



Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Nationales Metrologieinstitut

Radionuklid-Massenspektrometrie an der PTB

Eberhardt, Janine¹; Flierl, Lukas²; Zapata-Garcia, Daniel³; Rienitz, Olaf⁴; Pramann, Axel⁵; Arnold, Dirk⁶

¹ Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Germany, ORCID: 0000-0002-9287-5933

² Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Germany, ORCID: 0000-0003-2710-4072

³ Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Germany

⁴ Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Germany, ORCID: 0000-0002-5087-5812

⁵ Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Germany, ORCID: 0000-0003-1621-0339

⁶ Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Germany, ORCID: 0000-0002-6235-9428

DOI: 10.7795/120.20250416

Veröffentlichungsjahr: 2024

Acknowledgement: Das Projekt MetroPOEM (21GRD09 MetroPOEM) wird finanziert aus dem Forschungsprogramm „Europäische Partnerschaft für Metrologie“ der Europäischen Union, kofinanziert von den Mitgliedsstaaten. Funder name: European Partnership on Metrology.

Funder ID: 10.13039/100019599; Grant number: 21GRD09 MetroPOEM

Angaben zum Urheberrecht: siehe Anlage „Erklärung Urheberrecht W042“

This is an author-created, un-copied version of a Tagungsband published in 16. Kieler Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, 2024, urn:nbn: 0221-202410284764. The present version is available for open access, DOI: <https://doi.org/10.7795/120.20250416>

Zitierform:

This is an author-created, un-copyedited version of a Tagungsband published in 16. Kieler Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, 2024, urn:nbn: 0221-202410284764. The present version is available for open access, DOI: <https://doi.org/10.7795/120.20250416>

W042: Radionuklid-Massenspektrometrie an der PTB

J. Eberhardt^{1, *}, L. Flierl¹, D. Zapata-Garcia¹, O. Rienitz¹, A. Pramann¹, D. Arnold¹
¹Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, Deutschland

DOI: 10.7795/120.20250416

Zusammenfassung

Dieser Beitrag gibt einen Einblick in den aktuellen Stand der Radionuklid-Massenspektrometrie an der PTB und auch in zukünftig geplante Arbeiten / Projekte, die zur Verbesserung der Überwachung der Umweltradioaktivität beitragen.

Die etablierten klassischen Zählmethoden zur Überwachung der Umweltradioaktivität erreichen im Allgemeinen die nötigen Messunsicherheiten, um unter kritischen Bedingungen eine schnelle Aussage für die Bevölkerung treffen zu können. Die PTB, als das nationale Metrologieinstitut Deutschlands, möchte umweltkritische Elemente, wie Uran und Plutonium, auch mithilfe der Massenspektrometrie höchst-empfindlich messen. Insbesondere bei α -spektrometrischen Messungen spielt die Messzeit eine entscheidende Rolle, so dass hier besonders die Massenspektrometrie zu einer schnelleren Bestimmung der Aktivitäten und der Isotopenverhältnisse führt. Zukünftig möchte die PTB nationale und internationale Umweltproben-Referenzmaterialien hinsichtlich ihrer Isotopenzusammensetzung, Isotopenverhältnisse und / oder der Aktivitätskonzentrationen für Uran und Plutonium zertifizieren. Zusätzlich sollen externe Kalibrierungen als Dienstleistung für radioökologisch tätige Laboratorien angeboten werden. Um diese Messkapazität zu etablieren, koordiniert die PTB das Europäische Forschungsprojekt MetroPOEM, in dem unter anderem die Vor- und Nachteile der verschiedensten Massenspektrometertypen hinsichtlich der Messung von Uran und Plutonium aufgezeigt werden sollen.

1 Einleitung

Der Fachbereich Radioaktivität der PTB hat seine Messkapazitäten in der Arbeitsgruppe Umweltradioaktivität erweitert und ein Multikollektor induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometer (MC-ICP-MS) beschafft. Dabei handelt es sich um das Modell NEPTUNE Plus der Firma Thermo Fisher SCIENTIFIC. Ein solches Massenspektrometer besteht prinzipiell aus drei Komponenten: der Ionenquelle, die für die effektive Ionisierung im Argonplasma sorgt und gleichzeitig eine Diskriminierung zur Folge hat, dem doppelfokussierenden Analysator, bestehend aus einem elektrostatischen und magnetischen Analysator, und dem Detektor, der die simultane Messung mithilfe von Faraday-Cups von bis zu neun Isotopen ermöglicht und somit eine hohe Präzision bei mittlerer Sensitivität liefert. Die Motivation sich ein MC-ICP-MS zu beschaffen hatte folgende Gründe: Generell liefern massenspektrometrische Messungen kürzere Messzeiten als die klassischen radiometrischen Methoden (α - oder γ -Spektrometrie, Betazähler). Zusätzlich bieten sie die niedrigste erreichbare Messunsicherheit und eine gleichzeitige und separate Bestimmung der Plutoniumisotope ²³⁹Pu und ²⁴⁰Pu. Zukünftig ist es das Ziel, Umweltprobenreferenzmaterialien für die absolute Isotopenzusammensetzung und Aktivitätskonzentrationen mithilfe der Massenspektrometrie zu zertifizieren. Deshalb gibt es

einen Bedarf an *ab-initio* Messungen, die nur mithilfe von gravimetrischen Isotopenmischungen realisiert werden können. Bei der Messung von gravimetrischen Isotopenmischungen bzw. deren Ausgangsmaterialien (angereicherte Isotope) können die Isotopenverhältnisse R sehr stark variieren und sich um bis zu fünf Größenordnungen unterscheiden. Ein grundsätzlicher Vorteil von einem Massenspektrometer mit einem magnetischen Sektorfeld liegt darin, dass nur dort der wichtige Kalibrier-Faktor (K -Faktor) unabhängig von R ist.

2 Kalibrierung am MC-ICP-MS

Generell ist das Ziel von massenspektrometrischen Messungen an einem MC-ICP-MS die Bestimmung von Isotopenverhältnissen. Allerdings werden bei diesen Messungen nur Intensitätsverhältnisse gemessen, die nicht den wahren Isotopenverhältnissen entsprechen. Während der Ionisation der Probe im Plasma findet ein sogenannter „Mass bias“ statt, der eine Kalibrierung der Messung erfordert. Die Bestimmung des Kalibrierfaktors K ist allerdings nur möglich, wenn ein Isotopenreferenzmaterial für das Element existiert. Dann kann das Isotopenverhältnis aus dem Zertifikat des Isotopenreferenzmaterials verwendet werden und in Relation zum gemessenen Intensitätsverhältnis der Probe gesetzt werden, so dass man den Kalibrierfaktor K für diese Messung erhält, entsprechend folgender Gleichung:

$$K = \frac{R_{235/238}^{\text{zert}}}{R_{235/238}^{\text{mess}}}$$

Dieser „Mass bias“ ist abhängig vom Element. Generell ist er bei leichten Elementen wesentlich größer als bei schwereren Elementen, so dass der K -Faktor beispielsweise bei Magnesium bei dem Verhältnis $R(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})$ bei etwa 12 % und beim Uran bei dem Verhältnis $R(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})$ bei etwa 1,2 % liegt. Auch wenn die Größenordnung des K -Faktors bekannt ist, so muss er doch bei jeder Messung erneut bestimmt werden.

2.1 Uranmessungen

Wenn es um die Messung der natürlich vorkommenden Uranisotope ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U geht, werden die Messungen am MC-ICP-MS mit einem Isotopenreferenzmaterial (iRM) vom Institut für Referenzmaterialien und Messungen (IRMM) kalibriert. Das Material heißt IRMM-184 und enthält eine natürliche Uranisotopenzusammensetzung. Bei der Verwendung dieses iRM zur Berechnung des K -Faktors spricht man von der externen Korrektur. Folglich ist die erreichbare Unsicherheit für das Isotopenverhältnis der Probe von den Unsicherheiten aus dem Zertifikat von diesem Material abhängig. Die bisher erreichte relative erweiterte Unsicherheit (U_{rel}) für das Isotopenverhältnis einer Probe lag entsprechend bei 0,031 % für $R(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})$ und bei 0,065 % für $R(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$.

2.2 Plutoniummessungen

Die Messung von Plutoniumisotopen (^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu und ^{242}Pu) gestaltet sich anspruchsvoller, da es kein iRM für Plutonium gibt. Dementsprechend muss einerseits für die Korrektur der Plutoniumisotopenverhältnisse eine externe Korrektur mit dem iRM IRMM-184 erfolgen und zum anderen eine Quer-Kalibrierung, da die Plutonium- und Uranisotope auf

unterschiedlichen Detektoren gemessen werden. Für die Quer-Kalibrierung wurde eine Mischung aus IRMM-184 und IRMM-3636a hergestellt, wobei IRMM-3636a eine 1:1-Mischung aus ^{233}U und ^{236}U darstellt. Zur Berechnung des K -Faktors wird hier das „Exponential Law“ mit externem Uranstandard (IRMM-184) verwendet.

$$R_{\text{smp}}^{\text{wahr}} \left(\frac{^{240}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}} \right) = R_{\text{smp}}^{\text{mess}} \left(\frac{^{240}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}} \right) \cdot \left(\frac{R_{\text{IRMM-184}}^{\text{zert}} \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)}{R_{\text{IRMM-184}}^{\text{mess}} \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)} \right)^{\gamma}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{=K_2}$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{=K_4}$

mit $\gamma = \frac{\ln \left(\frac{M(^{240}\text{Pu})}{M(^{239}\text{Pu})} \right)}{\ln \left(\frac{M(^{235}\text{U})}{M(^{238}\text{U})} \right)}$

Um die Plutoniumisotopenverhältnisse für diese Gleichung zu erhalten, muss zunächst die Querkalibrierung erfolgen, so dass die Plutoniumisotope, die auf Ionenzählern gemessen wurden, in Plutoniumisotopenverhältnisse berechnet werden, die auf Faraday-Cups (Standard-Detektoren dieses Massenspektrometers) gemessen wurden.

Bisher wurden für die Plutoniumisotopenverhältnisse ($R(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$, $R(^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$, $R(^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$) relative erweiterte Unsicherheiten von 1 % erreicht. Derzeit wurden Nachweisgrenzen von 30 fg/g für jedes der genannten Plutoniumisotope erreicht.

3 Aktuelle Forschungsschwerpunkte am MC-ICP-MS

Derzeit arbeitet die Arbeitsgruppe an einem internationalen Ringvergleich zur Bestimmung des Uranmassenanteils in einer Bodenprobe. Dieser Ringvergleich wird von dem beratenden Komitee für die Stoffmenge innerhalb der anorganischen Arbeitsgruppe (CCQM-IAWG) von dem Jožef Stefan Institute (JSI) aus Slovenien und dem TÜBITAK UME aus der Türkei ausgerichtet. Der Uranmassenanteil wird dabei zwischen 2 µg/g und 10 µg/g liegen. Die Bestimmung des Uranmassenanteils erfolgt mit der Methode der doppelten Isotopen-Verdünnungsmassenspektrometrie (doppelte IDMS), da nur diese Messtechnik vom CCQM als Primärmethode anerkannt wurde. Die Probenbearbeitung beinhaltet einen komplexen Säureaufschluss mit Flusssäure, Salpetersäure und Salzsäure. Anschließend wird das Uran noch mithilfe eines extraktionschromatographischen Harzes von der Probenmatrix separiert. Die reine Uranfraktion wird am MC-ICP-MS gemessen, um das Isotopenverhältnis $R(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})$ zu bestimmen.

Der zweite Forschungsschwerpunkt beschäftigt sich mit dem europäischen Forschungsprojekt Metro POEM (Metrologie zur Harmonisierung der Messungen von Umweltschadstoffen in Europa - MetroPOEM), welches von Oktober 2022 bis September 2025 laufen wird. In dem Projekt werden das Plutoniumisotopenverhältnis, $R(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$, und die

Uranisotopenverhältnisse, $R(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})$, $R(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$, $R(^{236}\text{U}/^{238}\text{U})$, in einer aufgestockten Meerwasserprobe und einem synthetischen aufgestocktem Silikat bestimmt.

4 Danksagung

Das Projekt MetroPOEM (21GRD09 MetroPOEM) wird finanziert aus dem Forschungsprogramm „Europäische Partnerschaft für Metrologie“ der Europäischen Union, kofinanziert von den Mitgliedsstaaten.

5 Literatur

- [1] <https://www.npl.co.uk/euramet/metropoem>
- [2] <https://www.euramet.org/repository/research-publications-repository-link/>