

# **Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivität von Radionukliden in Bodenproben**

K- $\gamma$ -SPEKT-BODEN-01

Bearbeiter:  
U.-K. Schkade

Leitstelle für Fragen der Radioaktivitätsüberwachung  
bei erhöhter natürlicher Radioaktivität (ENORM)

# Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivität von Radionukliden in Bodenproben

## 1 Anwendbarkeit

Das beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der spezifischen Aktivität vornehmlich natürlicher Radionuklide in Böden, die nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung bei bergbaulichen Tätigkeiten (REI Bergbau) zu überwachen sind.

## 2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme wird auf das Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-BODEN-01 verwiesen.

## 3 Analyse

### 3.1 Prinzip des Verfahrens

Das Probenmaterial wird im Allgemeinen grob zerkleinert und bei einer Temperatur von 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wird das Probenmaterial in einem Backenbrecher oder einer geeigneten Mahlvorrichtung auf eine Korngröße von weniger als 2 mm zerkleinert. Bodenproben mit hohem Anteil an organischem Material sollten bei einer Temperatur von 400 °C verascht werden. Das dann nochmals zu homogenisierende Probenmaterial wird gammaspektrometrisch mit einem Halbleiterdetektor gemessen. Die spezifischen Aktivitäten der Radionuklide sind stets auf die Trockenmasse (TM) zu beziehen.

### 3.2 Probenvorbereitung

#### 3.2.1 Trocknen

Die Probenvorbereitung sollte nach dem im Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-BODEN-01 durchgeführt werden. Die Trocknung bis zur Gewichtskonstanz des Probenmaterials kann aber bei höheren Temperaturen bis 105 °C erfolgen. Zum Trocknen von stark tonhaltigen oder lehmigen Böden wird eine Gefriertrocknungsanlage empfohlen, da hiermit ein Verklumpen des Probenmaterials vermieden wird.

#### 3.2.2 Brechen und Mahlen

Die grob zerkleinerten und getrockneten Bodenproben werden in einer geeigneten Mahlvorrichtung auf eine Korngröße von weniger als 2 mm gemahlen bzw. in einem Backenbrecher gebrochen. Sind mehrere Mahlvorgänge aufgrund des begrenzten

Umfanges des Mahlgefäßes notwendig, sind nach dem Mahlvorgang die einzelnen Chargen erneut zu vereinigen und ausreichend zu homogenisieren.

### **3.2.3 Veraschen**

Zur Veraschung wird auf das Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-BODEN-01 verwiesen.

## **3.3 Radiochemische Trennung**

Eine radiochemische Trennung ist nicht erforderlich.

## **4 Messung der Aktivität**

Zur Gammaskopimetrie finden sich grundlegende Ausführungen in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.4 dieser Messanleitungen. Im Kapitel IV.1.4 wird dabei explizit auf die Besonderheiten bei der Bestimmung natürlicher Radionuklide in Probenmaterialien eingegangen. An dieser Stelle finden sich auch Hinweise zu Summations- und Selbstabsorptionskorrekturen, die unter Umständen bei der Messung von Bodenproben zu beachten sind.

Für die Messung werden vorzugsweise Reinstgermanium-Detektoren verwendet, deren relative Ansprechwahrscheinlichkeiten bezogen auf einen 3" x 3" NaI(Tl)-Kristall zwischen 20 % und 60 % liegen und deren Halbwertsbreiten kleiner als 2,0 keV bezogen auf die 1332 keV-Gammalinie des Co-60 sind. Für die Messung natürlicher Radionuklide ist es vorteilhaft, eine Ultra-Low-Level-Messanordnung (Detektor und Abschirmung) einzusetzen, da diese für eine Reihe von natürlichen Radionukliden (z. B. U-238, U-235, Ra-226, Pb-210, Ac-228) einen sehr niedrigen Untergrund für die Auswertung der benötigten Energielinien gewährleistet.

Die Kalibrierung der Gamma-Spektrometer ist im Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-MILCH-01 ausführlich beschrieben.

## **5 Berechnung der Analyseergebnisse**

Zur Auswertung der Analyseergebnisse stehen Industriecomputer mit leistungsfähigen Programmen verschiedener Softwareanbieter zur Verfügung, die den in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.4 dieser Messanleitungen aufgeführten Anforderungen entsprechen.

Im Verfahren C- $\gamma$ -SPEKT-SEDIM-01 ist die Berechnung der spezifischen Aktivität für ein Einzelnuclid vorgestellt, wie sie in Analogie auch zur Berechnung natürlicher Radionuklide, z. B. für Pb-210 oder K-40 angewendet werden kann.

Ein Problem der gammaskopimetrischen Bestimmung natürlicher Radionuklide ist aber die Tatsache, dass einige Radionuklide identische oder zumindest so nahe beieinander liegende Gammalinien aufweisen, dass diese nicht mehr einzeln ausgewertet werden können. In diesen Fällen können Korrekturen mittels anderer Gammalinien erfolgen oder Korrekturen mit anderen Methoden vorgenommen werden.

Benutzt man beispielsweise für die Bestimmung der spezifischen Aktivität von Ra-226 die einzige Gammalinie mit der Energie von 186,1 keV, ist zu beachten, dass U-235 eine Linie mit einer Energie von 185,72 keV aufweist. Die spezifische Aktivität des U-235 beträgt zwar in Böden nur etwa  $1/22$  der spezifischen Aktivität des Ra-226, dafür ist jedoch die Emissionswahrscheinlichkeit der Linie des U-235 um den Faktor 16 höher als die Emissionswahrscheinlichkeit der Linie des Ra-226. Die Berücksichtigung dieser Überlagerung ist unproblematisch, wenn vom radioaktiven Gleichgewicht in der Uran-Radium-Zerfallsreihe ausgegangen werden kann, d. h. die Aktivität von U-238 gleich der an Ra-226 ist und damit auch die Aktivität von U-235 bekannt ist. Für die meisten Bodenproben gilt dies jedoch nicht zwingend, so dass eine Korrektur nur dann möglich ist, wenn die Aktivität des U-235 mit Hilfe anderer Linien bestimmt oder aus der U-238-Aktivität abgeleitet werden kann. Die spezifische Aktivität von U-238 und U-235 in einer Probe kann auch aus anderen Bestimmungen (z. B. alphaspektrometrische Bestimmung) bekannt sein oder aus Ergebnissen von Uranbestimmungen (z. B. Fluorimetrie, Phosphorimetrie, Röntgenfluoreszenzmessung, Massenspektrometrie) berechnet werden.

## 5.1 Gleichungen zur Berechnung

Nachstehendes Beispiel soll diesem Problem Rechnung tragen. Die Nettozählrate der 186-keV-Linie wird nach Gleichung (1) berechnet, wobei bei der Gleichung auf den Term zur Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls aufgrund der langen Halbwertszeiten von U-235 ( $t_r = 7,037 \cdot 10^8$  Jahren) und Ra-226 ( $t_r = 1,600 \cdot 10^3$  Jahren) verzichtet werden kann.

$$R_n = (a_{\text{Ra-226}} \cdot \rho_{\text{Ra-226}} + a_{\text{U-235}} \cdot \rho_{\text{U-235}}) \cdot \varepsilon \cdot m_{\text{TM}} \quad (1)$$

Daraus ergibt sich für die Bestimmung der spezifischen Aktivität von Ra-226  $a_{\text{Ra-226}}$  Gleichung (2):

$$a_{\text{Ra-226}} = \frac{R_n}{\varepsilon \cdot \rho_{\text{Ra-226}} \cdot m_{\text{TM}}} - \frac{a_{\text{U-235}} \cdot \rho_{\text{U-235}}}{\rho_{\text{Ra-226}}} = \frac{R_{\text{Ra-226}}}{\varepsilon \cdot \rho_{\text{Ra-226}} \cdot m_{\text{TM}}} \quad (2)$$

mit

$$R_n = R_b - R_T;$$

$$R_{\text{Ra-226}} = R_n - R_{\text{U-235}};$$

$$R_{\text{U-235}} = a_{\text{U-235}} \cdot \varepsilon \cdot m_{\text{TM}} \cdot \rho_{\text{U-235}}.$$

In den Gleichungen (1) und (2) bedeuten:

$a_{\text{Ra-226}}$  spezifische Aktivität von Ra-226 in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  TM;

$a_{\text{U-235}}$  spezifische Aktivität von U-235 in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  TM;

$R_n$  Nettozählrate in  $\text{s}^{-1}$ ;

$R_b$  Bruttozählrate in  $\text{s}^{-1}$ ;

$R_T$  Zählrate des Untergrundtrapezes in  $\text{s}^{-1}$ ;

$R_{\text{Ra-226}}$  Nettozählrate von Ra-226 in  $\text{s}^{-1}$ ;

$R_{\text{U-235}}$  berechnete Nettozählrate von U-235 in  $\text{s}^{-1}$ ;

$\varepsilon$  Nachweiswahrscheinlichkeit bei 186 keV in  $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

- $p_{\text{Ra-226}}$  Emissionswahrscheinlichkeit pro Kernumwandlung für Ra-226;  
 $p_{\text{U-235}}$  Emissionswahrscheinlichkeit pro Kernumwandlung für U-235;  
 $m_{\text{TM}}$  Trockenmasse (TM) in kg.

Wird die Aktivitätsmessung mit einer Ultra-Low-Level-Messanordnung durchgeführt, ist der Beitrag der Untergrundlinie bei der Gammaenergie von 186 keV zum Messeffekt vernachlässigbar klein. Damit wird die Standardunsicherheit der Nettozählrate von Ra-226 gemäß Kapitel IV.5, Abschnitt 4.7 dieser Messanleitungen nach Gleichung (3) berechnet:

$$s(R_{\text{Ra-226}}) = \sqrt{\frac{R_{\text{Ra-226}}}{t_m} + \frac{1}{t_m} \left[ R_T \cdot \left( 1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{\text{U-235}} + t_m \cdot s^2(R_{\text{U-235}}) \right]} \quad (3)$$

Hierin bedeuten:

$$s^2(R_{\text{U-235}}) = (R_{\text{U-235}})^2 \cdot \left( \frac{s^2(a_{\text{U-235}})}{a_{\text{U-235}}^2} + \frac{s^2(\varepsilon)}{\varepsilon^2} \right) \quad (4)$$

Für die Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität von Ra-226 gilt Gleichung (5):

$$s(a_{\text{Ra-226}}) = s(R_{\text{Ra-226}}) \cdot \frac{a_{\text{Ra-226}}}{R_{\text{Ra-226}}} \quad (5)$$

Neben den bereits definierten Symbolen bedeuten in den Gleichungen (3) bis (5):

$s(R_{\text{Ra-226}})$  Standardunsicherheit der Nettozählrate von Ra-226 in  $\text{s}^{-1}$ ;

$s(R_{\text{U-235}})$  Standardunsicherheit von  $R_{\text{U-235}}$  in  $\text{s}^{-1}$ ;

$t_m$  Messdauer der Probe in s;

$b$  Fußbreite der Gammalinie in Kanälen;

$L$  Anzahl von Kanälen für die Untergrundermittlung.

## 5.2 Rechenbeispiel

Bei der Durchführung der Messung ergeben sich für die Ermittlung der spezifischen Aktivität von Ra-226 bei der gemeinsamen Gammalinie für Ra-226 und U-235 bei 186 keV folgende Daten:

- $a_{\text{U-235}} = 1,8 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM};$   
 $R_n = 0,01339 \text{ s}^{-1};$   
 $R_T = 0,000954 \text{ s}^{-1};$   
 $\varepsilon = 0,026 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$   
 $p_{\text{Ra-226}} = 0,0351;$   
 $p_{\text{U-235}} = 0,572;$   
 $m_{\text{TM}} = 0,230 \text{ kg TM};$   
 $R_{\text{Ra-226}} = 0,00723 \text{ s}^{-1};$

$$\begin{aligned}
 R_{U-235} &= 0,00616 \text{ s}^{-1}; \\
 t_m &= 60000 \text{ s}; \\
 s(R_{U-235}) &= 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \\
 b &= 2 \text{ L}.
 \end{aligned}$$

Die spezifische Aktivität von Ra-226 beträgt nach Gleichung (2):

$$a_{\text{Ra-226}} = \frac{0,01339}{0,026 \cdot 0,0351 \cdot 0,23} - \frac{1,8 \cdot 0,572}{0,0351} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 34,5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

Die Standardunsicherheit der Nettozählrate von Ra-226 wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$\begin{aligned}
 s(R_{\text{Ra-226}}) &= \sqrt{\frac{0,00723}{60000} + \frac{1}{60000} \cdot \left[0,000954 \cdot 2 + 0,00616 + 60000 \cdot (1,5 \cdot 10^{-5})^2\right]} \text{ s}^{-1} = \\
 &= 5,05 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Für die Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität gilt nach Gleichung (5):

$$s(a_{\text{Ra-226}}) = 5,05 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{34,5}{0,00723} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 2,4 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

### 5.3 Unsicherheiten des Analyseverfahrens

Die Unsicherheit bei der Bestimmung der spezifischen Aktivität rührt hauptsächlich von der zählstatistischen Unsicherheit der Nettoimpulsanzahl und von der Unsicherheit bei der Bestimmung der energieabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeit her. Besonders zu beachten ist die Unsicherheit der abzuziehenden U-235-Zählrate. Die anderen Einflüsse können demgegenüber vernachlässigt werden. Die Gesamtunsicherheit ist mit ca. 10 % anzusetzen.

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

### 6.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Nachweisgrenze wird gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen nach Gleichung (6) berechnet

$$g = \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) k_{1-\alpha}}{2 \cdot t_m \cdot \varepsilon \cdot m_{\text{TM}} \cdot p_{\text{Ra-226}}} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4 t_m}{k_{1-\alpha}^2} \cdot \left[ R_T \cdot \left( 1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{U-235} + t_m \cdot s^2 \cdot (R_{U-235}) \right]} \right] \quad (6)$$

Neben den bereits definierten Symbolen bedeuten:

$g$  Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität von Ra-226 in Bq·kg<sup>-1</sup> TM;

$k_{1-\alpha}$ ,  $k_{1-\beta}$  Quantile der Standardnormalverteilung zur Berücksichtigung der Fehler 1. und 2. Art.

## 6.2 Rechenbeispiel

Die Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität von Ra-226 beträgt für das obige Beispiel mit den Werten

$k_{1-\alpha} = 3$  und  $k_{1-\beta} = 1,645$ :

$$g = \frac{(3 + 1,645) \cdot 3}{2 \cdot 60000 \cdot 0,026 \cdot 0,23 \cdot 0,0351} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 60000}{3^2} \cdot \left[ 0,000954 \cdot 2 + 0,00616 + 60000 \cdot (1,5 \cdot 10^{-5})^2 \right]} \right] =$$

$$= 8,5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Chemikalien werden nicht benötigt.

### 7.2 Geräte

- Gammaskpektrometriemessplatz bestehend aus:
  - Halbleiterdetektor aus Reinstgermanium, dessen relative Ansprechwahrscheinlichkeit bezogen auf einen 3" x 3" NaI(Tl)-Kristall vorzugsweise zwischen 20 % und 60 % liegt und dessen Halbwertsbreite kleiner als 2,0 keV bezogen auf die 1332 keV-Gammalinie des Co-60 ist.
  - Computer mit entsprechender Software für die Auswertung von Spektren;
  - Vielkanalanalysator;
  - Messelektronik;
- Trockenschrank;
- Veraschungssofen;
- Gefriertrocknungsanlage;
- Backenbrecher oder Mahlvorrichtung;
- Ringschalen oder Schraubdeckeldosen;
- Laborgrundausrüstung.