁹ Po	102 a	α,(γ)	Aktivierung	Beschleuniger

3 Analysen- und Messmethoden

Für aussagefähige radiologische Bewertungen ist die Bestimmung der Aktivitäten aller relevanten Radionuklide unabdingbar. Bei den Radionuklidanalysen müssen die Messverfahren Qualitätskriterien genügen, wie sie zum Beispiel im LB 5.2 „Qualitätsmanagement und Qualitätssicherung in Radioaktivitätsmesslaboren“ [2] gefordert werden. Einige Messverfahren und die Qualitätskriterien bei Freigabemessverfahren sind in der DIN 25457 „Aktivitätsmessverfahren für die Freigabe von radioaktiven Reststoffen und kerntechnischen Anlagenteilen“ Teil 1 bis 4 [3] beschrieben. Wesentliche Merkmale für diese Messverfahren sind Kriterien wie erreichbare Genauigkeit der Ergebnisse, erreichbare Sicherheit der Ergebnisse und Abschätzungen unter Konservativitätskriterien.

Für jede analytische Fragestellung sind geeignete Methoden zu finden, von denen in Tabelle 3 einige vorgestellt werden. In Spalte 1 wurden relevante Radionuklide aufgelistet. In den folgenden Spalten sind diejenigen Messverfahren angekreuzt, die für eine direkte Aktivitätsbestimmung im Probenmaterial geeignet sind. Ein Kreuz in der letzten Spalte bedeutet, dass vor der Messung eine radiochemische Reinigungsprozedur notwendig ist.

Tabelle 3: Bestimmungsmethoden für die relevanten Radionuklide

Radionuklid	Auswahl von Bestimmungsmethoden						Radiochemie ⁽⁵⁾
	Spektrometrie			α/β -Gesamt ⁽²⁾	MS ⁽³⁾	NAA ⁽⁴⁾	
	α	LSC ⁽¹⁾	γ				
³ H		+					+
¹⁴ C		+					+
⁵⁴ Mn			+				
⁵⁵ Fe		+					+
⁵⁹ Ni		+					+
⁶⁰ Co			+				
⁶³ Ni		+					+
⁶⁵ Zn			+				
⁹⁰ Sr		+		+			+
⁹⁴ Nb			+				
⁹⁹ Tc		+		+	+		+
¹²⁵ Sb			+				
¹²⁹ I		+		+	+	+	+
¹³³ Ba			+				
¹³⁴ Cs, ¹³⁷ Cs			+				
¹⁵² Eu, ¹⁵⁴ Eu, ¹⁵⁵ Eu			+				
²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁸ U	+		+		+	+	+
²³⁸ Pu, ^{239/240} Pu	+				+		+
²⁴¹ Pu		+					+
²⁴¹ Am	+		+				(+)
²⁴³ Cm, ²⁴⁴ Cm	+						+

(1) Abkürzung für Liquid Scintillation Counting, Flüssigszintillationsspektrometrie

(2) Alpha-Beta-Gesamtaktivitätsmessung

(3) Massenspektrometrie

(4) Neutronenaktivierungsanalyse

(5) Radiochemische Trennung erforderlich

Einige der in Tabelle 3 aufgelisteten Radionuklide sind in Materialproben, die beim Rückbau kerntechnischer Anlagen untersucht werden, instrumentell nachweisbar. Bei einigen der in Tabelle 3 aufgelisteten Radionuklide kann die Bestimmung der Aktivität erst nach einem radiochemischen Abtrennverfahren erfolgen. Die folgende Abbildung zeigt den hier geschätzten Anteil einzelner Messmethoden an der Radionuklidbestimmung für die Nuklidvektorermittlung beim Rückbau kerntechnischer Anlagen. Die Gammaskpektrometrie und die LSC-Methode können in der Summe auf über 75 % der beim Rückbau von kerntechnischen Anlagen vorkommenden Radionuklide angewendet werden. Nimmt man die Alphaspektrometrie und rein zählende Methoden dazu, so machen Kernstrahlungsmessmethoden über 99 % aus. Die Methode Massenspektrometrie wird sehr selten angewandt und hat einen Anteil < 1 %. Die Neutronenaktivierung kommt fast nie zum Einsatz.

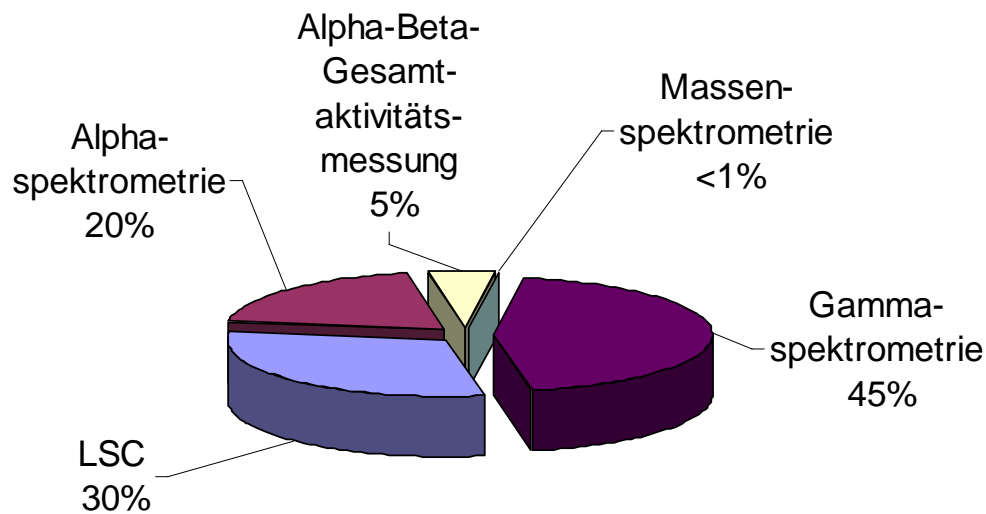


Abbildung 1: Geschätzte Anteile einzelner Messmethoden an der Radionuklidbestimmung für Nuklidvektoren beim Rückbau kerntechnischer Anlagen

Hinweis: Die Abschätzung der Anteile spiegelt die Erfahrung der Autoren wider. Die einzelnen Anteile können je nach freizugebender Anlage und Anlagentyp auch deutlich anders sein.

3.1 Direktmessverfahren

3.1.1 Oberflächenmessverfahren

Oberflächenmessverfahren werden vorwiegend für Kontaminationsmessungen eingesetzt. Hierzu werden meistens Großflächenproportionalzählrohre verwendet, die mit einer dünnen Folie versehen sind. Die Unterscheidung von Alpha- und Beta-Strahlern erfolgt durch Pulsformdiskriminierung. Daneben werden auch Plastikszintillatoren verwendet. Die erreichbare Genauigkeit der Ergebnisse hängt von den Unsicherheiten der Nuklidzusammensetzung und der Oberflächenbeschaffenheit ab.

3.1.2 Integrale Volumenmessverfahren: Freigabemessanlagen mit Plastik-Detektoren

Freigabemessanlagen mit Plastik-Szintillationsdetektoren sind meistens so konstruiert, dass die Detektoren das Messgut weitgehend umgeben (siehe DIN 25457 Teil 1 [3]). Die Messanlagen sind in allen Größen für das Messvolumen bis zu ca. 1 m³ erhältlich. Diese Anlagen bieten den Vorteil, dass bei stabiler Radionuklidzusammensetzung große Massen des Messgutes durchgesetzt werden können. Die Kalibrierung dieser Anlagen erfolgt im Idealfall mit den Schlüsselnucliden. Typischerweise wird mit Co-60 kalibriert. Bei Kalibrierung und Messung muss auch der Füllgrad des Messbehälters berücksichtigt werden. Die erreichbare Genauigkeit des Ergebnisses hängt von der Radionuklidzusammensetzung, der Homogenität der Kontamination im Messgut und dem Grad der Selbstabsorption ab. Letztere ist eine Funktion der Masse des Messgutes und der Gammaenergie der Schlüsselnuclide. Die Repräsentativität der Radionuklidzusammensetzung muss aus Kenntnis der Vorgeschichte, sowie durch die Laborauswertung von Stichproben gewährleistet sein. Die Empfindlichkeit des Messverfahrens ist sehr groß und eignet sich daher ideal für den Massendurchsatz.

3.1.3 Labor-Gammaspektrometrie

Die hochauflösende Gammaspektrometrie hat unter den Kernstrahlungsmessmethoden den großen Vorteil, dass aufgrund der ausgezeichneten Energieauflösung die Aktivitäten einer Vielzahl von Photonemittern simultan in einer einzigen Messung bestimmt werden können. Gleichzeitig wird bei vertretbarem Zeitauf-



wand eine akzeptable Nachweisgrenze erreicht. Im Unterschied zu anderen Kernstrahlungs-Messmethoden ist in der Regel keine aufwendige radiochemische Abtrennung notwendig. Das Probenmaterial wird in definierten, kalibrierten Geometrien verpackt und anschließend gemessen. Diese Methode findet hauptsächlich ihre Anwendung bei der Bestimmung des Nuklidvektors, wird aber vereinzelt auch für die Freigabemessung eingesetzt.

Siehe auch: LB 3.1.14 „Überwachung der Radioaktivität von Beta- und Gammastrahlern in Schwebstoff und Sediment“

3.1.4 In-situ-Gammaspektrometrie

Für die Freigabe von Gebäuden, Gebäudeteilen, Wandstrukturen, Bodenflächen und ausgebauten Anlagenteilen hat sich in den letzten Jahren die Methode der (meist kollimierten) In-situ-Gammaspektrometrie unter Einsatz von HPGe-Detektoren und einer ausgeklügelten Auswertungssoftware als leistungsfähiges Werkzeug entwickelt. Diese Methode eignet sich besonders dann, wenn z. B. ^{137}Cs oder ^{60}Co Leitnuclid ist. Damit können Flächenkontaminationen oder auch komplexere Aktivitätsverteilungen geeigneter Gammastrahler in Wänden, Böden, Behältern oder anderen Materialien sehr effektiv, zuverlässig und hinreichend empfindlich bestimmt werden. Die Anwendung der In-situ-Gammaspektrometrie ist in der seit Oktober 2000 gültigen DIN 25462 „In-situ-Gammaspektrometrie zur nuklidspezifischen Umweltkontaminationsmessung“ beschrieben [4]. Der Vorteil der In-situ-Gammaspektrometrie besteht darin, dass das Messgut nicht unbedingt bewegt werden muss, wenn eine Freigabe tatsächlich erfolgt. Der logistische Aufwand ist also sehr gering. Erfolgt die Freigabe nicht, besteht die Möglichkeit der selektiven Entfernung der kontaminierten Schichten oder sonstigen Bereiche. Die Anwendungen dieses Messverfahrens gehen dahin, immer komplexere räumliche Verteilungen der Aktivitäten zu beurteilen und die Anwendungsbereiche immer weiter auszuweiten.

Siehe auch: LB 3.4.5.1 „In-situ-Gammaspektrometrie zur Überwachung der Umweltradioaktivität“

3.1.5 Fass- und Förderbandmessenanlagen

Fass- und Förderbandmessenanlagen sind in der Regel mit kollimierten Halbleiterdetektoren ausgestattet und sind mit der kollimierten In-situ-Gammaspektrometrie vergleichbar. Im Unterschied hierzu muss jedoch das Messgut bewegt werden, während der Detektor ortsfest ist.

3.1.6 Messungen mit Flüssigszintillationsspektrometrie

Bei reinen betastrahlenden Radionukliden, die nicht direkt bestimmt werden können, müssen andere Methoden angewendet werden. Radionuklide wie ^3H und ^{14}C in flüssigen Proben lassen sich mit dieser Methode relativ einfach bestimmen. In komplexen Proben muss in der Regel eine radiochemische Probenvorbereitung durch geeignete Aufschlussverfahren erfolgen. Für die Aktivitätsbestimmung bei niederenergetischen Betastrahlern hat sich die Methode der Flüssigszintillationsspektrometrie (LSC) bewährt.

3.2 Radiochemische Analytik

Bei vielen Rückbauprojekten ist für die Bestimmung des Nuklidvektors eine radiochemische Analyse für einige Radionuklide unabdingbar. In den folgenden Abschnitten werden einige Analysemethoden kurz angesprochen, die sich in der Praxis bewährt haben. Analysemethoden, die sich für die Analytik in der Umweltüberwachung bewährt haben, lassen sich auch auf die Analytik von Proben im Rahmen der Freigabe anwenden. Weitere Informationen zur Umweltanalytik finden sich hier in der Loseblattsammlung und auch in verschiedenen ISO-Normen.



3.2.1 Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität

Zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität kann ein Low-level-Messplatz mit Argon/Methan-Gasdurchflußzähler eingesetzt werden, der durch passive und aktive Abschirmmaßnahmen niedrige Nulleffektzählraten erreicht.

Die Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität der Probe ist mit dem physikalischen Wirkungsgrad des Messplatzes und nach Korrektur der Selbstabsorption als Funktion der Flächenmasse der Probe möglich. Der Korrekturfaktor für die Selbstabsorption der jeweiligen Messgeometrie ist vorher für Proben verschiedener Flächenmassen und bekannter Gesamt-Alpha-Aktivität zu bestimmen.

Alternativ hierzu kann die Kalibrierung für die Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität durch Zugabe eines internen Standards erfolgen. Dabei wird neben der eigentlichen Messprobe eine zweite, identisch aufbereitete Probe mit zugegebener, bekannter Aktivität gemessen, um den physikalischen Wirkungsgrad dieser Probe in derselben Messgeometrie zu bestimmen (interne Standardisierung).

3.2.2 Bestimmung von Plutonium, Americium, Curium und Uran mittels Alphaspektrometrie

Die Alphaspektrometrie liefert bei sehr guter Energieauflösung und niedrigsten Nulleffektzählraten sehr niedrige Nachweisgrenzen. Es ist allerdings eine radiochemische Reinigung der Alphastrahler sowie die Herstellung eines nahezu trägerfreien Messpräparates erforderlich. Die radiochemischen Trennungen erfordern die Kontrolle der chemischen Ausbeute. Durch Zugabe geeigneter Tracernuklide (Kalibrierlösungen) werden eventuelle Verluste festgestellt und bei der Bestimmung der Aktivitäten korrigiert. Die radiochemische Abtrennung ist so ausgelegt, dass alle störenden Elemente möglichst vollständig aus der Probe entfernt werden. Die Darstellung der Messproben als Dünnschichtpräparate erfolgt mittels elektrolytischer Abscheidung auf einem Edelstahlplättchen (Elektroplattierung). Die Erkennungs- und Nachweisgrenzen werden auf der Basis von experimentell zu bestimmenden Blindwerten berechnet.

Eine bewährte Methode zur radiochemischen Abtrennung und Bestimmung von Plutonium ist: Zugabe des Ausbeutentracers ^{242}Pu (Alphaenergie: 4,901 MeV) mit einer Aktivität von 0,15 Bq, Wertigkeit einstellen mittels NaNO_2 , Abtrennung des Plutoniums durch Ionenaustauschersäule, Extraktion mit Salzsäure/Flusssäuregemisch, Elektroplattierung, Messung im Alphaspektrometer.

Curium und Americium werden in den chemischen Eigenschaften als so ähnlich angesehen, dass bei einer radiochemischen Reinigung mit hinreichender Genauigkeit die gleiche chemische Ausbeute angenommen wird. Somit wird ^{241}Am mit einer niedrigen Erfassungs- bzw. Nachweisgrenze zusammen mit den Cm-Isotopen bestimmt. Die Selektivität ist ausreichend hoch. Die radiochemische Abtrennung von Curium und Americium läuft grob so ab: Zugabe des Ausbeutentracers ^{243}Am (Alphaenergie: 5,276 MeV) mit einer Aktivität von 0,20 Bq, Abtrennung des Am, Cm von der Probenlösung auf einer TOPO/Diethylbenzol/Chromosorb-Säule, Extraktion mit Salpetersäure, Elektroplattierung, Messung im Alphaspektrometer.

Die radiochemische Abtrennung von Uran wird wie folgt durchgeführt: Zugabe des Ausbeutentracers ^{232}U (Alphaenergie: 5,320 MeV), Abtrennung des Urans durch Ionenaustauschersäule, Extraktion mit Salpetersäure, Elektroplattierung, Messung im Alphaspektrometer. Bei der Aktivitätsbestimmung von Uran wird immer der analytische Blindwert (Vollanalyse) abgezogen. Der analytische Blindwert ist durch das in Spuren vorkommende Uran aus Chemikalien und Glasgeräten bedingt, das während der Analyse eingetragen wird. Uran ist in geringsten Mengen überall vorhanden und muss daher bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Bei allen Aktinidenanalysen führen erhöhte Salzfrachten in der Probe zu Ausbeutenverlusten. Es kann daher in Einzelfällen eine selektive Abtrennung der Salzfracht unter Anwendung von geeigneten Fällungsreaktionen, von Flüssig-Flüssig-Extraktionen oder von Chelationen-austauschern notwendig sein. Diese zusätzli-



chen Reinigungsschritte erhöhen natürlich den analytischen Aufwand zum Teil beträchtlich. Es muss immer darauf geachtet werden, dass die Selektivität der Analyseverfahren genügend hoch ist, da sonst falsche, positive Befunde auftreten können.

Siehe auch: LB 3.3.6 „Schnellmethode zur Analyse von Plutonium und anderen Aktiniden in Umweltproben“, LB 3.1.19 „Überwachung der Pu-239-Aktivität in Wasser, Sediment und Fisch“

3.2.3 Bestimmung der ^{90}Sr - Aktivität

Es wird davon ausgegangen, dass ^{89}Sr wegen seiner kurzen Halbwertszeit von 50,5 Tagen bereits in den Proben zerfallen ist. ^{90}Sr (Halbwertszeit: 28,5 Jahre) zerfällt über ^{90}Y (Halbwertszeit: 64,1 Stunden) zum stabilen ^{90}Zr . Zwischen ^{90}Sr und ^{90}Y besteht radioaktives Gleichgewicht. Anstelle der direkten Bestimmung von ^{90}Sr , dessen Analytik außerordentlich hohen zeitlichen und analytischen Aufwand erfordert, wird das Zerfallsprodukt ^{90}Y auf chemischem Wege abgetrennt und dessen Aktivität durch Messung der harten Betastrahlung des ^{90}Y (2,3 MeV) bestimmt. Bei der Analyse treten individuelle Ausbeuteverluste auf, die durch Messung der chemischen Ausbeute des Y korrigiert werden. Die Bestimmung der chemischen Ausbeute von Y wird titrimetrisch vorgenommen. Die radiochemische Abtrennung und Messung von ^{90}Sr nach der Y-Extraktion: Zugabe von Strontium und Yttrium als Träger, pH-Wert-Einstellung, Extraktion des Y mit EH-PA, Waschen der organischen Phase, Rückextraktion des Y mit HCl, Waschen der wässrigen Phase, Fällung des Y als Hydroxid und Filtrieren über ein Rundfilter, Messung am Low-level-Beta-Counter. Durch titrimetrische Bestimmung des stabilen Yttriums nach der Messung wird die chemische Ausbeute bestimmt.

Siehe auch: LB 3.3.5 „Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Sr-90 in Umweltproben“, „Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung“ [5]

3.2.4 Bestimmung der ^{55}Fe - Aktivität

Dieses Verfahren ist in „A fast and sensitive LSC procedure to determine Fe-55 in steel and concrete“ [6] genauer beschrieben. Das Nuklid ^{55}Fe (Halbwertszeit: 2,7 Jahre) geht ausschließlich durch Elektroneneinfang in das stabile ^{55}Mn über. Die dabei emittierten Röntgenquanten der Energien 5,888 keV, 5,899 keV und 6,490 keV unterliegen einer starken Eigenabsorption. Für die genaue, quantitative und empfindliche Bestimmung ist die Low-level-LSC-Technik, die aufgrund niedriger Nulleffektzählraten gute Nachweisgrenzen liefert, am besten geeignet. Durch Kalibrierung mit einer ^{55}Fe -Standardlösung werden Eigenabsorptionsfehler vermieden. Es ist jedoch vor der Messung eine quantitative Abtrennung des Eisens aus der Probe erforderlich. Die radiochemische Abtrennung von ^{55}Fe kann wie folgt beschrieben werden:

Aufbringen der Probenlösung auf die Chelataustauschersäule CHELEX 100, Eluieren des Eisens von der Säule (1. Reinigungsschritt), Fällung des Eisens als Hydroxid, Abtrennung und Lösen in Säure, Extraktion des Eisens mit Diisopropylether (2. Reinigungsschritt), Rückextraktion aus der organischen Phase, Ausbeutebestimmung mittels optischer Absorption, Vermischung der Messprobe mit dem Szintillationscocktail, Messung im LSC. Mittels optischer Spektrometrie wird der Gehalt an stabilem Eisen für jede Probe vor und nach der Eisenanalyse bestimmt und daraus die chemische Ausbeute berechnet. Die Kalibrierung erfolgt mittels einer ^{55}Fe -Kalibrierlösung in Abhängigkeit vom Gehalt des stabilen Eisens.

3.2.5 Bestimmung der ^{59}Ni - und ^{63}Ni - Aktivität

Dieses Verfahren ist in „A fast and sensitive LSC procedure to determine ^{63}Ni in environmental samples, steel and concrete“ [7] genauer beschrieben. Das Nuklid ^{63}Ni (Halbwertszeit: 100 Jahre) ist ein reiner Betastrahler mit einer maximalen Betaenergie von 70 keV. Ebenfalls wird durch Neutroneneinfang ^{59}Ni gebildet. ^{59}Ni (Halbwertszeit: 76000 Jahre) ist ein EC-Strahler und emittiert niederenergetische charakteristische Röntgenstrahlung und Elektronen. Nach radiochemischer Abtrennung aus der Probenlösung empfiehlt sich als empfindlichste Messmethode die LSC-Messung mit niedriger Nulleffektzählrate. Allerdings kann damit ^{59}Ni nicht von ^{63}Ni unterschieden werden. ^{59}Ni wird selektiv durch Low-energy-HPGe-Detektoren bestimmt. Durch den niedrigen Nulleffekt bei gleichzeitig hohem physikalischem Wirkungsgrad (ca. 0,5 Impulse pro Zerfall) werden sehr gute Nachweisgrenzen erreicht. Durch die Kalibrierung mit einer Standardlösung von ^{63}Ni wird die Selbstabsorption berücksichtigt. Es ist vorher eine quantitative Abtrennung des Nickels aus



der Probe erforderlich. Die radiochemische Abtrennung von ^{63}Ni läuft wie folgt ab: Aufbringen der Probenlösung auf den konditionierten Ionenaustauscher, Eluierung mit HCl , Fällung mit Dimethylglyoxim, Extraktion mit Chloroform, Rückextraktion mit H_2SO_4 , Vermischung mit dem Szintillator, Messung mit dem LSC. Die Ausbeutebestimmung erfolgt mittels optischer Analysenverfahren. Bei Probenmengen im Auslegungsbereich der Ni-Analytik (einige 0,1 g Ni) ist die chemische Ausbeute nahezu quantitativ. Die Kalibrierung erfolgt mit einer ^{63}Ni -Kalibrierlösung in Abhängigkeit vom Gehalt des stabilen Nickels.

3.2.6 Bestimmung der ^{241}Pu - Aktivität

^{241}Pu (Halbwertszeit: 14,4 Jahre) zerfällt zu ^{241}Am unter Emission von Betateilchen mit einer mittleren Energie von 5,236 keV und einer maximalen Energie von etwa 20 keV. Die empfindlichste Messmethode zur quantitativen Bestimmung eines so niederenergetischen Betastrahlers wie ^{241}Pu ist die Methode des LSC mit niedriger Nulleffektzählrate. Das für die Bestimmung der Plutonium-Nuklide gefertigte α -Präparat wird nach der α -Messung zwecks ^{241}Pu -Analyse weiterverarbeitet. Das Pu wird mit HNO_3 vom Edelstahlplättchen abgelöst und mit dem Szintillator vermischt. Die Messung erfolgt mit dem LSC. Die chemische Ausbeutebestimmung erfolgt über die bereits gemessenen Alphastrahler. Die Kalibrierung geschieht mittels einer ^{241}Pu -Kalibrierlösung in Abhängigkeit vom Quenchparameter.

3.2.7 Bestimmung der ^3H - Aktivität

^3H (Halbwertszeit: ca. 12,35 Jahre) zerfällt unter Aussendung von Betateilchen mit einer mittleren Energie von 5,7 keV und einer maximalen Energie von 18,6 keV zum stabilen ^3He . Da davon ausgegangen wird, dass das ^3H ausschließlich in Form von HTO vorliegt, kann durch direkte Messung dieser niederenergetischen Strahlung die Aktivitätskonzentration bestimmt werden. Geeignet dafür ist die LSC-Methode mit niedriger Nulleffektzählrate. Durch homogene Vermischung von destillierter Probe und Szintillator erzielt man hohe Zählausbeuten (um 20 %) für die niederenergetische Strahlung von ^3H . Dadurch werden sehr niedrige Erkennungsgrenzen ohne großen Aufwand erreicht. Die Erkennungsgrenze ist gemäß dem Prinzip der erweiterten „figure of merit“ optimiert, bei der die Probenmenge berücksichtigt wird. Die Kalibrierung erfolgt mit einer HTO-Standardlösung.

Siehe auch LB 3.1.13 „Überwachung der Tritiumaktivität von Pflanzen“, LB 3.3.8 „Schnellmethode zur Bestimmung der Aktivität von H-3, C-14 und des Anteils von C-14 in Gesamt-C mittels Verbrennung“

3.2.8 Bestimmung der ^{99}Tc - Aktivität

Dieses Verfahren ist in "A very sensitive LSC procedure to determine Tc-99 in environmental samples" [8] beschrieben. ^{99}Tc ist ein Radionuklid, das durch Beta-Zerfall des Spaltprodukts ^{99}Mo gebildet wird. Mit einer Halbwertszeit von $2,13 \cdot 10^5$ Jahren gehört es zu den langlebigen der bekannten Tc-Isotope. ^{99}Tc zerfällt ausschließlich durch Beta-Zerfall in das stabile ^{99}Ru . Die maximale Energie der emittierten β -Teilchen beträgt 290 keV, die mittlere Energie 101,3 keV. Da ^{99}Tc keine Gamma-Quanten emittiert, ist für die nuklidspezifische, quantitative Bestimmung eine radiochemische Abtrennung des ^{99}Tc von der Matrix unabdingbar. Für die Messung eignet sich die LSC-Methode mit niedriger Nulleffektzählrate. Damit lassen sich niedrigste Nachweisgrenzen erreichen. Ausbeuteverluste werden durch Zugabe von bekannten Aktivitäten des $^{99\text{m}}\text{Tc}$ zur Probe und gammaspektrometrische Messung individuell korrigiert. Nach dem vollständigen Abklingen des Ausbeutetracers $^{99\text{m}}\text{Tc}$ erfolgt die Messung des ^{99}Tc . Die Probe wird nach dem Zerkleinern und Homogenisieren mit H_2SO_4 unter Rückfluss ausgekocht und mit H_2O_2 versetzt, Extraktion des Tc mit Tri-butylphosphat/Dodekan, Ausbeutebestimmung mittels $^{99\text{m}}\text{Tc}$, nach Abklingen des $^{99\text{m}}\text{Tc}$ wird die Probenlösung mit dem Szintillator vermischt und mit dem LSC gemessen.

3.2.9 Bestimmung der ^{14}C - Aktivität

^{14}C (Halbwertszeit: 5730 Jahre) ist ein reiner Beta-Strahler (mittlere Energie der Beta-Teilchen: 49,5 keV, maximale Energie 156 keV), dessen Aktivität sehr empfindlich mittels LSC-Methode bestimmt werden kann. Zur Unterscheidung von anderen Beta-Strahlern wird ^{14}C vor der Messung in Form von $^{14}\text{CO}_2$ aus der Matrix in einer geschlossenen Apparatur freigesetzt und in einer alkalischen Vorlage als Na_2CO_3 wieder gebunden. Die Freisetzung und anschließende Bindung erfolgt quantitativ und extrem selektiv. Diese carbonathaltige Lösung kann entweder direkt oder nach Reinigung durch Fällung und erneuter Überführung in alkalische Lösung, mit Szintillationscocktail gemischt, in einem LSC-Messplatz gemessen werden.

Siehe auch LB 3.3.8 „Schnellmethode zur Bestimmung der Aktivität von H-3, C-14 und des Anteils von C-14 in Gesamt-C mittels Verbrennung“

4 Beispiel: Freigabe eines Nebengebäudes des Mehrzweckforschungsreaktors (MZFR) im Forschungszentrum Karlsruhe

Beim MZFR handelte es sich um einen D_2O -moderierten und -gekühlten Druckwasserreaktor mit einer elektrischen Bruttoleistung von 57 MW. Die nukleare Inbetriebnahme erfolgte 1965, die Anlage wurde 1984 außer Betrieb genommen. Der Rückbau der Anlage erfolgt in mehreren Stilllegungsschritten und zugleich im Rahmen mehrerer Stilllegungsgenehmigungen (SG).

Da ein Teil der Gebäude bereits nicht mehr direkt genutzt wird, wie z.B. das Nebengebäude 916 (D_2O -Turm) stand dieses zur Freigabe an. Im Gebäude 916 (siehe Abbildung 2) wurde während des Reaktorbetriebs u. a. der Moderatorkreislauf gereinigt, es wurde H_2O abdestilliert und damit D_2O und HTO "angereichert". Diese Betriebsvorgänge führten zu einer verfahrensbedingt stark variierenden ^3H -Kontamination der Gebäudeinnenflächen.



Abbildung 2: Gebäude 916, D_2O -Turm auf dem Gelände des Forschungszentrums Karlsruhe. Es ist die Außenansicht sowie die Innenansicht zum Zeitpunkt der Freigabe zu sehen.

Neben dem für dieses Gebäude dominanten Radionuklid Tritium musste für die Beantragung der Freigabe-bescheide ein vollständiger Nuklidvektor ermittelt werden. Aus dem Nuklidvektor und den vorhandenen Kontaminationen wurde dann die noch erlaubte Konzentration an Tritium errechnet. Der Nuklidvektor für dieses Gebäude wurde an ca. 50 Betonproben bestimmt. Dabei kamen fast alle Analysenmethoden zum Einsatz, wie aus dem Nuklidvektor zu ersehen ist. Das Labor, das diese Analysen durchgeführt hat, hatte die Analysenmethoden Jahrzehnte lang für Umweltprouben eingesetzt. Diese ließen sich leicht den Fragestellungen der Freigabe und des Rückbaus anpassen.



Tabelle 4: Nuklidvektor für das Gebäude 916 ohne das Radionuklid Tritium

Radionuklide	Anteil
¹⁴ C	6,85E-01
⁵⁵ Fe	2,00E-03
⁶⁰ Co	8,50E-03
⁶³ Ni	9,64E-02
⁹⁰ Sr	4,70E-03
¹³⁷ Cs	1,58E-01
¹⁵⁴ Eu	7,00E-04
^{239/240} Pu	1,50E-03
²⁴¹ Pu	4,35E-02
²⁴¹ Am	2,50E-03
Summe	1,00E+00

Die Freigabe des Gebäudes erfolgte dann auf Basis der Bestimmung der Oberflächenkontamination. Dabei wurden aus dem Nuklidvektor die Radionuklide berücksichtigt, die mit einem Kontaminationsmonitor gemessen werden können. Die Bestimmung der Tritiumkontamination erfolgte mittels Wischtest und anschließender LSC-Messung. Alle Details zu diesem Freigabeverfahren finden sich in „Freigabe eines Nebengebäudes des Mehrzweckforschungsreaktors (MZFR) im Forschungszentrum Karlsruhe“, Vortrag auf der Jahrestagung der Kerntechnik (KTG) [9].

5 Literatur

- [1] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung - StrlSchV) vom 20. Juli 2001 (BGBl. I, S.1714), <http://www.bfs.de/>
- [2] LB 5.2 „Qualitätsmanagement und Qualitätssicherung in Radioaktivitätsmesslaboren“
- [3] Aktivitätsmeßverfahren für die Freigabe von radioaktiven Reststoffen und kerntechnischen Anlagenteilen, DIN 25457 Teil 1 bis 7, August 1993 bis Oktober 2000
- [4] In-situ-Gammaspektrometrie zur nuklidspezifischen Umweltkontaminationsmessung, DIN 25462, Oktober 2000
- [5] Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung, Bericht einer Ad-hoc-Arbeitsgruppe des Arbeitskreises Umwelt-Überwachung (A-KU), ersch. in der Publikationsreihe „Fortschritte im Strahlenschutz“ des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V. (Hrsg.), ISSN 1013-4506, FS-08-147-AKU, TÜV Media GmbH (Februar 2008)
- [6] König, W., Schupfner, R., Schüttelkopf, H., A fast and sensitive LSC procedure to determine Fe-55 in steel and concrete, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 193(1), 1995, 119-125
- [7] Scheuerer, Ch., Schupfner, R., Schüttelkopf, H., A fast and sensitive LSC procedure to determine Ni-63 in environmental samples, steel and concrete, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 193(1), 1995, 126-132
- [8] Jordan, D., Schupfner, R., Schüttelkopf, H., A very sensitive LSC procedure to determine Tc-99 in environmental samples, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 193(1), 1995, 113-117
- [9] Vortrag: „Freigabe eines Nebengebäudes des Mehrzweckforschungsreaktors (MZFR) im Forschungszentrum Karlsruhe“ auf der Jahrestagung Kerntechnik (KTG), H. Dilger, A. Reichert, Mai 2007
- [10] Vortrag: „Freigabe – Kontaminationskontrolle – Herausgabe“, Dr. J. Feinhals bei der Weiterbildungsveranstaltung „Strahlenschutz in Medizin, Forschung und Industrie“ des TÜV Süd 7./8. Dezember 2006

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



6 Anhang: Erklärung 10%-Abschneidekriterium

Wörtlich heißt es in der deutschen Strahlenschutzverordnung in Anlage IV, Teil A im 1. Abschnitt unter Buchstabe e), Absatz 2: „Nuklide brauchen bei der Summenbildung nicht berücksichtigt zu werden, wenn der Anteil der unberücksichtigten Nuklide an der Gesamtsumme der zugeordneten Verhältniszahlen C_i/R_i oder $A_{s,i}/O_i$ den relativen Fehler der Gesamtsumme von 10% nicht überschreitet.“

Dabei sind C_i die spezifische Aktivität des Radionuklids und R_i der jeweilige Freigabewert oder $A_{s,i}$ die Aktivität je Flächeneinheit des Radionuklids i und O_i die zulässigen Oberflächenkontaminationen des Radionuklids i .

Dieser Abschnitt der Strahlenschutzverordnung wird 10%-Abschneidekriterium genannt. Um es etwas verständlicher zu machen, hier ein Beispiel aus [10]:

Tabelle 5: Beispiel eines Nuklidvektors und der berechnete Anteil der Nuklide an der Summe bezogen auf den Freigabewert.

Nuklide	Nuklidvektor		Freigabewert R_i Bq/g	C_i/R_i	$\frac{C_i/R_i}{\sum(C_i/R_i)}$
	C_i Bq/g	%			
^{60}Co	0,05	5%	0,1	0,5	82,71%
^{137}Cs	0,05	5%	0,5	0,1	16,54%
^{55}Fe	0,9	90%	200	0,0045	0,75%
Σ	1	100%		0,6045	100%

Obwohl das Radionuklid ^{55}Fe , bezogen auf seine spezifische Aktivität, 90% ausmacht, kann es bei der Freigabe unberücksichtigt bleiben, da der Anteil an der Summe, bezogen auf den Freigabewert, nur 0,75% beträgt und damit deutlich weniger als 10% Anteil am Gesamtvektor hat. Bei Freigabemessungen ist kein expliziter Nachweis für Radionuklide (in diesem Beispiel ^{55}Fe) erforderlich, die aufgrund des ermittelten Nuklidvektors unter das 10%-Kriterium fallen (z.B. sind unter Umständen keine alphaspektrometrischen Messungen oder andere Sondermessungen erforderlich). Sollten bei Freimessungen solche Nuklide nachgewiesen werden, können diese gleich Null gesetzt werden. Bei integralen Messverfahren, z.B. mit Kontaminationsmonitoren, kann das „Abschneiden“ bestimmter Nuklide in der Weise erfolgen, dass die Grenzwertzahlrate für das Nuklidgemisch entsprechend erhöht wird.