

# MÖGLICHKEITEN UND GRENZEN DES GAMMASPEKTROMETRISCHEN NACHWEISES VON PLUTONIUM

G. Kirchner, S. Bosse

Landesmeßstelle für Radioaktivität, Universität Bremen / FB 1, Postfach 330440, 28334 Bremen

## Zusammenfassung

Infolge der Fälle illegalen Umgangs mit radioaktiven Stoffen ("nukleare Nachsorge") haben Verfahren zum schnellen Plutonium-Nachweis neue Aktualität erhalten. In diesem Beitrag werden die Möglichkeiten und Grenzen verschiedener Methoden, die keine Zerstörung der Probenmatrix erfordern, theoretisch und anhand eines Falles aus der Praxis analysiert. Empfehlungen für ein Vorgehen werden abgeleitet.

## 1 Einführung

Von Sicherheitsbehörden in der Bundesrepublik Deutschland sind in letzter Zeit mehrfach Proben sichergestellt worden, die illegal als "Plutonium" angeboten worden waren. Analyseverfahren mit chemischer Abtrennung der (vermuteten) Aktinide und nachfolgender  $\alpha$ -spektrometrischer Nuklidbestimmung können zwar genaue Ergebnisse liefern, ihr Einsatz ist aber im hier diskutierten Kontext aufgrund des erforderlichen Zeitaufwands und der unweigerlichen Zerstörung der Probenmatrix nicht zu favorisieren. Beide Nachteile wären beim Einsatz der  $\gamma$ -Spektroskopie vermeidbar. Ein solches Ereignis im Bundesland Bremen bot daher den Anlaß, sowohl Möglichkeiten als auch Grenzen schneller, zerstörungsfreier spektroskopischer Verfahren systematisch zu untersuchen.

## 2 Elektromagnetische Übergänge beim Zerfall der Plutonium-Isotope

### 2.1 $\gamma$ -Linien

Übergangswahrscheinlichkeiten  $\alpha$ -zerfallender Nuklide auf angeregte Niveaus des Tochterkerns mit anschließendem  $\gamma$ -Übergang in den Grundzustand sind grundsätzlich gering. Dies spiegeln die  $\gamma$ -Emissionswahrscheinlichkeiten der Plutonium-Isotope, deren wichtigste in Tab. 1 zusammengestellt sind, wider.

### 2.2 Röntgen-Linien

Beim Zerfall vieler instabiler Kerne werden als Resultat von Sekundärprozessen in der Elektronenhülle des Tochternuklids Emissionen im Röntgenbereich beobachtet. Ihre Ursache in Energieübergängen der Atomhülle hat zur Folge, daß sie für alle Isotope eines Elements identische Energien aufweisen. Tab. 2 stellt die wichtigsten Röntgenlinien beim

Tab. 1: Wahrscheinlichkeiten pro Zerfall für  $\gamma$ -Emissionen der Pu-Isotope (aus [1]) und typische Nachweisgrenzen

Zerfallsenergie [keV]	Isotop	Wahrscheinlichkeit für $\gamma$ -Emission [%]	Nachweisgrenze <sup>(a)</sup> [Bq]
43.45	Pu-238	0.0380	13.1
45.24	Pu-240	0.0450	11.1
51.62	Pu-239	0.0208	19.9
99.86	Pu-238	0.0072	46.9
104.23	Pu-240	0.0070	49.3
129.28	Pu-239	0.0062	66.1
152.70	Pu-238	0.0013	345.5
375.02	Pu-239	0.0016	551.7
413.69	Pu-239	0.0015	624.6

<sup>(a)</sup> Annahmen: Punktquellen, kein Untergrund durch andere  $\gamma$ -Linien, n-Typ HPGe-Detektor mit relativer Nachweiswahrscheinlichkeit von 50 %,  $10^5$  s Meßzeit

Tab. 2: Energien der wichtigsten Röntgenlinien beim Zerfall von U, Pu und Am (aus [2], [3], [4] zusammengestellt)

Linie	Energie [keV] bei Zerfall von		
	Uran	Plutonium	Americium
$K_{\alpha 1}$	93.35	98.43	101.1
$K_{\alpha 2}$	90.0	94.66	97.1
$K_{\beta 1}$	105.6	111.3	114.2
$K_{\beta 2}$	108.6	114.5	117.5
$K_{\beta 3}$	104.8	110.5	113.3
$L_{\alpha}$	12.95	13.60	13.93
$L_{\beta}$	16.20	17.06	17.61
$L_{\gamma}$	18.98	20.30	21.00

Zerfall des Plutoniums sowie der als mögliche Begleitelemente wichtigsten Aktinide Uran und Americium zusammen. Da die  $L_{xi}$ -Linien mit den für  $\gamma$ -Spektroskopie gebräuchlichen Halbleiterdetektoren nicht auflösbar sind, sind nur die mittleren Energien  $L_x$  angegeben. Emissionswahrscheinlichkeiten dieser Röntgenlinien für die wichtigsten Plutoniumisotope finden sich in Tab. 3. Die in Tab. 1 und 3 angegebenen Nachweisgrenzen können im Einzelfall bei ungünstiger Probengeometrie oder durch Erhöhung des Untergrunds bei Vorhandensein weiterer  $\gamma$ -Ermittler deutlich höher liegen. Andererseits zeigen sie, daß ein Pu-Nachweis mittels der  $L_x$ -Linien ein attraktives Verfahren darstellen kann.

Tab. 3: Wahrscheinlichkeiten für Emissionen der Röntgenlinien wichtiger Pu-Isotope und des  $^{241}\text{Pu}$ -Zerfallsprodukts  $^{241}\text{Am}$  (aus [1], [5], [6]) und typische Nachweisgrenzen

Linie	Emissionswahrscheinlichkeit [%] pro Zerfall von					Nachweisgrenze <sup>(a)</sup> [Bq]
	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}$	
$K_{\alpha 1}$	0.00010	0.0029	0.0001	(b)	0.00040	116
$K_{\alpha 2}$	0.00006	0.0016	$5.6 \cdot 10^{-5}$	(b)	0.00023	207
$K_{\beta 1}$	0.00004	0.0011	$3.8 \cdot 10^{-5}$	(b)	0.00016	333
$K_{\beta 2}$	0.00001	0.0004	$1.4 \cdot 10^{-5}$	(b)	0.00006	927
$L_{\alpha}$	4.20	1.64	3.68	3.13	13.2	7.8
$L_{\beta}$	5.20	2.27	5.02	4.41	19.3	2.4
$L_{\gamma}$	1.15	0.56	1.27	1.02	4.9	5.5

(a) für  $^{239}\text{Pu}$ , Annahmen wie Tab.1

(b) extrem gering

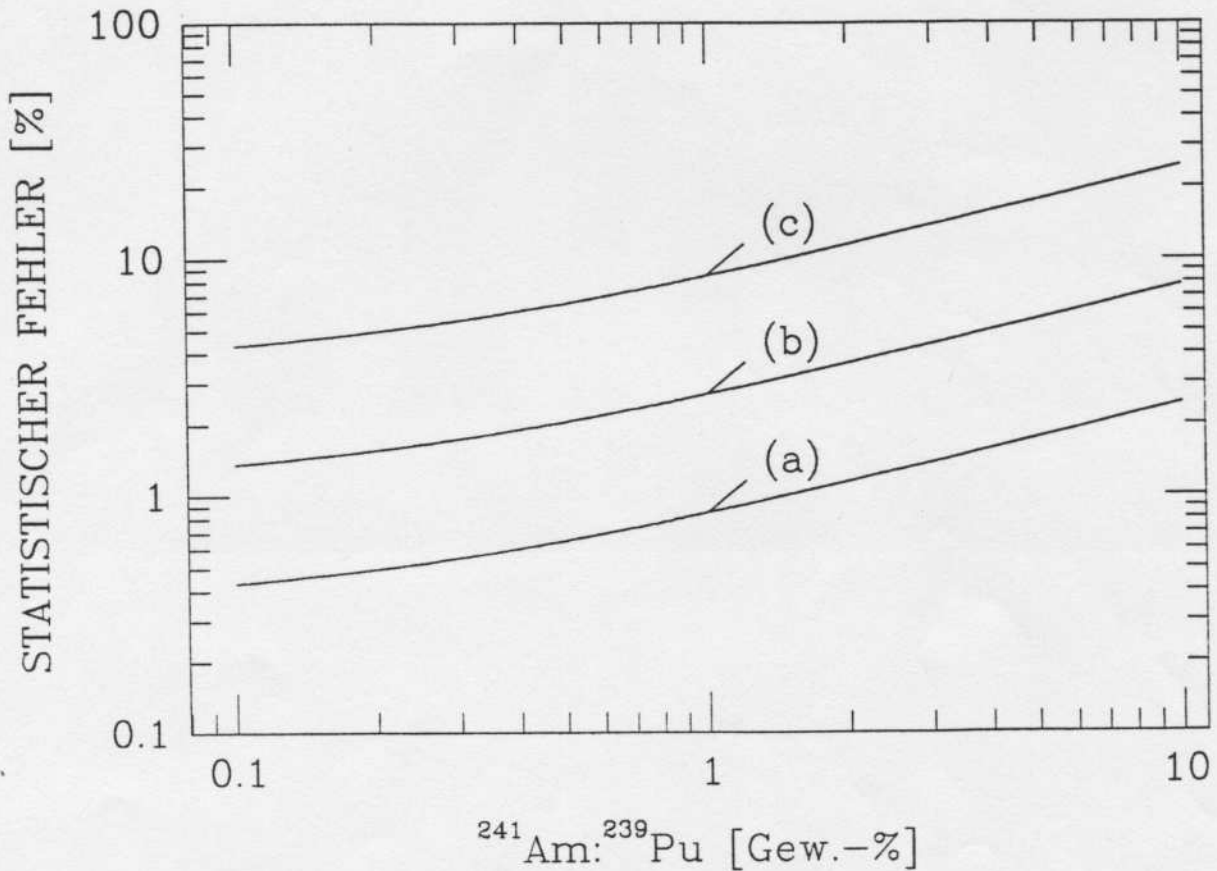


Abb. 1: statistische Unsicherheit (95%-Vertrauensbereich) der  $^{239}\text{Pu}$ -Bestimmung mittels der  $L_{\beta}$ -Linie für  $^{239}\text{Pu}$ -Aktivitäten von (a) 10 Bq, (b) 100 Bq, (c) 1000 Bq in Abhängigkeit vom  $^{241}\text{Am}$ -Anteil; Annahmen wie für Tab. 1

### 3 Probleme der Plutoniumspektroskopie anhand der L<sub>x</sub>-Linien

#### 3.1 Überlagerungen von Linien

Wie Tab. 2 zeigt, sind die L<sub>x</sub>-Linien von Plutonium und Americium mit Germanium-Detektoren kaum voneinander zu trennen. Zudem weist <sup>241</sup>Am, dessen Vorkommen als Zerfallsprodukt des <sup>241</sup>Pu in Pu-Proben erwartet werden muß, deutlich höhere Emissionswahrscheinlichkeiten aller L<sub>x</sub>-Linien auf als die Plutoniumisotope (Tab. 3). Eine rechnerische Trennung der Anteile beider Elemente ist mit Hilfe der 59.54 keV  $\gamma$ -Linie des <sup>241</sup>Am möglich, führt aber bei niedrigen Plutonium-Aktivitäten zu erhöhten statistischen Fehlern (Abb. 1).

#### 3.2 Isotopenzusammensetzung des Plutoniums

Die quantitative Pu-Bestimmung mit Hilfe der L<sub>x</sub>-Linien wird weiterhin dadurch erschwert, daß die Emissionswahrscheinlichkeiten der einzelnen Isotope differieren (Tab. 3). Aktivitätsgewichtete effektive Emissionswahrscheinlichkeiten für Plutonium unterschiedlicher Herkunft, die die realistischen Isotopenzusammensetzungen abdecken, sind in Tab. 4 zusammengestellt. Sie zeigen, daß Unkenntnis des Isotopenvektors bei einer Plutonium-Aktivitätsbestimmung alleine aus den L<sub>x</sub>-Linien einen Fehler von maximal einem Faktor 2.5 verursachen kann.

Tab. 4: Effektive Emissionswahrscheinlichkeiten der L<sub>x</sub>-Linien für Plutonium unterschiedlicher Herkunft; die Isotopenvektoren wurden [7] entnommen

Herkunft <sup>(a)</sup>	<sup>238</sup> Pu: <sup>239</sup> Pu: <sup>240</sup> Pu: <sup>241</sup> Pu: <sup>242</sup> Pu [Gew.-%]	Emissionswahrscheinlichkeit <sup>(b)</sup> [%]		
		L <sub><math>\alpha</math></sub>	L <sub><math>\beta</math></sub>	L <sub><math>\gamma</math></sub>
Waffen-Pu	0.0 : 95.0 : 5.0 : 0.0 : 0.0	1.97	2.72	0.68
Magnox-Pu	0.3 : 76.8 : 19.3 : 3.1 : 0.5	3.20	4.18	0.99
UO <sub>2</sub> -DWR	1.5 : 62.0 : 21.6 : 10.5 : 4.4	3.85	4.85	1.10
(U,Pu)O <sub>2</sub> -DWR	2.8 : 44.2 : 27.9 : 15.0 : 10.1	4.68	5.04	1.14

<sup>(a)</sup> DWR-Abbrände: 33 GWd/t für UO<sub>2</sub>-, 50 GWd/t für (U,Pu)O<sub>2</sub>-Brennstoff

<sup>(b)</sup> pro  $\alpha$ -Zerfall im Plutonium

#### 3.3 Selbstabschirmung

Die gravierendste Einschränkung für eine quantitative Plutonium-Bestimmung anhand der L<sub>x</sub>-Linien resultiert aus der Selbstabschirmung in voluminösen Proben. Einfluß von Strahlungsenergie und Dichte der Probenmatrix sind aus Tab. 5 ersichtlich. In der für homogen in der Probe verteiltes Plutonium die Schichtdicke berechnet wurde, aus der 95 % der Photonen, die die Probe ungestreut verlassen, stammen.

Tab. 5: Schichtdicken homogener Proben, aus denen 95 % der ungestreut an die Oberfläche gelangenden Photonen stammen; Schwächungskoeffizienten wurden [2]. [8] entnommen

Energie [keV]	95 %-Emissionsschichtdicke [mm] für		
	Pu-Metall <sup>(a)</sup>	Pu in Blei	Pu in Graphit
10	0.009	0.019	0.6
20	0.023	0.029	3.1
50	0.14	0.31	9.0
100	0.65	0.5	8.5
200	1.37	2.0	11.0
500	9.1	16.	15.2

(<sup>a</sup>) mit Daten für Uran abgeschätzt

Die Zahlen der Tab. 5 zeigen drastisch, daß eine quantitative Pu-Spektroskopie anhand der Röntgen-Linien für voluminöse Proben nur dann möglich ist, wenn sich das Plutonium als dünne Schicht auf der Festkörper-Oberfläche befindet. Andererseits kann schon eine dünnwandige Ummantelung einer Plutoniumprobe mit einer Schicht beispielsweise aus Blei zu einer völligen Absorption der Photonen der L<sub>x</sub>-Linien und damit zu falschen Schlußfolgerungen führen. Wie Tab. 5 zeigt, sind für Proben, die als Pu-Metall oder -Oxid oder als (U,Pu)-Mischoxid vorliegen, auch mit Hilfe der energiereicheren  $\gamma$ -Linien bei großvolumigen Proben nur qualitative Aussagen möglich.

#### 4 Ein Beispiel

Im August 1994 wurde im Bundesland Bremen eine Kapsel polizeilich sichergestellt und zur Analyse in unser Labor gebracht, die eine leicht erhöhte Oberflächendosis aufwies und als "2 g Plutonium" illegal angeboten worden war.

Eine zunächst durchgeführte  $\gamma$ -spektroskopische Messung ergab neben einer dominierenden Linie bei 59.54 keV, daß eine Pu-Identifizierung anhand der in Tab. 1 zusammengestellten  $\gamma$ -Linien möglich war. Die Spektrumsanalyse führte auf Aktivitäten der Probe von 6250 Bq für <sup>241</sup>Am und 58000 Bq für <sup>239</sup>Pu. Aufgrund der für diese Probe nicht exakt bekannten Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors weisen beide Aktivitätsbestimmungen eine Unsicherheit von etwa 50 % auf. Da die Aktivitätsbestimmung für alle in Tab. 1 aufgeführten  $\gamma$ -Linien des <sup>239</sup>Pu zu weitgehend übereinstimmenden Resultaten führte, konnte ein wesentlicher Einfluß von Selbstabschirmungsprozessen ausgeschlossen werden.

Andere Isotope als <sup>239</sup>Pu und <sup>241</sup>Am konnten aus dem  $\gamma$ -Spektrum nicht identifiziert werden. Dies Resultat wurde durch eine  $\alpha$ -spektrometrische Analyse der Kapsel mit Hilfe eines Oberflächensperrschicht-Detektors bestätigt: zwar waren erwartungsgemäß keine Linien auflösbar, aber das Spektrum wies exakt an den  $\alpha$ -Energien des <sup>239</sup>Pu und <sup>241</sup>Am zwei markante Stufen auf.

Eine parallel anhand der Röntgenlinien - nach Abzug des <sup>241</sup>Am-Anteils - durchgeführte Plutonium-Aktivitätsbestimmung ergab für die einzelnen L<sub>x</sub>-Linien die in Tab. 6 zusammengestellten Resultate, deren Übereinstimmung mit der Auswertung der  $\gamma$ -Linien zufriedenstellend ist.

Tab. 6: Anhand der  $L_x$ -Linien berechnete Pu-Aktivität einer Kapsel unbekannter Herkunft

Linie	Aktivität <sup>(a)</sup> [Bq]
$L_\alpha$	$37500 \pm 50 \%$
$L_\beta$	$40100 \pm 50 \%$
$L_\gamma$	$39100 \pm 50 \%$

(a) Fehler geschätzt

## 5 Schlußfolgerungen

Die  $L_x$ -Linien des Plutonium können infolge ihrer im Vergleich zu den übrigen Röntgen- und den  $\gamma$ -Linien hohen Emissionswahrscheinlichkeiten wesentlich zu einer schnellen  $\gamma$ -spektrometrischen Pu-Bestimmung beitragen. Erschwert werden kann eine quantitative Pu-Analyse mit Hilfe der  $L_x$ -Linien durch ihre Überlappung mit den Röntgenlinien des  $^{241}\text{Am}$ , das als  $^{241}\text{Pu}$ -Zerfallsprodukt meist präsent ist, und insbesondere durch die ausgeprägte Selbstabschirmung aller Röntgenlinien in voluminösen Proben hoher Dichte. Ein  $\alpha$ -Spektrum der (unbehandelten) Probe kann zusätzliche Informationen über Zahl und Identität der vorhandenen  $\alpha$ -zerfallenden Nuklide liefern.

## 6 Literatur

- [1] Erdtmann, G., W. Soyka: The Gamma Rays of the Radionuclides. Verlag Chemie, Weinheim, 1979
- [2] Lederer, C.M., V.S. Shirley (Hrsg.): Tables of Isotopes. 7. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1978
- [3] Barton, G.W., H.P. Robinson: The  $L_x$ -ray Spectra from Radioactive Decay of Transuranium Elements. Phys. Rev., 81, 208-213, 1951
- [4] Montenegro, E. C., G. B. Baptista, P. W. E. P. Duarte: K and L X-Ray Mass Attenuation Coefficients for Low-Z Materials. At. Data Nucl. Data Tables, 22, 131-177, 1978
- [5] Koelzer, W.: Plutonium. KfK-Bericht 4516, Karlsruhe, 1989
- [6] Schötzig, U., H. Schrader: Halbwertzeiten und Photonen-Emissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden. PTB-Bericht Ra-16/4, Braunschweig, 1993
- [7] Kirchner, G.: Ein neuer Toxizitätsindex zur Ermittlung des Gefährdungspotentials endgelagerter radioaktiver Abfälle. Dissertation, Bremen, 1985
- [8] Kuchling, H.: Taschenbuch der Physik. Fachbuchverlag, Leipzig, 1991