

## Bestimmung von $^{41}\text{Ca}$ in Reaktorbeton über Resonanzionisations-Massenspektrometrie mit schmalbandigen Diodenlasern

K. Blaum, B.A. Bushaw†, S. Diel, Ch. Geppert, A. Kuschnick, P. Müller,  
A. Nähler\*, W. Nörtershäuser†, N. Trautmann\*, K. Wendt

Institut für Physik, \*Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

† Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 99352, USA

Am Institut für Physik wird in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kernchemie sowie dem Pacific Northwest National Laboratory eine Methode für den empfindlichen Ultraspurennachweis des langlebigen Radionuklids  $^{41}\text{Ca}$  entwickelt, die auf der Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) mit schmalbandigen Diodenlasern basiert. Mit dieser Methode wurden Reaktorbetonproben auf ihren  $^{41}\text{Ca}$ -Gehalt hin untersucht. Dies hängt damit zusammen, daß beim Rückbau von kerntechnischen Anlagen möglichst alle Radionuklide erfaßt werden sollen.  $^{41}\text{Ca}$  wird durch Neutroneneinfang aus dem stabilen Ca-Isotop  $^{40}\text{Ca}$  gebildet, welches sich in großen Mengen in dem den Reaktorkern umgebenden Beton des biologischen Schildes befindet. Wegen seiner ungünstigen Zerfallseigenschaften (100% EC) ist  $^{41}\text{Ca}$  mit radiometrischen Methoden nur schwierig nachzuweisen. Die RIMS bietet eine ideale Alternative.

Für diese Untersuchungen lagen insgesamt drei Betonpulverproben vor, die einer außer Betrieb befindlichen Forschungsreaktoranlage entnommen wurden. Die Proben wurden zunächst chemisch aufgearbeitet, um das Calcium zu isolieren sowie den Gesamtgehalt an Calcium durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zu bestimmen. Anschließend wurden mittels RIMS die relative Isotopenhäufigkeit von  $^{41}\text{Ca}$  gemessen. Mit den Ergebnissen beider Messungen konnte dann der Gehalt an  $^{41}\text{Ca}$  pro Gramm Beton angegeben werden.

Für alle drei Betonproben wurde die chemische Aufarbeitung mit jeweils 500 mg Probenmaterial mehrfach durchgeführt, wobei das abgetrennte Calcium in 10 ml Salpetersäure als Endfraktion vorlag. Mittels RFA wurde in einem Aliquot der salpetersauren Lösung die Calcium-Konzentration bestimmt. Bei einem Teil der Proben wurde eine bekannte Menge  $^{47}\text{Ca}$  als radioaktiver Tracer zugesetzt, der durch Bestrahlung von 10 mg Ca im TRIGA Mainz erzeugt wurde. Damit konnte die chemische Ausbeute des Trennungsgangs durch  $\gamma$ -Spektroskopie zu  $92(\pm 4)\%$  bestimmt werden. Zusätzlich enthielt der Tracer jedoch auch eine bekannte Menge an  $^{41}\text{Ca}$ , die bei Bewertung der Ergebnisse zu berücksichtigen war.

Für die RIMS Messung wurden jeweils 10  $\mu\text{l}$  der salpetersauren Lösung auf einer Titanfolie eingedampft, diese in den Atomstrahlöfen der Nachweisapparatur eingebracht und ausgeheizt. Im resultierenden kollimierten Atomstrahl wird das Calcium durch eine zweistufig-resonante Anregungsleiter mit nachfolgender nichtresonanter

Photoionisation mittels schmalbandiger cw-Laserstrahlung element- und isotopenselektiv ionisiert. Die entstandenen Ionen werden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) massenselektiv nachgewiesen. Die Frequenzen der resonanten Anregungsleiter sowie der QMS werden während der ca. 30-minütigen Ausheizphase zwischen den Werten für  $^{41}\text{Ca}$ , dem Referenzisotop  $^{43}\text{Ca}$  sowie einer geeigneten Position zur Bestimmung des Untergrundes auf der Masse 41 zyklisch verstimmt. Summiert man alle Ereignisse während einer Messung auf, so erhält man das Isotopenverhältnis  $^{41}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$ . Zusammen mit der konstanten und sehr gut bekannten natürlichen  $^{43}\text{Ca}$  Isotopenhäufigkeit von 0.1336%, der totalen Ca-Konzentration in der salpetersauren Lösung aus der RFA-Messung sowie der chemischen Ausbeute, kann der  $^{41}\text{Ca}$ -Gehalt pro Gramm Probenmaterial berechnet werden. Die Aktivität ergibt sich aus der Halbwertszeit des  $^{41}\text{Ca}$  mit  $T_{1/2} = 1,03 \times 10^5$  Jahren. Die Nachweisgrenze dieser Methode wird durch den Untergrund auf Masse 41 bestimmt, der hauptsächlich aus der Bildung von  $^{40}\text{CaH}^+$ -Ionen resultiert. Bei der für diese Messungen gewählten zweistufig-resonanten Ionisationsleiter liegt sie bei einer relativen  $^{41}\text{Ca}$ -Isotopenhäufigkeit von  $5 \times 10^{-10}$ .

Bei den Messungen der Proben mit Tracer entsprach die erhaltene  $^{41}\text{Ca}$ -Häufigkeit, die im Bereich von  $2 \times 10^{-9}$  bis  $7 \times 10^{-9}$  lag, innerhalb der Fehler sehr gut der durch den Tracer zugesetzten Menge. Die Reproduzierbarkeit von ca. 10% in der gemessenen  $^{41}\text{Ca}$ -Häufigkeit war mit den Fehlern durch die Zählstatistik vereinbar. Dieses Ergebnis zeigte, daß der eigentliche  $^{41}\text{Ca}$ -Gehalt der Proben deutlich unter dem durch den Tracer zugesetzten Anteil von ca. 1 Bq pro Gramm Beton liegen mußte, was sich bei Messungen der Proben ohne Tracer auch bestätigte. Dort ergaben sich  $^{41}\text{Ca}$ -Isotopenhäufigkeiten, die an oder unter der Nachweisgrenze von  $5 \times 10^{-10}$  lagen. Unterhalb dieses Wertes können aufgrund von untergrundbedingten systematischen Fehlern bisher keine Angaben gemacht werden, so daß entsprechend der Nachweisgrenze ein oberer Grenzwert von ca. 100 mBq  $^{41}\text{Ca}$  pro Gramm Beton für alle Proben resultierte.

Durch Anwendung einer dreistufig-resonanten Anregungsleiter läßt sich der Untergrund auf Masse 41 weiter reduzieren und damit die Nachweisgrenze um etwa zwei Größenordnungen erniedrigen. Entsprechende Messungen sind vorgesehen.