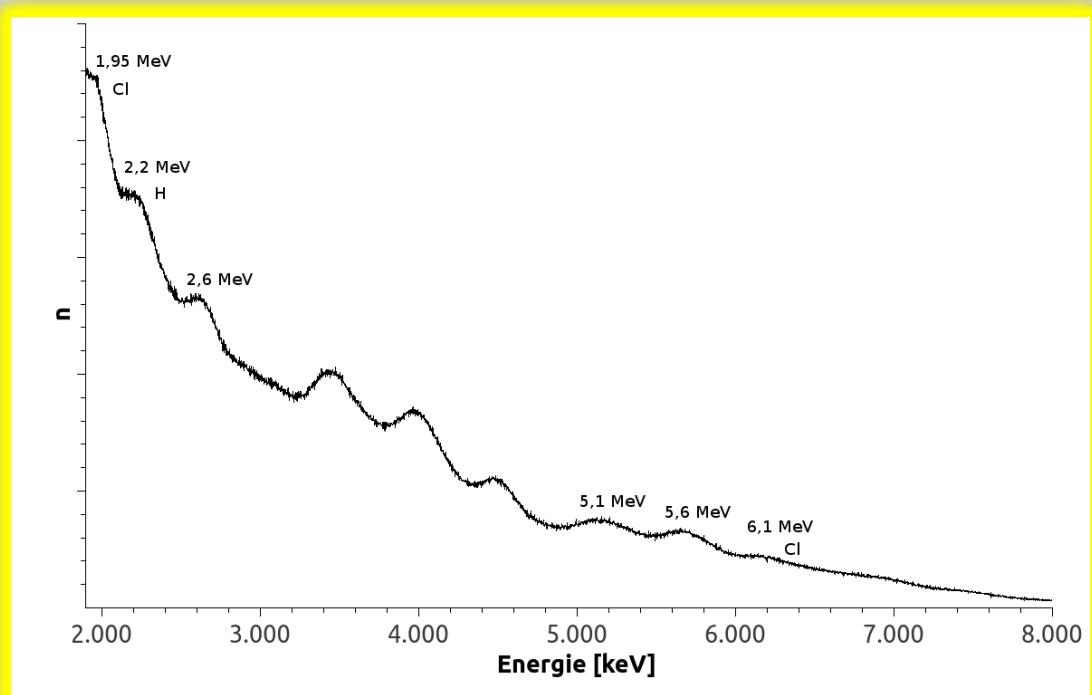


**Arbeitsgruppe Analytik und kernchemische Grundlagen
Abteilung Nuklearchemie an der Universität zu Köln**

**Working Group of Analytics and Basic Nuclear Chemistry
Division of Nuclear Chemistry at the University of Cologne**

Jahresbericht 2016

Annual Report 2016



**Arbeitsgruppe Analytik und kernchemische Grundlagen
Abteilung Nuklearchemie an der Universität zu Köln**

**Working Group of Analytics and Basic Nuclear Chemistry
Division of Nuclear Chemistry at the University of Cologne**

Jahresbericht 2016

Annual Report 2016

April 2017

Titelbild

Erste Messung einer HCl-Lösung mit Prompt Gamma-Aktivierung (PGNAA) an der Neutronenquelle der Abteilung Nuklearchemie →S. 15;

Coverpage

First measurement of HCl with prompt gamma activation (PGNAA) at the neutron source of the division of nuclear chemistry →p. 15;

Content / Inhaltsverzeichnis

Laufende Arbeiten / Ongoing Works.....	5
Herstellung von Cs-137-Standards für die Messung von Boden- und Pilzproben mit Gammaspektrometrie	6
Analyse von Bodenproben auf Cs-137.....	7
Korrelation der Cs-137-Kontamination von Pilz- und Bodenproben.....	8
Preparation, characterization and inter-lab comparison of a new multi-isotope AMS standard.....	9
Further Development of a Bi/Tl-separation procedure for application on ultra-trace levels of Tl in Bi-minerals	10
Reduction of SmCl ₃ to SmCl ₂ using Li-naphtalene	11
Concerning a possible EC decay of ⁹⁸ Tc.....	12
Simulating XRF spectra of fire guided samples to determine the influence of self- absorption.....	13
Cerium Isotope Measurements of Rock Samples by MC-ICPMS.....	14
Messungen der Prompt-Gamma Aktivierung an der Neutronenquelle der Abteilung Nuklearchemie.....	15
Strahlenschutz 2016.....	16
Publikationen, Vorträge, Poster, abgeschlossene Arbeiten 2016.....	17
Publikationen	17
Beiträge zu Jahresberichten anderer Institutionen	17
Vorträge an anderen Institutionen	17
Eingeladene Vorträge Dritter an der Universität zu Köln	18
Poster	18
Abgeschlossene Arbeiten	19

Laufende Arbeiten / Ongoing Works

Herstellung von Cs-137-Standards für die Messung von Boden- und Pilzproben mit Gammaskpektrometrie

Christian Schütz

Einleitung

In vorausgegangenen Arbeiten wurde ein Umrechnungsfaktor postuliert, der Rückschlüsse auf die Bodenkontamination am Fundort ^{137}Cs -belasteter Pilze zulässt [1]. Um künftig die aufwändige absolute Kalibrierung der γ -Detektoren zu vermeiden, werden in der nun vorgelegten Arbeit [2] ^{137}Cs -Standardpräparate aus Boden- und Pilzproben hergestellt. Die Eigenschaften dieser Standardpräparate gestatten bei Vergleichsmessungen mit Realproben die Bestimmung der absoluten Aktivität von Radiocäsium.

Experimentelles

Es wurden die absolute Aktivität einer vorhandenen ^{137}Cs -Lösung bestimmt und insgesamt 13 Proben mit jeweils $86,2 \pm 0,7$ Bq imprägniert und an einem Gammaskpektrometer charakterisiert. Dabei handelte es sich um Proben aus Blumenerde, Erde, Sand, und Zuchtchampignons.

Ergebnisse

In Abb. 1 sind die unterschiedlichen Aufbewahrungsgefäße der Boden- und Pilzstandards zu sehen. Die Tabelle zeigt zum Vergleich die Füllhöhen und Dichten zweier Standardpräparate.

Standard	Füllhöhe [cm]	Dichte [g/cm ³]
Sand 1	$2,8 \pm 0,2$	$1,87 \pm 0,13$
Pilze 1	$2,0 \pm 0,4$	$0,32 \pm 0,07$

Tab.: Vergleich zweier Standardpräparate.

Wie erwartet, zeigte sich bei genauerer Betrachtung der Standardpräparate, dass die gemessene Aktivität von der Beschaffenheit der Matrix und der Versuchsgeometrie abhängt. Damit aus diesen Eigenschaften resultierende Effekte bei Vergleichsmessungen nicht zum Tragen kommen, wurde in der vorgelegten

Arbeit [2] ein Satz von Standardpräparaten mit gleichem ^{137}Cs -Gehalt etabliert. Auf Grund der hinreichenden Ähnlichkeit der Standardpräparate mit Realproben wird so insgesamt eine exaktere Bestimmung der Aktivität von Radiocäsium in Realproben ermöglicht.

Ausblick

Zur Ermittlung eines Zusammenhangs zwischen Boden- und Pilzkontamination werden künftig Bodenkontaminationen mit den Werten aus dem Atlas-Projekt [3] verglichen und für konkrete Standorte eine Korrelation zwischen Boden- und Pilzkontamination aufgestellt.



Abb. 1.: Typische Probenbehälter. Links: erdige Proben, rechts: Pilzproben.

Sollte für bestimmte Pilzarten ein solcher Faktor verifiziert werden, kann die Bodenkontamination der weißen Flecken im Atlas-Projekt [3] z.B. im Rahmen des GLOBE-Projektes [4] oder auf der Basis von osteuropäischen Pilzproben ermittelt werden.

Referenzen

- [1] P. Sonnauer, Staatsexamensarbeit, Uni Köln, 2015, NC-Jahresbericht
- [2] C. Schütz, Staatsexamensarbeit, Uni Köln, 2016
- [3] M. D. Cort et al. Atlas Of Cesium Deposition, EC, Luxembourg, 1998
- [4] <http://www.globe.gov/> (22.07.2016)

Analyse von Bodenproben auf Cs-137

Kilian Gasper

Einleitung

P.Sonnauer [1] plausibilisierte 2015 den grundlegenden Zusammenhang von Pilz- und Bodenkontamination auf Grundlage der Bodenkontaminationsdokumentation im Atlas-Projekt [2]. Sonnauer leitete einen Transferfaktor für den Übergang von ^{137}Cs aus dem Boden in Pilze ab. Die Messungen, insbesondere die nötigen Kalibrierungen, stellten sich jedoch als relativ aufwändig heraus. Daher wurde in einem Folgeschritt von C. Schütz [3,4] Pilz- und Bodenstandards durch Imprägnierung von entsprechenden Proben mit definierten Mengen von ^{137}Cs hergestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde an ausgewählten Beispielen die im Atlas dokumentierten Bodenkontaminationen mithilfe dieser er Aktivitätsstandards repliziert. Ein weiteres Ziel war dabei die Erfassung möglicherweise vorhandener lokaler und regionaler Variationen der Bodenkontaminationen.

Experimentelles

Es wurden Beprobungen in insgesamt drei Regionen (Eifel, Sauerland, Süd-West-Bayern) durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Atlas-Daten zu überprüfen. Insgesamt wurden 22 Proben jeweils aus den oberen 10 cm der Waldböden entnommen und durch einen Vergleich mit den Bodenstandards die ^{137}Cs -bestimmt.

Um mögliche Effekte unterschiedlicher Bodendichten zu berücksichtigen, wurden dabei als Bezugspunkt jeweils eine Linearkombination der Messwerte jeweils zweier extremer Standard-matrizen (Blumenerde und Sand) verwendet. Dabei wurden unterschiedliche Interpolationsverfahren eingesetzt, einmal auf Basis der Probendichten verringert („D-Korrektur“) und einmal als auf Basis der optischen Beschaffenheit („K-Korrektur“). Durch beide Verfahren konnte jeweils die Schwankungsbreite der Einzelmesswerte von jeweils einem Standort reduziert werden.

Ergebnisse

Im Allgemeinen stimmen die ermittelten Aktivitäten gut mit den Werten des Atlas-Projekts überein (vgl. Abb. 1). Wenn Abweichungen auftreten, ist zu vermuten, dass diese ihren Ursprung in tatsächlichen lokalen oder regionalen Schwankungen der deponierten ^{137}Cs -Aktivität haben [5].

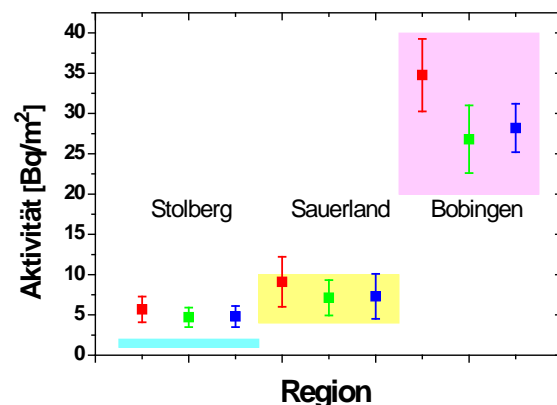


Abb. 1: ^{137}Cs -Bodenkontamination an verschiedenen Standardorten, Vergleich mit den Atlas-Intervallen (farbige Felder)

- Korrektur auf Sand-Standard
- D-Korrektur
- K-Korrektur

Aufgrund der Streuung der in dieser Arbeit bestimmten Werte und den beobachteten lokalen/regionalen Abweichungen von der Atlas-Dokumentation ist es zur Bestimmung eines Aufnahmefaktors in Pilzen zwingend, dass jeweils lokale Bodenproben genommen werden. Es ist zu erwarten, dass sich dann ein Transferfaktor wesentlich genauer bestimmen lässt als bei einer Normierung auf die regionalen Bodenkontaminationen.

Referenzen

- [1] P. Sonnauer, Staatsexamensarbeit, Uni Köln, 2015, NC-Jahresbericht
- [2] M. D. Cort et al. Atlas Of Cesium Deposition, EC, Luxembourg, 1998
- [3] C. Schütz, Staatsexamensarbeit, Uni Köln, 2016
- [4] C. Schütz, dieser Jahresbericht
- [5] K. Gasper, Staatsexamensarbeit, Uni Köln, 2016

Korrelation der Cs-137-Kontamination von Pilz- und Bodenproben

Markus Gebhardt

Einleitung

Ziel der durchgeführten Arbeit war, den funktionellen Zusammenhang hinsichtlich der ^{137}Cs -Kontamination zwischen der Flächenaktivität von Bodenproben eines Standorts und der spezifischen Aktivität von Speisepilzen desselben Standorts zu untersuchen.

In Vorarbeiten war ein solcher Zusammenhang postuliert worden [1], es wurden ^{137}Cs -Standards für Pilz- und Bodenproben präpariert [2] und die Reproduzierbarkeit der europäischen Bodenkontaminationswerte [3] belegt worden [4].

Messmethode und Ergebnisse

Zur Aufstellung des Zusammenhangs zwischen Pilz- und Bodenproben wurden unterschiedliche Pfifferling- und Steinpilz-Proben gesammelt, die unterschiedlichen Bodenkontaminationen entsprechen [3]. Diese Proben wurden durch Anwendung der „Standard-Messmethode“ [3] untersucht. Die Messgeometrie der gesammelten Präparate wurde jeweils einem vorhandenen Pilz-Standard mit bekannter Aktivität angepasst und durch Vergleich der Zählraten die spezifische ^{137}Cs -Aktivität der Proben bestimmt. Die Zählraten wurden dabei mithilfe der Gammaskpektrometrie durch einen Halbleiter-Detektor festgelegt.

Zusätzlich wurden an den Fundorten Bodenproben bis zu einer Tiefe von 10 cm genommen. Für diese Proben wurde, ebenfalls durch die „Standard-Messmethode“, die Flächenaktivität ermittelt und mit der spezifischen Aktivität der Pilze durch in Zusammenhang gesetzt, um einen Transferfaktor von ca. 25 kg/m^2 zu ermitteln (Abbildung 1). Dabei konnte festgestellt werden, dass Pfifferlinge und Steinpilze zwar eine vergleichbare Tendenz zur ^{137}Cs -Akkumulation besitzen, die Aufnahme aber nicht ohne weiteres durch einen linearen, funktionellen Zusammenhang beschrieben werden kann.

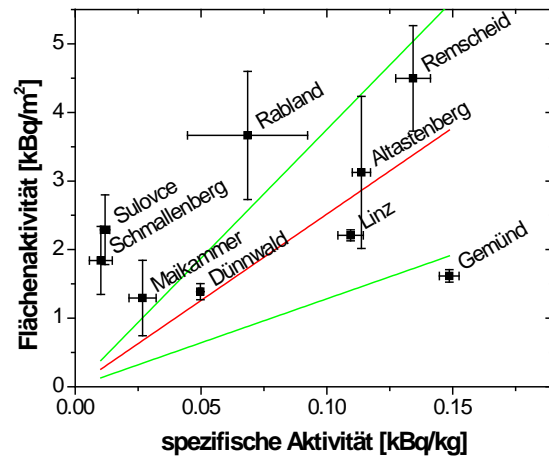


Abb. 1.: graphische Bestimmung des Transferfaktors durch Auftragung von Boden- zu korrelierter Pilzaktivität

Vielmehr haben offenbar weitere Einflussfaktoren Auswirkungen auf die ^{137}Cs -Anreicherung im Fruchtkörper des Pilzes. Falls solche Einflussfaktoren nicht ohne weiteres bestimmt werden können, könnte möglicherweise unter Hinzuziehung von korrelierten Pilz- und Bodenproben aus stärker kontaminierten Gebieten (z. B. Weißrussland, Ukraine) eine kleinere Unsicherheit bei der Bestimmung des Transferfaktors erreicht werden.

Ferner konnte in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden, dass der Einfluss durch die vertikale Verteilung des ^{137}Cs in den oberen Bodenschichten vernachlässigt werden kann, da sich die Hauptaktivität auch 30 Jahre nach dem Tschernobyl-Unfall in den oberen 10 cm des Waldbodens findet.

Referenzen

- [1] P. Sonnauer, Staatsexamensarbeit, Uni Köln, 2015, NC-Jahresbericht 2015
- [2] C. Schütz, Staatsexamensarbeit, Uni Köln, 2016, s. dieser Jahresbericht
- [3] M. D. Cort et al. Atlas Of Cesium Deposition, EC, Luxembourg, 1998
- [4] K. Gasper, Staatsexamensarbeit, Uni Köln, 2016, s. dieser Jahresbericht

Preparation, characterization and inter-lab comparison of a new multi-isotope AMS standard †

B.-A. Dittmann,

Introduction

A new multi-isotopic plutonium standard for isotopic ratio measurements with AMS (Accelerator Mass Spectrometry) was created by mixing different single-isotope IRMM standards (Pu-239, Pu-240, Pu-242, Pu-244). This standard material has been measured at the AMS facilities at Canberra (Australia), Cologne (Germany), Caserta (Italy), Sevilla (Spain) and Zurich (Switzerland).

Additionally, the material was characterized using a Neptune MC-ICPMS (multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry) at the joint Cologne-Bonn facility and with RIMS (resonant ionisation mass spectrometry) at the University of Mainz (Germany). The results of this laboratory intercomparison will be presented at the AMS-14 Conference to be held in August 2017 at Ottawa (Canada) and consensus values for the isotopic compositions of the standard material will be proposed.

Results

At each AMS facility, the new standard was measured in up to three independent measurement series. The primary UKAEA reference standard was used for normalization. The plutonium isotopic composition derived from these measurements was calculated as a weighted mean for each facility. The MC-ICPMS measurement was performed with a 50 ppt and a 5ppt solution of the Pu standard, respectively. Due to the smaller internal uncertainty of the 50 ppt solution, the results of the 5 ppt solution were neglected.

The data obtained from the RIMS measurement showed unexpectedly high deviations from the nominal (calculated) isotopic ratios. Therefore, the RIMS data are not taken into account for the calculation of the consensus value until final

clarification. The results are shown in table 1a+b. The consensus value is calculated as arithmetic mean with a 2σ uncertainty.

In addition to the UKAEA-normalized AMS data, there are measurement series using the secondary CNA standard for normalization purposes. The preliminary results of the CNA-normalized data show a discrepancy in the nominal $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ and $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ ratios which will be investigated in the future.

	$r(^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu})$	$r(^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu})$
$\bar{r}(\text{ETH, UKAEA}), (2\sigma)$	$1,089 \pm 0,045$	$1,057 \pm 0,014$
$\bar{r}(\text{ANU, UKAEA}), (2\sigma)$	$1,065 \pm 0,029$	$1,095 \pm 0,099$
$\bar{r}(\text{CoIAMS, UKAEA}), (2\sigma)$	$1,059 \pm 0,035$	$1,046 \pm 0,021$
$\bar{r}(\text{CNA, UKAEA}), (2\sigma)$	-	$1,135 \pm 0,040$
$\bar{r}_{\text{Avg.}}(\text{UKAEA}), (2\sigma)$	$1,071 \pm 0,032$	$1,083 \pm 0,081$
$\bar{r}(\text{MC-ICPMS, 50 ppt}), (2\sigma)$	$1,064 \pm 0,001$	$1,055 \pm 0,002$
$\bar{r}(\text{Nominal}), (2\sigma)$	$1,058 \pm 0,003$	$1,051 \pm 0,003$
consensus value, (2σ)	$1,064 \pm 0,013$	$1,063 \pm 0,035$

	$r(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$	$r(^{244}\text{Pu}/^{242}\text{Pu})$
$\bar{r}(\text{ETH, UKAEA}), (2\sigma)$	$1,027 \pm 0,037$	$0,113 \pm 0,015$
$\bar{r}(\text{ANU, UKAEA}), (2\sigma)$	$0,975 \pm 0,066$	$0,107 \pm 0,004$
$\bar{r}(\text{CoIAMS, UKAEA}), (2\sigma)$	$0,960 \pm 0,020$	$0,101 \pm 0,007$
$\bar{r}(\text{CNA, UKAEA}), (2\sigma)$	$1,000 \pm 0,019$	$0,116 \pm 0,006$
$\bar{r}_{\text{Avg.}}(\text{UKAEA}), (2\sigma)$	$0,991 \pm 0,059$	$0,109 \pm 0,013$
$\bar{r}(\text{MC-ICPMS, 50 ppt}), (2\sigma)$	$1,012 \pm 0,001$	$0,104 \pm 0,001$
$\bar{r}(\text{Nominal}), (2\sigma)$	$1,007 \pm 0,001$	$0,104 \pm 0,001$
consensus value, (2σ)	$1,003 \pm 0,022$	$0,106 \pm 0,006$

Tab. 1.a: weighted means of the plutonium isotopic composition of the new Pu multi-isotope standards

References

- [1] Annal Report 2014
- [2] B.-A. Dittmann et al., Nucl. Instr. Meth. B 361 (2015) 327

† A modified version of this text was submitted as an abstract for the AMS-14 to be held in August 14th-18th 2017 at Ottawa, Canada

Further Development of a Bi/Tl-separation procedure for application on ultra-trace levels of Tl in Bi-minerals

Kevin Beu

Introduction

In previous studies, an established separation procedure for Pb and Tl [1] was adapted for the system of Bi/Tl [2] [3]. However, the experiments had been inconsistent regarding constantly high values of the recovery rate of ^{204}Tl . The aim of this work was to improve this technique to keep the recovery rate of ^{204}Tl constantly $\geq 90\%$.

Experimental

An amount of $^{204}\text{Tl}^+$ (n.c.a.; approx. $3 \cdot 10^{12}$ atoms) was quantitatively oxidized to $^{204}\text{Tl}^{3+}$, using 1 mL of an aqueous solution of HBr (0.2 M)- HNO_3 (0.5 M)-1% Br_2 (aq.) (125 °C, 5 h in a Savillex beaker). To simulate the separation from a mineral matrix, a 10^7 -fold excess amount of Bi (approx. $3 \cdot 10^{19}$ atoms Bi) was added. In several previous cases, ^{204}Tl could not be regained quantitatively, presumably due to an adsorption of the formed $[\text{Tl}(\text{Br})_4]^-$ -complex onto the inner walls of the reaction vessel [4]. To ensure a quantitative dissolution of the Bi and Tl material, 1 mL HBr (8.55 M)- HNO_3 (0.1 M)-1% Br_2 (aq.) was added and the mixture was stored overnight. A separation via column chromatography was performed using 600 μL anion resin (DOWEX® 1X8 100-200 mesh). The column was preconditioned using 2 mL HCl (0,1 M)/ SO_2 (aq.) and 2 mL HBr (8.55 M)- HNO_3 (0,1 M)-1% Br_2 (aq.), before the sample solution (2 mL) was loaded onto the column. The reaction vessel was rinsed 6 times with 2 mL HBr (8,5 M)- HNO_3 (0,1 M)-1% Br_2 (aq.) each time and loaded onto the column. Subsequently, ^{204}Tl was eluted, using 4 times 2 mL of HCl (0,1 M)/ SO_2 (aq.). The eluted fractions (2 mL each) were collected in 20 mL Zinsse® vials. The vials were filled up to 10 mL with scintillation cocktail (8 mL; Optiphase® Hi-Safe 2) and analyzed by liquid scintillation counting (LSC) for their ^{204}Tl content relative to a ^{204}Tl reference,

using a scintillator reference for background correction.

Results and discussion

The results show, that after using HBr (8,5 M)- HNO_3 (0,1 M)-1% Br_2 (aq.), the Savillex® beaker was cleaned out quantitatively onto the column, without any residues of ^{204}Tl measurable.

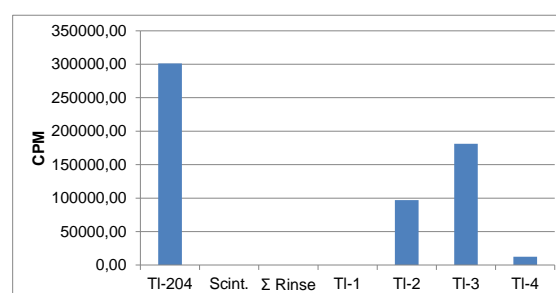


Fig.1: CPM values relative to a Tl-204 reference (100%) and a scintillator reference (0%). The recovery rate of Tl-204 (sum of all Tl fractions) is 96.5%.

The recovery rate was constantly $\geq 90\%$ in contrast to early experiments, when an aqueous solution of HBr (0.2 M)- HNO_3 (0.5 M)-1% Br_2 was used. A possible reason would be an enhanced dissolubility of ultra-traces in concentrated acids. This observation is supported by the fact, that the beakers could be cleaned up quantitatively with HNO_3 (8 M), however $[\text{HNO}_3] < 8 \text{ M}$ showed measurable ^{204}Tl residues inside the vessels. In future experiments, the purity of this technique will be tested. Blind samples of the MQ-water used will be investigated using ICP-MS, before the separation technique will be applied on Bi-material.

References

- [1] M. Rehkämper, A. N. Halliday, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999), 935-944.
- [2] K. Beu, *Diplomarbeit*.
- [3] K. Beu, *Jahresbericht* (2014), 9.
- [4] K. Beu, M. Körbitzer, *Jahresbericht* (2015), 8.

Reduction of SmCl₃ to SmCl₂ using Li-naphtalenide

Kevin Beu, Jens Lefarth

Introduction

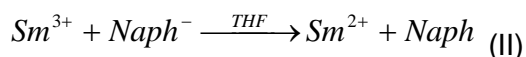
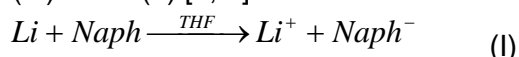
Due to their similar ionic radius and similar chemical properties, the separation of lanthanide elements is still challenging. Especially for geochemical application, i.e. the measurement of isotopic compositions, high separation factors are needed.

A possible separation procedure for lanthanide elements could be based on their specific redox chemistry, because Sm, Eu, Tm and Yb can be reduced to the +II state in aqueous solution. Within this study, a specific reduction method for Sm is developed.

Tab. 1: Redox Potentials of Sm, Eu, Tm and Yb in aqueous solution [3].

System	E° [V]
Sm ³⁺ /Sm ²⁺	-1.55
Eu ³⁺ /Eu ²⁺	-0.35
Tm ³⁺ /Tm	-2.83
Yb ³⁺ /Yb ²⁺	-1.05

In the past, several authors used an activated Li-naphtalenide species to reduce Sm(III) to Sm(II) [1, 2].



Due to the oxidisability of SmCl₂ and the air-sensitivity of the Li-naphtalenide species, the whole procedure has to be kept under Ar atmosphere.

Experimental and results

Under continuous stirring, naphtalene (1.5 g) was dissolved in THF (0.1 L). Before heating up (heating mantle), Li (0.05 g) was added. After the formation of the activated Li-naphtalenide species (green colour), water free SmCl₃ (3.00 g, Alfa Aesar, 99.9%) was added. The green colour of Li-naphtalenide turned into red immediately,

which is an indicator for the presence of Sm(II).

The mixture was stirred for 60 min (heating mantle) under Ar atmosphere until filtration. During filtration, a constant stream of Argon was passed through a funnel onto the SmCl₂ residue. The residue was washed two times with THF (20 mL). 800 mg (31% yield) SmCl₂ were received. During the experiments, obviously the metallic Li got immediately passivated when SmCl₃ was added and the reaction was stopped. Therefore, the procedure was modified such that first the formation of Li-naphtalenide was completed before SmCl₃ was added. This resulted in a successful preparation of SmCl₂. When SmCl₃ was added after quantitative formation of Li-naphtalenide (no Li fragments observable), SmCl₃ was reduced to SmCl₂ immediately. Other modifications, like the usage of SmCl₃·xH₂O, as well as an excess amount of Li did not prove successful.

Discussion and outlook

The methods reported in [1],[2] for the synthesis of SmCl₂ could not yet be fully reproduced. Also, the reaction conditions have to be improved to gain constant high yields of SmCl₂. Future investigations will deal with the stabilization of SmCl₂ in aqueous solutions and under basic reductive conditions (e.g. NH₃, ascorbic acid).

References

- [1] E. Strub, *Diplomarbeit* 1997.
- [2] K. Rossmannith, *Monatshefte Chemie* 110 (1979), 109ff.
- [3] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution* (1985) 624.

Concerning a possible EC decay of ^{98}Tc

Erik Strub

Nuclear properties of ^{98}Tc

As ^{100}Tc shows both electron capture (EC) and β^- decay, it should be suspected that also the lighter isotope ^{98}Tc can undergo EC. A more detailed look on the nuclear properties of ^{98}Tc , its β^- decay daughter ^{98}Ru and its possible EC daughter ^{98}Mo supports this view [1]. However, a former attempt of Kobayashi [2] to identify the known transitions of 722 keV and 787 keV following an electron capture was not successful, and only an upper limit of $< 1\%$ was given for ^{98}Tc EC.

Measurement of an ^{99}Tc sample

^{98}Tc can not easily be obtained as a pure sample in a nuclear reaction; especially it is shielded from the isobar decay chain by the stable isotope ^{98}Mo , its suspected decay product. However, when ^{99}Tc is separated from fission products, it is to be expected to contain smaller amounts of ^{98}Tc produced as primary fission product.

Therefore, an old source containing several hundred MBq ^{99}Tc was measured for 80 days with a HPGe gamma spectrometer. The detector was shielded from the source with 2 mm of lead foil to minimize the background of X-ray pile-up events. By this measure, the dead time of the setup was reduced such that the sample could be put directly onto the detector, only separated by the lead foil and the bottom of the sample vial.

Results

In the resulting gamma spectrum, the signature of ^{98}Tc β^- decay (γ -lines of 745 keV and 652 keV, respectively) are easily identified, indicating the expected presence of ^{98}Tc . 212'000 (± 460) and 213'800 (± 460) events have been measured that can be attributed to the $4^+ \rightarrow 2^+$ and $2^+ \rightarrow 0^+$ transitions in ^{98}Ru . Taking into account the efficiency of the detectors, these values are in good agreement with the expected 1:1 ratio of these transitions.

However, no peaks could be unambiguously identified at 722 keV and 787 keV, respectively:

- The 787 keV overlaps with the shoulder of a small unidentified background peak, and
- at 722 keV, there seems to be a small signal that can not be evaluated quantitatively due to the the background of two adjacent peaks (see Fig. 1).

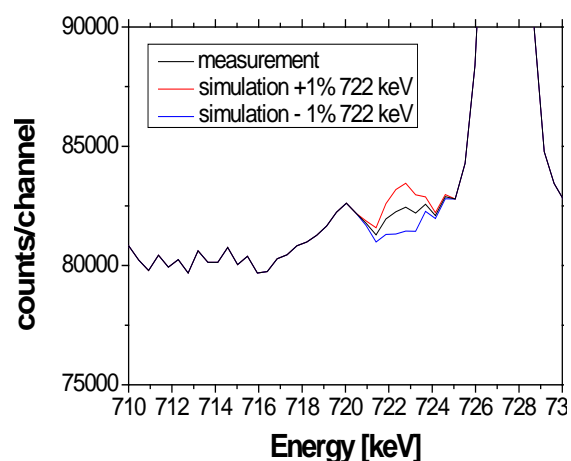


Fig. 1: Gammaspectrum of a $^{98/99}\text{Tc}$ sample in the energy region of 710 to 730 keV with an added/substracted simulated peak at 722 keV

It was simulated for both energy regions how the spectrum would change if a signal with an intensity of 1 % of the intensity ^{98}Ru was added or substracted to the spectrum. From this calculations it can be concluded, that the expected lines of ^{98}Tc EC can not be significantly detected. However, a contribution of $< 1\%$ of EC to the ^{98}Tc decay can not be excluded, which reproduces the former result of Kobayashi [2]

References

- [1] B. Singh and Z. Hu et al., Nuclear Data Sheets 98 (2003) 335
- [2] T. Kobayashi et al, Radiochimica Acta 63 (1993), 29 (1966).

Simulating XRF spectra of fire gilded samples to determine the influence of self-absorption

Raphael Margreiter

Introduction

Fire gilding is a historical technique for the application of golden layers onto materials such as silver, copper, and brass. During the gilding process, the base material is covered with a gold amalgam and subsequently heated to evaporate excess mercury. This leaves a dull yellow layer containing mainly gold and up to 25 % mercury. After polishing, the layer shows the desired golden color and metallic gloss [1].

Synchrotron based X-ray fluorescence analysis (Sy-XRF) is a useful method to investigate these gold layers. Sy-XRF allows for a destruction-free, qualitative and quantitative analysis of the samples by looking at the emitted characteristic X-rays and can also be applied to historical samples under investigation.

However, to acquire accurate Hg concentrations, the raw data has to be corrected for absorption of the emitted characteristic X-rays within the gold layer because to take into account the different absorption of the characteristic X-rays of gold and mercury.

Method

For this purpose, the Monte Carlo simulation software XMI-MSIM [2] was used to simulate Sy-XRF spectra for gold layers of different thicknesses and different Hg contents. In a first simulation run, the influence of the layer thickness on the relative intensity of the Hg L lines was determined as seen in Fig. 1. The Hg was fixed at 25%.

Further XMI-MSIM simulations focused on the deviation of the relative intensity from the actual composition for different Hg concentrations and layer thicknesses (Fig. 2).

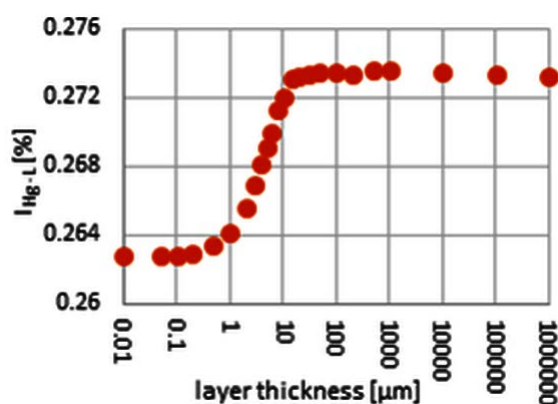


Fig. 1: Relative intensity of the Hg L lines in dependence of the layer thickness (Hg content 25%).

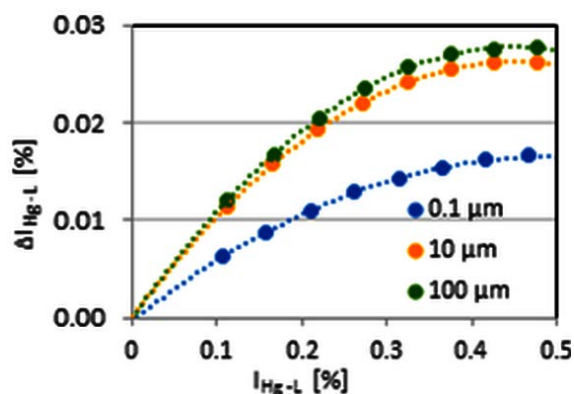


Fig. 2: Deviation of the intensity of the Hg L lines, depending on the actual composition at different layer thicknesses

Results

The analysis shows that a non-corrected evaluation of the peak intensities from the spectra always overestimates the actual Hg content by up to 3%. This effect increases both with a higher Hg content and a thicker gold layer. On base of the simulation data, a correction factor can be derived to obtain the actual Hg content from the determined line intensity ratio of the Au L lines and the Hg L lines Hg for any given layer thickness.

References

- [1] Plinius, *Historia Naturalis* 33, XXXII, 100
- [2]: T. Schoonjans et. al., *A general Monte Carlo simulation of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometers*, 2012

Cerium Isotope Measurements of Rock Samples by MC-ICPMS[‡]

C.Schnabel, C.Münker, E.Strub

Introduction

In the 1980s, the ^{138}La - ^{138}Ce Geochronometer (half-life 1.02×10^{11} years) was first introduced [1]. The system is useful in understanding the timing of geochemical processes involving light rare earth elements (REE) especially when combined with the ^{147}Sm - ^{143}Nd and ^{176}Lu - ^{176}Hf chronometers. However, sufficiently precise isotopic measurements were difficult because of the strong isobaric interferences from ^{142}Nd on ^{142}Ce and ^{138}Ba on ^{138}Ce and because of the small relative abundances of ^{136}Ce (0.185%) and ^{138}Ce (0.251%). By now, more precise protocols for Ce isotope measurements have become available by using the newest generation of MC-ICPMS devices.

Experimental and Results

In this study, the Ce isotopic composition of 10 geochemical reference materials from various geological settings (BCR-2, BCR-1, BHVO-2, JR-1, JA-2, JB-3, JG-1, JR-1, JB-1b and AGV-1) as well as one in-house La Palma basalt were determined. To calculate the data relative to CHUR, the $\epsilon^{138}\text{Ce}$ (CHUR) value for Willbold-AMES of 3.24 ± 0.23 (2σ s.d.) was used [2]. By repetitive processing of each sample, the reproducibility was proved to be better than

± 30 ppm (2σ r.s.d.) for BCR-2, BCR-1, BHVO-2, JA-2, JB-3, JG-1, JA-2, JB-1b, AGV-1 and LP-1. The average uncertainty could be reduced to only ± 0.23 ppm, which is significantly smaller than reported in previous studies, (± 0.31 to ± 1.1 [2,3]). Our average measured $\epsilon^{138}\text{Ce}$ (CHUR) for JB-3 and JG-1 are -1.69 ± 20 ppm and 0.25 ± 20 ppm, respectively, being in good agreement with a previous study [3]. Our study shows an excellent agreement for $\epsilon^{138}\text{Ce}$ (CHUR) of BCR-1 and BCR-2 and also a good agreement with previous literature data of BCR-1 [3]. $\epsilon^{138}\text{Ce}$ (CHUR) of BCR-2 and BHVO-2 overlap only slightly with a recent TIMS study. [2]. JR-1 showed inhomogeneity in the first run and were processed again. The $\epsilon^{138}\text{Ce}$ (CHUR) values vary from -1.15 to $+0.31$ for JR-1. In particular, the JR-1 sample seems to be heterogeneous. Collectively, our measured $\epsilon^{138}\text{Ce}$ exhibit the expected tight anti-correlation with $\epsilon^{143}\text{Nd}$ compositions, even at our improved analytical resolution.

References

- [1] Tanaka & Masuda (1982) Nature 300, 515
- [2] Bellot et al. (2015) Geochim. Cosmochimi. Acta, 168, 261
- [3] Tanaka et al. (1987) Nature 327, 113

[‡] This text was submitted as an abstract for the Goldschmidt Conference to be held in August 14th-18th 2017 at Paris, France

Messungen der Prompt-Gamma Aktivierung an der Neutronenquelle der Abteilung Nuklearchemie

Fabian Hartl

Aufgabenstellung

Es sollte ein Praktikumsversuch für die Studierenden des nuklearchemischen Grundpraktikums entwickelt werden, der das Prinzip der PGNAA (Prompt-Gamma Aktivierung) als radioanalytische Analysetechnik [1] näher bringen soll. Dabei sollen drei verschiedene Aspekte eine Rolle spielen:

- qualitative Anwendung der PGNAA, d.h. die eindeutige Identifikation spezifischer Gammalinien,
- die mögliche quantitative Anwendung,
- die Bestimmung von Verunreinigungen.

Experimentelles

An der Neutronenquelle der Abteilung Nuklearchemie wurde ein PGNAA-Aufbau mit einem Szintillationsdetektor realisiert [2]. Da der Wirkungsquerschnitt für den Nachweis von Cl mit PGNAA günstig ist, wurden zunächst Spektren an Salzsäure unterschiedlicher Konzentration mit unterschiedlichen Verunreinigungen im Energiebereich bis 10 MeV aufgenommen (Abb. 1).

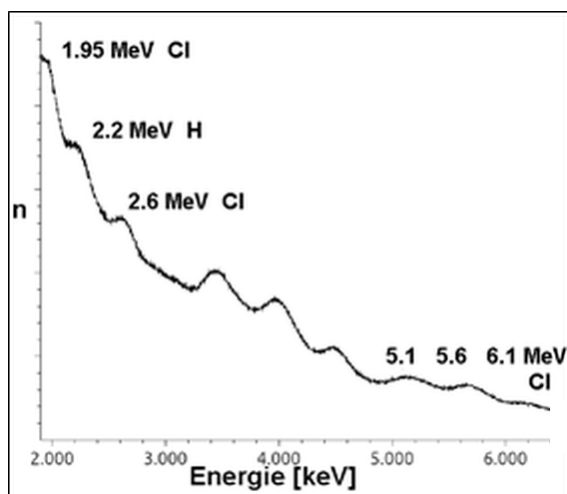


Abb. 1: PGNAA-Spektrum von 12M HCl

Fazit

Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass sich an der Neutronenquelle der Abteilung Nuklearchemie PGNAA Proben grundsätzlich analysieren lassen. Im PGNAA-Spektrum von der Salzsäure sind die charakteristischen Peaks des Chlors nachweisbar und können anhand von Literaturdaten zweifelsfrei zugeordnet werden. Damit ist der qualitative Aspekt, beispielsweise für einen Praktikumsversuch erfüllt.

Im Bezug auf den quantitativen Aspekt konnte gezeigt werden, dass es bei einer Messzeit von etwa einer Stunde möglich ist, konsistente Messdaten zu erhalten. Außerdem konnte gezeigt werden, dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Konzentration und den Peakintensitäten besteht. Jedoch ist dieser Zusammenhang in der derzeitigen Versuchsanordnung nicht linear.

Es war mit dem aktuellen Versuchsaufbau nicht möglich, Eisen oder andere Spurenelemente als Verunreinigung zu detektieren.

Es ist zu erwarten, dass bei Verwendung eines Halbleiterdetektors die erhaltenen Spektren sowohl bessere quantitative Auswertungen als auch den Nachweis von Spurenelementen ermöglichen.

Literatur

- [1] R. L. Paul, R. M. Lindstrom, J. Radioanal. Nucl. Chem. 243 (1999) 181
- [2] F. Hartl, Protokoll zum P-Modul Nuklearchemie 2016

Strahlenschutz 2016

Björn Dittmann, Uwe Otto, Erik Strub

Beruflich strahlenexponierte Personen

Im Jahr 2016 waren 10 Personen als strahlenexponierte Personen erfasst, davon 8 Personen ganzjährig.

Amtliche Dosen

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Personendosisüberwachung dargestellt. Insgesamt wurden im Jahr 2016 101 Filmdosimeter und 3 Albedodosimeter ausgewertet. Alle amtlichen Werte lagen unter der Nachweisschwelle.

Monat	n	n ₁	KD [mSv]
Januar	8	0	0,0
Februar	8	0	0,0
März	8	0	0,0
April	8	0	0,0
Mai	8	0	0,0
Juni	8	0	0,0
Juli	8	0	0,0
August	9	0	0,0
September	9	0	0,0
Oktober	9+1*	0	0,0
November	9+1*	0	0,0
Dezember	9+1*	0	0,0
Summe	101+3*	0	0,0

Tab. 1.: Ergebnisse der amtlichen Personendosisüberwachung (Filmdosimeter).

n: Anzahl ausgewerteter Dosimeter

*Albedodosimeter

n₁: Dosimeter mit Dosis über

KD: Kollektivdosis (Summe der Messwerte) in Personen-mSv

Nicht-amtliche Dosimeter

Studierende im Praktikum erhalten elektronische (nichtamtliche) Dosimeter, um die Einhaltung des Grenzwertes für beruflich nicht strahlenexponierte Personen von 1 mSv/a zu dokumentieren.

Abgabe radioaktiver Stoffe

Eine Abgabe radioaktiver Stoffe mit Abwasser oder Abluft fand nicht statt (eine solche Abgabe ist in der gültigen Umgangsgenehmigung nicht vorgesehen). Anfallende radioaktive Reststoffe wurden über die Landessammelstelle entsorgt.

Freigabe eines Kontrollbereiches

Im Rahmen von geplanten Baumaßnahmen und einer Nutzungsänderung wurde ein Kontrollbereich im Institut für Biochemie zur uneingeschränkten Wieder- und Weiterverwendung freigegeben (§ 29 StrlSchV). Dafür wurden umfangreiche Messungen auf die Nuklide ¹⁴C und ³H durchgeführt, die Unterschreitung der Grenzwerte gemäß StrlSchV Anlage III, Tabelle 1, Sp. 8 nachgewiesen und gegenüber der Aufsichtsbehörde dokumentiert.

Messstelle

Die Abteilung Nuklearchemie ist die offizielle Dichtigkeitsprüfstelle für umschlossene radioaktive Präparate der Universität zu Köln.

Auch im Jahr 2016 wurden die an verschiedenen Instituten der Universität befindlichen Strahler der gesetzlich vorgeschriebenen Dichtigkeitsprüfung unterzogen. Die Dichtigkeit aller Präparate wurde nachgewiesen.

Umweltmessungen

Im Rahmen diverser Projektarbeiten wurden umfangreiche Vorversuche zum Nachweis von ¹³⁷Cs in Umweltproben durchgeführt.

Publikationen, Vorträge, Poster, abgeschlossene Arbeiten 2016

Publikationen

- 1. Simulation of the occupational radiation dose caused by contamination of primary circuit media in pressurized water reactors**
Artmann, G. Bruhn, S. Schneider, E. Strub
Kerntechnik 81 (2016) 553
- 2. Uranium and Sm isotope studies of the supergiant Olympic Dam Cu-Au-U-Ag deposit, South Australia**
M. Kirchenbaur, R. Maas, K. Ehrig, V.S. Kamenetsky, E. Strub, C. Ballhaus, C. Münker
Geochimica et Cosmochimica Acta 180 (2016) 15
- 3. Generische Studie zum Zusammenhang zwischen Kontamination von Primärkreislaufmedien und beruflicher Strahlenexposition bei Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktor**
A. Artmann, G. Bruhn, S. Schneider, E. Strub
GRS-Bericht 406, ISBN 978-3-944161-88-4

Beiträge zu Jahresberichten anderer Institutionen

- 1. γ - and α -Spectrometry of Proton-Irradiated W- and Ta-Targets**
Z. Talip, R. Dressler, A. Vögele, D. Schumann, E. Strub, R. Michel
PSI Jahresbericht 2016

Vorträge an anderen Institutionen

- 1. Stilllegung kerntechnischer Anlagen**
E. Strub
Seminar des Instituts für Radioökologie und Strahlenschutz
Hannover, 28. April 2016
- 2. Status Report of the Working group on Analytics and Basic Nuclear Chemistry**
E. Strub
Retreat des INM-5 am Forschungszentrum Jülich
Hillesheim, 17.-18. November 2016
- 3. Entwicklung einer Bi/Tl-Trennung zur Anwendung bei der Suche nach ^{205}Tl in natürlichen Mineralien im Ultraspurenbereich**
K. Beu
Retreat des INM-5 am Forschungszentrum Jülich
Hillesheim, 17.-18. November 2016
- 4. Untersuchungen feuervergoldeter Proben mit Synchrotron-XRF und NAA**
E. Strub
Seminar des Instituts für Kernchemie
Mainz, 28. November 2016

Eingeladene Vorträge Dritter an der Universität zu Köln

1. **Structural properties of actinide materials revealed by high energy resolution X-ray absorption spectroscopy**
T. Vitova, Karlsruhe
4. Carnival Conference Session 2016
Köln, 3. Februar 2016

Poster

1. **Development of a ^{53}Mn AMS-Standard - Separation and Purification of ^{53}Mn from Irradiated Steels**
B.-A. Dittmann, T. J. Dunai, E. Strub, D. Schumann, R. Dressler, N. Kivel, A. Wallner, M. Fröhlich
GSGS Research Conference 2016
Köln, 29. Januar 2016
2. **Cerium Isotope Measurements by MC-ICPMS**
C. Schnabel, C. Münker, E. Strub
GSGS Research Conference 2016
Köln, 29. Januar 2016
3. **Development of a ^{53}Mn AMS-Standard - Separation and Purification of ^{53}Mn from Irradiated Steels**
B.-A. Dittmann, T. J. Dunai, E. Strub, D. Schumann, R. Dressler, N. Kivel, A. Wallner, M. Fröhlich
4. Carnival Conference Session 2016
Köln, 3. Februar 2016
4. **Defining a New Cerium Reference Material**
C. Schnabel, C. Münker, E. Strub
4. Carnival Conference Session 2016
Köln, 3. Februar 2016
5. **First step towards the direct proof for the α -decay of ^{209}Bi**
K. Beu, E. Strub
4. Carnival Conference Session 2016
Köln, 3. Februar 2016
6. **Proton-induced production of ^{207}Bi from natural lead between 10 and 45 MeV**
S. Gülez, E. Strub
4. Carnival Conference Session 2016
Köln, 3. Februar 2016
7. **Defining a New Cerium Reference Material**
C. Schnabel, C. Münker, E. Strub
DMG Sektionstreffen Petrologie/Petrophysik & Geochemie
Bremen, 17-18. Juni 2016
8. **Simulation of the Occupational Radiation Dose Caused by Contamination of Primary Circuit Media in Pressurized Water Reactor**
A. Artmann, G. Bruhn, S. Schneider, E. Strub
Nuclear and Radiochemistry (NRC-9)
Helsinki, 28. August-2. September 2016

Poster (Fortsetzung)

9. Investigations on Fire-Gilding using XRF and NAA

R. Margreiter, K. Eberhardt, B. Niemeyer, M. Radtke, E. Strub
Nuclear and Radiochemistry (NRC-9)
Helsinki, 28. August-2. September 2016

10. Investigations on Fire-Gilding using XRF and NAA

R. Margreiter, K. Eberhardt, B. Niemeyer, M. Radtke, E. Strub
Synchrotron Radiation and Neutrons in Art and Archeology (SR2A)
Chicago, 6.-8. September 2016

Abgeschlossene Arbeiten

1. Korrelation der Cs-137-Kontamination von Pilz- und Bodenproben

M. Gebhardt
Staatsexamensarbeit

2. Messung von Bodenproben auf Cs-137

K. Gasper, Staatsexamensarbeit

3. Untersuchung von Feuervergoldungen mit NAA und XRF

R. Margreiter, Bachelorarbeit

4. Herstellung von Cs-137-Standards für die Messung von Boden- und Pilzproben mit Gammastrahlenspektrometrie

C. Schütz
Staatsexamensarbeit