

Pu-241 Bestimmung mit LSC an α -Plates

KIT-Sicherheit und Umwelt (SUM)
Radioanalytische Labore

Hoeppener-Kramar, U., Albrecht, L., Loës, S., Kögel, S., Rieger, T.

Sicherheit und Umwelt
Management | Überwachung | Messung | Vernetzung

Sicherheit ist kein Zufall

Inhalt

1. Auftreten, Entstehung und Bedeutung von Pu-241
2. Klassische radioanalytische Pu-241 Bestimmung
 - A) Pu- α -Analyse
 - B) Pu-241-Bestimmung
3. Problem bei Direktmessung der α -Plates und mögliche Lösungen für das Problem
 - A) α -Spillover bei LSC mit α/β Diskriminierung
 - B) Kalibrierung des LSC für die Pu-241 Messung an α -Plates
4. Mögliche Deutung des α -Spillovers
5. Zusammenfassung

1. Auftreten, Entstehung und Bedeutung von Pu-241

Pu-241 Analytik wird von Kunden nur selten angefragt

Darum nur **einfache und billige Verfahren** für ein Auftragslabor rentabel

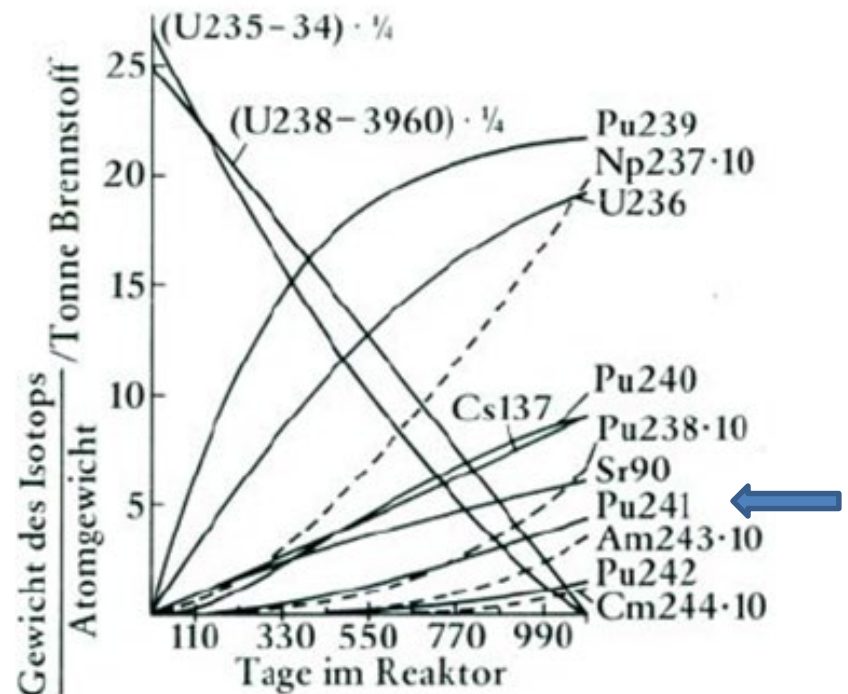
Grund für die Analyse von Pu-241:

*Entstehung durch Neutronenaktivierung
in Kernreaktoren*

→ Anstieg der Konzentration mit
steigendem Abbrand

Am 240 50.8 h sf ε γ 988, 889... e α 5.378... α→g	Am 241 432.6 a sf α 5.486, 5.443... γ 60, 26..., e, g sf σ 60 + 640 σ _f 3.15	Am 242 141 a 16.02 h sf IT (49) e ⁻ , α 5.207... sf σ 1700 σ _f 5900 σ _f 2100
Pu 239 24110 a sf α 5.157, 5.144... γ (13, 52...), e ⁻ m, sf σ 270, σ _f 752	Pu 240 6561 a sf α 5.157, 5.144... γ (4...), e ⁻ , g sf σ 290, σ _f ~0.059	Pu 241 14.329 a sf e ⁻ , α α 4.8... γ (149...) σ 370, σ _f 1010
Np 238 2.099 d β ⁻ 0.3, 1.2... γ 984 1029 1026, 924..., e ⁻ g, σ _f 2600	Np 239 2.356 d β ⁻ 0.4, 0.7... γ 106, 278 228..., e ⁻ , g σ 32 + 19, σ _f < 1	Np 240 7.22 m 61.9 m β ⁻ 2.2... γ 555 597..., e ⁻ IT g β ⁻ 0.9 γ 566, 974 601, 448... g
U 237 6.752 d β ⁻ 0.2, 0.5... γ 60, 208..., e ⁻ σ ~100 σ _f < 0.35	U 238 280 ns 4.468·10 ⁹ a α 4.186... IT 2513 γ (50...), e ⁻ 1879... sf, 2β ⁻ , σ 2.7 σ _f 3E-6	U 239 23.45 m β ⁻ 1.1, 1.3... γ 75, 44..., e ⁻ σ 22, σ _f 15

Schumann, N., Masterarbeit, IRS, 2018



Geringer, H., Fricke, J., PhiuZ, 1977

Auftreten, Entstehung und Bedeutung von Pu-241

Wie radiotoxisch ist Pu-241 ?

Pu-241 ist das einzige relevante Pu- β -Nuklid

→ sehr niederenergetisch ($E_{\max} = 20,8 \text{ keV}$), darum radiologisch nicht relevant

Pu 5407 3228 [244] α	Pu228 4 ms 0+ α	Pu229 0+ α	Pu230 0+ α	Pu231 0+ α	Pu232 34.1 m 0+ EC, α	Pu233 20.9 m 0+ EC, α	Pu234 8.8 h 0+ EC, α	Pu235 28.3 m (5/2+) EC, α	Pu236 2.858 y 0+ α ,f	Pu237 48.3 d 7/2- EC, α *	Pu238 87.7 y 0+ α ,f	Pu239 24110 y 1/2+ α ,f	Pu240 6563 y 0+ α ,f	Pu241 14.35 y 5/2+ β , α ,f,...	Pu242 3.733E+5 y 0+ α ,f	Pu243 4.956 h 7/2+ β	Pu244 8.08E+7 y 0+ α , β , β ,f,...	Pu245 10.5 h (9/2-) β	Pu246 10.84 d 0+ β	Pu247 2.27 d β
--	--	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--	--	---	--	--	--	---	--	---	--	---	--	--	---	--	-----------------------------------

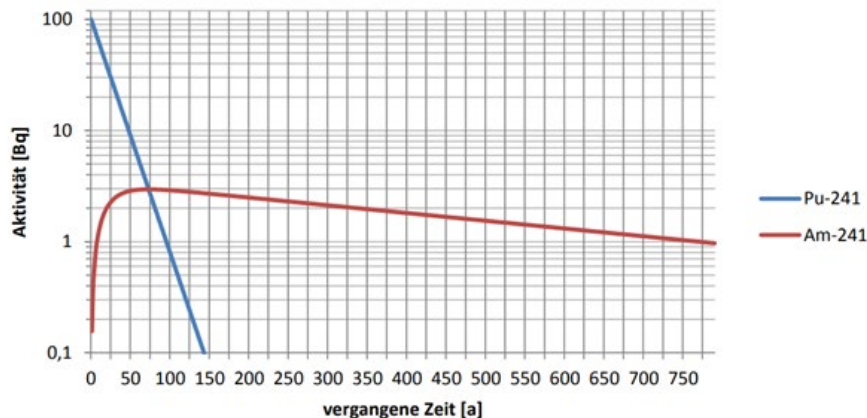
Nuclear Data abgerufen 01.06.2021

Aber:

Zerfall zu **Am-241** → α - und γ -Strahler

→ Aufbau mit der Zeit (kein säkulares Gleichgewicht)

Zerfall von Pu-241 und der Tochter Am-241



Am-241 ist
radiotoxologisch (Actinid)
und Langzeit **relevant**

$T_{1/2}$ Pu-241 = 14,33 a

$T_{1/2}$ Am-241 = 432,6 a

Albrecht, L., DHBW/KIT Projektarbeit 2016

2. Klassische radiochemische Pu-241-Bestimmung

Grundlage auch heute noch:

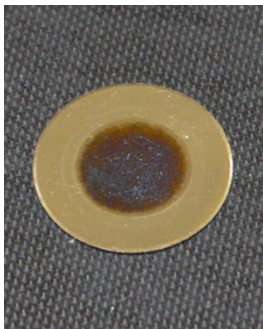
Entwicklungsarbeiten von R. Odoj und H. Schüttelkopf

A) 1. Schritt immer → Pu- α -Analyse :

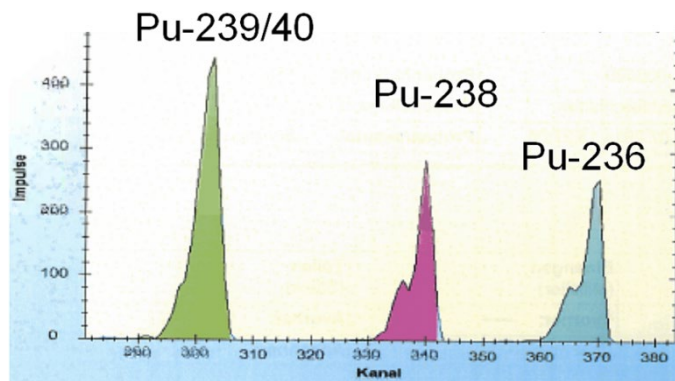
- Abtrennung des Elementes Plutonium aus der Probe unter Verwendung eines Pu-Tracers → Isotopenverdünnungsanalyse
- Elektrodeposition zur Herstellung eines α -Präparates
- α -Spektrometrie



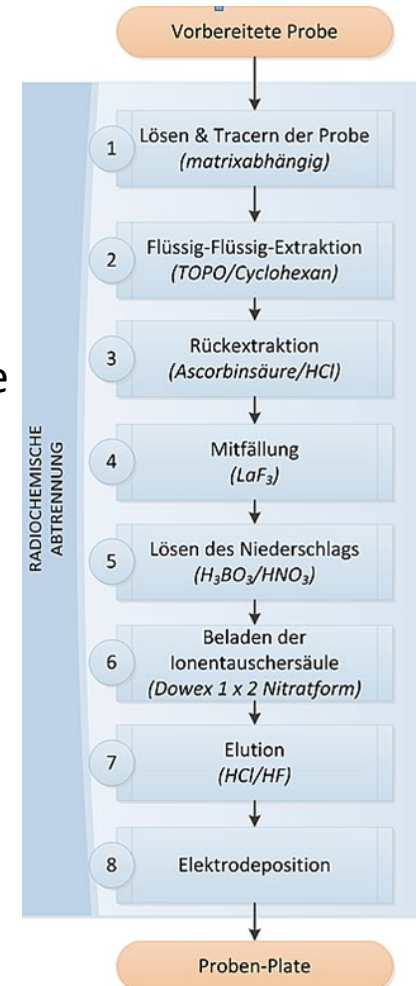
Elektro-
depositions-
Zelle



Elektro-
deponiertes
 α -Plate



α -Spektrum der Analyt-Nuklide
Pu-238 und Pu-239/40 und des
Tracers Pu-236

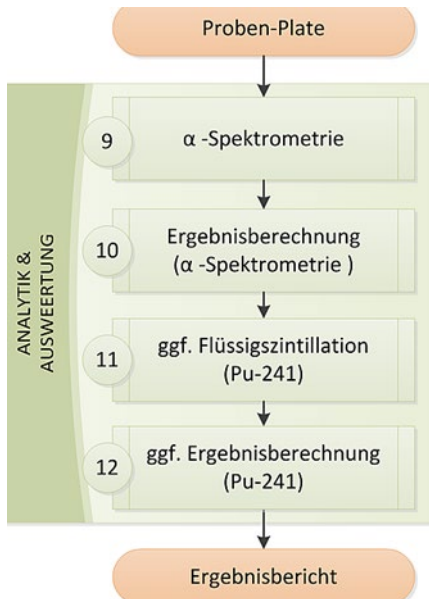


Beispiel eines
klassischen
radiochemischen
Trennungsganges für Pu

B) Pu-241 Bestimmung

Immer ausgehend vom α -Messpräparat

a) Am-241 auf dem α -Plate nachwachsen lassen



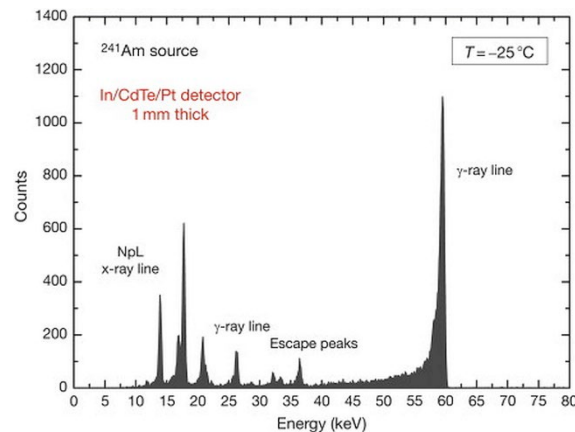
$$T_{1/2} \text{ Pu-241} = 14,33 \text{ a}$$

→ Aufwachsen von Am-241 erfolgt sehr langsam

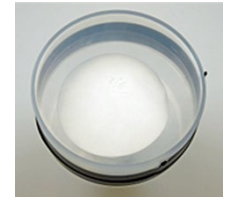
Messung
entweder

→ mit **γ -Spektrometrie**, z.B. mit Wischtest-Geometrie

γ -Spektrum von Am-241
 γ -Linie bei 58,9 keV
oft überlagert von
Röntgenlinien
→ nicht sehr empfindlich



Sciencedirect.com, abgerufen: 05.06.2021



a) Am-241 auf dem α -Plate nachwachsen lassen

Messung alternativ

mit **α -Spektrometrie** → deutlich empfindlicher als γ -Spektrometrie

Auswertung auch mit Isotopenverdünnungsanalyse

→ keine eigene Kalibrierung notwendig

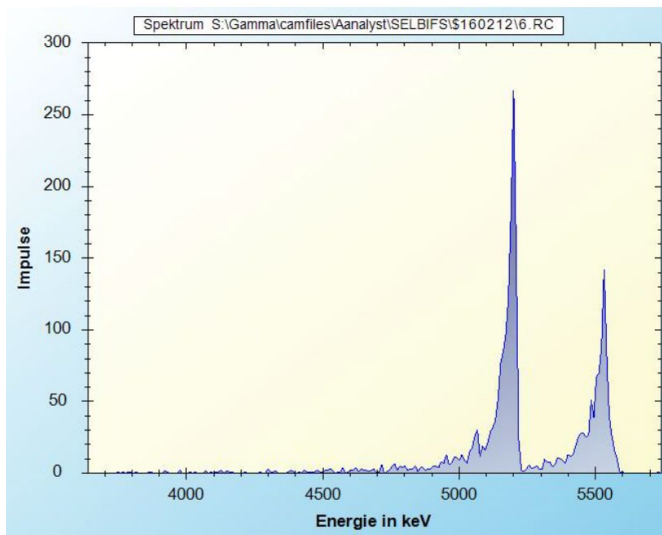


Abb.: α -Spektrum von Am-241 (höherenergetisch) und Pu-239

Aber:

❖ Am-241 ($E_{\alpha} = 5,486$ MeV)

überlagert durch

❖ Pu-238 ($E_{\alpha} = 5,499$ MeV) aus der Probe

→ *rechnerische Korrektur reduziert die Genauigkeit der Bestimmung*

Fazit:

Auch bei 10 – 100 fachen Gehalten an Pu-241 gegenüber Pu-238:

➤ **6 Wochen Aufwuchszeit** für Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen

Verfahren für die Routine zu zeitaufwändig

b) Plutonium vom α -Plate lösen und Lösung im LSC messen

Probleme:

Für Pu-241 gibt es keinen isotopischen Tracer (anderes Pu- β -Nuklid)

→ Ausbeute für Pu-241 in Messprobe bestimmen

1) chemische Ausbeute der Pu-Abtrennung:

➤ Mit Effizienz-kalibriertem α -Spektrometer auf α -Plate ermitteln

2) Ausbeute des Ablösens vom Plate:

➤ Durch erneute α -Spektrometrie nach Ablösung erfassen

Pu-241 in der **wässrige Ablauglösung** nach Matrixeinstellung **im LSC messen**

Auswertung

entweder

→ mit Quenchkurve

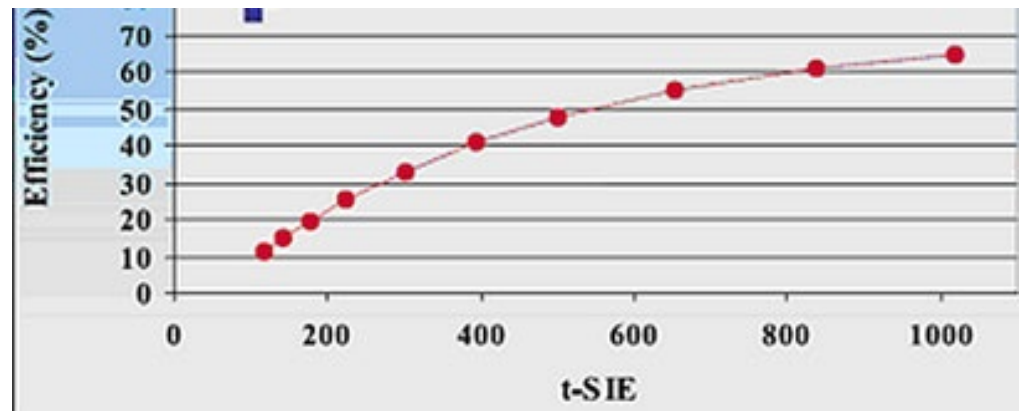
β -Energie Pu-241 \approx H-3

E_{\max} Pu-241 = 20,8 keV

E_{\max} H-3 = 18,56 keV

Darum:

→ **Quenchkurve und Messroutinen
von H-3 nutzen**



Thomson, J., Liquid Scintillation Application Note P11399, Perkin Elmer, 2002

Plutonium vom α -Plate lösen und Lösung im LSC messen

Auswertung

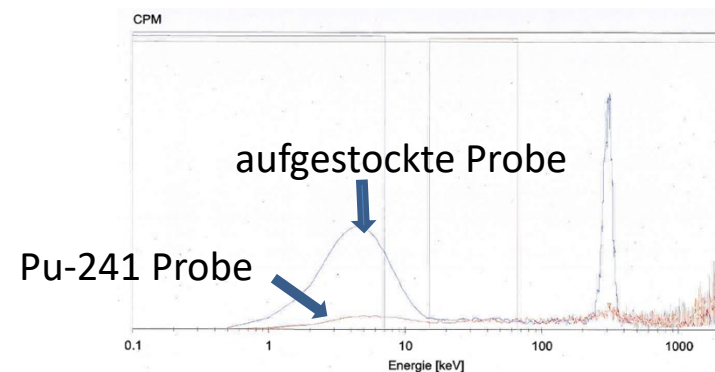
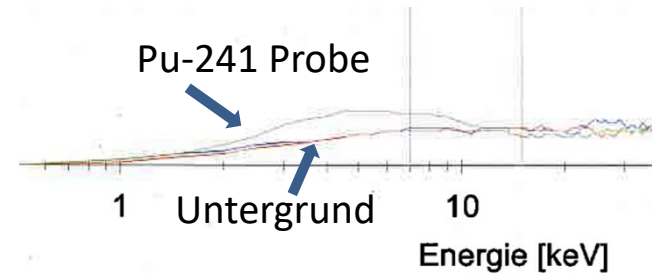
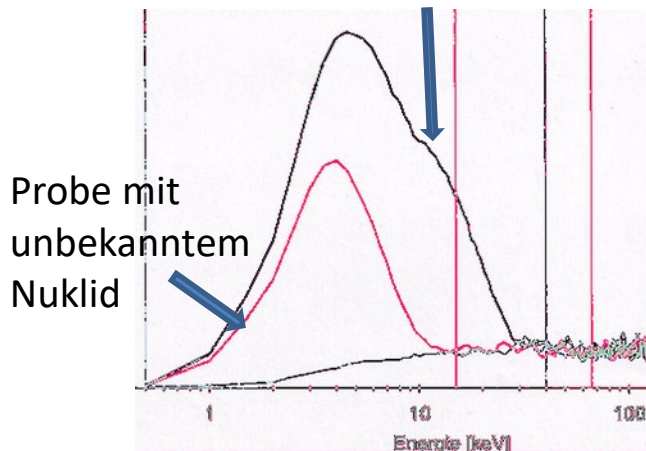
alternativ

mit **Aufstockung** = **Standardadditionsverfahren** :

1. Messung Chemikalienuntergrund
2. Messung Probenlösung
3. Messung mit Pu-241 Standard

aufgestockte Probenlösung

Aufstockung



Positiver Nebeneffekt:

*Enthält die Probe nicht den gesuchten Analyt
(Pu-241)*

*Sondern ein anderes Nuklid mit ähnlichem E_{mittel}
→ Abweichung als Schulter im Signal sichtbar*

LSC Messung mit α/β -Diskriminierung

Bessere Ergebnisse für die LSC – Messung von Pu-241 neben Pu- α -Nukliden

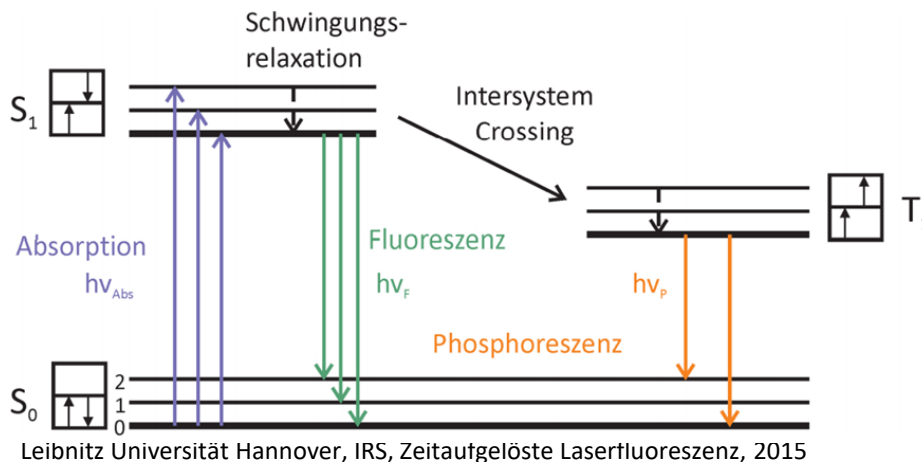
→ LSC mit α/β Diskriminierung

β-Emission:

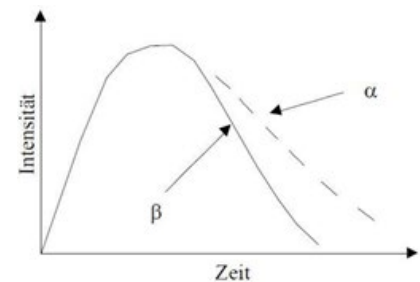
- geringe kinetische Energie
- geringer LET (linearer Energietransfer)
- Anregung der lumineszierenden Moleküle des Cocktails
in den Singulett Zustand (S_1)

→ direkte Photonenabgabe = Fluoreszenz

α -Emission: hohe kinetische Energie, hoher LET
Anregung der lumineszierenden Moleküle des Cocktails
in den Triplett Zustand (T_1) - Intersystem Crossing
→ verzögerte Photonenabgabe = Phosphoreszenz
(spinverbotener Übergang oder $T_1 - T_1$ Wechselwirkung)



α -Ereignisse zeigen statistisch länger andauernde Photonenemissionen als β -Ereignisse



Edler, R., Applikationsnote 17, Perkin Elmer - LSC Applikationsnoten, 2018

LSC Messung mit α/β -Diskriminierung

Unterscheidung der α - und β - Ereignisse durch Setzen einer **Diskriminatorschwelle**

➤ **PDD = Puls Decay Discriminator**

Ziel: Definition eines *Zeitpunktes nach dem Zerfallsereignis*

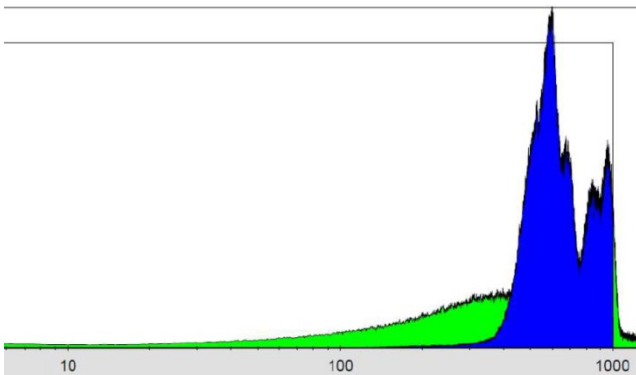
➤ länger = α ; kürzer = β

So dass keine Missklassifizierung = **kein „Spillover“** auftritt

→ für α -Ereignisse als β s

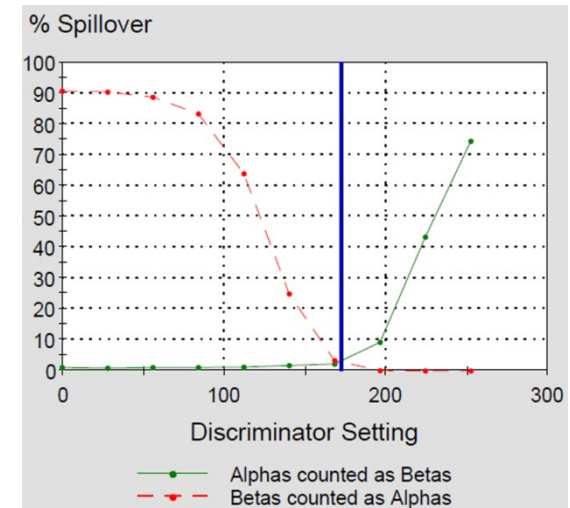
→ für β -Ereignisse als α s

Dafür: Durchführung einer Pulse Decay Analyse (**PDA**)



Rieger,T, DHBW/KIT, Praxisprojekt II, 2020

Bei einem guten PDD → gibt es kaum Spillover
Die Spektren sind sauber getrennt in
einen α -Kanal und einen β -Kanal
(Beispiel: Ra-226 und Folgeprodukte)



Rieger,T, DHBW/KIT, Praxisprojekt IV, 2021

Fazit: Das Verfahren des Ablösens von Pu- vom α - Plate und Messung des Pu-241 im LSC

Ist gut und empfindlich → aber relativ aufwändig

c) Direktmessung des Pu- α -Plates im LSC

Plate in ein Weithals-Vial einlegen

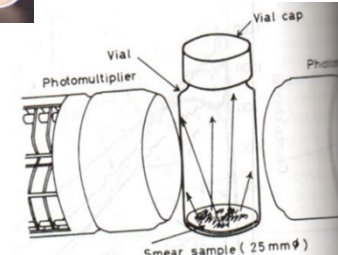
mit Cocktail überschichten (\rightarrow Belag darf sich nicht lösen)

✓ schlechter Wirkungsgrad

\rightarrow wegen begrenzter Kontaktfläche Probe/Cocktail

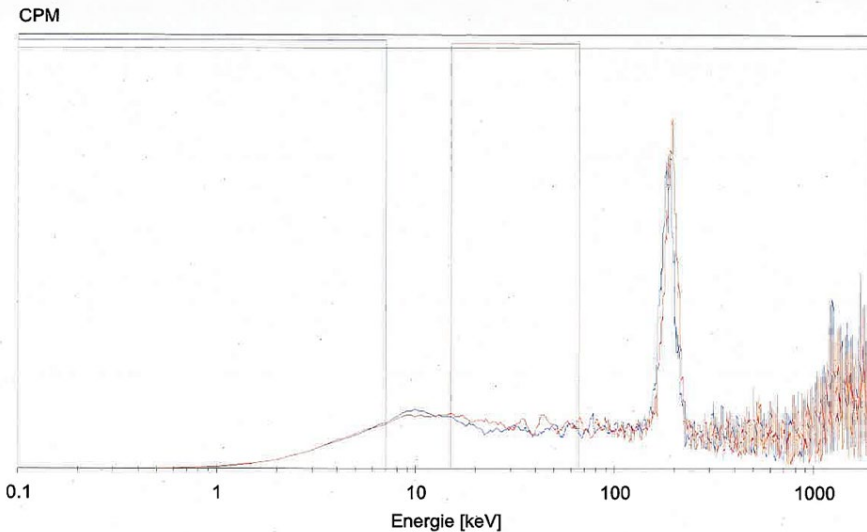
✓ kein Quench (höherer Wirkungsgrad)

\rightarrow da keine chemische Wechselwirkung Probe/Cocktail



Zinsser, w., Präsentation KII-FIU, 2018

ohne α/β Diskriminierung erhält man dieses Spektrum



Annahmen 1983 (Godoy, J.M., KfK 3531):

\rightarrow Signal bei 0 -15 keV = Pu-241

Größe =

▪ Funktion der Pu-241 Aktivitätskonzentration

▪ **Funktion der Masse** auf dem α -Plate

Ermittelt über die Halbwertsbreite (FWHM)

LSC Wirkungsgrad = f (Massenschwächung)

$$\epsilon_{\text{LSC}} = a * \text{FWHM} + b$$

3. Problem bei Direktmessung der α -Plates → und mögliche Lösungen für das Problem

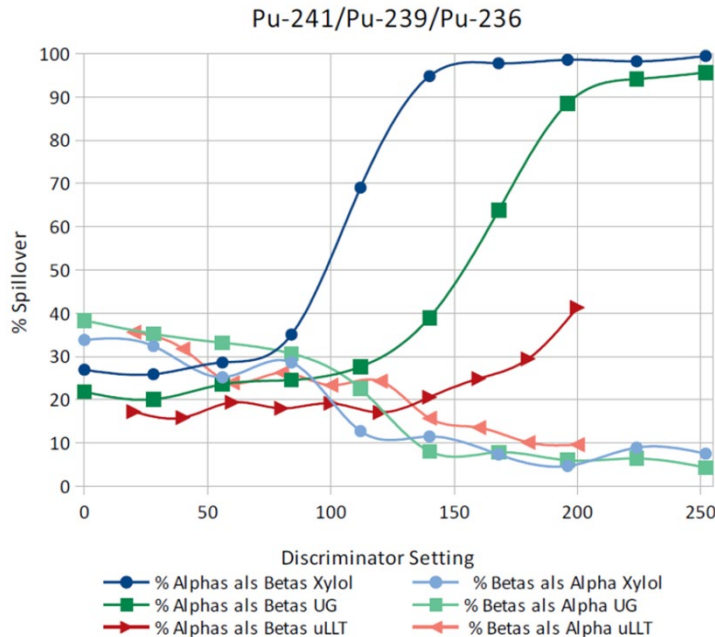
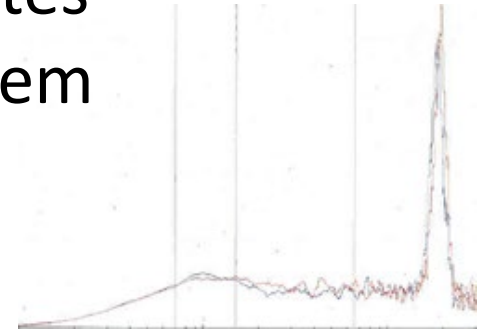
Bei den LSC Spektren der Plates (Kontinuum) erscheint

→ eine α/β Diskriminierung geraten

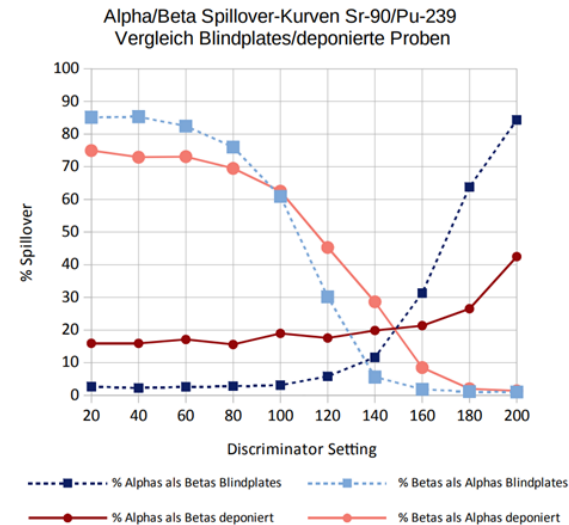
Problem:

Es gibt **keinen PDD**, bei dem **kein Spillover** der α -Emissionen in den β -Kanal erfolgt

Die Größe des Spillover ist auch eine Funktion des Cocktails



Loës,S, Projektarbeit II, DHBW/KIT, 2018



Vergleich des PDD Settings für α - und β -Strahler

- a) in Lösung → kaum Spillover (blaue Kurven)
- b) auf α -Plate → Spillover von α in den β -Kanal

A) α -Spillover bei LSC mit α/β -Diskriminierung

Optimale Bedingungen für die Pu-241 Platemessung mit α/β Diskriminierung:

PDD = 85; Cocktail UG F; ROI α -Kanal = 150-350 keV; ROI β -Kanal = 0-10 keV

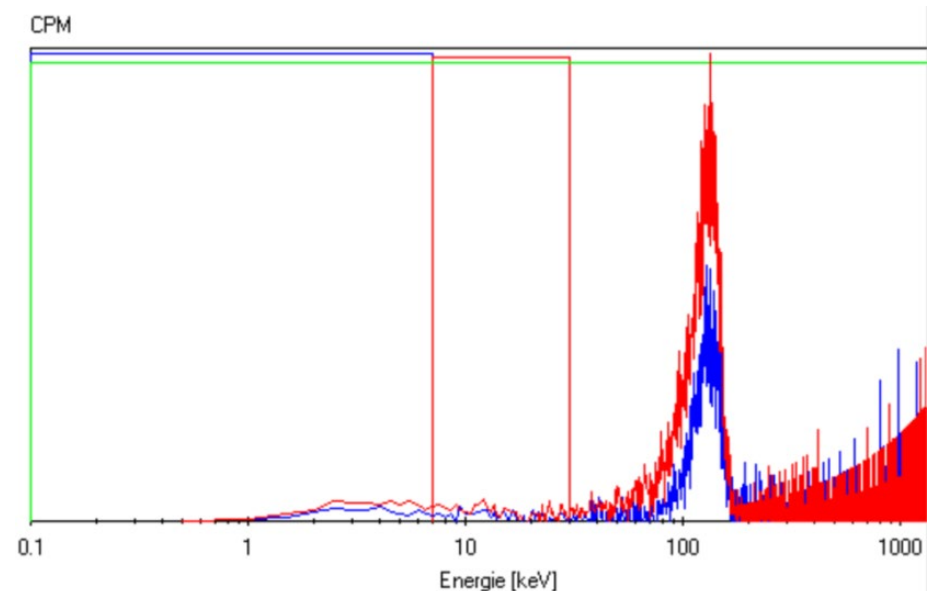
Problem A: Abhängigkeit des α -Spillovers von der α -Aktivität auf dem Plate
Datenbasis:

➤ Elektrodeponierte α -Plates mit reinen α -Nukliden: Pu-236, Pu-238, Pu-239

LSC Spektren ohne α/β -Diskriminierung:

➔ Tailing der α -Signale zu niedrigeren Energien

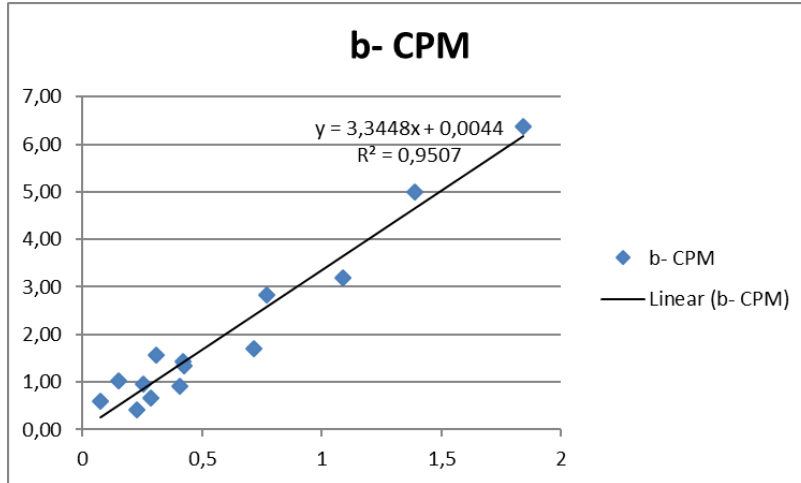
➔ deutliche Signale im Pu-241 ROI



Rieger, T., DHBW/KIT, Praxisprojekt IV, 2021

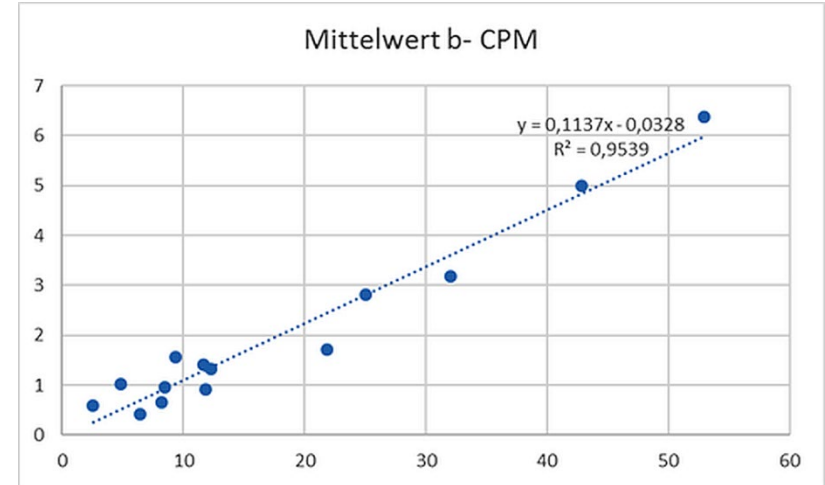
a) Abhängigkeit des Spillover von der α -Aktivität

Abhängigkeit des α -Spillovers
von der α -Aktivität auf dem Plate



Impulsintegral im Pu-241 ROI in CPM
gegen die α -Aktivität auf dem Plate in Bq

Abhängigkeit des α -Spillovers
von dem LSC α -Signals



Impulsintegral im Pu-241 ROI in CPM
gegen Impulsintegral im Pu- α -ROI in CPM

Mittlerer α -Spillover in den β -Kanal = $10,7 \pm 3,8$ % der CPM im α -Kanal (150-450 keV)
→ Keine Abhängigkeit des α -Spillovers von der Energie der Pu- α -Emissionsenergie

Fazit: Dieser Zusammenhang kann für die Berechnung des Spillovers aus dem LSC-Spektrum der Einzelprobe verwendet werden

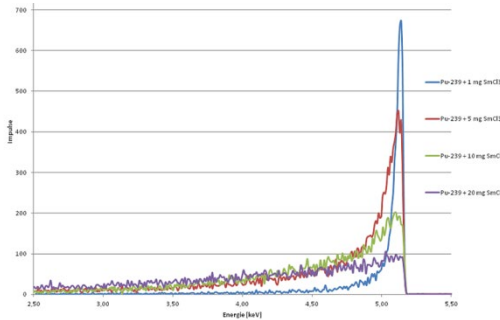
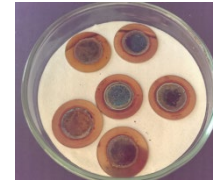
$$\text{CPM}_{\text{Pu-241-}\alpha\text{-Spill}} = a * \text{CPM}_{\alpha} + b$$

b) Abhängigkeit des Spillover von der Masse auf dem α -Plate

Problem B

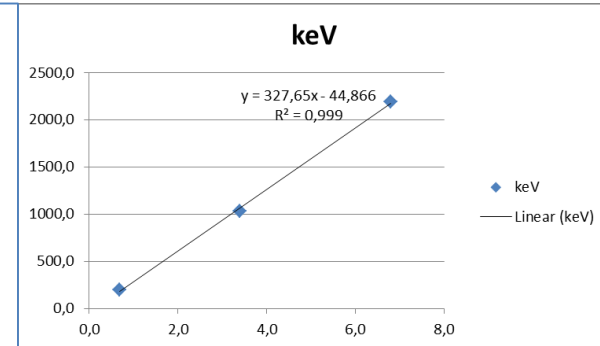
Datenbasis:

- Aufgetropfte α -Aktivität auf α -Plates
aus Lösungen mit definierter SmCl_3 -Menge

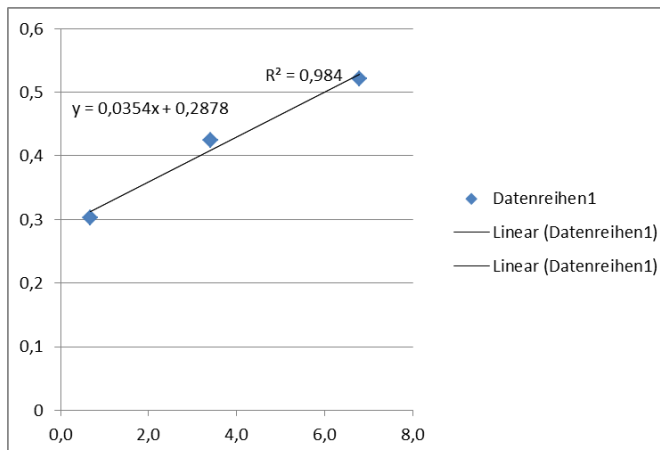


Tailing der
Signale
im α -Spektrum
→ wächst mit
steigender
Masse auf dem
Plate (in keV)

Zehntelwertsbreite
(FWTM - in keV)
im α -Spektrum
→ wächst mit
steigender
Masse auf dem
Plate (in mg)



Kögel, S., DHBW/KIT, Studienarbeit I, 2019



Impulsintegral
im Pu-241 ROI
in % bezogen
auf α -Aktivität
→ wächst mit
steigender
Masse auf dem
Plate in mg

Reale Proben:

FWTM = 88 ± 7 keV

→ Masse = 0,13 mg

→ α -Spillover = 0,3 %

Fazit:

**Massenschwächung
vernachlässigbar**

B) Kalibrierung des LSC für die Pu-241 Messung der α -Plates

Parameter:

1. Spillover der α -Aktivität in den β -Kanal ($\text{CPM}_{\text{Pu-241-}\alpha\text{-Spill}}$)
2. physikalischer Wirkungsgrad der Pu-241 Aktivität auf dem α -Plate im LSC ($\epsilon_{\text{Pu-241}}$)
3. chemischer Wirkungsgrad der Präparation der Pu- α -Plates (η_{Pu})

Ermittlung:

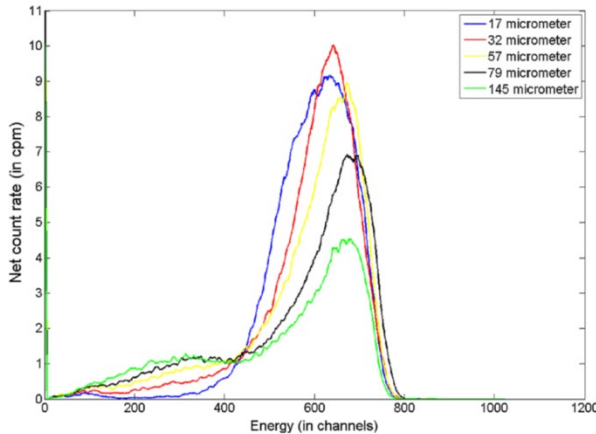
$\text{CPM}_{\text{Pu-241-}\alpha\text{-Spill}}$ \rightarrow Messung des α -Spillovers als Funktion der α -Aktivität
(α -Impulsintegral im α -Kanal)

$\epsilon_{\text{Pu-241}}$ \rightarrow Messung der CPM im β -Kanal als Funktion der reinen Pu-241 Aktivitätsmenge auf dem α -Plate

η_{Pu} \rightarrow Berechnung der chemischen Ausbeute der Pu-Präparation aus der Signalgröße des Tracerpeaks im α -Spektrum (Effizienz kalibriertes α -Spektrometer)

- $\epsilon_{\text{Pu-241}} = ((\text{CPM}_{\text{Pu-241}} - \text{CPM}_{\text{Nulleffekt}}) / 60) / \text{Aktivität}_{\text{Pu-241}}$ *Kalibrierung*
- $\text{CPM}_{\text{Pu-241}} = \text{CPM}_{\beta\text{-ges}} - \text{CPM}_{\text{Pu-241-}\alpha\text{-Spill}}$ *Probe - Spektrum*
- $a_{\text{Pu-241,Probe}} = ((\text{CPM}_{\beta\text{-ges}} - \text{CPM}_{\text{Pu-241-}\alpha\text{-Spill}}) / 60) / (\epsilon_{\text{Pu-241}} * \eta_{\text{Pu}})$ *Probe - Aktivität*

4. Mögliche Deutung des α -Spillovers



Vergleichbarer Effekt:

Tailing der α -Signale im LSC-Spektrum von Plastik-Szintillatoren

➤ wenn der Durchmesser der Beads zu groß wird

Taracón, A. et al., J.Radioanal.Nucl.Chem., 314, pp.555-572, 2017

Mögliche Erklärungen:

a) **Massenschwächung** der α -Teilchen in fester Materie (α -Plate) → Reduktion des LET
→ keine Diskriminierung mehr von der β -Strahlung durch den PDD

Herweg, K., Bachelorarbeit, RWTH Aachen, 2017

b) **Bragg Effekt**

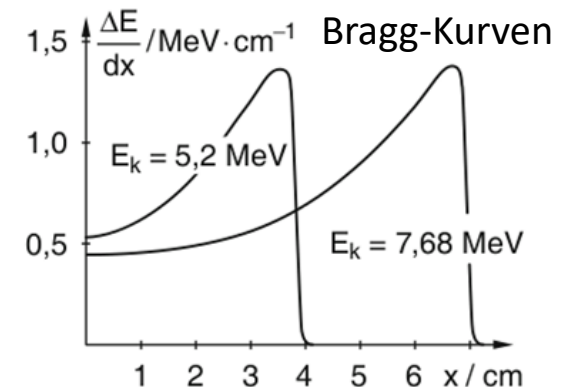
Energieabgabe der α -Teilchen in fester Materie:

→ erst langsam, dann schnell

am Ende der Kernspur:

Elektronenwolke von sekundär-Elektronen → β -Signale

- *dagegen in Lösung*: überwiegende Energieabgabe an Cocktailmoleküle



5. Zusammenfassung

Genial einfache Bestimmung der Pu-241 Aktivität:

Direktmessung des α -Pu-Plates nach radiochemischer Elementabtrennung und Elektrodeposition in einem LSC mit α/β Diskriminierung

Eine *Missklassifizierung* der α -Ereignisse in den β -Kanal des LSC kann
relativ einfach kalibriert werden

Weitere *Parameter*, wie:

Energien der vorhandenen Pu- α -Nuklide und die Masse auf dem α -Plate
sind vernachlässigbar

Ich danke für Ihre Aufmerksamkeit

Die vorgestellten Arbeiten sind unsere ersten Ergebnisse
über eine **intensive Diskussion** würde ich mich sehr freuen !