

Bestimmung von Nb-93m, Zr-93 und Sn-121m in einer Zircaloy-Probe mittels LSC

Juliane Uhlmann, Holger Hummrich



Eurofins IAF-Radioökologie GmbH

- Gegründet 1993, aus Kernforschungszentrum Rossendorf hervorgegangen (Prof. Funke und Team) → 32 Jahre Erfahrung in der Radionuklidanalyse
- Als Labor spezialisiert auf Radioaktivität (keine “chemischen Elemente” und keine stabilen Isotope)
- Etwa 30 Mitarbeiter, interdisziplinär aufgestellt
- Seit Juni 2024 gehört die IAF-Radioökologie GmbH zur globalen Eurofins-Laborgruppe.



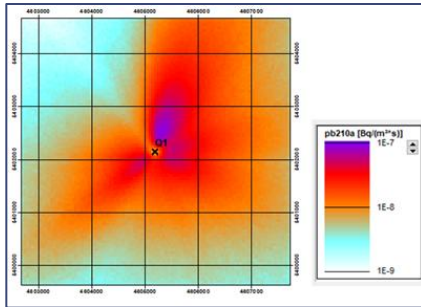
Breites Spektrum von Matrices und Nukliden

- Vollständige Abdeckung natürlicher Nuklide (NORM, Lebensmittel, Futtermittel, Boden, Wasser usw.)
- Nahezu alle Matrices: Feststoffe, Metalle/Legierungen (z.B. Zircaloy), Organische Flüssigkeiten (REE-Aufbereitung),...
- Aktuell sehr viele Proben zur Bestimmung von biogenem Kohlenstoff über die Messung von C-14
- Spezialgebiet: Bestimmung von DTM (difficult-to-measure) Nukliden, wie z.B.: Cl-36, Ca-41, Ni-59, Mo-93, I-129, Pm-147, Sm-151, Pa-231, Np-237, Cf-249
- Die flexible Akkreditierung ermöglicht es uns, neue Methoden vor der Genehmigung durch die Akkreditierungsstelle anzubieten.
- Jüngste Errungenschaft: Bestimmung von Cs-135 – komplexe Methode unter Beteiligung der Dänischen Technischen Universität (DTU, Lyngby) und des TRIGA Mainz, Verwendung von AMP-PAN resin, Bestimmung mittels ICP-MS-MS oder Neutronenaktivierung

Cs-Elution von AMP-PAN resin



Sonstige Aktivitäten



Atmosphärische
Ausbreitungsmodelle



Radionuklidbilanzen,
Studien (BfS)



Öffentlichkeitsarbeit zum
Thema Radioaktivität, Radon



Beratung von
Regierungen und Behörden



F&E



Radon in Innenräumen und Böden



Messgeräte-Ausstattung (Auswahl)

- 18 Gammaskpektrometer
 - Incl. In-situ-Gammaskpektrometer
- 40 Alphaskpektrometer
- 5 LSC (2 Quantulus 1220, 2 Tricarb 3170, 1 „Ulla“ Hidex)
- 2 Low-level Alpha/Beta Proportionalzähler
- Gitter-Ionisationskammer
- 2 Anlagen zur elektrolytischen Tritiumanreicherung
- H₃-/Kr-85-Monitore
- 100+ Rn-222-Monitore



Aufgabenstellung

- Im Rahmen der Abfallcharakterisierung in einem Rückbauprojekt war ein Bauteil aus Zircaloy zu analysieren. Gefragt waren u.a. die Nuklide Zr-93, Nb-93m und Sn-121m
- Zircaloy ist eine Metallegierung, die zu über 90 % aus Zirkonium besteht und weitere Zusätzen wie Zinn, Eisen, Chrom, Nickel und Niob enthalten kann.
- Zircaloy zeichnet sich durch seinen geringen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen sowie durch eine hohe Beständigkeit gegenüber Temperatur, Korrosion und Strahlung aus. Daher werden Zircaloy-Typen in der Kerntechnik verwendet, beispielsweise als Hüllrohre für Kernbrennstoffe.
- Durch die Bestrahlung des Zircaloys im Kernreaktor entstehen verschiedene Radionuklide. Typische Radionuklide in aktiviertem Zircaloy sind Zr-93, Nb-93m/94, Sn-121m und Ni-59/63. Einige davon sind sehr langlebig, wie etwa Zr-93 (Halbwertszeit: $1,6 \times 10^6$ Jahre) und Ni-59 (Halbwertszeit: $7,6 \times 10^4$ Jahre).
- Die Bestimmung von Zr-93, Nb-93m und Sn-121m mittels Flüssigszintillationszählung (LSC) erfordert eine vollständige Trennung dieser Nuklide voneinander sowie von anderen interferierenden Radionukliden, wie z. B. Ni-63, das in der vorliegenden Probe in Aktivitätskonzentrationen im Bereich von MBq/g vorkommt.

Aktivitätsinventar

Nuclide	A_{sp} [Bq/g], 16.11.2023
Ni-59	4.3E+04 (16%)
Ni-63	4.2E+06 (16%)
Fe-55	< 6.0E+01
Co-60	2.3E+02 (11%)
Cs-137	7.1E+00 (26%)
Nb-94	3.8E+03 (11%)
Sn-121m (γ)	3.3E+03 (11%)
further detectable nuclides	H-3 (2E+01), C-14 (1E+02), Ag-108m (2E+00), Sb-125 (2E+00), Eu-152 (1E+00)



Nb-93m und Nb-94

- Nb ist als Element in wechselnden Mengen im Reaktorstrukturkomponenten enthalten (z.B. Inconel, Zircaloy)
- Nb-94 ist ein langlebiger Beta- und Gammaemitter ($t_{1/2} = 2 \times 10^4$ Jahre), es wird über $^{93}\text{Nb}(n,\gamma)^{94}\text{Nb}$ aus Nb-93 gebildet.
- Nb-93m ($t_{1/2} = 16$ Jahre) entsteht über $^{93}\text{Nb}(n,n')^{93\text{m}}\text{Nb}$ aus der Aktivierung von Nb und aus dem Betazerfall von $^{93}\text{Zr} \rightarrow ^{93\text{m}}\text{Nb} + \beta^-$.
- Die Peaks von Nb-94 im Gammaspektrum sind manchmal klein im Vergleich zu anderen Nukliden (Cs-137, Co-60) – eine Nb-Abtrennung kann auch die Nachweisgrenze für Nb-94 verbessern
- Nb-93m hat charakteristische Röntgenstrahlung bei etwa 16,6 keV, es werden Auger- und Konversionselektronen ausgesandt $\rightarrow$ LSC

Author: Coral M. Baglin Citation: Nuclear Data Sheets 112, 1163 (2011)

Parent Nucleus	Parent E(level)	Parent J π	Parent T $_{1/2}$	Decay Mode	GS-GS Q-value (keV)	Daughter Nucleus	Decay Scheme	ENSDF file
$^{93}_{41}\text{Nb}$	30.772	1/2-	16.12 y 12	IT: 100 %		$^{93}_{41}\text{Nb}$		

Electrons:

	Energy (keV)	Intensity (%)	Dose (MeV/Bq-s)
Auger L	2.15	81.1 % 3	0.001743 7
CE K	11.784 20	15.3 % 3	0.00180 4
Auger K	14.0	3.81 % 10	5.33E-4 14
CE L	28.072 20	68.0 % 8	0.01909 22
CE M	30.302 20	14.7 % 3	0.00445 9
CE N	30.712 20	1.91 % 4	5.87E-4 12

Gamma and X-ray radiation:

	Energy (keV)	Intensity (%)	Dose (MeV/Bq-s)
XR 1	2.17	2.91 % 8	6.32E-5 18
XR $\text{K}\alpha_2$	16.521	3.35 % 11	5.54E-4 19
XR $\text{K}\alpha_1$	16.615	6.40 % 22	0.00106 4
XR $\text{K}\beta_3$	18.607	0.502 % 17	9.3E-5 3
XR $\text{K}\beta_1$	18.623	0.97 % 3	1.81E-4 6
XR $\text{K}\beta_2$	18.952	0.220 % 7	4.18E-5 14
	30.77 2	5.91E-4 % 9	1.82E-7 3

Bestimmung von Nb-93m: Trennung über TK 400

- Aliquot der Aufschlusslösung
- Eisenhydroxid-Mitfällung und Abfiltrieren (Schwarzband)
- Niederschlag Lösen in 11 M HCl
- Trennung über TK 400, Nb wird zurückgehalten
- Elution von Nb mit 0,05 M HCl

„TK400 Resin ist ein extraktionschromatographisches Resin, welches aus einem mit Oktanol imprägnierten Trägermaterial besteht“

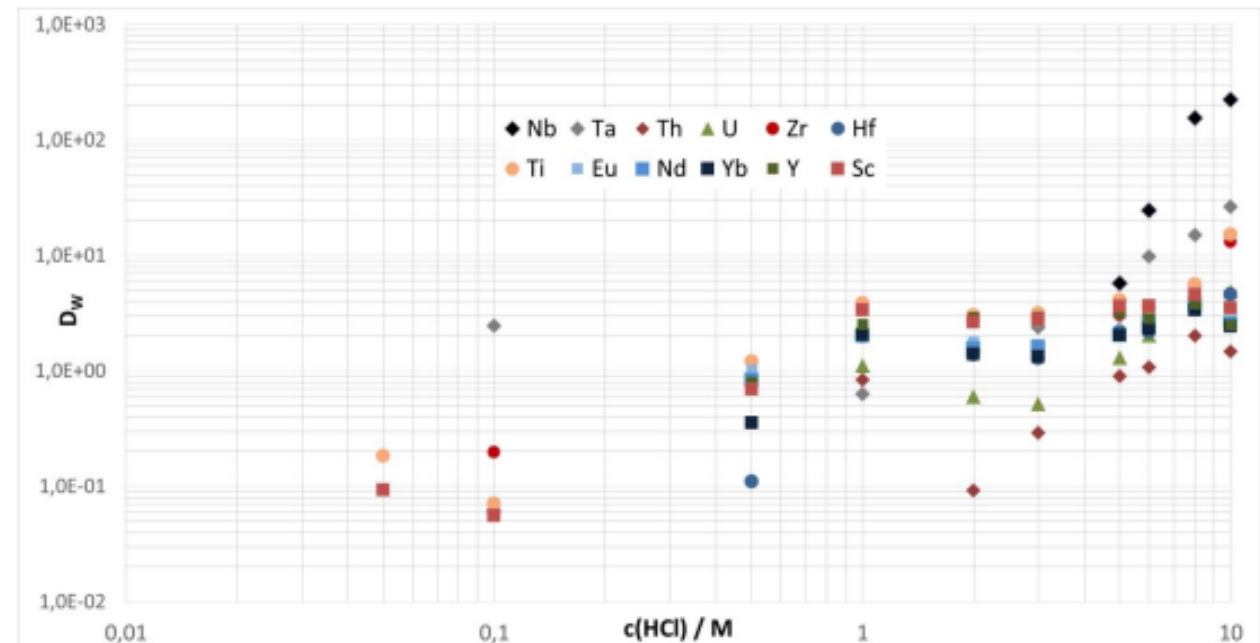


Abb. 3: D_w Werte ausgewählter Elemente auf TK400 Resin in HCl variierender Konzentration nach Dirks et al.⁷

Bestimmung von Nb-93m Aufreinigung über ZR resin

- Eindampfen zur Trockne (Vorsicht Nb_2O_5)
- Lösen in 2 M HCl
- Trennung über ZR resin, Nb wird zurückgehalten
- Elution von Nb mit 0,1 M Oxalsäure
- Ausbeutebestimmung über Nb-94 (Gammapektrometrie) oder Nb-Element
- Zugabe von Szintillator (Quicksafe A, Zinsser)
- LSC Messung (Quantulus 1220)

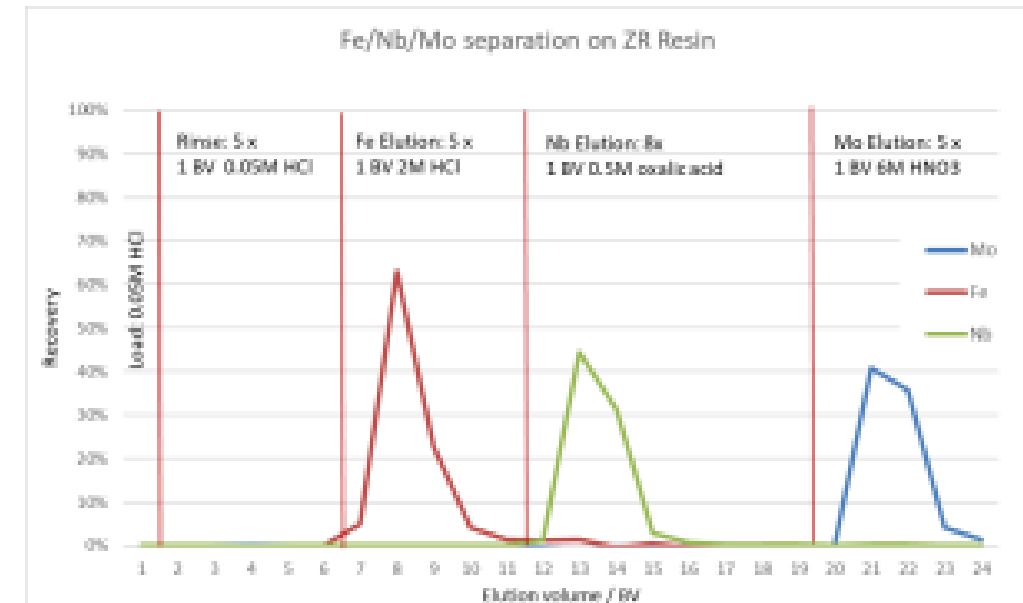
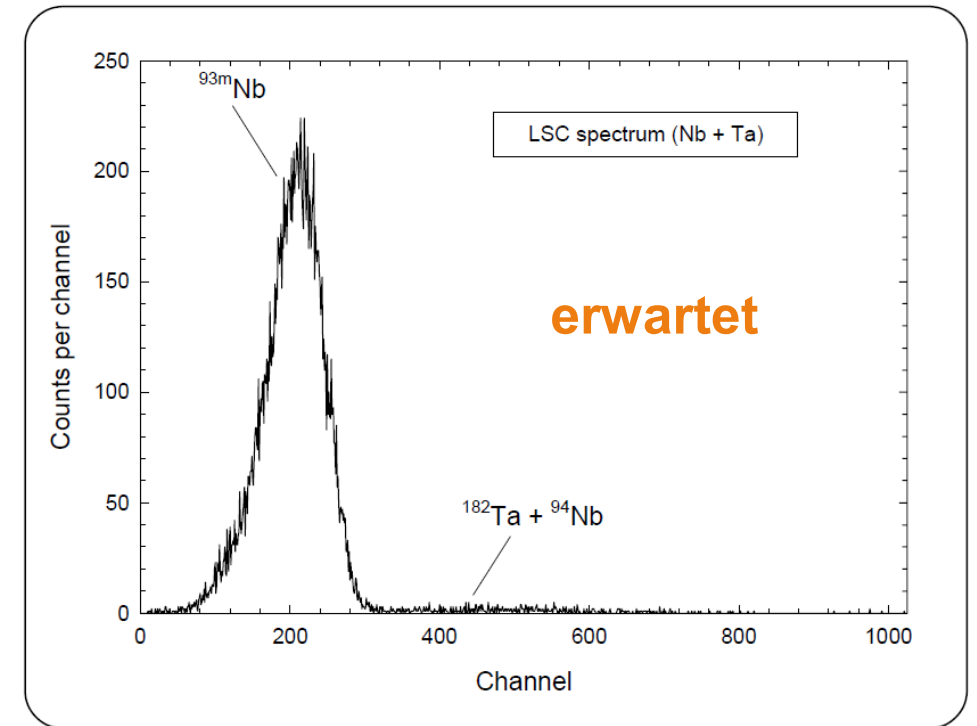
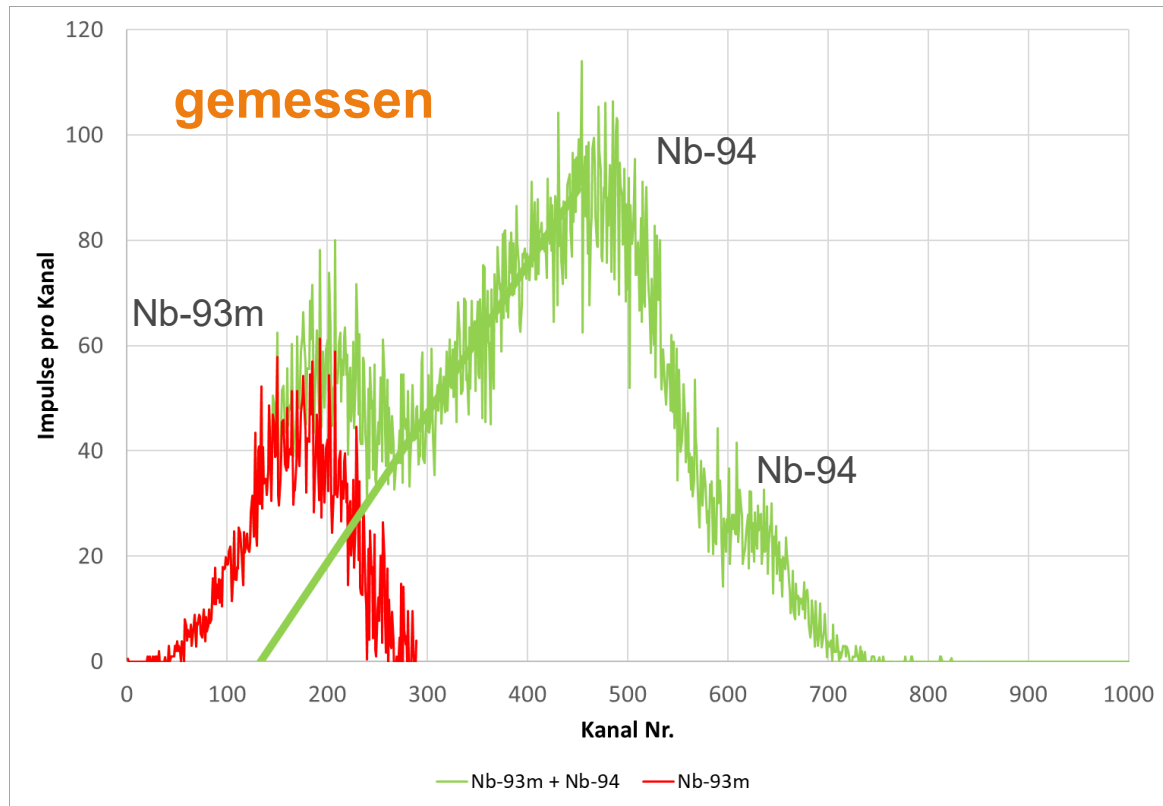


Abb. 8: Trennung von Fe, Nb und Mo auf ZR Resin

„Das ZR Resin basiert auf der Hydroxamat Funktionalität, welche häufig für die Abtrennung von Zirkonium, hauptsächlich von Y-Targets für späteren Gebrauch in radiopharmazeutischen Anwendungen, eingesetzt wird“

LSC-Spektrum: Bestimmung von Nb-93m in Zircaloy



Tom Serén & Tommi Kekki: Retrospective dosimetry based on niobium extraction and counting - VTT's contribution to the RETROSPEC Project, 2003

- Efficiency: es gibt keinen Nb-93m-Standard, aber man kann annähernd 100% annehmen (Günther, E., & Schötzg, U., Activity determination of ^{93m}Nb . Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A312 (1992), 132–135)
- Nb-94 stört die Bestimmung von Nb-93m. Je älter die Probe ist, desto ungünstiger ist das Aktivitätsverhältnis. Es musste eine Spektrenentfaltung vorgenommen werden.

Nb-93m-Ergebnisse

	Aliquot 1 Nb	Aliquot 2 Nb	Aliquote 3 Nb
A_{sp} [Bq/g]	4.20E+02	4.62E+02	4.53E+02
uncertainty [%]	25	25	25
yield [%]	74	72	72
detection limit [Bq/g]	3.24E+00	1.65E+00	5.57E-01
mass [g]	5.43E-03	1.10E-02	3.26E-02
t_m [s]	3600	3600	3600

Zr-93

- Zr ist Reaktorstrukturkomponenten enthalten (z.B. Zircaloy)
- Zr-93 ist ein langlebiger Betaemitter ($t_{1/2} = 1,6 \times 10^6$ Jahre), es wird gemäß $^{92}\text{Zr}(n,\gamma)^{93}\text{Zr}$ gebildet
- Die Bestimmung mittels LSC ist möglich

Dataset #1:

Author: Coral M. Baglin Citation: Nuclear Data Sheets 112, 1163 (2011)

Parent Nucleus	Parent E(level)	Parent J π	Parent T $_{1/2}$	Decay Mode	GS-GS Q-value (keV)	Daughter Nucleus	Decay Scheme	ENSDF file
$^{93}_{40}\text{Zr}$	0	5/2+	1.61×10^6 y 5	β^- : 100 %	90.8 16	$^{93}_{41}\text{Nb}$		

Beta-:

Energy (keV)	End-point energy (keV)	Intensity (%)	Dose (MeV/Bq-s)
18.9 6	60.0 16	73 % 6	0.0138 12
23.8 4	90.8 16	27 % 6	0.0064 14

Mean beta- energy: 20 keV 3, total beta- intensity: 100 % 8, mean beta- dose: 0.020 MeV/Bq-s 3

Electrons:

	Energy (keV)	Intensity (%)	Dose (MeV/Bq-s)
Auger L	2.15	59.2 % 10	0.001272 21
CE K	11.784 20	11.2 % 9	0.00132 11
Auger K	14.0	2.78 % 24	3.9E-4 3
CE L	28.072 20	50 % 4	0.0139 12
CE M	30.302 20	10.7 % 9	0.0033 3
CE N	30.712 20	1.39 % 12	4.3E-4 4

Bestimmung von Zr-93: Trennung über TK 400, TBP resin und ZR resin

- Aliquot der Aufschlusslösung
- Eisenhydroxid-Mitfällung und Abfiltrieren (Schwarzband), hierbei Abtrennung von Ni-63
- Niederschlag Lösen in 11 M HCl
- Trennung über TK 400, Nb wird zurückgehalten, Zr läuft durch
- Eindampfen der Lösung und Aufnehmen in 2 M HCl
- Trennung über TBP resin, Sn wird zurückgehalten, Zr läuft durch
- Trennung über ZR resin, Zr wird zurückgehalten
- Elution mit 0,1 M Oxalsäure
- Zugabe von Szintillator (Quicksafe A, Zinsser)
- LSC Messung (Quantulus 1220)

TBP RESIN

The TBP resin is comprised of an inert support impregnated with Tributylphosphate (TBP, see fig. 1).

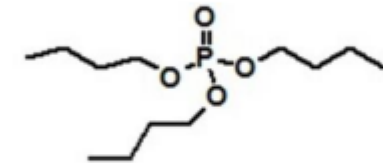
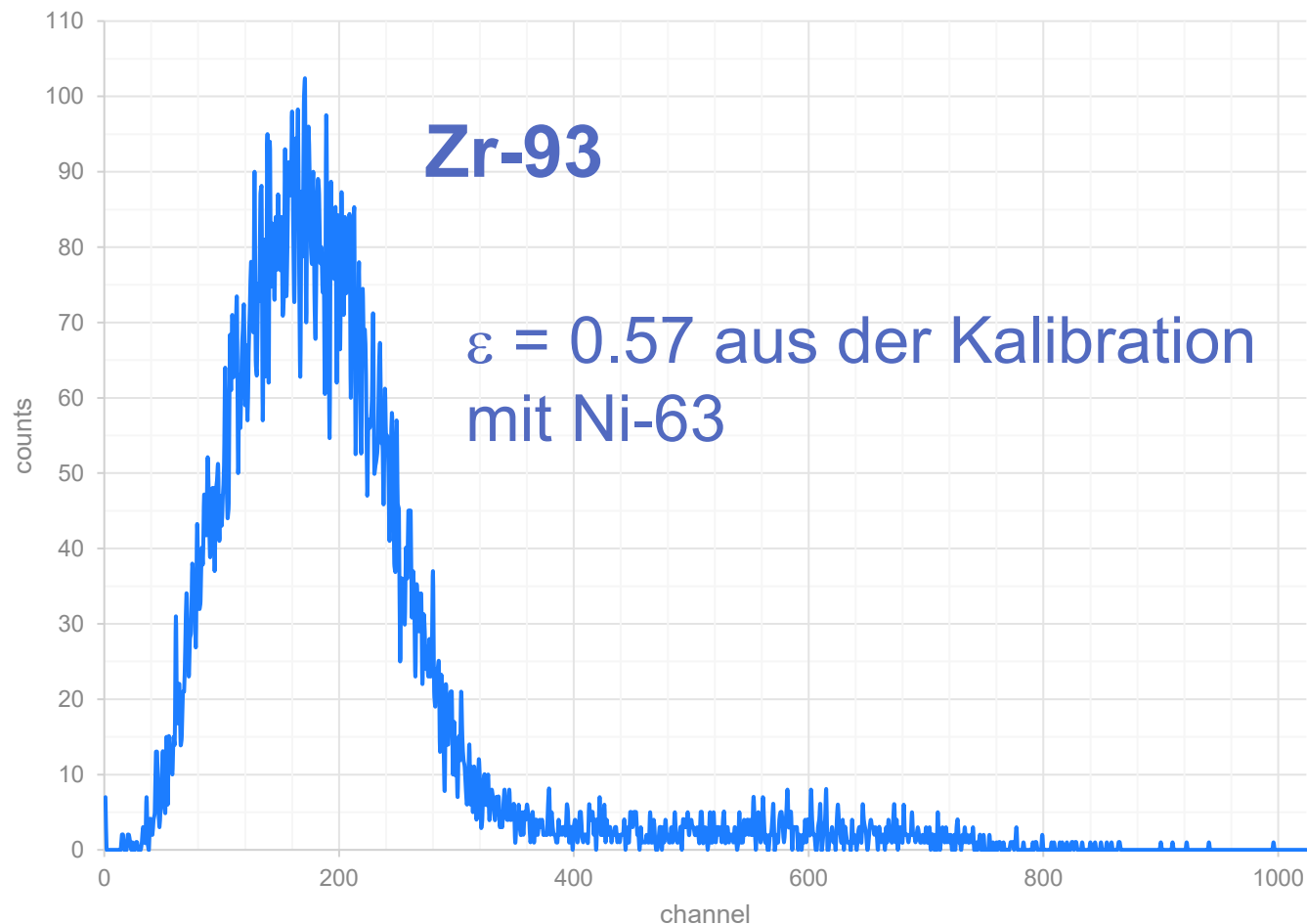


Figure 1: TriButylPhosphate (TBP)

TBP is a widely used extractant, it e.g. finds application in the Purex process, the reprocessing of U and Pu from spent fuel. Other applications include e.g. the separation of yttrium for analytical purpose.

LSC-Spektrum: Bestimmung von Zr-93 in Zircaloy



- Es existiert derzeit kein Zr-93-Referenzmaterial
- Die Efficiency kann aus der Kalibrierung mit Ni-63 entnommen werden, siehe Literatur
- S. Dulanská, B. Remenec, V. Gardoňová, L. Mátel: J. Radioanal. Nucl. Chem. (2012) 293:635-640, Determination of ^{93}Zr in radioactive waste using ion exchange techniques
- R. P. G. Monteiro, T. C. Oliveira, Â. M. Amaral, R. M. Mingote: 2009 International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2009, ISBN: 978-85-99141-03-8, Radiochemical determination of ^{93}Zr in low and intermediate nuclear wastes

Zr-93-Ergebnisse

	Aliquot 1 Zr	Aliquot 2 Zr	Aliquote 3 Zr
A_{sp} [Bq/g]	2.93E+02	2.68E+02	2.88E+02
uncertainty [%]	25	25	25
yield [%]	40	19	12
detection limit [Bq/g]	8.25E+00	4.37E+00	2.86E+00
mass [g]	5.52E-03	2.19E-02	3.28E-02
t _m [s]	5400	5400	21600



Sn-121m

- Sn ist Reaktorstrukturkomponenten enthalten (z.B. Zircaloy)
- Sn-121m wird durch Neutronenaktivierung gebildet, kann aber auch als Spaltprodukt vorkommen.
- Sn-121m ist ein Betaemitter ($t_{1/2} = 43,9$ Jahre)
- Sn-121m zerfällt zu 77,6% in Sn-121 (IT) und zu 22,4% über Betazerfall zu Sb-121
- Betaendpunktenergie 360 keV, die Bestimmung mittels LSC ist möglich
- Ein weiteres wichtiges Sn-Nuklid in Proben aus dem Nuklearbereich ist das langlebige Sn-126 ($t_{1/2} = 2.18 \times 10^5$ Jahre), mit einer Betaendpunktenergie bei 70 keV und einer Röntgenlinie bei 88 keV.



Bestimmung von Sn-121m TBP resin und ZR resin

- Aliquot der Aufschlusslösung
- Eisenhydroxid-Mitfällung und Abfiltrieren (Schwarzband)
- Sn verbleibt im Filtrat (amphoter)
- Eindampfen des Filtrats und Aufnehmen in 2 M HCl
- Trennung über TBP resin, Sn wird zurückgehalten
- Elution mit 0,1 M HCl
- Ausbeutebestimmung über Sn-Element
- Zugabe von Szintillator (Quicksafe A, Zinsser)
- LSC Messung (Quantulus 1220)

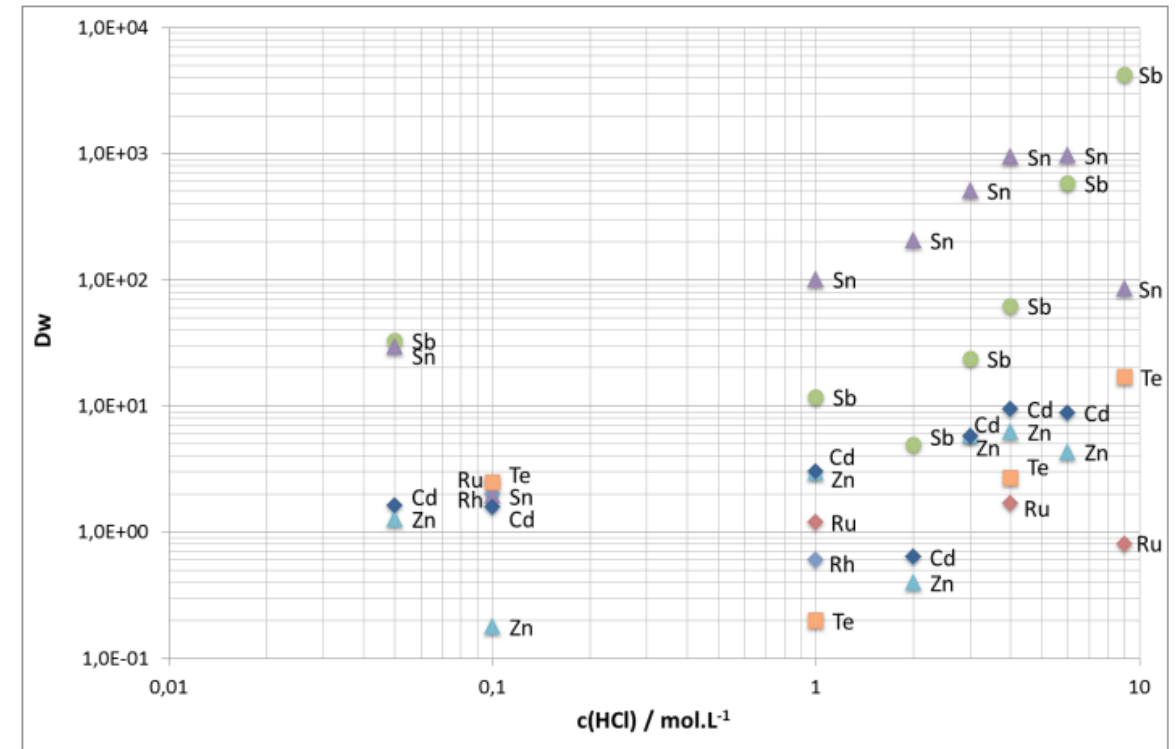
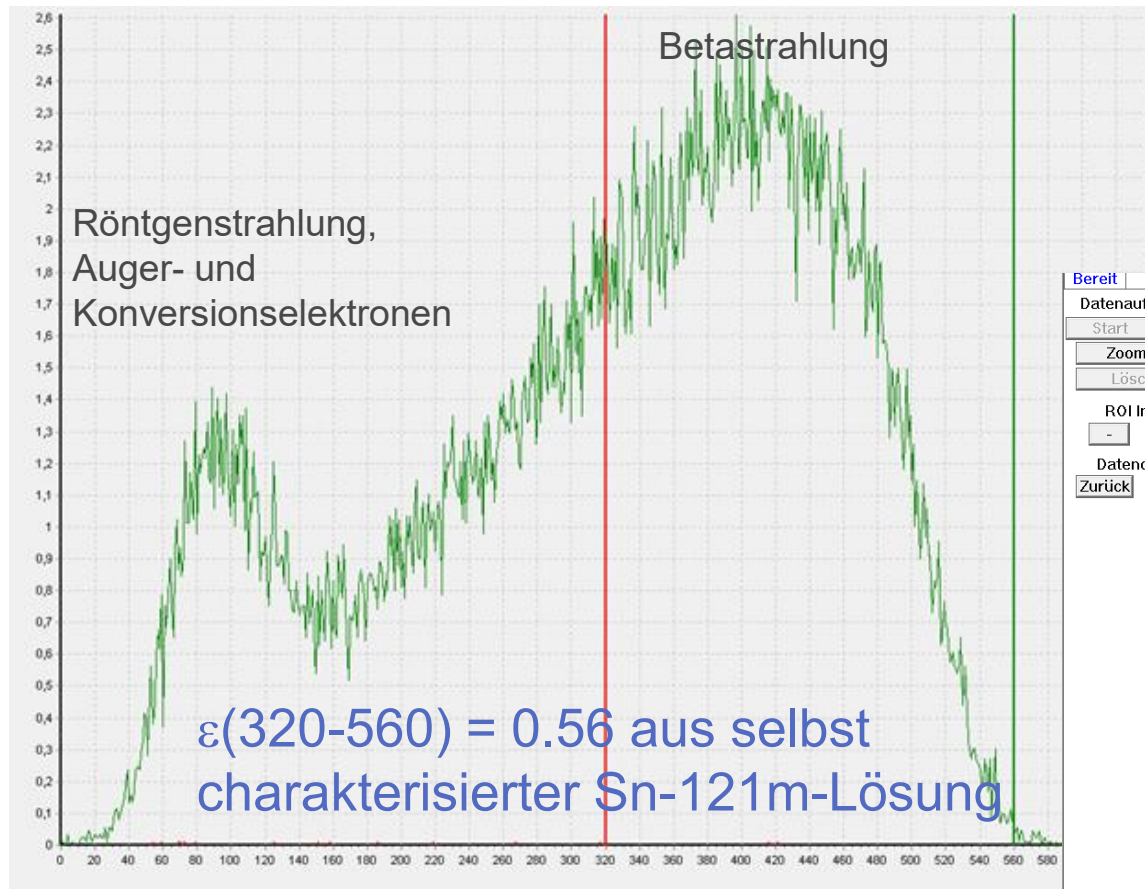
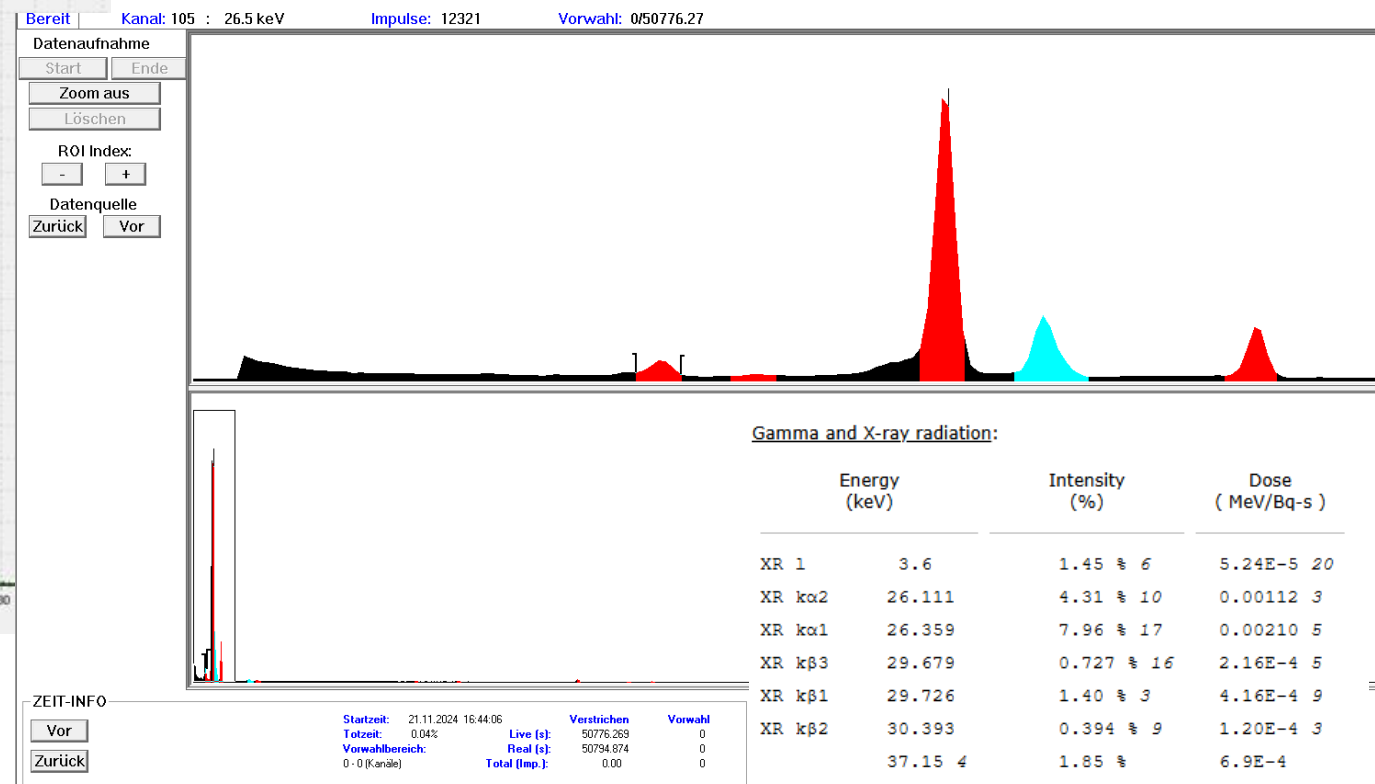


Figure 6 : D_W values of selected elements on TBP resin in HCl according to (1) .

Bestimmung von Sn-121m



Auswertung über LSC nach radiochemischer Trennung
Bei hohen Gehalten direkte Auswertung mittels Gamma/Röntgenspektrometrie.



Sn-121m-Ergebnisse

	Aliquot 1 Sn	Aliquot 2 Sn	Aliquote 3 Sn
A_{sp} [Bq/g]	3.90E+03	3.77E+03	3.86E+03
uncertainty [%]	25	25	25
yield [%]	17	34	40
detection limit [Bq/g]	1.20E+01	3.06+00	1.75E+00
mass [g]	1.10E-02	2.17E-02	3.26E-02
t _m [s]	3600	3600	3600



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

