

**Verfahren zur gammaspektrometrischen
Bestimmung der spezifischen Aktivität von
Radionukliden in Baumaterialien**

K- γ -SPEKT-BAUST-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 Baumaterialien

1 Anwendbarkeit

Das beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der spezifischen Aktivität vornehmlich natürlicher Radionuklide in Baumaterialien und bildet die Grundlage für deren radiologische Bewertung gemäß der Empfehlung der Europäischen Kommission "Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials" (Radiation Protection 112) (1) sowie für die Bewertung von Rückständen gemäß Teil 3, Kapitel 3 der StrlSchV (2). Mit diesem Verfahren können die minimal zu erwartenden spezifischen Aktivitäten für Ra-226 und Th-232 (Ra-228) von $10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ und für K-40 von $50 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ erfasst werden.

2 Probeentnahme

Die zu untersuchende Probe muss für das Baumaterial oder den Rückstand repräsentativ sein. Die für die Untersuchungen zur Verfügung gestellte Probenmasse sollte mindestens 1 kg betragen.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Nach dem Trocknen und groben Zerkleinern des Probenmaterials werden die spezifischen Aktivitäten der darin enthaltenen Radionuklide gammaspektrometrisch, vorzugsweise mit Reinstgermanium-Detektoren, bestimmt.

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 Trocknen

Die Trocknung des Probenmaterials bis zur Gewichtskonstanz kann bei Temperaturen bis $105 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgen. Ziegel und ähnliche voluminöse Materialien sollten vor dem Trocknen grob zerkleinert werden.

3.2.2 Brechen und Mahlen

Die grob zerkleinerten und getrockneten Proben werden in einer geeigneten Mahlvorrichtung auf eine Korngröße von weniger als 4 mm gemahlen bzw. in einem Backenbrecher gebrochen. Sind mehrere Mahlvorgänge aufgrund des begrenzten

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

3.2.3 Einbringen des Probenmaterials in die Messgefäße

Das Einbringen des Probenmaterials in das Messgefäß muss so erfolgen, dass sich das Volumen des Probenmaterials bis zum Abschluss der Messung nicht ändern kann und die durch die Kalibrierung vorgegebene Messgeometrie erhalten bleibt. Bei der Messung kurzlebiger Folgeradionuklide des Rn-222 muss das Probenmaterial zusätzlich in gasdicht verschließbaren Messgefäßen eingefüllt und die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts abgewartet werden. Das Totvolumen in den Messgefäßen zwischen der eingefüllten Probe und dem Deckel sollte dabei so gering wie möglich sein.

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, z. B. Einstellung der radioaktiven Gleichgewichte. An dieser Stelle finden sich auch Hinweise zu Summations- und Selbstabsorptionskorrekturen, die bei der Messung zu beachten sind. Liegen die Dichten von Baumaterialien, z. B. Dämmmaterialien, deutlich unter $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, kann die Dichte durch Zugabe von destilliertem Wasser den Kalibrierbedingungen angenähert werden.

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. Ra-226, Ac-228) einen sehr niedrigen Untergrund im Energiebereich der zur Aktivitätsbestimmung notwendigen Gammalinien aufweist.

Die Kalibrierung der Gammaskopimeter ist im Verfahren F- γ -SPEKT-MILCH-01 ausführlich beschrieben.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Zur Auswertung der Gammaskopimeter stehen kommerzielle leistungsfähige Programme zur Verfügung, die den in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.4 dieser Messanleitungen aufgeführten Anforderungen entsprechen.

Im Verfahren C- γ -SPEKT-SEDIM-01 ist die Berechnung der spezifischen Aktivität für ein Einzelnuklid vorgestellt, wie sie in Analogie auch zur Berechnung natürlicher

Radionuklide, z. B. für Ac-228 (Th-232, Ra-228) oder K-40 angewendet werden kann.

Die gammaspektrometrische Bestimmung natürlicher Radionuklide wird dadurch erschwert, 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.

Dies ist zum Beispiel bei Ra-226 und U-235 der Fall, deren Gammalinien mit Energien von 186,1 keV und 185,72 keV so nahe beieinander liegen, dass deren Aktivität nicht einzeln bestimmt werden kann. Die spezifische Aktivität des U-235 beträgt zwar in Baustoffen 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. Unproblematisch ist die Bestimmung der einzelnen Aktivitäten, wenn vom radioaktiven Gleichgewicht in der Uran-Radium-Zerfallsreihe ausgegangen werden kann, d. h. die Aktivität von U-238 gleich der des Ra-226 ist und damit auch die Aktivität von U-235 bekannt ist. Für die meisten Proben 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.

Anmerkung

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.

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

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

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

mit

$$R_n = R_b - R_T$$

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

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

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 s^{-1} ;
R_b	Bruttozählrate in s^{-1} ;
R_T	Zählrate des Untergrundtrapezes in s^{-1} ;
$R_{\text{Ra-226}}$	Nettozählrate von Ra-226 in s^{-1} ;
$R_{\text{U-235}}$	berechnete Nettozählrate von U-235 in s^{-1} ;
ε	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_{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:

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

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

$$\begin{aligned}
 a_{\text{U-235}} &= 1,8 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}; \\
 R_n &= 0,01339 \text{ s}^{-1}; \\
 R_T &= 0,000954 \text{ s}^{-1}; \\
 \varepsilon &= 0,026 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \\
 p_{\text{Ra-226}} &= 0,0351; \\
 p_{\text{U-235}} &= 0,572; \\
 m_{\text{TM}} &= 0,230 \text{ kg TM}; \\
 R_{\text{Ra-226}} &= 0,00723 \text{ s}^{-1}; \\
 R_{\text{U-235}} &= 0,00616 \text{ s}^{-1}; \\
 t_m &= 60000 \text{ s}; \\
 s(R_{\text{U-235}}) &= 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \\
 b &= 2 \text{ L}.
 \end{aligned}$$

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 der Analyseergebnisse

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

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

Neben den bereits definierten Symbolen bedeuten:

g Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität von Ra-226 in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$;

$k_{1-\alpha}$, $k_{1-\beta}$ 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;
- Backenbrecher oder Mahlvorrichtung;
- Ringschalen oder Schraubdeckeldosen;
- Laborgrundausrüstung.

Literatur

- (1) European Commission, Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials, Radiation Protection 112, 1999
- (2) Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung – StrlSchV), BGBl. I S. 1714 ber. I 2002 S. 1459, BGBl III 751-1-8, 20. Juli 2001