

# Ergebnisbericht der gammaspektrometrischen Untersuchung von Sediment im Rahmen der Eigenüberwachung

von Robert Schupfner

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Proben
  - 2.1 Probenentnahme- und Transport
  - 2.2. Probenvorbereitung
  - 2.3 Probenaufschluss
3. Analysen- und Bestimmungsmethoden
  - 3.1 Bestimmungsgröße und Radionuklide
  - 3.2 Kernstrahlungsmessmethoden- Gammaspektrometrie
  - 3.3 Nachweisgrenzen
4. Qualitätssicherung
  - 4.1 Unabhängigkeit
  - 4.2 Erfüllung strengster Qualitätsmerkmale
  - 4.3 Staatliche Anerkennung
  - 4.4 Bestätigung der Eignung der Qualitätssicherung gemäß KTA 1401
  - 4.5 Beständigkeit und Verlässlichkeit
  - 4.6 Qualitätssicherungskonzept
    - 4.6.1 *Interne Qualitätssicherungsmaßnahmen*
    - 4.6.2 *Externe Qualitätssicherungsmaßnahmen*
5. Ergebnisse

## 1. Einleitung

gemäß Ihrer Dauerbestellung Nr. 053 717-D vom 06.10.2016 und unserem Angebot F2111331/035 vom 21.09.2016, haben wir die gammaspektrometrische Bestimmung der Aktivitätskonzentration  $A_v$  einzelner Radionuklide von drei Sedimentproben im Rahmen der Eigenüberwachung durchgeführt und ausgewertet.

Gemäß Abschnitt 1.4 unseres Angebots enthält dieser Ergebnisbericht die Zusammenfassung aller Ergebnisse in Tabellenform unter Angabe der Probenparameter (Bezeichnung, Herkunft, Probennahmedatum, Probenvolumen), das Bezugsdatum der Aktivitätsangaben als Mittelwerte des Beginns und des Endes der Probenentnahme, die gesamten Bestimmungsunsicherheiten vom Typ A und Typ B (Messstatistik, Unsicherheit in der Bestimmung des Probenvolumens, in der Bestimmung der Kalibrierfaktoren, in der Probenvorbereitung), die Erkennungs- (EKG) und Nachweisgrenzen (NWG) berechnet nach der KTA-Regel 1504, Beschreibung der Probenentnahme, der Probenvorbereitung, Beschreibung der Probenaufschlussverfahren und Beschreibung der angewendeten Kernstrahlungsmessmethoden. Falls die Bestimmungen der Aktivitätskonzentration Ergebnisse ergeben, die mit „kleiner Erkennungsgrenze“ bewertet werden, werden diese als „< NWG“ angegeben. Falls Sie mit „> Erkennungsgrenze“ aber „< Nachweisgrenze“ bewertet werden wird der Mittelwert und die gesamte relative Bestimmungsunsicherheit  $u_{rel}(A_v)$  auf einem Vertrauensniveau von 68,3% angegeben.

## 2. Proben

### 2.1 Probenentnahme- und Transport

Zwei Proben wurden am 23.06.2017 von URA-Mitarbeitern genommen. Eine Probe wurde uns am 29.11.2017 per Post zur Verfügung gestellt, die Probennahme erfolgte durch Mitarbeiter der GRB – Sammelstelle Bayern für radioaktive Stoffe GmbH.

**Tabelle 1:** Probenkenndaten

Probenname	Datum der Probennahme	Probenmaterial
1. Probennahme	23.06.2017	2 x 1 Liter Sediment Seibertsbach
1. Probennahme	23.06.2017	2 x 1 Liter Sediment Seibertsbach
2. Probennahme	22.11.2017	2 x 1 Liter Sediment Seibertsbach

### 2.2 Probenvorbereitung

Es erfolgte die Dokumentation der wichtigsten Probenparameter ins LIMS<sup>1</sup> „manage\_p, Teil; pgrb“ unter Vergabe der fortlaufenden und anlagenspezifischen URA-Code-#. Die wichtigsten Parameter sind in Tabelle 2 aufgelistet.

### 2.3 Probenaufschluss

Die gelieferten Proben von rund 2 L pro Probe wurden jeweils in Messgefäße abgefüllt und anschließend gammaspektrometrisch vermessen.

**Tabelle 2:** Probenparameter zur gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentration einzelner Radionuklide von zwei Sedimentproben im Rahmen der Eigenüberwachung der GRB.

URA-Code	Probennahmedatum	Herkunft	Probe
110000021	23.06.2017	Seibertsbach	Sediment
110000022	23.06.2017	Seibertsbach	Sediment
110000023	22.11.2017	Seibertsbach	Sediment

<sup>1</sup> Laborinformationsmanagementsystem

Die Proben werden bis zur Probenentnahme für das Kalenderjahr 2018 als Rückstellproben gelagert.

### 3. Analysen- und Bestimmungsmethoden

#### 3.1 Bestimmungsgröße und Radionuklide

Bestimmungsgröße ist die Aktivitätskonzentration einzelner gammastrahlender Radionuklide in der Einheit Bq/kg TM. Bezugszeitpunkt der Aktivitätsbestimmung ist die die Mitte des Probennahmezeitraums. Die zu bestimmenden gammastrahlenden Radionuklide wurden von der GRB-Mitterteich festgelegt.

**Tabelle 3:** Zu bestimmende Radionuklide.

Radionuklid	Bestimmt über Radionuklid unter der Annahme des radioaktiven Gleichgewichts mit	Bestimmungsmethode
$^{60}\text{Co}$	Entfällt	Low-level-Gammaspektrometriemessplatz mit koaxialem HPGe-Detektor
$^{137}\text{Cs}$	$^{137\text{m}}\text{Ba}$	
$^{131}\text{I}$	Entfällt	
$^{152}\text{Eu}$	Entfällt	

#### 3.2 Kernstrahlungsmessmethoden - Gammaspektrometrie

Die angewendeten Bestimmungsmethoden sind selektiv, spezifisch und gewährleisten eine zuverlässige Aktivitätsbestimmung. Sie wurden zum Teil vom URA-Lab im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt und Gesundheit (STMUG) entwickelt, werden laufend weiterentwickelt und an die jeweilige Probenart angepasst oder werden gemäß den Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen<sup>2</sup> durchgeführt. Sie haben sich in der Praxis bewährt. Die damit erzielten Ergebnisse werden bundesweit bzw. international anerkannt.

**Tabelle 4:** Übersicht über Analysen- und Bestimmungsmethoden.

Radionuklide	Messmethode	Abkürzung	Arbeitsvorschrift
$^{60}\text{Co}$ , $^{131}\text{I}$ , $^{137}\text{Cs}$ , $^{152}\text{Eu}$	Low-level-Gammaspektrometriemessplatz mit koaxialem HPGe-Detektor	$\gamma$	AAGammaUKA <sup>1)</sup> H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01

<sup>1)</sup> Arbeitsanweisung in Anlehnung an die Messanleitungen des Bundes<sup>1</sup>.

Sämtliche Messungen werden an modernen Kernstrahlungsmessgeräten durchgeführt, die sich durch sehr niedrige Nulleffektszählraten auszeichnen. Sie sind sämtlich in mehrfacher Ausstattung vorhanden und werden ausschließlich von hochqualifiziertem zuverlässigem Personal mit langjähriger Erfahrung bedient. An allen Messgeräten, die für die Aktivitätsbestimmungen verwendet werden, werden regelmäßig interne und externe Qualitätssicherungsmaßnahmen durchgeführt (Abschnitt 4). Zur Gammaspektrometrie stehen vier hochauflösende Reinstgermaniumdetektoren für Messungen im höheren (z.B.  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  ( $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ),  $^{228}\text{Ra}$  ( $^{228}\text{Ac}$ )) und zwei im niedrigeren Energiebereich (z.B.  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{125}\text{I}$ ) zur Verfügung. Vier haben koaxiale Detektorgeometrie (25 % bis 80% relative Efficiency) und zwei haben planare Detektorgeometrie, sind aber mit einem Be-Fenster ausgestattet und eignen sich für den niederenergetischen Bereich. Niedrige Nulleffektszählraten werden durch vier je 10 cm dicke Abschirmungen aus radioaktivitätsarmem Blei erreicht. Die nachfolgenden Tabellen fassen die Spektrometerkomponenten und die Detektoreigenschaften der zwei Messplätze zusammen an denen die vorliegenden Proben gemessen wurden.

<sup>2</sup> Herausgeber: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, New York, 2000.

**Tabelle 5a:** Spektrometerkomponenten der Gammaskpektrometrie (nach EG&G Ortec)

Spektrometerkomponenten	Bezeichnung	Modell Nr.
Spektrometergehäuse	Modular System BIN	4001C
Hochspannungsquelle	5 kV Detector Bias Supply	459
Hauptverstärker	Spectroscopy Amplifier	672
Vielkanalanalysator	Spectrum Master	919

**Tabelle 5b:** Eigenschaften des Detektors vom Typ GEM (HPGe) (nach EG&G Ortec)

Detektorgeometrie	koaxial
Dotierung	p-type
Betriebstemperatur	77 K
Arbeitsspannung	+ 2500 V
Kristalldurchmesser	69,9 mm
Tiefe	69,4 mm
aktives Volumen	250 cm <sup>3</sup> ; absorbierende Schichten 1 mm Al; 0,7 mm Ge
Halbwertsbreite	0,89 keV bei Co-57 (122 keV) 1,74 keV bei Co-60 (1332 keV)

**Tabelle 5c:** Spektrometerkomponenten der Gammaskpektrometrie für den Detektor des Typs „GEM80P4“ (nach EG&G Ortec)

Spektrometerkomponenten	Bezeichnung	Bemerkung
Spektrometergehäuse	DSPECT	Digitale Elektronik
Hochspannungsquelle		
Hauptverstärker		
Vielkanalanalysator		

**Tabelle 5d:** Eigenschaften des Detektors vom Typ „GEM80P4“ (HPGe) (nach EG&G Ortec)

Detektormaterial	Reinstgermanium
Detektorgeometrie	koaxial
Dotierung	p-type
Betriebstemperatur	77 K
Arbeitsspannung	+ 3100V
Kristalldurchmesser	80,8 mm
Tiefe	55,4 mm
aktives Volumen	ca. 284 cm <sup>3</sup>
absorbierende Schichten	1 mm Al; 0,7 mm Ge
Halbwertsbreite	1,10 keV bei Co-57 (122 keV) 2,00 keV bei Co-60 (1333 keV)

Die Detektoren sind koaxial und eignen sich für die Detektion mittel- bis höherenergetischer Gammastrahlung. Für die Bestimmungen kamen unterschiedliche Messgeometrien zum Einsatz.

Es wurden die Geometrien „1 L Ringschale“ und „1-2 L in 2 L Ringschale“ verwendet. Die Kalibrierungen werden mit Kalibrierlösungen durchgeführt, die es gestatten, sämtliche Aktivitäten relativ zu Standardaktivitätslösungen des Deutschen Kalibrierdienstes DKD oder ähnlicher Institutionen in obigen Messgeometrien zu bestimmen und die sich auf entsprechende Aktivitätsnormale oder -standards zurückführen lassen.

Zur Kalibrierung wurden verwendet:

Mischnuklidlösung 1: Be-7, Mn-54, Co-57, Zn-65, Y-88, Ce-139, Ba-133, Cs-137  
 Aktivitätsnormal: Pb-210, Am-241, I-125

Folgende Gammalinien werden zur Auswertung der gemäß Auftragserteilung zu untersuchenden Gammastrahler herangezogen.

**Tabelle 6:** Nuklide und deren zur Auswertung verwendete Gammalinien

Nuklid	rad. Gleichgewicht mit	Energien der zur Auswertung verwendeten Gammalinien in keV
<sup>137</sup> Cs	<sup>137m</sup> Ba	661,7
<sup>60</sup> Co	entfällt	1173,2; 1332,5
<sup>152</sup> Eu	entfällt	344,27; 778,89
<sup>131</sup> I	entfällt	364,48

**Korrekturen:** Die Nulleffektszählraten wurden korrigiert. Die Aktivität wird auf den Zeitpunkt der Mitte des Probennahmezeitpunkts zurück gerechnet.

### 3.3 Nachweisgrenzen

Es wird die nach REI festgelegte Nachweisgrenze von 5 Bq/kg TM für das Referenznuklid <sup>60</sup>Co realisiert und angegeben. Die ISO 11929 ist für die Berechnung der Nachweisgrenzen die maßgebliche Berechnungsgrundlage.

## 4. Qualitätssicherung

### 4.1 Unabhängigkeit

Das URA-Lab ist eine Abteilung der Betriebseinheit „Zentrale Analytik“ der Fakultät Chemie/Pharmazie und somit ein unabhängiges Laboratorium der Universität Regensburg, das sich mit der quantitativen Bestimmung praktisch aller relevanter Radionuklide im Spurenbereich in Umwelt und Umgebung beschäftigt. Bei der Umgebungsüberwachung kerntechnischer Anlagen kann das URA-Lab umfangreiche und langjährige Erfahrung vorweisen.

### 4.2 Erfüllung strengster Qualitätsmerkmale

Hohe Anforderungen an Selektivität, Richtigkeit und Präzision der Analysen sowie niedrigste Nachweisgrenzen auch in komplexen Probenmaterialien bei vertretbaren Zeit- und Kostenaufwand sind die Qualitätsmerkmale, die verbunden mit Verlässlichkeit, Verantwortungsbewusstsein und Unabhängigkeit belastbare Ergebnisse und eine langfristige Vertrauensbasis in einem sehr sensiblen Bereich garantieren.

### 4.3 Staatliche Anerkennung

Durch die regelmäßige und erfolgreiche Teilnahme an allen relevanten Ringanalysen bzw. Vergleichsmessungen der Leitstellen des Bundes in Wasserproben seit 1991, in Filterproben seit 1996 und in anderen Probenmaterialien (Urin) erfüllt das URA-Lab die Kriterien als zugezogene Messstelle des Freistaates Bayern. Das URA-Lab ist als zugezogene Messstelle des Freistaates Bayern unabhängige Messstelle gemäß REI und

✓ als bestellte Inkorporationsmessstelle staatlich anerkannt.

Das URA-Laboratorium ist mit dem Radioaktivitätserfassungsprogramm IMIS ausgestattet.

### 4.4 Bestätigung der Eignung der Qualitätssicherung gemäß KTA 1401

Die RWE Power AG bestätigt für die in der VGB-Arbeitsgemeinschaft "Auftragnehmerbeurteilungen" die Eignung der Qualitätssicherung gemäß KTA 1401 des URA-Labs für den

Liefer- und Leistungsumfang „Durchführung von radiochemischen Analysen und Radionuklidmessungen“ zur system- und produktbezogenen Qualitätssicherung.

#### 4.5 Beständigkeit und Verlässlichkeit

Eine Kerngruppe aus Vollwissenschaftlern und langjährig erfahrenem technischen Fachpersonal (Chemielaborantinnen) garantiert Beständigkeit und macht das URA-Lab regional, national und international zu einer verlässlichen, unabhängigen Institution, wenn es um richtige und belastbare Radionuklidanalysen geht. Die langjährige Durchführung der Umgebungsüberwachung kerntechnischer Anlagen und erfolgreiche Projektarbeit im Bereich Sondernuklidanalytik im Rückbau kerntechnischer Anlagen belegen dies. Absolute Vertraulichkeit ist bei diesen sehr sensiblen Daten gewährleistet. Der Leiter ist Landesbeamter auf Lebenszeit. Stellvertreter und Laborantinnen sind unbefristet beschäftigte Angestellte der Universität Regensburg. Langjährig erfahrenes technisches Fachpersonal garantiert die reibungslose Durchführung der Maßnahmen.

#### 4.6 Qualitätssicherungskonzept

Um die Qualität unserer Messergebnisse optimal zu gewährleisten, führt das URA-Laboratorium ständig interne und externe Qualitätssicherungsmaßnahmen durch. Sie werden gemäß den einschlägigen Vorgaben regelmäßig durchgeführt, dokumentiert mit früheren Ergebnissen verglichen und umfassen Prüfungen der Funktionstüchtigkeit und Konstanz der Messgeräte, Nulleffektmessungen und Kalibrierungen mit Standardlösungen und Aktivitätsnormalen.

##### 4.6.1 Interne Qualitätssicherungsmaßnahmen

An allen Messgeräten, die für die Aktivitätsbestimmungen verwendet werden, werden regelmäßig Funktionstüchtigkeitskontrollen, Nulleffektmessungen, Kalibrierungen (physikalischer Wirkungsgrad, Energiekalibrierung) durchgeführt, die Ergebnisse dokumentiert und mit früheren Werten verglichen. Darüber hinaus werden regelmäßig in allen relevanten Laborbereichen umfangreiche Wischtestmessungen durchgeführt, die dazu beitragen, Querkontaminationen weitestgehend zu verhindern. Um dieses Restrisiko noch weiter abzusenken, werden für die radiochemischen Analysen ausschließlich Chemikalien und Geräte verwendet, bei denen vorher eine komplette Blindanalyse mit den Ergebnissen ohne Befund durchgeführt worden ist. Die Ergebnisse der Blindanalysen werden dokumentiert. Blindwerte aller bei der Probenvorbereitung und beim Aufschluss verwendeten Materialien, Gefäße und Geräte, die mit den Proben in Kontakt kommen können, werden ebenfalls durchgeführt.

##### 4.6.2 Externe Qualitätssicherungsmaßnahmen

Gemäß GMBI 2006 Anhang A Abschnitt A.3.5 beteiligt sich das URA-Lab zur Kontrolle ihrer Analysen und Messverfahren an den entsprechenden Ringversuchen, die von den Leitstellen „Emissions- und Umgebungsüberwachung kerntechnischer Anlagen“ durchgeführt werden. Hier ein Auszug:

**Bereich: Umweltproben**

$^{239/240}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{233/234}\text{U}$ , Gesamt- $\alpha$ -Aktivität in Wasser

Gesamt- $\alpha$ -Aktivität,  $^3\text{H}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\gamma$ -Strahler in Wasser

$^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{233/234}\text{U}$ , Gesamt- $\alpha$ -Aktivität in Wasser

$\gamma$ -Strahler in Flusssediment

**Bereich: Emissionen kerntechnischer Anlagen**

$\gamma$ -Strahler in Aerosolfilter

$^{14}\text{C}$  in Aerosolfilter

$^{131}\text{I}$  in Aerosolfilter

$^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{242}\text{Cm}$ ,  $^{239/240}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{233/234}\text{U}$ , Gesamt- $\alpha$ -Aktivität,  $^3\text{H}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59/63}\text{Ni}$ ,

$^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\gamma$ -Strahler in Wasser.

**Bereich: Lebensmittel ( $\gamma$ -Strahler und  $^{90}\text{Sr}$ ) in Milch und Lebensmittel pflanzlicher Herkunft**  
Die hier angeführten Ringanalysen stellen nur einen Ausschnitt unserer Tätigkeit dar.

## 5. Ergebnisse

Ergebnisse der gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentration einzelner Radionuklide von drei Sedimentproben.

Die charakteristischen Parameter sind auf der Grundlage der ISO 11929 berechnet. Bestimmungsgröße ist die spezifische Aktivität  $a$  in der Einheit Bq/kg (Trockenmasse). Es werden die Erkennungs-  $a^*$ , die Nachweisgrenze  $a^\#$ , der beste Schätzwert  $a^\wedge$ , die absolute  $u(a)$  und die relative Unsicherheit  $u_{\text{rel}}(a)$  der untere  $a^<$  und der obere Wert  $a^>$  des Vertrauensbereichs angegeben. Die vorgewählten Parameter sind:  $\alpha = \beta = \gamma = 0,05$ .

**Tab. 7a:** 1. Probennahme, jeweils 2 x 1 L Sediment Seibertsbach, Entnahme am 23.06.2017, im Rahmen der Eigenüberwachung der GRB Mitterteich, Bezugsdatum ist der 23.06.2017

URA-Code#	Herkunft	Probe	Messung	Messzeit [s]	m [kg TM]	Nuklide	Bezugszeitpunkt	spezifische Aktivität [Bq/kg TM]					
								$a^\wedge$	$\pm u_{\text{rel}}(a)$	$a^<$	$a^>$	$a^\cdot$	$a^\#$
110000021	Sediment Seibertsbach vor Einleitung	Sediment	GEM	87595	1,760	$^{60}\text{Co}$	23.6.17 0:00	$< a^\#$		entfällt		0,1	0,2
						$^{137}\text{Cs}$		2,03	3,6%	1,9	2,2	0,1	0,2
						$^{152}\text{Eu}$		$< a^\#$		entfällt		0,2	0,5
						$^{131}\text{I}$		$< a^\#$		entfällt		0,2	0,4
110000022	Sediment Seibertsbach nach Einleitung	Sediment	GEM	321941	1,582	$^{60}\text{Co}$	23.6.17 0:00	$< a^\#$		entfällt		0,04	0,08
						$^{137}\text{Cs}$		1,07	3,4%	1,00	1,14	0,04	0,09
						$^{152}\text{Eu}$		$< a^\#$		entfällt		0,1	0,3
						$^{131}\text{I}$		$< a^\#$		entfällt		0,2	0,3

$a^\cdot$  zum Zeitpunkt der Messung: rund 0,16 Bq  $^{131}\text{I}$ /kg TM  
 $a^\#$  zum Zeitpunkt der Messung: rund 0,1 Bq  $^{131}\text{I}$ /kg TM

Vor der Einleitstelle wurde eine zusätzliche Probe im Sediment genommen, die als Vergleichsmessung dient.

**Tab. 7b:** 2. Probennahme, 2 x 1 L Sediment Seibertsbach, Entnahme am 22.11.2017, im Rahmen der Eigenüberwachung der GRB Mitterteich, Bezugsdatum ist der 22.11.2017

URA-Code#	Herkunft	Probe	Messung	Messzeit [s]	m [kg TM]	Nuklide	Bezugszeitpunkt	spezifische Aktivität [Bq/kg TM]					
								$a^\wedge$	$\pm u_{\text{rel}}(a)$	$a^<$	$a^>$	$a^\cdot$	$a^\#$
110000023	Sediment Seibertsbach nach Einleitung	Sediment	GEM	77543	1,110	$^{60}\text{Co}$	22.11.17 0:00	$< a^\#$		entfällt		0,1	0,2
						$^{137}\text{Cs}$		6,95	2,3%	6,7	7,2	0,1	0,3
						$^{152}\text{Eu}$		$< a^\#$		entfällt		0,4	0,8
						$^{131}\text{I}$		$< a^\#$		entfällt		0,6	1,3

$a^\cdot$  zum Zeitpunkt der Messung: rund 0,23 Bq  $^{131}\text{I}$ /kg TM

In allen Sedimentproben wurde  $^{137}\text{Cs}$  gefunden. Für diese Probenentnahmestellen liegen uns noch keine Langzeitwerte vor. Die Werte liegen in einem Bereich, der für den Kernwaffen- und den Tschernobylfallout erwartet werden kann. Ein Beitrag durch die überwachte Anlage konnte nicht nachgewiesen werden und ist mit einem hohen Maß an Sicherheit ausgeschlossen.

  
Dr. Gerald Haas  
Sachbearbeiter