

Radioaktivitäts-Analyse von Asche aus Biomassekraftwerken (BMKW/BMHKW)

Veikko Oeser
SARAD GmbH, Wiesbadener Straße 10, 01159 Dresden
Februar 2022

Inhalt

Motivation	2
Aktivitätsbestimmung mit dem Lab-Scout	2
Analysierte Nuklide	3
Cs-137	3
K-40.....	3
Ra-228 und Th-228 (Th-232 Reihe)	3
Ra-226 (U-238 Reihe)	3
Analyse-Methodik	4
Analysierte Proben	4
Kalibrierung des Lab-Scout.....	5
Energie- und Peakbreiten-Kalibrierung.....	5
Effizienz-Kalibrierung.....	6
Messkampagne	8
Messergebnisse.....	10
Asche-Proben	10
Holz-Pellets.....	11
Reproduzierbarkeit der Messwerte und statistische Unsicherheit.....	12
Messunsicherheit und Rückführung auf ein Normal.....	13
Ursachen der Messunsicherheit.....	13
Messunsicherheitsbilanz	14
Schlussfolgerungen.....	15
Bewertung der Messergebnisse und des Messverfahrens	16

Motivation

Bei der Verbrennung von Biomasse werden die nicht brennbaren Bestandteile eines großen Volumens in einem kleinen Aschevolumen konzentriert. In großen Mengen anfallende Aschen aus Biomassekraftwerken werden in der Regel als Zuschlagstoffe für die Zementherstellung verwendet.

Pflanzen nehmen gelöste radioaktive Stoffe aus dem Boden über ihren Nährstoffkreislauf auf. Dies betrifft besonders die gut löslichen, natürlich vorkommenden Radium-Isotope der Uran- und Thorium-Zerfallsreihe, das Kalium-Isotop K-40 sowie das Cäsium-Isotop Cs-137. Große Mengen Cs-137 wurden durch den Reaktorunfall von Tschernobyl in vor allem Nord- Ost- und Südeuropa und Teilen Mitteleuropas verbreitet und in die oberen Bodenschichten eingelagert. Durch seine geringe Mobilität nimmt die Konzentration nur sehr langsam ab. Einige der betroffenen Staaten gehören zu den größten europäischen Holzproduzenten, so dass davon ausgegangen werden muss, dass große Mengen belastetes Holz und Holzabfälle als Brennstoff verwendet werden.

Mit dem Zement gelangen die Radionuklide in konzentrierter Form z.B. als Putz und Estrich in das unmittelbare menschliche Umfeld. Die Folgen sind eine erhöhte Ortsdosisleistung aber auch die Emanation von Radon. Messungen haben gezeigt, dass Überschreitungen des gesetzlichen Radon-Referenzwertes auf Radon-Emanation aus Zementprodukten zurückzuführen sind.

Aufgrund der unterschiedlichen Herkunft der Biomasse unterliegen die Aktivitäten und Verhältnisse der verschiedenen Isotope in der Asche starken Schwankungen. Für eine kontrollierte Weitergabe ist deshalb ein kontinuierliches und schnelles Testverfahren erforderlich. Mit dem Lab-Scout lassen sich teure und zeitaufwändige Laboranalysen durch eine schnelle „vor Ort“ Messung ersetzen. Der vorliegende Text zeigt die Eignung des Verfahrens anhand von realen Proben.

Aktivitätsbestimmung mit dem Lab-Scout

Der Lab-Scout mit der Betriebssoftware Lab-Scout Works ist ein äußerst einfach zu bedienender Messplatz zur direkten Bestimmung der gewichtsspezifischen Aktivität von Materialproben. Das Prinzip der Gammaskopie unter Verwendung eines großvolumigen NaI Szintillationsdetektors mit Bleiabschirmung erlaubt die sichere, genaue und schnelle Bewertung von Proben hinsichtlich einzuhaltender Grenzwerte. Der Messplatz kann ohne Expertenwissen mit minimalem Wartungsaufwand auch unter Feldbedingungen betrieben werden. Sämtliche Kalibrierarbeiten können leicht selbst durchgeführt werden. Es stehen drei verschiedene Analyseverfahren zur Bestimmung der Netto-Zählraten zur Verfügung, die jeder der für die Analyse gewählten Emissionslinie individuell zugewiesen werden können. Dadurch wird eine Optimierung hinsichtlich Unsicherheit der Zählratenbestimmung und systematischen Abweichungen durch auflösungsbedingte Überlagerungen von Emissionslinien möglich.

Die Messdaten können im Gerät gespeichert werden, so dass die Proben nacheinander auch von ungeschultem Personal vermessen werden können. Die Messergebnisse



Abb. 1 - Lab Scout mit Holzpellet-Probe

stehen bei der späteren Auswertung einfach per Mausklick zur Verfügung, da alle notwendigen Analyse-Einstellungen für einen Probenotyp gespeichert werden. Spezialkenntnisse sind nicht erforderlich.

Analysierte Nuklide

Cs-137

Die einzige signifikante Emissionslinie von Cs-137 bei 662 keV wird aufgrund der Charakteristik von NaI Detektoren von der 609 keV Emissionslinie des Radium-Folgeproduktes Bi-214 teilweise überlagert. Beide Liniengenerieren im Spektrum ein sogenanntes Doublet, welches durch eine mathematische Entfaltung aufgelöst wird.

K-40

Für das Kalium-Isotop K-40 steht eine hinreichend isolierte Emissionslinie mit hoher Übergangswahrscheinlichkeit bei 1463 keV zur Verfügung. Lediglich schwache Linien von Ac-228 (Th-232 Reihe) und Bi-214 (U-238 Reihe) überlagern den Energiebereich des K-40 Peaks.

Ra-228 und Th-228 (Th-232 Reihe)

Zur Bestimmung der Aktivität von Th-228 kann das Folgeprodukt Tl-208 verwendet werden. Dieses besitzt eine hinreichend starke Emissionslinie bei 2614 keV. In diesem Energiebereich ist außerdem kein signifikanter Untergrund durch andere Isotope vorhanden. Ob ein Gleichgewicht zwischen Ra-228 und Th-228 angenommen werden kann, ist stark von der Probe abhängig, da beide Isotope aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit eine unterschiedliche Mobilität besitzen. Bei über viele Jahre gewachsenem Holz sollten beide Werte aufgrund der Halbwertzeiten eng beieinander liegen, wie auch die analysierten Proben zeigen. Die Aufnahme der Aktivität erfolgt dabei hauptsächlich über das leicht lösliche Isotop Ra-228 aus welchem Th-228 generiert wird. Das Entweichen von Aktivität durch das gasförmige Isotop Rn-220 (in der Zerfallsreihe vor Th-208) wird durch einen geschlossenen Probenbecher verhindert. Aufgrund der kurzen Halbwertzeit von ca. einer Minute ist eine Diffusion selbst bei Kunststoff-Bechern vernachlässigbar. Nach dem Befüllen und Verschließen des Probengefäßes sollte die Probe jedoch 48 Stunden gelagert werden. Das radioaktive Gleichgewicht, welches eventuell durch Rn-220 Emanation vor dem Probenverschluss gestört wurde, ist nach 4 bis 5 Halbwertzeiten von Pb-212 (ca. 11h) wiederhergestellt.

Ra-226 (U-238 Reihe)

Auch Ra-226 kann nur indirekt über das Zerfallsprodukt Bi-214 bestimmt werden. Dafür eignet sich die gut isolierte Emissionslinie bei 1764 keV. Diese wird durch eine weitere Linie bei 1729 keV verstärkt. Eine geringfügige Überlagerung ist lediglich durch eine Emissionslinie des Bi-212 (Th-232 Reihe) bei 1621 keV gegeben. Durch die mehr als zehnmals geringere Übergangswahrscheinlichkeit ist ein Einfluss aber nur bei im Vergleich zu Ra-226 stark erhöhten Th-228 Aktivitäten gegeben. Eine wichtige Rolle bei der Messung spielt die Behandlung der Probe. Das in der Zerfallsreihe vor dem zur Analyse verwendeten Bi-214 stehende Edelgas Rn-222 besitzt mit knapp vier Tagen eine hinreichend lange Halbwertzeit, um aus der Probe zu entweichen. Bei Flugasche mit einer zum Partikelvolumen vergleichsweise großen Partikeloberfläche, ist mit einer signifikanten Emanation von Rn-222 zu rechnen. Nach dem gasdichten Verschluss der Probe muss mit der Analyse wenigstens 16 bis 20 Tage gewartet werden. Danach ist das radioaktive Gleichgewicht über Rn-222 hergestellt. Bei der Verwendung von Kunststoffgefäßen ist trotz sorgfältigem Verschluss mit ein Rn-222 Verlust durch Diffusion erwarten.

Analyse-Methodik

In der Geräte-Software Lab-Scout Works stehen zur Bestimmung der Netto-Zählraten der Emissionslinien drei verschiedene Berechnungsmethoden zur Verfügung. Die Auswahl erfolgte anhand des im Handbuch angegebenen Schemas entsprechend der dort dargestellten Voraussetzungen und Anforderungen. Für die isolierten Linien von Bi-214 (1764 keV), Tl-208 (2614 keV) und K-40 wurde die Trapez-Methode verwendet während Cs-137 und die 609 keV Linie des Bi-214 ein Doublet bilden, welches durch Doublet-Entfaltung analysiert wird. Da K-40 sowie die Isotope der Zerfallsreihen von Th-232 und U-238 auch in der Umgebung des Messplatzes vorhanden sind und eine vollständige Abschirmung durch einen Bleimantel unmöglich ist, wird ein vor der eigentlichen Messung akquiriertes Untergrundspektrum vom Proben-Spektrum subtrahiert.

Das Gewicht der Proben wird durch die integrierte Waage des Lab-Scout ermittelt. Das Gewicht des Probengefäßes wird automatisch durch vorheriges Trieren abgezogen. Aus dem Quotienten der ermittelten Aktivität und dem Netto-Probengewicht wird die angezeigte gewichtsspezifische Aktivität berechnet.

Analysierte Proben

Zur Verifizierung des Verfahrens wurden fünf Flugasche-Proben aus dem Produktionsprozess eines Biomassekraftwerkes entnommen. Die Proben enthalten unterschiedliche Mengen an Cs-137, K-40, Ra-226 und Ra-228. Alle Proben wurden durch ein Labor entsprechend der ISO 17025 mit einem HPGe Detektor vermessen. Die Messzeit betrug jeweils 16 Stunden. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Laboranalysen.

Isotop	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
Cs-137 [Bq]	421 ± 33	156 ± 13	239 ± 19	79 ± 6,4	68 ± 5,5
K-40 [Bq]	1340 ± 100	918 ± 80	1410 ± 120	1430 ± 120	1760 ± 150
Ra-226 [Bq]	38 ± 2,5	97 ± 4,6	65 ± 3,6	84 ± 4,3	66 ± 3,8
Ra-228 [Bq]	58 ± 2,6	64 ± 3,2	64 ± 3,3	66 ± 3	81 ± 2,9
Th-228 [Bq]	62 ± 3,4	61 ± 4	59 ± 4,2	61 ± 3,8	77 ± 4,4

Tab. 1 – Vom Labor bestimmte Aktivitäten der betrachteten Isotope für die Ascheproben 1 bis 5

Für alle Proben wurden Marinelli-Becher vom Typ ISOTRAK NQ7013 mit einer nominalen Füllmenge von einem Liter und Schapp-Verschluss verwendet. Die tatsächliche Füllmenge der Probengefäße war etwas geringer als ein Liter. Dies könnte auf Verdichtung durch den Transport der Proben per Kurierdienst zurückzuführen sein.

Um die gewichtsspezifische Aktivität zu erhalten, wird die ermittelte Aktivität durch das Nettogewicht der Probe dividiert:

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
Netto-Gewicht [kg]	0,86	0,76	0,87	0,87	0,86
Cs-137 [Bq/kg]	490 ± 38	205 ± 17	275 ± 22	90 ± 7,4	79 ± 6,4
K-40 [Bq/kg]	1558 ± 116	1208 ± 105	1621 ± 120	1644 ± 159	2046 ± 174
Ra-226 [Bq/kg]	44 ± 2,5	128 ± 6	75 ± 4,1	96 ± 4,9	77 ± 4,4
Ra-228 [Bq/kg]	67 ± 3,4	84 ± 4,2	74 ± 3,8	76 ± 3,5	94 ± 3,4
Th-228 [Bq/kg]	72 ± 4	80 ± 5,3	68 ± 4,8	70 ± 4,4	90 ± 5,1

Tab. 2 – Aus der Wägung und der Laboranalyse ermittelte gewichtsspezifische Aktivitäten der Proben

Weiterhin wurden zwei Proben mit Holz-Pellets im identischen Marinelli-Becher untersucht, deren Aktivitäten ein bis zwei Größenordnungen unter denen der Ascheproben liegen. Die Cs-137 Aktivität

von Probe 6 wurde vom Labor gewichtskorrigiert mit $6,9 \pm 0,75$ Bq/kg und die von Probe 7 mit $0,7 \pm 0,24$ Bq/kg bestimmt.

Kalibrierung des Lab-Scout

Für die erforderlichen Kalibrierungen stehen in Lab-Scout Works entsprechende Assistenten zur Verfügung, die im Geräte-Handbuch ausführlich beschrieben sind. Alle Kalibrierungen müssen sorgfältig durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse verifiziert werden.

Energie- und Peakbreiten-Kalibrierung

Anhand der Energie-Kalibrierung erfolgt die Zuordnung der Emissionslinien im Spektrum. Die Peakbreiten-Kalibrierung definiert die an einer beliebigen Position im Spektrum erwartete Form der Emissionslinie. Mit Hilfe der Form wird die Emissionslinie verifiziert und die korrekte Doublet-Modellierung sichergestellt. Für ein optimales Ergebnis empfiehlt sich die Verwendung von Quellen mit einer geringen Anzahl (möglichst nur eine) von Emissionslinien. Diese sollten entweder die später zur Analyse verwendeten oder energetische naheliegende Linien enthalten. Im Falle der hier betrachteten Messung ist dies einfach möglich:

- Cs-137; Punktstrahler 10kBq (662 keV)
- K-40; Marinelli-Becher gefüllt mit Kaliumpermanganat (1461 keV)
- Tl-208; Thorium-Glühstrumpf (2614 keV)

Für jede der drei Quellen wurde ein Spektrum akquiriert und die Kalibrierpunkte nacheinander in den Kalibrier-Assistenten von Lab-Scout Works übernommen. Exemplarisch ist das Spektrum der Cs-137 Quelle in der untenstehenden Abbildung zu sehen. Die ebenfalls sichtbaren K-40 und Tl-208 Linien resultieren aus der Untergrundstrahlung.

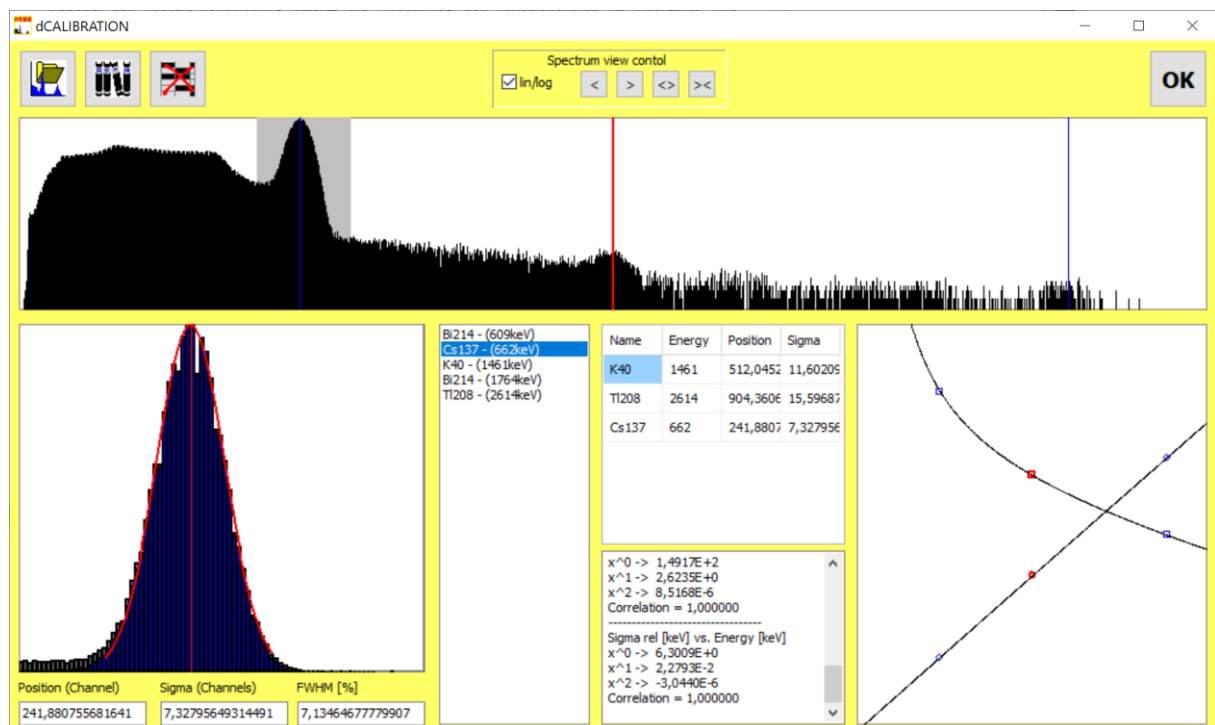


Abb. 2 - Assistent zur Energie- und Peakbreiten-Kalibrierung

Die Bestimmung der jeweiligen Peakbreiten mit dem Assistenten erfolgt interaktiv (Geräte-Handbuch) und sollte durch die Anwendung der Trapez-Analyse visuell geprüft werden. Die

Abbildung unten zeigt eine gute Anpassung der mittels Peakbreiten-Kalibrierung bestimmten Peakform an das gemessene Spektrum (links unten in der Abbildung).

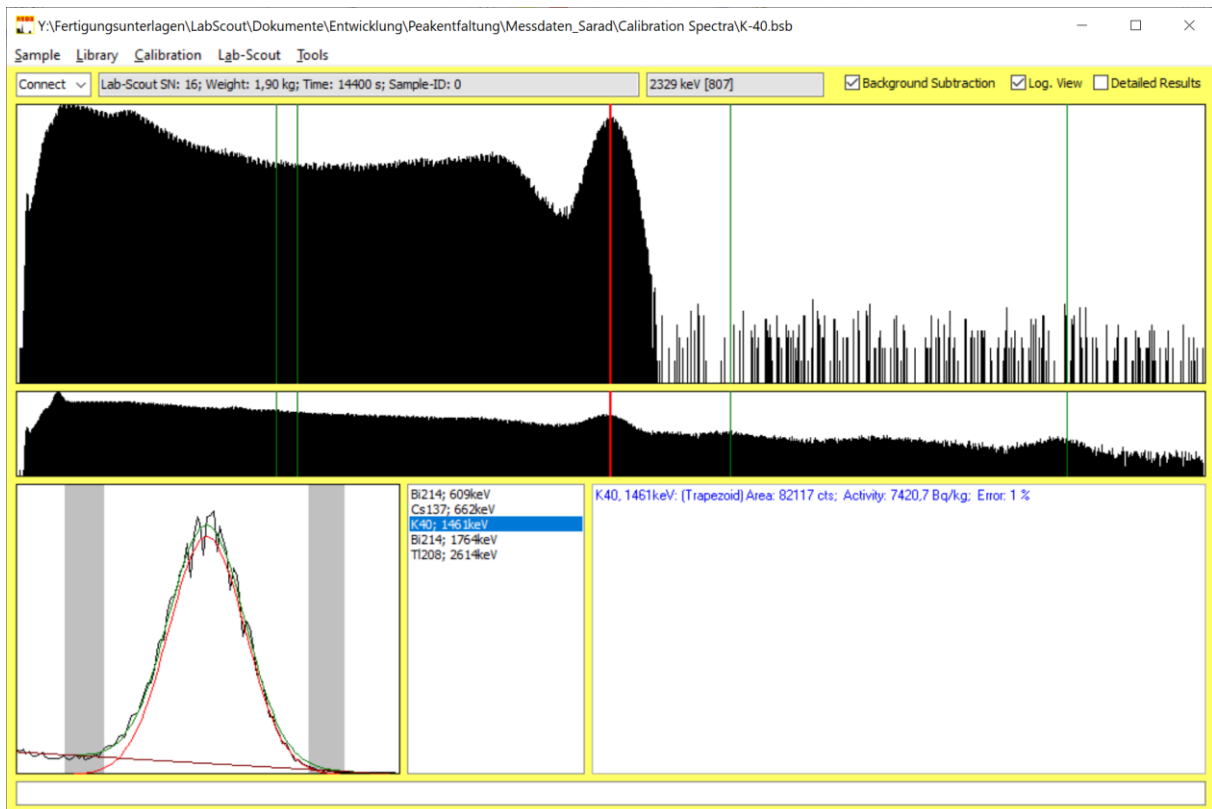


Abb. 3 - Kontrolle der Peakbreiten-Kalibrierung mittels isoliertem K-40 Peak

Effizienz-Kalibrierung

Die Effizienzkalibrierung ordnet der gemessenen Zählrate einer Emissionslinie die entsprechende Aktivität zu. Die Effizienz (besser Zähl-Effizienz) eines Detektors ist abhängig von der Energie der Emissionslinie und der Messgeometrie (Probengefäß, Füllmenge, Dichte). Deshalb muss die zur Effizienz-Kalibrierung verwendete Probengeometrie der später verwendeten Geometrie entsprechen. Die Energieabhängigkeit der Effizienz wird anhand einer Funktion beschrieben, deren Formparameter anhand einer Anpassung an gemessene Stützstellen ermittelt werden. Die Stützstellen werden durch eine Messung von Referenzproben mit bekannter Aktivität bestimmt. Für ein optimales Ergebnis sollten als Stützstellen Emissionslinien über den gesamten Energiebereich verfügbar sein. Günstig ist die Verwendung einer Referenzprobe mit verschiedenen Linien im radioaktiven Gleichgewicht. Die Verwendung verschiedener Referenzproben verringert die Genauigkeit der Funktionsanpassung aufgrund der unabhängigen Unsicherheiten ihrer nominalen Aktivitätsangabe. Bei der Auswahl der Linien ist auch hier nach dem im Handbuch angegebenen Schema zu verfahren.

Für die Effizienz-Kalibrierung wurde ein Uran/Thorium Referenzstandard der Firma Eckert & Ziegler vom Typ QCRB22009 (SN: AK-5599) verwendet. Die Probe befindet sich in einem Marinelli-Becher des Typs ISOTRAK NQ7013, wie er auch für die Ascheproben verwendet wird. Die Th-232 Zerfallsreihe liefert gut verteilte Emissionslinien im Bereich von 239 keV (Pb-212) bis 2614 keV (Tl-208). Da das aktive Material in ein Harz eingebettet ist, kann eine Emanation von Rn-220 ausgeschlossen werden. Als Basis der Effizienz-Kalibrierung wurde ein Spektrum dieser Probe mit einer Messzeit von 48 Stunden akquiriert. Das vorher akquirierte Untergrundspektrum wurde für die Kalibrierung subtrahiert (Einstellung in Lab-Scout Works). Als Stützstellen wurden folgende Emissionslinien mit der zugehörigen Analyse-Methode ausgewählt:

Isotop	Emissionslinie [keV]	Übergangswahrscheinlichkeit [%]	Angewendete Analysemethode zur Bestimmung der Netto-Peakflächem
Pb-212	239	43,5	PSV
Ac-228	338	11,3	Trapez
TI-208	583	30,6	Doublet mit 511 keV Linie TI-208
Ac-228	911	26,6	Doublet mit 965 keV Linie Ac-228
TI-208	2614	35,8	Trapez

Tab. 3 – Für die Effizienz-Kalibrierung ausgewählte Emissionslinien

Die statistische Unsicherheit (95% Vertrauensintervall) der aus dem Kalibrier-Spektrum für die o.g. Linien ermittelten Zählraten betrug zwischen zwei und drei Prozent. Die folgende Abbildung zeigt die Anpassung mit dem entsprechenden Assistenten in Lab-Scout Works.

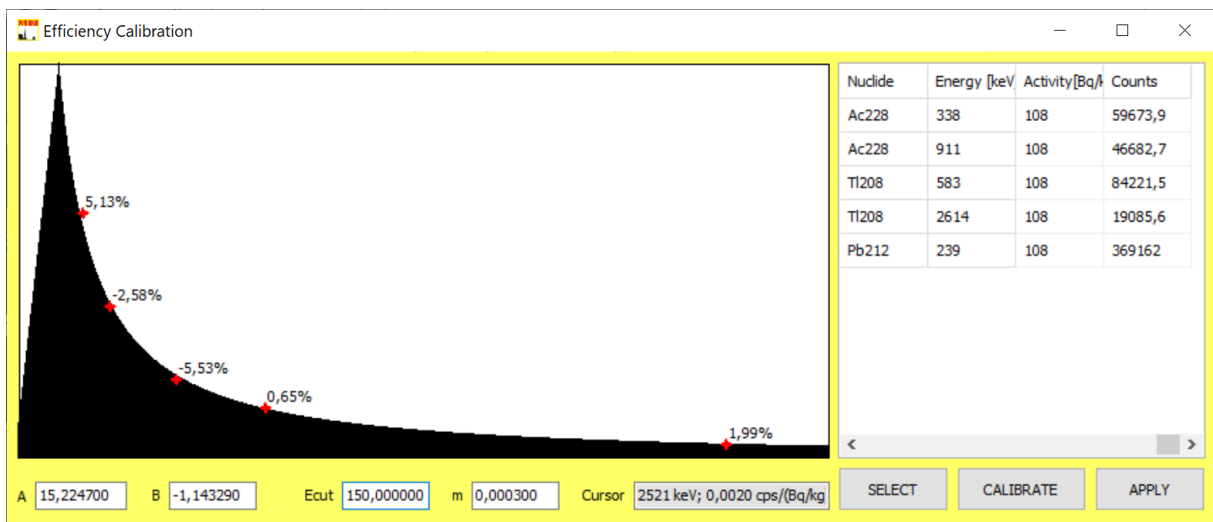


Abb. 4 - Assistent zur Effizienz-Kalibrierung mit Stützstellen und angepasster Effizienzkurve für den Referenzstandard

In der Grafik sind die relativen Abweichungen der gemessenen Stützstellen von der ermittelten Effizienz-Funktion angegeben. Wendet man die Effizienzfunktion auf das Kalibrier-Spektrum an, so ergeben sich die in der untenstehenden Tabelle zusammengefassten Aktivitätswerte für die jeweiligen Emissionslinien.

Isotop	Emissionslinie [keV]	Nominale Aktivität der Referenzprobe laut Zertifikat [Bq/kg]	Mit angepasster Effizienz-Kalibrierung bestimmte Aktivität [Bq/kg]
Pb-212	239	108	113,8
Ac-228	338	108	105,3
TI-208	583	108	102,3
Ac-228	911	108	108,7
TI-208	2614	108	110,2

Tab. 4 – Abweichungen der ermittelten Effizienzkurve an den Stützstellen

Zur Verifizierung der Effizienz-Kalibrierung wurde eine Kaliumpermanganat (KMnO_4) Probe im NQ7013 Becher analysiert. Die spezifische Aktivität (Anteil des Isotopes K-40 in natürlichem Kalium) von KMnO_4 beträgt 7810 Bq/kg. Die Messung ergab eine Aktivität von 7579 Bq/kg. Dies entspricht einer Abweichung von lediglich etwa 3%. Gründe für die Abweichung können Abweichungen der angepassten Effizienzkurve von der tatsächlichen Detektor-Effizienz bei dieser Energie, die Zählstatistik, leicht abweichende Messgeometrie, unterschiedliche Selbstabsorption (Probendichte) oder Verunreinigungen der Probe sein. Die Abweichung der Messung liegt allerdings deutlich unterhalb der für die Referenzprobe angegebenen Aktivitätsunsicherheit von 10%.

Eine Korrektur der Effizienz-Kalibrierung hinsichtlich der Probendichte ist nicht erforderlich, da die zu untersuchenden Linien relativ hohe Emissions-Energien besitzen, die Dichte selbst und die Dichteunterschiede zwischen Referenzprobe und Ascheproben gering sind. Mit einer Th-232 Punktquelle (Glühstrumpf) wurde eine Effizienz-Kurve praktisch ohne Photonen-Absorption analog zur Referenz-Probe ermittelt und an den Stützpunkt bei 2614 keV angepasst (Abb. unten). Für die Geometrie des Probengefäßes und die Dichtewerte der Proben ist bei dieser Energie eine maximale absolute Dämpfung unter 1% zu erwarten, so dass die Dämpfung der Referenzprobe anhand der Abweichung beider Kurven in Richtung geringerer Energien bewertet werden kann. Die Abweichung bei 660 keV (analyisierte Emissionslinie mit geringster Energie in der Ascheprobe) beträgt 8%. Für die Ascheproben mit einer Dichte im Bereich von 0,75 bis 0,9 g/cm³ kann gegenüber der Referenzprobe (1,0 g/cm³) eine zusätzliche Dämpfung im Bereich von weniger als 3% angenommen werden.

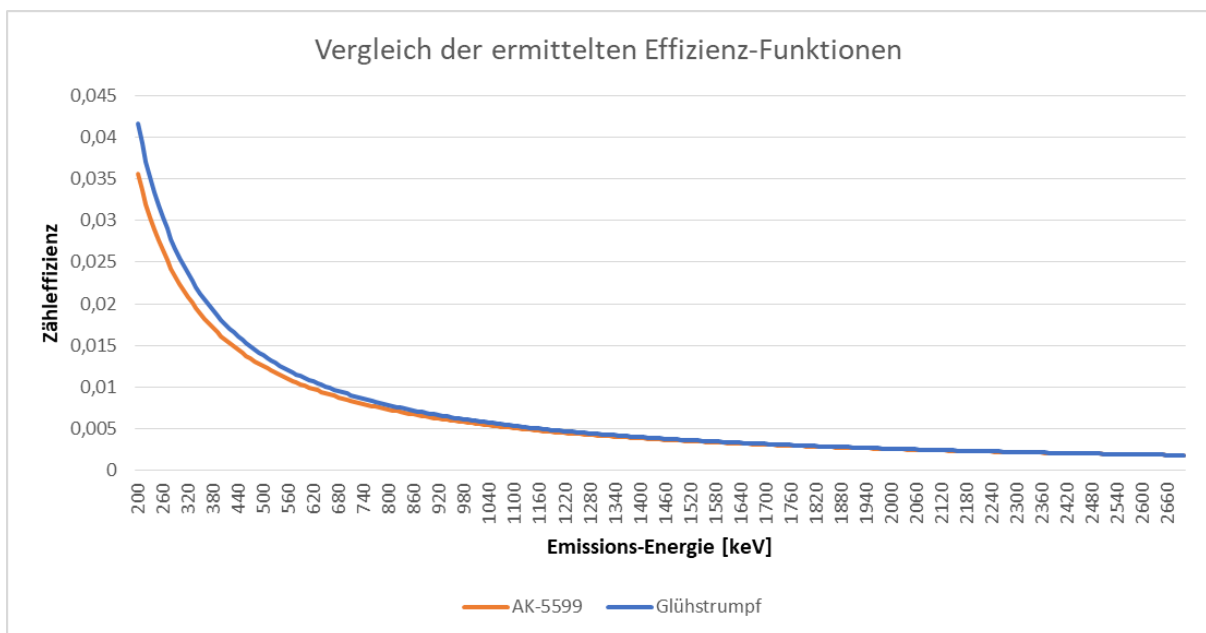


Abb. 5 - Vergleich der Effizienzkurven mit und ohne Absorption durch die Probe

Zur Plausibilitätsprüfung wurde eine Effizienzkurve mit einer Probe gleicher Geometrie und Nuklidzusammensetzung (SN: AK-5600), jedoch mit einer Dichte von 1,6 g/cm³ ermittelt. Die maximale Abweichung betrug bei einer Energie von 660 keV ca. -7,5%.

Messkampagne

Es wurden für jede Probe 15 Messungen mit einer Messzeit von einer Stunde sowie je drei Messungen mit einer Messzeit von 12 Stunden durchgeführt. Die Messungen der Proben erfolgten über einen Zeitraum von ca. einem Monat, so dass für jede Probe Analysen für den gesamten Zeitraum vorliegen. Um Aktivitätsbeiträge durch die Umgebungsstrahlung auszuschließen, wurde ein am Anfang der Messkampagne eine Untergrundmessung durchgeführt. Die ebenfalls zu Beginn der Kampagne vorgenommenen Kalibrierungen (Energie/Peakbreite und Effizienz) wurden für alle Analysen verwendet. Bei allen Analysen wurde das Untergrundspektrum durch die Software Lab-Scout Works subtrahiert.

Für die Analyse der Asche-Proben wurde eine Nuklidliste mit folgenden Emissionslinien verwendet:

Isotop	Emissions-Energie [keV]	Übergangs-Wahrscheinlichkeit [%]
Cs-137	662	85
Bi-214	609	45,5

Bi-214	1764 + 1730	15,3 + 2,8 = 18,1
K-40	1461	10,55
Tl-208	2614	35,8

Tab. 5 – Zur Analyse der Asche- und Pellet-Proben gewählte Emissionslinien

*) für Tl-208 wurde die Übergangswahrscheinlichkeit des Zerfallszweiges bezogen auf das Mutternuklid Bi-212 verwendet, da die Effizienz-Kalibrierung anhand der Th-232 Aktivität der Referenzprobe ermittelt wurde.

Am Ende der Messkampagne wurde eine erneute Untergrundmessung vorgenommen, um eventuelle Änderungen zu registrieren. Die folgende Tabelle zeigt die äquivalenten Untergrundbeiträge für die zur Analyse der Ascheproben verwendeten Emissionslinien. Die angegebenen Unsicherheiten beziehen sich ausschließlich auf die Zählstatistik. Es wurde keine signifikante Änderung des Untergrundes festgestellt.

Isotop	Emissions-Energie [keV]	Messung vom 26. 11. 2021	U (k=2) [%]	Messung vom 29. 12. 2021	U (k=2) [%]
K-40	1461	921	3	908	3
Bi-214	1764	44	22	49	24
Tl-208	2614	50	9	56	11

Tab. 6 – Messungen zur Bewertung des natürlichen Untergrundes vor und nach der Messkampagne

Im Anschluss an die Analyse der Ascheproben wurden die Holz-Pellet Proben untersucht. Aufgrund der geringen Aktivitäten wurden Messungen mit Messzeiten von 12 Stunden bis vier Tagen vorgenommen.

Messergebnisse

Asche-Proben

Die Abbildung unten zeigt ein typisches Analyseergebnis für die Probe 4 mit einer Messzeit von einer Stunde. Die Peakflächen von Cs-137 (662 keV) und Bi-214 (609 keV) sind hier etwa gleich groß.

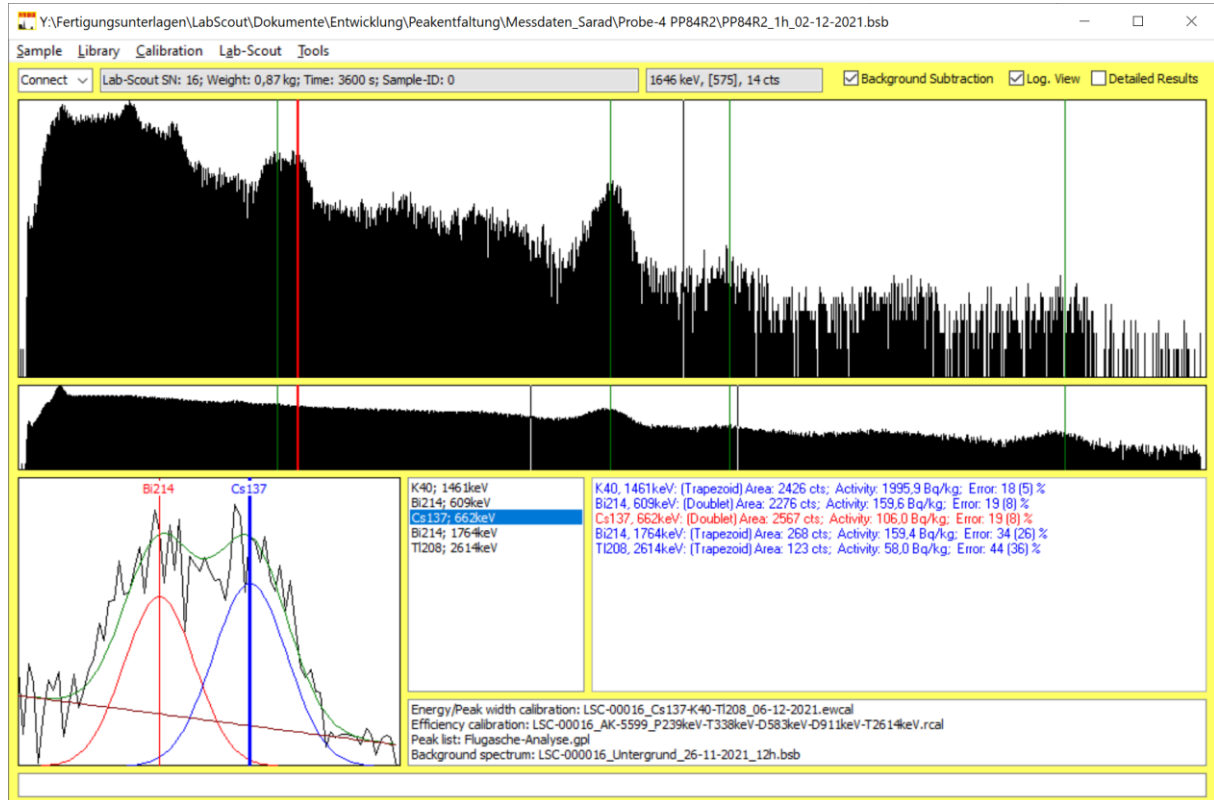


Abb. 6 – Analyse der Probe 4 durch Lab Scout Works mit einer Messzeit von einer Stunde

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Messkampagne zusammengefasst. Auf die Darstellung der Ergebnisse mit einer Messzeit von einer Stunde wurde verzichtet, da sie im Rahmen der Zählstatistik zu identischen Werten führen. Darauf wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen. Die rechte Spalte der Tabellen enthält die statistische Unsicherheit für die bei der Messung ermittelte Impulszahl der jeweiligen Emissionslinie. Diese ist rein informativ und darf nicht mit der Messunsicherheit gleichgesetzt werden. Die tatsächlich anzugebende Messunsicherheit wird im Abschnitt „Messunsicherheit und Rückführung auf ein Normal“ hergeleitet.

Probe 1

	Labor		Messung 1	Messung 2	Messung 3	U (k=2) [%]
Datum			2. 12. 2021	7. 12. 2021	14. 12. 2021	
Gewicht [kg]	0,86		0,86	0,86	0,86	
Cs-137	490 ± 38		607	604	603	1
K-40	1558 ± 116		2170	2223	2188	1
Ra-226	44 ± 2,5	Bi-214	120	118	118	9
Ra-228	67 ± 3,4					
Th-228	72 ± 4	Tl-208	75	71	66	7

Tab. 7 – Mit dem Lab Scout ermittelte gewichtsspezifische Aktivitäten für Probe 1 (3 Messungen)

Probe 2

	Labor		Messung 1	Messung 2	Messung 3	U (k=2) [%]
Datum			1. 12. 2021	8. 12. 2021	15. 12. 2021	
Gewicht [kg]	0,76		0,76 (0,95)	0,76	0,76	
Cs-137	205 ± 17		225	219	216	2
K-40	1208 ± 105		1410	1468	1491	2
Ra-226	128 ± 6	Bi-214	114	119	114	9
Ra-228	84 ± 4,2					
Th-228	80 ± 5,3	Tl-208	79	78	77	7

Tab. 8 – Mit dem Lab Scout ermittelte gewichtsspezifische Aktivitäten für Probe 2 (3 Messungen)

Probe 3

	Labor		Messung 1	Messung 2	Messung 3	U (k=2) [%]
Datum			3. 12. 2021	9. 12. 2021	16. 12. 2021	
Gewicht [kg]	0,87		0,87	0,87	0,87	
Cs-137	275 ± 22		305	299	301	1
K-40	1621 ± 120		2038	2016	2009	2
Ra-226	75 ± 4,1	Bi-214	107	108	117	10
Ra-228	74 ± 3,8					
Th-228	68 ± 4,8	Tl-208	75	68	77	7

Tab. 9 – Mit dem Lab Scout ermittelte gewichtsspezifische Aktivitäten für Probe 3 (3 Messungen)

Probe 4

	Labor		Messung 1	Messung 2	Messung 3	U (k=2) [%]
Datum			6. 12. 2021	10. 12. 2021	17. 12. 2021	
Gewicht [kg]	0,87		0,87	0,88	0,88	
Cs-137	90 ± 7,4		101	101	100	2
K-40	1644 ± 159		2107	2119	2122	1
Ra-226	96 ± 4,9	Bi-214	120	134	131	9
Ra-228	76 ± 3,5					
Th-228	70 ± 4,4	Tl-208	75	77	77	6

Tab. 10 – Mit dem Lab Scout ermittelte gewichtsspezifische Aktivitäten für Probe 4 (3 Messungen)

Probe 5

	Labor		Messung 1	Messung 2	Messung 3	U (k=2) [%]
Datum			30. 11. 2021	13. 12. 2021	20. 12. 2021	
Gewicht [kg]	0,86		0,86	0,86	0,86	
Cs-137	79 ± 6,4		83	80	82	3
K-40	2046 ± 174		2520	2499	2518	1
Ra-226	77 ± 4,4	Bi-214	176	181	159	7
Ra-228	94 ± 3,4					
Th-228	90 ± 5,1	Tl-208	90	84	81	6

Tab. 11 – Mit dem Lab Scout ermittelte gewichtsspezifische Aktivitäten für Probe 5 (3 Messungen)

Holz-Pellets

Erwartungsgemäß konnte die Aktivität von Probe 7 (0,7 Bq/kg) mit dem Lab-Scout auch bei einer Messzeit von 12 bis 24 Stunden nicht nachgewiesen werden. Für Probe 6 (6,9 Bq/kg) lieferte das Gerät jedoch reproduzierbare Messwerte. Bei solch geringen Aktivitäten ist ein signifikanter Einfluss der Untergrundmessung zu erwarten. Aus diesem Grund wurden die Analyseergebnisse unter Verwendung von drei verschiedenen jeweils zwölfstündigen Untergrundmessungen ermittelt. Zwei der Untergrundmessungen erfolgten zeitnah vor und nach der Messung der Holz-Pellet Proben. Die

dritte Untergrundmessung erfolgte mehr als einen Monat vor der Holz-Pellets Messung. Die Ortsdosisleistung am Messort betrug ca. 110 nSv/h.

Messung am	Messdauer	Aktivitätskonzentration in Bq/kg mit Untergrund-Messung vom		
		26. 11. 2021	29. 12. 2021	13. 1. 2022
7. 1. 2022	24 h	5,2	6,1	6,6
11. 1. 2022	4 d	3,1	4,9	4,9
18. 1. 2023	12 h	4,7	5,9	6,6
19. 1. 2022	12 h	-	4,3	4,0
20. 1. 2022	12 h	3,9	6,0	6,6
Mittelwert		4,22	5,44	5,74

Tab. 12 – Messergebnisse für die Pellet-Probe 6 unter Verwendung verschiedener Untergrundspektren

Eine exakte statistische Analyse der Verteilung der Messwerte erfolgte aufgrund der geringen Datenanzahl und unterschiedlichen Messzeit nicht. Die Ergebnisse unter Verwendung der beiden zeitnahen Untergrundmessungen vom 29. 12. 2021 und 13. 1. 2022 stimmen gut überein, während die Verwendung der Untergrundmessung vom 26. 11. 2021 zu einer Unterschätzung der Aktivität führt.

Reproduzierbarkeit der Messwerte und statistische Unsicherheit

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden für die jeweils 15 1-Stunden Messungen der Proben der Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt. Die Standardabweichung kann mit der von Lab-Scout Works aus der jeweiligen Zählstatistik angegebenen Unsicherheit verglichen werden. Die nachstehende Tabelle zeigt die Werte für die Analyse des Cs-137 Peaks.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
Mittelwert aus drei Messungen je 12h [Bq/kg]	605	220	302	101	82
Mittelwert aus 15 Messungen je 1 Stunde [Bq/kg]	604	220	305	101	80
Standardabweichung aus 15 Messungen je 1 Stunde [%]	1,23	2,28	2,66	4,80	6,39
Für die Probe typische Standardunsicherheit bei 1 Stunde Messzeit [%]	1,5	2,5	2	4,5	5
Kleinster 1-Stunden Einzelwert [Bq/kg]	590	211	289	90	72
Größter 1-Stunden Einzelwert [Bq/kg]	617	230	323	108	89

Tab. 13 – Reproduzierbarkeit der Messergebnisse für Cs-137

Messunsicherheit und Rückführung auf ein Normal

Ursachen der Messunsicherheit

Die Aktivitätsbestimmung erfolgt anhand folgender Formel

$$A = \frac{N}{T \cdot P \cdot m \cdot \eta}$$

A	gewichtsspezifische Aktivität eines Isotops
N	Anzahl registrierter Zerfälle im Peak der zur Analyse verwendeten Emissionslinie (Peakfläche)
T	Messzeit
P	Übergangswahrscheinlichkeit der zur Analyse verwendeten Emissionslinie
m	Masse der Probe
η	Zähleffizienz des Detektors für die Emissionsenergie der verwendeten Emissionslinie

Die Unsicherheiten für die Messzeit und die Übergangswahrscheinlichkeit sind im Vergleich zu den anderen Größen vernachlässigbar und werden nicht weiter betrachtet. Die Unsicherheit der Massebestimmung wird anhand des Datenblattes, der Auflösung der Anzeige und der werkseitigen Kalibrierung mit 2% angesetzt. Hauptfaktoren der Unsicherheitsbilanz sind die ermittelte Peakfläche und vor allem die Zähleffizienz des Detektors.

Die statistische Unsicherheit der Peakfläche wird für jede Emissionslinie anhand der Zählstatistik entsprechend der angewendeten Analysemethode geschätzt. Nicht sicher bewertbar sind systematische Abweichungen durch u.U. vorhandene Nichtlinearitäten des Untergrundes im Energiebereich der Emissionslinie. Die statistische Unsicherheit wird von der Software berechnet und angegeben.

Die Rückführbarkeit der Messung wird über die Bestimmung der Detektor-Effizienz mittels Referenzprobe und Anpassung der energieabhängigen Effizienzkurve gewährleistet. Die Unsicherheit der Zähleffizienz wird von verschiedenen Faktoren bestimmt:

- im Zertifikat angegebenen Unsicherheit der Referenzaktivität (5% für AK-5599)
- Anpassung der Effizienzkurve durch statistische Unsicherheiten bei der Ermittlung der Stützpunkte (Peakfläche)
- Physikalisch bedingte, systematische Abweichungen der Modellfunktion der Effizienzkurve von den realen Detektoreigenschaften an der Stelle der jeweiligen Emissionslinie

Die analytische Abschätzung der statistischen Unsicherheiten der Effizienzkurve an den Positionen der zu analysierenden Emissionslinien anhand der Stützstellen ist komplex, so dass eine Schätzung auf Basis von 20 Messungen mit identischer Referenz durchgeführt wurde. Ursache der Unsicherheit ist die statistische Unsicherheit der bei der Messung ermittelten Peakflächen an den Stützstellen.

Für die 20 Messungen wurden jeweils die beiden Formparameter der Anpassungs-Funktion bestimmt. Für jede der 20 erhaltenen Funktionen wurde die Effizienz an den Positionen der später zu analysierenden Emissionslinien (662 keV, 1461 keV, 1764 und 2614 keV) berechnet. Eine Prüfung der Verteilung dieser jeweils 20 Werte ergab eine Gleichverteilung. Die relative Standardabweichung der Effizienz für eine Emissionslinie kann aus dem Quotienten von Standardabweichung und Erwartungswert der jeweils 20 gleichverteilten Einzelwerte ermittelt werden.

Um den zeitlichen Aufwand zu begrenzen, wurden die Messungen nicht mit der Referenzprobe AK-5599, sondern mit einem Thorium-Glühstrumpf durchgeführt. Die Messzeit (1 Stunde) wurde dabei

so angepasst, dass die statistischen Fehler der Peakflächen für die Probe AK-5599 und den Glühstrumpf übereinstimmen (2%). Beide Proben liefern eine sehr gute Übereinstimmung des Funktionsverlaufes und die gleichen systematischen Abweichungen der angepassten Kurve an den Stützpunkten. Eine Vergleichbarkeit ist dadurch gegeben. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate der Schätzung.

	Cs-137 662 keV	K-40 1461 keV	Bi-214 1764 keV	Tl-208 2614 keV
Relative Standard-Unsicherheit der Detektor-Effizienzkalibrierung für die betrachteten Emissionslinien	0,67%	0,5%	0,65%	0,94%

Tab. 14 – Aus 20 Versuchen ermittelte Standard Unsicherheit der Effizienz-Kalibrierung an den Energieniveaus der zur Analyse verwendeten Emissionslinien

Die Unsicherheiten liegen allesamt fast eine Größenordnung unter der Unsicherheit der Aktivität der Referenzprobe und relativ dicht beieinander, so dass die Verwendung eines allgemein gültigen Unsicherheitswertes von 1% akzeptabel ist.

Die systematische Abweichung der Modellfunktion kann nicht bestimmt werden, da die Anzahl der Stützstellen begrenzt ist. Als Maß soll hier die maximale auftretende Abweichung D von 5% an einer der Stützstellen herangezogen werden. Diese Abweichung kann nicht als normalverteilte Zufallsgröße betrachtet werden und muss somit in voller Höhe zugeschlagen werden.

Messunsicherheitsbilanz

Für die Unsicherheit der Effizienz an der Position der Emissionslinie i im Spektrum gilt:

$$\eta_i = \frac{N_i}{T \cdot P_i \cdot m \cdot A_i}$$

η_i Detektor-Effizienz an Position der Emissionslinie i im Spektrum

N_i mit angepasster Effizienzkurve ermittelte anzunehmende Peakfläche der Emissionslinie i

Die Messzeit T und die Übergangswahrscheinlichkeit werden nicht als Einflussgrößen betrachtet, da ihre Unsicherheit mindestens eine Größenordnung unter denen der Größen Masse (m), Aktivität (A_i) und Peakfläche (N_i) liegt. Damit ergibt sich für die relative Unsicherheit von η folgender Zusammenhang:

$$\frac{u(\eta)}{\eta} = \sqrt{\left(\frac{u(N_i)}{N_i}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(A_i)}{A_i}\right)^2}$$

Die Terme innerhalb der Wurzel beschreiben die relativen Varianzen der einzelnen Einflussgrößen. Die relative Standardunsicherheit der Aktivität beträgt laut Zertifikat der Referenz-Probe 0,05, die der Massebestimmung 0,02 und die experimentell ermittelte (s.o.) relative Standardunsicherheit der Peakfläche 0,01.

Die relative Unsicherheit für die Detektor-Effizienz beträgt damit:

$$\frac{u(\eta)}{\eta} = \sqrt{0,01^2 + 0,02^2 + 0,05^2} \approx 0,055$$

Entsprechend gilt für die relative Unsicherheit der Aktivitätsbestimmung unter Verwendung der vorher bestimmten Unsicherheit der Detektor-Effizienz:

$$\frac{u(A_i)}{A_i} = \sqrt{\left(\frac{u(N_i)}{N_i}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\eta_i)}{\eta_i}\right)^2}$$

Die relative Unsicherheit der Peakfläche wird den Ergebnissen der jeweiligen Messung entnommen. Die folgende Tabelle zeigt exemplarisch die relativen Unsicherheiten für die Peakflächen (N_{Cs-137} ; typische statistische Unsicherheit aus Messung) und die gewichtsspezifischen Aktivitäten (A_{Cs-137} mittels obiger Formel) von Cs-137 jeweils für eine und zwölf Stunden Messzeit. Für die Unsicherheit der Masse-Bestimmung wird auch hier der Wert 0,02 verwendet.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
$u^*_{rel}(N_{Cs-137})$ bei T = 1h	0,015	0,025	0,02	0,045	0,05
$u^*_{rel}(N_{Cs-137})$ bei T = 12h	0,005	0,01	0,005	0,01	0,015
$u^*_{rel}(A_{Cs-137})$ bei T = 1h	0,061	0,064	0,062	0,074	0,077
$u^*_{rel}(A_{Cs-137})$ bei T = 12h	0,059	0,06	0,059	0,06	0,061

Tab. 15 – Zu erwartende Standardunsicherheiten für Cs-137

Für die Angabe der Unsicherheit ist ein Vertrauensintervall von 95% zu verwenden ($k = 2$). Diesem Wert muss die maximal zu erwartende systematische Abweichung der tatsächlichen Detektor-Effizienz von der Kennlinie ($D = 0,05$) zugeschlagen werden:

$$U(A_{Cs-137}) = A_{Cs-137} \cdot (2 \cdot u^*_{rel}(A_{Cs-137}) + D)$$

Die folgende Tabelle zeigt die für die fünf Proben zu erwartenden absoluten Unsicherheiten

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
A_{Cs-137} [Bq/kg]	605	220	302	101	81
$U(A_{Cs-137})$ bei T = 1h [Bq/kg]	104	39	53	20	17
$U(A_{Cs-137})$ bei T = 12h [Bq/kg]	102	38	51	17	14

Tab. 16 – Erweiterte Unsicherheiten für die gewichtsspezifische Aktivität von Cs-137

Schlussfolgerungen

Haupteinflussgrößen für die Messunsicherheit sind die Unsicherheit der Aktivität der Referenzprobe sowie die anzunehmende systematische Abweichung der tatsächlichen Detektor-Effizienz von der angepassten Funktion an den Stellen der Emissionslinien. Erwartungsgemäß spielen die Unsicherheiten bei der Massebestimmung und der Funktionsanpassung mittels Stützstellen eine untergeordnete Rolle. Der Einfluss der Messzeit über die Zählstatistik wird erst bei Aktivitäten im Bereich unter 100 Bq/kg deutlich sichtbar.

Für eine Verringerung der Unsicherheit müssten demzufolge Referenzproben mit geringerer Unsicherheit der angegebenen Aktivität verwendet werden. Die systematische Abweichung der Effizienz-Funktion kann durch die Verwendung von Referenzproben gesenkt werden, welche bereits die später zu analysierenden Emissionslinien enthält.

Bewertung der Messergebnisse und des Messverfahrens

Die Ergebnisse aller Messungen einschließlich der Fehlergrenzen sind konsistent und reproduzierbar. Die Ableitung der Messunsicherheit kann plausibel dargestellt werden. Die gemessenen Cs-137 und Tl-228 Aktivitäten aller Proben zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Laboranalyse. Tendenziell liegen die Messergebnisse im Bereich von ca. 5% bis 10% über denen der Laborwerte. Dies dürfte ein Indiz für eine systematische Abweichung aufgrund der Effizienz-Kalibrierung beider Messeinrichtungen sein. Die Probe 1 zeigt für Cs-137 eine deutlich höhere Abweichung von knapp 25%. Dennoch überlappen sich die Vertrauensbereiche beider Analysen (obere Grenze Labor = 528 Bq/kg; untere Grenze Messung = 501 Bq/kg). Unter der Annahme der o.g. systematischen Überschätzung aufgrund der Effizienz-Kalibrierung relativiert sich die Abweichung.

Die gemessenen K-40 Aktivitäten liegen um ca. 25% oberhalb der Werte aus den Laboranalysen. Auch hier weist lediglich Probe 1 mit 40% eine höhere Abweichung vom Laborwert auf. Diese Abweichung ist nicht plausibel, da die Bestimmung der Kaliumpermanganat-Probe mit praktisch definierter Aktivität eine Abweichung von minus 5 Prozent ergab. Der Beitrag der Umgebungsstrahlung liegt mit einem Äquivalent von etwa 900 Bq/kg bereits im Bereich der Proben-Aktivitäten. Deshalb wurden die Messergebnisse ein weiteres Mal ohne Abzug des Untergrund-Spektrums ermittelt und der Beitrag der Untergrundmessung abgezogen. Dabei traten lediglich geringe Abweichungen im Bereich der Zählstatistik auf. Weiterhin wurden die Ergebnisse unter Verwendung der zweiten Untergrundmessung (erfolgte nach Ende der Messkampagne) berechnet. Die Abweichungen bewegen sich im einstelligen Bq/kg-Bereich.

Zur Bewertung der o.g. Abweichungen wurden die Proben 1 bis 5 sowie der Referenzstandard (AK5599) im Rahmen eines Praktikums an der TU Dresden mittels HPGe Analyse untersucht. Eine Unsicherheitsanalyse des Analyseverfahrens wurde nicht durchgeführt. Die insintrische Effizienz des Detektors wurde um einen Geometrie-Faktor (Marinelli-Becher) unter Verwendung der Messung des Referenzstandards erweitert. Damit ergaben sich folgende Ergebnisse:

Cs-137 Aktivitäten in Bq/kg

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
Labormessung	490	205	275	90	79
Lab Scout	605	220	302	101	82
TU Dresden	550	200	279	97	80

Tab. 17 – Von der TU Dresden ermittelte, gewichtsspezifische Cs-137 Aktivitäten im Vergleich

K-40 Aktivitäten in Bq/kg

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
Labormessung	1558	1208	1621	1641	2046
Lab Scout	2188	1461	2016	2119	2518
TU Dresden	2184	1611	1975	2101	2470

Tab. 18 – Von der TU Dresden ermittelte, gewichtsspezifische K-40 Aktivitäten im Vergleich

Im K-40 Werte der Messungen von der TU Dresden und dem Lab Scout stimmen gut überein. Auch die Ergebnisse für Probe 1 passen gut zueinander, allerdings besteht auch hier die generelle leichte Überschätzung der Cs-137 Werte. Dies dürfte demnach durch die systematische Abweichung der Effizienzkurve des Lab Scout bei 660 keV bedingt sein, da derselbe Referenzstandard verwendet wurde. Betrachtet man die Effizienzkurve im Abschnitt Effizienz-Kalibrierung, so ist bei 583 keV eine Abweichung von ca. -5,5% zu verzeichnen während die Interpolation im Bereich von 911 keV bis 2614 keV eine Abweichung von ca. +1% für K-40 (1463 keV) erwarten lässt. Eine plausible Erklärung der

Differenz zur Labormessung konnte mangels weiterführender Informationen über die Labormessung nicht gefunden werden.

Das Messverfahren liefert für den Probentyp und die betrachteten Aktivitätsbereiche verlässliche Messwerte bereits bei Messzeiten von einer Stunde. Mit den abgeleiteten Unsicherheiten im Bereich von 15 bis 20 Prozent für die Cs-137 Aktivitätsbestimmung erfüllt der Lab-Scout mit der Betriebssoftware Lab-Scout Works die Anforderungen eines Schnellverfahrens zur Analyse von Ascheproben aus Biomassekraftwerken. Während der ca. einmonatigen Kampagne waren keine Kalibrier- oder Wartungsarbeiten notwendig. Dies zeigt, dass die Messeinrichtung generell mit einem sehr geringen personellen und materiellen Aufwand betrieben werden kann.

Einsatzgrenzen ergeben sich aus den Aktivitäts-Verhältnissen der Isotope Cs-137 und Bi-214 bzw. Tl-208 als Teil eines Doublets. Ab einem Peakflächenverhältnis von 10:1 steigt die Unsicherheit für die Emissionslinie mit der geringeren Fläche stark an. Für die Analyse von Cäsium ist dies der Fall, wenn die Summe der Aktivitäten von Bi-214 und Tl-208 das Zwanzigfache der Aktivität von Cs-137 übersteigt.

Die Nachweisgrenzen der Cs-137 Analyse sind von der Ortsdosisleistung am Messort und von den Aktivitäten der natürlichen, in der Probe enthaltenen Radionuklide abhängig. Die Messungen der Holz-Pellet Probe 6 haben gezeigt, dass eine reproduzierbare Cs-137 Messung bei Aktivitätskonzentrationen im Bereich von 5 bis 10 Bq/kg bei einer Messzeit von 12 Stunden möglich ist. Die Standardabweichung der Messungen kann anhand der Messdaten mit 15% bis 20% angenommen werden. Die relative Gesamtmessunsicherheit ($k = 2$) liegt damit im Bereich von 40% bis 50%. Geht man davon aus, dass sich die Aktivitäten natürlicher Radionuklide in Biomaterial generell auf ähnlichem Niveau bewegen, so bietet das Analyseverfahren zusätzlich die Möglichkeit, kritisches Material bereits vor der Verbrennung zu identifizieren.