

D. Arnold, O. Nähle, K. Kossert, S. Röttger, D. Zapata-Garcia

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig
 Leitstelle für Aktivitätsnormale und Radionuklidaten (Leitstelle B)

Das Mutual Recognition Arrangement (MRA) unter der Schirmherrschaft des Comité International des Poids et Mesures (CIPM) ist eine weltweite Vereinbarung zur länderübergreifenden gegenseitigen Anerkennung von Kalibrierzertifikaten nationaler metrologischer Institute für alle kommerziell oder gesellschaftlich relevanten Messgrößen. Das Abkommen dient dem Abbau von Handelshemmnissen und fordert von den Teilnehmern neben dem Nachweis eines Qualitätsmanagement-Systems auch die Teilnahme an Vergleichsmessungen. Um den Anforderungen des MRA nachzukommen, beteiligt sich auch die PTB als Nationales Metrologie Institut (NMI) Deutschlands regelmäßig an internationalen Vergleichsmessungen, die von dem in Paris angesiedelten Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) organisiert werden.

Zentrale Aufgabe des Fachbereiches „Radioaktivität“ der PTB ist die Darstellung der gesetzlichen Einheit „Becquerel“ (Bq) sowie deren Weitergabe an Forschungsinstitute, Kliniken, Industriebetriebe sowie an die Messstellen zur Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt. Auf Grund der stark unterschiedlichen Zerfallseigenschaften erfordert jedes Radionuklid seine eigenen Messverfahren zur Aktivitätsbestimmung, für die in der PTB geeignete Apparaturen zur Verfügung stehen. Die Weitergabe der Aktivitätseinheit erfolgt überwiegend durch die Abgabe von Aktivitätsnormalen [2] und durch Aktivitätsbestimmungen an eingereichten Proben.

Im Berichtszeitraum wurden Primärnormalmessmethoden für eine Reihe von Radionukliden, deren Relevanz zugenommen hat, entwickelt und bestehende Methoden verbessert. So ist es gelungen, die Aktivität des in der Umweltradioaktivität bedeutsamen $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ genauer zu bestimmen [3]. Auch für die Bestimmung der Aktivität von Radionukliden, die für medizinische Anwendungen von Bedeutung sind, wurden verbesserte Messmethoden entwickelt, die in einigen Fällen sogar im Rahmen von internationalen Vergleichsmessungen eingesetzt wurden [4], [5] und [6].

Eine weitere wichtige Aufgabe des Fachbereichs „Radioaktivität“ ist die Bestimmung von fundamentalen Radionuklidaten wie Emissionswahrscheinlichkeiten [7] und Halbwertszeiten, welche in der PTB im Bereich von einigen Nanosekunden

bis hin zur mehreren Milliarden Jahren bestimmt werden [8]. Im Berichtszeitraum wurden die Halbwertszeiten einiger sehr kurzlebiger Isomerezustände gemessen [9] und die langen Halbwertszeiten von ^{93}Mo [10] und ^{40}K [11] mit bisher unerreichter Genauigkeit bestimmt. Auf dem Weg, die Halbwertszeit von ^{32}Si und ^{157}Tb zu bestimmen, wurden deutliche Fortschritte erzielt, indem neue und zuverlässige Methoden zur Probenherstellung und Aktivitätsbestimmung entwickelt und angewendet wurden [12], [7]. Viele der genannten Forschungsarbeiten finden in enger Kooperation mit internationalen Partnern statt.

Seit einigen Jahren setzt die PTB auch hochauflösende magnetische Mikrokalorimeter (MMC) bei tiefen Temperaturen (< 20 mK) zur Bestimmung der Form und Endpunktenergie von Beta-Spektren ein. Gemeinsam mit Partnerinstituten in Frankreich und Deutschland wurden die Radionuklide ^{151}Sm und ^{99}Tc untersucht. In beiden Fällen konnten die Betaspektren bis hin zu sehr niedrigen Energien (< 1 keV) gemessen werden - ein Bereich, der mit klassischen Detektoren und Magnetspektrometern nicht annähernd abgedeckt werden kann. Die maximale Beta-Energien von ^{151}Sm (78,430(78) keV) und ^{99}Tc (295,82(16) keV) wurden mit außerordentlich kleinen und bisher unerreichten Unsicherheiten bestimmt [13], [14]. Diese verbesserten Messungen sind u. a. für Aktivitätsbestimmung mit Flüssigszintillationszählung sehr grundlegend. Die Flüssigszintillationszählung zählt aktuell zu den wichtigsten Methoden der Radionuklidmetrologie.

Mit MMCs lassen sich aber auch weitere Radionuklidaten wie Übergangswahrscheinlichkeiten und Wahrscheinlichkeiten für den Elektroneneinfang bestimmen. Daher hat die PTB begonnen, dieses innovative Forschungsgebiet dauerhaft für genaue metrologische Messungen zu etablieren.

Zur Erweiterung seiner Kalibrier- und Messmöglichkeiten für langlebige Radionuklide in Umweltproben betreibt der Fachbereich „Radioaktivität“ seit 2018 ein Multikollektor induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometer (MC-ICP-MS). Im Vergleich mit klassischen radiometrischen Messmethoden benötigen massenspektrometrische Messungen deutlich kleinere Messzeiten, und es lassen sich deutlich kleinere Messunsicherheiten erzielen. Darüber hinaus bietet die Massenspek-

trometrie zusätzliche Vorteile wie die gleichzeitige und separate Bestimmung der Plutoniumisotope ^{239}Pu und ^{240}Pu . Zukünftig ist es das Ziel, Umweltprobenreferenzmaterialien für die absolute Isotopenzusammensetzung und Aktivitätskonzentrationen mit Hilfe der Massenspektrometrie zu zertifizieren.

Im Rahmen der Etablierung dieser Messkapazität koordiniert die PTB das Europäische Forschungsprojekt MetroPOEM¹ (Metrologie zur Harmonisierung der Messungen von Umweltschadstoffen in Europa), mit einer Laufzeit von Oktober 2022 bis September 2025 [15]. Dabei geht es in erster Linie um die Entwicklung von Methoden zur Charakterisierung und Bestimmung radioaktiver und stabiler Umweltschadstoffe (langlebige Radionuklide und stabile toxische Elemente). Bei den langlebigen Radionukliden ist das Ziel, die Lücke zwischen den radiometrischen Techniken und der Massenspektrometrie zu schließen und eine Verbindung zwischen der Messung der Aktivität (Bq) und der Stoffmenge (mol) eines Isotops herzustellen. Durch die Anwendung beider Messtechniken sollen Messunsicherheiten verkleinert und Nachweisgrenzen verbessert werden.

Nicht-radiometrische Techniken zeigen ein großes Potential für die Messungen von radioaktiven Schadstoffen. Allerdings fehlen die Rückführbarkeit und Validierung dieser Methoden. Das MetroPOEM Projekt wird über den aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik hinaus gehen und die Einsatzmöglichkeiten einer Vielfalt an Massenspektrometern (z. B. ICP-MS/MS, MC-ICP-MS, AMS...) ermitteln. Dies wird erreicht, indem Einzel- und Mischaktivitäts-Normallösungen von Aktiniden, deren Aktivitäten sich unterhalb der relevanten Freigrenzen befinden, mit den genannten Massenspektrometern gemessen werden. Dabei wird ein Fokus auf die Eigenschaften der Geräte mit derzeitigen Messherausforderungen gelegt. Das Ziel ist es, Nachweisgrenzen unterhalb der derzeitigen gesetzlichen Grenzen zu erhalten, die relevant für die Umweltüberwachung sind. Zusätzlich sollen isobare Interferenzen reduziert werden und die Ergebnisse mit denen der klassischen Methoden für die Bestimmung von radioaktiven Isotopen verglichen werden. Zu den Auswahlkriterien für die Radionuklide in diesem Vergleich gehören die Halbwertszeit ($500 \text{ a} < T_{1/2} < 4 \times 10^9 \text{ a}$), die Anwesenheit von

¹ Das Projekt MetroPOEM wird von der Europäischen Partnerschaft für Metrologie gefördert und vom Forschungs- und Innovationsprogramm Horizont Europa der Europäischen Union sowie von den teilnehmenden Staaten kofinanziert

spektralen Interferenzen, die für eine akkurate Messung überwunden werden müssen und die genaue Bestimmung des Isotopenverhältnisses ($^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$), um Isotopenquellen zuzuordnen zu können.

Bereits vorhandene radioaktive Referenzmaterialien (RM) und zertifizierte Referenzmaterialien (CRM), die für Umweltproben für massenspektrometrische Messungen verwendet werden können, sind sehr begrenzt vorhanden, und normalerweise enthalten die Zertifikate nicht alle relevanten Parameter, z. B. Isotopenverhältnisse. Dieses Projekt wird über den derzeitigen Stand der Wissenschaft hinausgehen und zwei Referenzmaterialien (flüssig und fest) entwickeln. Diese Referenzmaterialien werden Isotope von Uran, Neptunium, Plutonium und Americium enthalten und innerhalb eines Laborvergleichs ihre erste Anwendung finden. Der Laborvergleich wird die unterschiedlichen Parameter der Massenspektrometer aufzeigen wie Nachweisgrenzen, benötigte Probenpräparation, Probeneinlassmethoden, Bearbeitungszeit und Unsicherheitsbudgets. Die eingesetzten Referenzmaterialien sollen zukünftig zur Qualitätssicherung verwendet werden.

Das Metrologieprojekt traceRadon², das im Jahr 2020 gestartet und 2023 erfolgreich beendet wurde, ist im Rahmen von EMPIR als 19ENV01 gefördert worden. Im traceRadon Projekt wurde der Schritt von der bereits niedrigen Raumluftaktivitätskonzentration (MetroRADON) zu der noch um Größenordnungen niedrigeren Außenluftaktivitätskonzentration vollzogen. Dieser Schritt ist für zwei sehr große und bisher völlig getrennt agierende Forschungsgebiete von großer Bedeutung, und zwar sowohl für den Strahlenschutz, genauer gesagt die Umweltradioaktivität, als auch für die Atmosphären- bzw. Klimaforschung, für die Radon als ausgezeichneter Tracer für die treibhausrelevanten Klimagase wie z. B. CO_2 , CH_4 und N_2O fungiert.

Eine vielversprechende Entwicklung aus diesem Projekt sind Detektor-Emanationsquellen-Kombinationen (Integrated Radon Source/Detector, IRSD) mit Aktivitäten von wenigen Becquerel ^{226}Ra .

Für die exakte Bestimmung der niedrigen ^{226}Ra Aktivität ist eine sehr effiziente Alphaspektrome-

² Das Projekt traceRadon wurde aus dem EMPIR-Programm, das von den teilnehmenden Staaten kofinanziert wird, und aus dem Forschungs- und Innovationsprogramm „Horizont 2020“ der Europäischen Union finanziert. 19ENV01 traceRadon bezeichnet die EMPIR-Projektreferenz.

trie unter definiertem Raumwinkel notwendig. Auch für die Online-Bestimmung der Variation der Emanation der Quelle wird ein sehr effizienter Nachweis des ^{226}Ra sowie der Folgeprodukte des ^{222}Rn benötigt. Dieses wird durch die direkte Kombination der Quelle mit einem alphaspektrometrischen Detektor erreicht. Zum ersten Mal ist dieses durch thermisches Aufdampfen (PVD) von ^{226}Ra auf einen ionenimplantierten Siliziumdetektor gelungen.

Dabei wurden bis zu $150\text{ Bq }^{226}\text{RaCl}_2$ direkt auf die Totschicht des Detektors aufgedampft [16].

Damit ist der Detektor selbst die Quelle des ^{222}Rn , welches im Wesentlichen durch Rückstoß aus dem Zerfall des ^{226}Ra emaniert. Gleichzeitig ist er spektrometrischer Detektor für die entstehende Alphastrahlung sowohl des ^{226}Ra als auch des ^{222}Rn und dessen Folgeprodukten mit einer Nachweiswahrscheinlichkeit von annähernd 50 %.

Den Vergleich des mit der Alphaspektrometrie unter definiertem Raumwinkel (DSA) zu dem mit dem IRSD aufgenommenen Alphaenergiespektrum zeigt Abbildung 1.1.

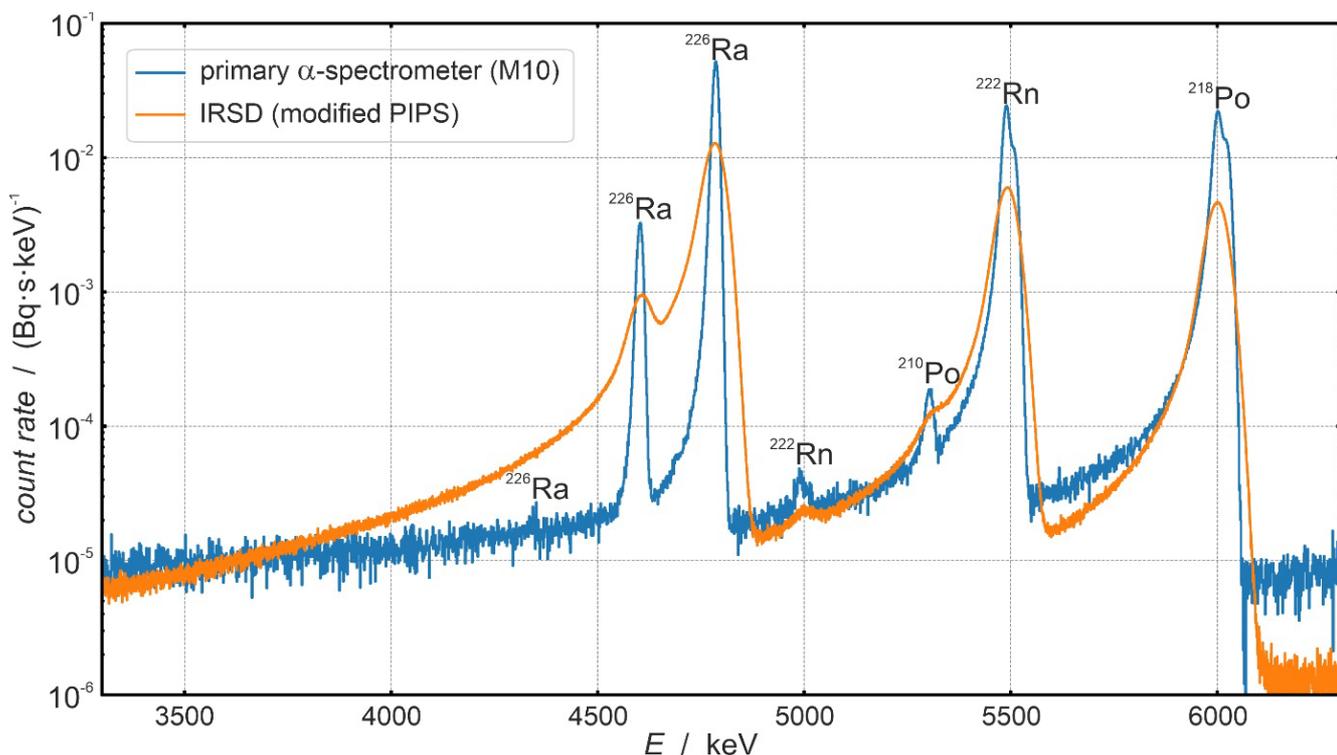


Abbildung 1.1

Quelle: Physikalisch-Technische Bundesanstalt

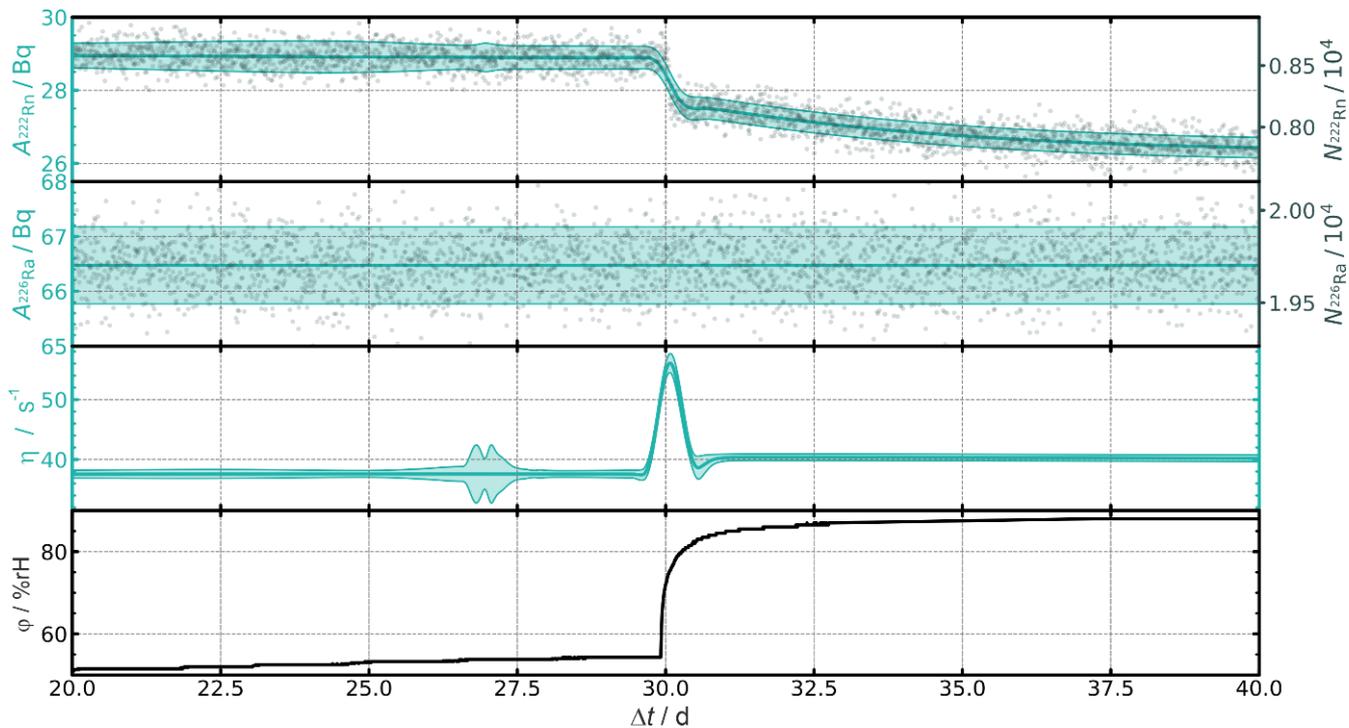
Alphaenergiespektrum einer Quelle-Detektor-Kombination (IRSD, orange) zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs sehr geringer ^{222}Rn Emanationen im Vergleich zur simultan gemessenen Alphaspektrometrie unter definiertem Raumwinkel (DSA). Die erzielte Halbwertsbreite (FWHM) der Gaußverteilungen für den IRSD beträgt $\text{FWHM} \approx 40\text{ keV}$ und erlaubt damit die Trennung von ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Po und ^{218}Po .

Dargestellt ist die Impulshöhenverteilung über der Energie der α -Teilchen. Aufgrund ihrer Energie identifiziert man ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{218}Po und ^{214}Po .

Da die Gesamtmenge an Radon eine Erhaltungsgröße ist, erlauben die kontinuierlich aufgenommenen α -Spektren die Menge an freigesetztem Radon zu bestimmen. Diese Art der Messung stellt eine mathematische Inversion dar und benötigt besondere Analyseverfahren. Auf der Basis des Kalman-Filters zur Zustandsschätzung in linear dynamischen Systemen wurden neuartige Algorithmen entworfen und implementiert, mit de-

ren Hilfe sich der zeitliche Verlauf der freigesetzten Aktivität des Radons und die zugeordnete Unsicherheit aus den kontinuierlich gewonnen Messdaten berechnen lassen, siehe Abbildung 1.2. Durch das beschriebene Verfahren lässt sich selbst das Freisetzen von einem Radonatom pro Sekunde (ca. $2\text{ }\mu\text{Bq}\cdot\text{s}^{-1}$) im Mittel innerhalb weniger Stunden Integrationszeit noch mit Unsicherheiten um 2 % ($k = 1$) bestimmen [17].

Der IRSD wird zukünftig eingesetzt werden, um Radonmonitore auch im Feld und bei wechselnden klimatischen Bedingungen fortlaufend, automatisiert und rückgeführt zu kalibrieren.



Quelle: Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Abbildung 1.2

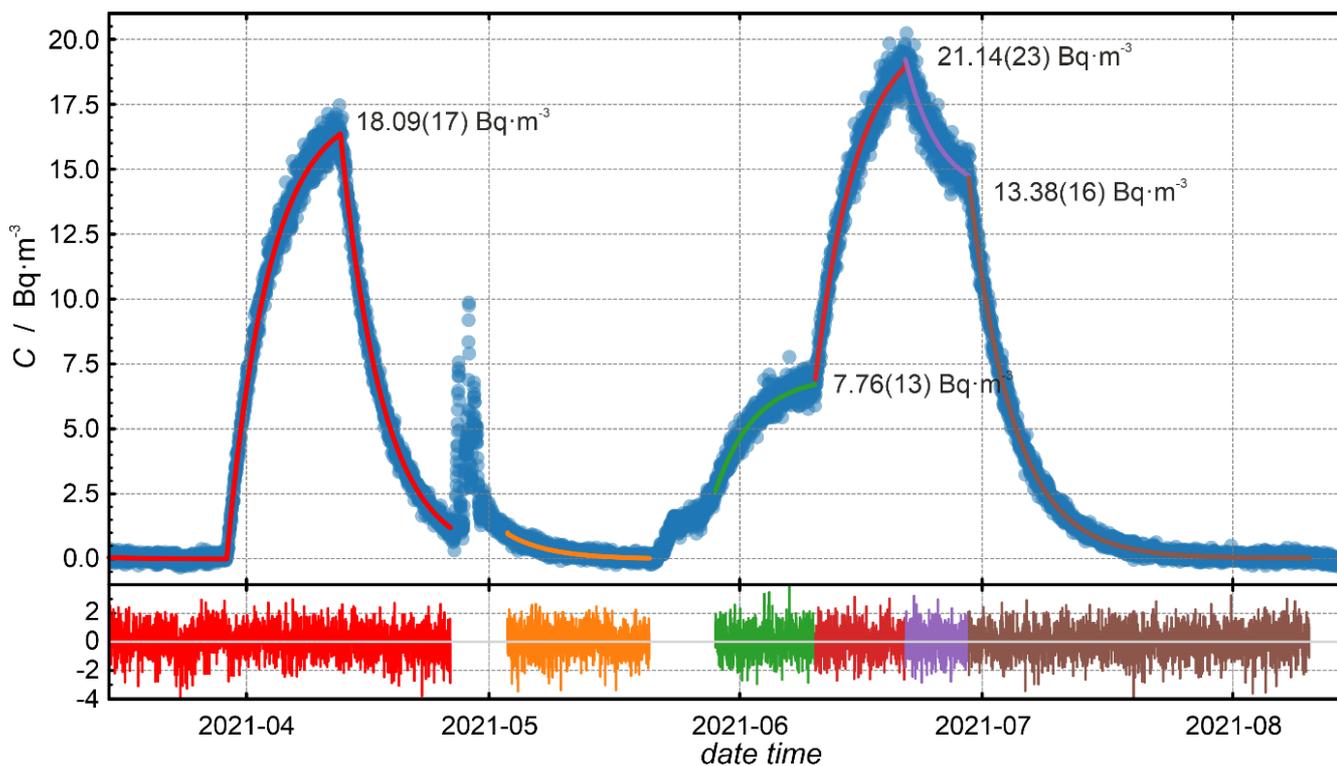
Zeitlicher Verlauf der Emanation von ^{222}Rn aus der ^{226}Ra Schicht des IRSD. Die grauen Punkte und schwarzen Linien repräsentieren Messwerte. Die grünen Linien und Bereiche die daraus bestimmten Ergebniswerte mit den zugeordneten Unsicherheitsbereichen ($k = 1$). Von oben nach unten ist dies: verbleibende ^{222}Rn Aktivität in Bq, ^{226}Ra Aktivität in Bq, Emanation von ^{222}Rn Atomen in Atomen pro s und die relative Feuchte in der Umgebung in %RH.

Mit Hilfe der IRSD ist es somit möglich Kalibrieratmosphären für ^{222}Rn Aktivitätskonzentration unterhalb von $100 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ herzustellen und für die Charakterisierung von Außenluft Radonaktivitätskonzentrationsmonitoren zu verwenden, wie sie z. B. bei Treibhausgas Überwachungsnetzwerken wie ICOS im Einsatz sind. Abbildung 1.3 zeigt eine Kalibrierung mit mehreren Emanationsquellen im Vergleich zu einem ANSTO 200 L Detektor Prototyp im ^{222}Rn Aktivitätskonzentrationsbereich unterhalb von $25 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$.

Mit dem Abschluss des traceRadon-Projektes ist die Radonmetrologie jedoch nicht beendet. Zur Nutzung der Radonaktivitätskonzentrationsmessung als Tracer für Treibhausgase wird nicht nur eine rückführbare Kalibrierung der Messgeräte benötigt, sondern auch die Kenntnis des genauen, zeitlich variierenden Untergrundes (Baseline) sowie dessen Entwicklung und der Einflussfaktoren. Dazu müssen die atmosphärischen Radonaktivitätskonzentrations an abgelegenen ozeanischen Orten gemessen werden, um hemisphärisch repräsentative Untergrundwerte zu bestimmen. Dieser Aufgabe widmet sich ein im Rahmen von EURATOM Research and Innovation Actions

gefördertes Projekt NuClim (101166515), welches im Herbst 2024 startet.

Neben Radon in der Außenluft entsteht im Zusammenhang mit moderner Stadtentwicklung eine neue Herausforderung, insbesondere unter dem Aspekt der Notwendigkeit von Energieeinsparung und Energiewende. Die Verringerung des Luftaustauschs in großen Gebäuden bietet Kosteneinsparungen, stößt jedoch aufgrund von Bedenken hinsichtlich des Strahlenschutzes bzgl. Radon auf Widerstand. Da die Radon-Aktivitätskonzentration in der Außenluft in der Regel niedriger ist, ist eine effiziente Belüftung nach wie vor die bewährte Technik zur Verringerung der Exposition. Die verstärkte Belüftung erhöht jedoch den Energieverbrauch und die Wartungskosten und sollte deshalb nur so viel wie nötig eingesetzt werden. Andererseits verbessert sie die Luftqualität in den Innenräumen und reduziert insbesondere die Radon-Aktivitätskonzentrationen. Schwankungen in der Radon-Emanation aus Boden und Baustoffen aufgrund von Temperatur-, Druck- und Feuchtigkeitsschwankungen unterstreichen die Notwendigkeit des Einsatzes intelligenter Sensornetzwerke in vernetzten Gebäuden,



Quelle: Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Abbildung 1.3

Aktivitätskonzentrationskalibrierung einer ANSTO 200 L Detektors in der $\sim 21 \text{ m}^3$ Klimakammer mit Hilfe von drei ^{222}Rn Emanationsquellen [18]. Die durchgezogenen Linien stellen die aus der Quellemanation berechneten Aktivitätskonzentrationen dar. Die entsprechenden Zahlen sind die zu erreichenden Gleichgewichtsaktivitätskonzentrationen mit Unsicherheiten. Die kreisförmigen, blauen Marker sind die Messwerte des Detektors. Im unteren Bereich der Grafik ist das Residuum als die Differenz zwischen Modell und Messung gezeigt.

um die Veränderungen der Werte zu überwachen. Diese technologische Anpassung ist zwingend erforderlich, um energieeffiziente Designs für zukünftige Gebäude zu erreichen.

In diesem Zusammenhang steht ein neues Projekt der europäischen Metrologieforschung, welches aus der Stakeholder-Konsultation des Europäischen Metrologie Netzwerkes für den Strahlenschutz (<https://www.euramet.org/european-metrology-networks/radiation-protection>) hervorgegangen ist: „Radon metrology: Sensor networks for big buildings and future cities“ (23IND07, RadonNET¹)

Der Arbeitsbereich der Gammaskpektrometrie entwickelt sich neben technischen Neuerungen (Detektortypen, Kühlsystemen und Elektronik-

¹ Dieses Projekt wird aus dem EPM-Programm, das von den teilnehmenden Staaten kofinanziert wird, und aus dem Forschungs- und Innovationsprogramm „Horizont 2020“ der Europäischen Union finanziert. 23IND07 RadonNET bezeichnet die EPM-Projektreferenz.

entwicklungen) besonders im Bereich der Auswertung und der Digitalisierung der Abläufe.

Neben der Implementation neuer Verfahren wie full spectrum analysis, DNN deconvolution oder Identifikation via KI hat die PTB deshalb die Entwicklung einer digitalen Dienstleistung zur Validierung von Auswertungsverfahren begonnen.

Angelehnt an den TraCIM Service wird TraGamma ein vollständig automatisiertes Serviceangebot sein, welches mit Hilfe von zur Verfügung gestellten Spektren/Informationen und anhand der Überprüfung der zurückgelieferten Zusammensetzung mittels Referenzdaten, eine Aussage über die Korrektheit der Ergebnisse liefert.

Zur Vorbereitung dieser Dienstleistung werden neue digitale Formate zur Übermittlung der Informationen (Spektren, Kalibrierungen, ...) entwickelt und vorgeschlagen, die auf der Basis des Si digital framework und des Digital Calibration Certificate (DCC) beruhen und durch das XML-Format und Schemata sicherstellen, dass maximale Maschinenlesbarkeit und -interpretierbarkeit gegeben ist [19],[20].