

Projekt	PSP-Element	Thema	Aufgabe	UA	Lfd. Nr	Rev
NNAA	NNNNNNNNNN	NNAAANN	XAAXX	AA	NNNN	NN
9A	65.15.1000	015T5	LE	BW	000-1	00



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>	<h1>Deckblatt</h1> <p>GZ: QM - 9A 65161000 / SW 1.7</p>
--	---

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd.Nr.	Rev.		Seite: I
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	65161000	LE	RB	0014	00		Stand: 13.11.2015

**Titel der Unterlage:**  
**BEPROBUNG UND ANALYSE VON SALZLÖSUNGEN UND SALZEN 2015,**  
**SCHACHTANLAGE ASSE II**

**Ersteller:**  


**Stempelfeld:**

Freigabe durch bergrechtlich	Freigabe durch atomrechtlich	Freigabe PL:	Freigabe zur Anwendung:
		 Datum und Unterschrift	 Datum und Unterschrift

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung des BfS.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Revisionsblatt

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: II Stand: 13.11.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	65161000	LE	RB	0014	00	

Titel der Unterlage:  
BEPROBUNG UND ANALYSE VON SALZLÖSUNGEN UND SALZEN 2015,  
SCHACHTANLAGE ASSE II

Rev.	Rev.-Stand Datum	UVST	Prüfer	Rev. Seite	Kat.*	Erläuterung der Revision
00	13.11.2015	SW 1.7	Ed			Ersterstellung

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
Kategorie S = substantielle Änderung  
mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 1 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

# Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

*Fachbereich „Strahlenschutz und Umwelt“*

*Fachbereich „Sicherheit nuklearer Entsorgung“*

Salzgitter, Berlin, 13.11.2015



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 2 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Danksagung

An der Erstellung dieses Gutachtens haben eine Vielzahl von Mitarbeiter/innen der Fachgebiete SW 1.3, SW 1.5 und SE 4.2 des Bundesamtes für Strahlenschutz sowie Mitarbeiter/innen der Universität Regensburg sowie des Vereins für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. mitgewirkt.

#### Bundesamt für Strahlenschutz:

[Redacted]

#### Zentrales Radionuklidlaboratorium UmweltRadioAktivität, Universität Regensburg:

[Redacted]

#### Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V.:

[Redacted]

Bei der Vorbereitung und Durchführung der Probenahme und der Bereitstellung von Messergebnissen erhielten wir Unterstützung durch folgende Mitarbeiter der Asse-GmbH:

[Redacted]



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 3 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### KURZFASSUNG

Verfasser:



Titel: Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Stand: 13.11.2015

Im Abstand von zwei Jahren werden in einem gegenüber dem Routinemessprogramm des betrieblichen Strahlenschutzes der Asse-GmbH erweiterten Untersuchungsprogramm (Charakterisierungsmessung) im Bundesamt für Strahlenschutz, Fachbereich SW, die Aktivitätskonzentrationen künstlicher und natürlicher Radionuklide in wässrigen Salzlösungen und Salzen aus der Schachtanlage Asse II analysiert. Ziel ist es, Veränderungen der Kontaminationssituation während des Offenhaltungsbetriebes der Schachtanlage Asse II rechtzeitig zu erkennen und bei Bedarf in geeigneter Weise, z. B. durch bauliche Maßnahmen oder Neufestlegung von Strahlenschutzbereichen, den Strahlenschutz sicherzustellen.

Im Rahmen des erweiterten Untersuchungsprogramms werden neben den routinemäßig überwachten Leitnukliden Cäsium-137 und Tritium (wobei auch andere Gammastrahler wie z. B. Cobalt-60 bei der routinemäßigen Überwachung aufgeführt werden, wenn sie nachgewiesen werden) alle relevanten Radionuklide mit möglichst niedrigen Nachweisgrenzen erfasst. Die Ergebnisse werden benötigt, um u. a. zu belegen, dass die Fokussierung der Routineüberwachung auf die genannten Leitnuklide gerechtfertigt ist. Die Ergebnisse werden darüber hinaus auch für Freigaben von Salzlösungen nach § 29 StrlSchV zur Verwertung oder Entsorgung herangezogen. Zur Ermittlung des aktuellen Zustandes der salinaren Lösungen (Salzlösungen) und Salze gehört neben der Bestimmung der künstlichen Radionuklide auch eine umfassende Bestimmung der natürlichen Radionuklide. Änderungen der Aktivitätskonzentration natürlicher Radionuklide in den Salzlösungen in Bezug auf vorangegangene Charakterisierungsmessungen können, ergänzend zu der vorrangig zu betrachtenden Veränderung chemischer Parameter, als Hinweis auf Veränderungen des Lösungszutritts dienen.

Das erweiterte Untersuchungsprogramm umfasste im Jahr 2015 die Probenahme und Analyse von Salzlösungen aus 33 Messstellen und Salze aus fünf Messstellen der Schachtanlage Asse II. Die Aktivitätskonzentrationen in den Salzlösungen aus den Messstellen oberhalb der 750-m-Sohle waren vergleichbar mit den Ergebnissen der vorangegangenen Jahre. Dagegen wurden in den Proben aus Messstellen auf der 750-m-Sohle, deren Salzlösungen in Kontakt mit den Einlagerungskammern stehen, mehrheitlich höhere Kontaminationen der Salzlösungen mit dem Leitnuklid Cäsium-137 festgestellt, als in den vorangegangenen erweiterten Untersuchungsprogrammen.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 4 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG .....	3
INHALTSVERZEICHNIS .....	4
ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	5
TABELLENVERZEICHNIS .....	6
ANHANGSVERZEICHNIS .....	6
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	7
1 EINLEITUNG .....	9
2 ZIELSTELLUNG .....	11
3 PROBENAHME- UND MESSPROGRAMM .....	12
4 DURCHFÜHRUNG DER PROBENAHME .....	23
5 MESSVERFAHREN .....	27
5.1 VERFAHREN ZUR GAMMASPEKTROMETRISCHEN BESTIMMUNG .....	27
5.2 RADIOCHEMISCHE MESSVERFAHREN .....	27
5.3 QUALITÄTSSICHERUNG .....	29
6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER LABORANALYSEN .....	31
6.1 ERLÄUTERUNG ZU DEN RADIOLOGISCHEN MESSWERTEN .....	31
6.2 DARSTELLUNG DER RADIOLOGISCHEN MESSWERTE .....	32
6.3 DARSTELLUNG DER CHEMISCHEN ANALYSEN .....	38
6.4 UNTERSUCHUNGEN ZU KOHLENSTOFF-14 .....	39
6.5 VERGLEICH DER ERGEBNISSE DER RADIOLOGISCHEN MESSUNGEN AUS DEN JAHREN 2008, 2009, 2011, 2013 UND 2015 .....	42
7 SCHLUSSFOLGERUNGEN .....	52
LITERATURVERZEICHNIS .....	54
GLOSSAR [1], [17] .....	56



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 5 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Stichworte: Beweissicherung, Schachanlage Asse II, radiologische Messungen, Betreibermessprogramm, Charakterisierung, Salzlösungen

### ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1:	Grundrissausschnitt der 490-m-Sohle mit der Messstelle für die Probenahme. ....	15
Abbildung 2:	Grundrissausschnitt der 553-m-Sohle mit der Messstelle für die Probenahme. ....	16
Abbildung 3:	Grundrissausschnitt der 574-m-Sohle mit der Messstelle für die Probenahme. ....	17
Abbildung 4:	Grundrissausschnitt der 658-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahme. ....	18
Abbildung 5:	Grundrissausschnitt der 725-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahme. ....	19
Abbildung 6:	Grundrissausschnitt der 750-m-Sohle (Süd) mit den Messstellen für die Probenahme...	20
Abbildung 7:	Grundrissausschnitt der 750-m-Sohle (Nord) mit den Messstellen für die Probenahme.	21
Abbildung 8:	Grundrissausschnitt der 750-m-Sohle (Ost) mit den Messstellen für die Probenahme. ..	22
Abbildung 9:	Probenahme an der Messstelle P750044 vor dem westlichen Zugang zu der Einlagerungskammer 8 auf der 750-m-Sohle. ....	23
Abbildung 10:	Schematische Darstellung der Berechnung der Nachweisgrenze (vgl. Anhang C). ....	31
Abbildung 11:	Zeitlicher Verlauf der K-40-Aktivitätskonzentration an der Messstelle L725005. ....	43
Abbildung 12:	Zeitlicher Verlauf der H-3-Aktivitätskonzentration an der Messstelle P750023. ....	44
Abbildung 13:	Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P750041. ....	45
Abbildung 14:	Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P750042. ....	46
Abbildung 15:	Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P750043. ....	46
Abbildung 16:	Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P750044. ....	47



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 6 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1:	Überblick bezüglich der durchgeführten Analysen der beteiligten Institutionen. ....	13
Tabelle 2:	Mengengerüst für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen im Jahr 2015. ....	14
Tabelle 3:	In-situ-Daten zum Grubenwetter und den Salzlösungen. ....	25
Tabelle 4:	Zusammenfassende Darstellung der angewandten radiochemischen Verfahren zur Analyse von Salzlösungen im Rahmen der Charakterisierung 2015. ....	28
Tabelle 5:	Gegenüberdarstellung der radiochemisch und gammaspektrometrisch ermittelten Ra-228-Aktivitätskonzentration. ....	29
Tabelle 6:	Übersicht der Messergebnisse der Aktivitätskonzentration in Salzlösungen in Bq/l. ....	34
Tabelle 7:	Vergleich der Aktivitätskonzentrationen von anorganisch gebundenen C-14 und Gesamt-C-14 in Bq/l. ....	40
Tabelle 8:	Aktivitätskonzentrationen von Gesamt-C-14 in Bq/l (URA). ....	41
Tabelle 9:	Vergleich der Ergebnisse der K-40-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011, 2013 und 2015, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l. ....	49
Tabelle 10:	Vergleich der Ergebnisse der H-3-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011, 2013 und 2015, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l. ....	50
Tabelle 11:	Vergleich der Ergebnisse der Cs-137-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011, 2013 und 2015, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l. ....	51

### ANHANGSVERZEICHNIS

Anhang A:	Fotodokumentation Probenahme
Anhang B:	Radiologische Messwerte
Anhang C:	Methoden zur Bestimmung ausgewählter Radionuklide in Salzlösungen aus der Schachanlage Asse II
Anhang D:	Ergebnisse der Analyse von <sup>14</sup> C in Salzlösungsproben aus der Schachanlage ASSE II, Zentrales Radionuklidlaboratorium Umwelt-Radio-Aktivität-Laboratorium (URA), Universität Regensburg, 11.08.2015
Anhang E:	Ergebnisse der chemisch-physikalischen Analytik, Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V., Prüfbericht 2405.17, 10.11.2015



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 7 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

<b>AtG</b>	Atomgesetz
<b>BfS</b>	Bundesamt für Strahlenschutz
<b>BMBF</b>	Bundesministerium für Bildung und Forschung
<b>BMUB</b>	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
<b>BS</b>	Blindschacht
<b>EBrg.</b>	Erkundungsbohrung
<b>EG</b>	Erkennungsgrenze
<b>ELK</b>	Einlagerungskammer
<b>FP</b>	Folgeprodukte
<b>GOK</b>	Geländeoberkante
<b>GW</b>	Grundwassermessstelle
<b>HMGU</b>	Helmholtz Zentrum München, Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt GmbH
<b>HWZ</b>	Halbwertszeit
<b>IB</b>	Ionenbilanz
<b>IC</b>	Ionenchromatographie
<b>ICP-MS</b>	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (deutsch: Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
<b>ICP-OES</b>	Inductively Coupled Optical Mass Spectrometry (deutsch: Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
<b>LAW</b>	Low Active Waste (deutsch: schwachradioaktive Abfälle)
<b>LBEG</b>	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Niedersachsen
<b>LS</b>	Lösungssumpf
<b>LSC</b>	Liquid Scintillation Counter (deutsch: Flüssigkeitsszintillationszähler)
<b>MAW</b>	Medium Active Waste (deutsch: mittelradioaktive Abfälle)
<b>MP</b>	Messpunkt
<b>NMU</b>	Niedersächsisches Ministerium für Umwelt und Klimaschutz
<b>n. b.</b>	nicht bestimmt



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 8 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**NWG** Nachweisgrenze

**QS** Querschlag

**RS** Richtstrecke

**StrISchV** Strahlenschutzverordnung

**URA** Zentrales Radionuklidlaboratorium UmweltRadioAktivität, Universität Regensburg

**VKTA** Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 9 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

# 1 EINLEITUNG

Die Schachanlage Asse II ist ein ehemaliges Salzbergwerk in Niedersachsen, in dem in den Jahren 1909 bis 1964 Kali- und Steinsalze abgebaut wurden. Das Bergwerk liegt im gleichnamigen Höhenzug Asse zehn Kilometer südöstlich von Wolfenbüttel.

In den Jahren 1965 bis 1967 wurde die Schachanlage Asse II zur Erforschung der Einlagerung radioaktiver Abfälle umgebaut. Die als Forschung deklarierte Einlagerung erfolgte im Zeitraum zwischen 1967 und 1978. Im genannten Zeitraum wurden 125.787 Gebinde (ca. 47.000 m<sup>3</sup>) mit schwach- und mittelradioaktiven Abfällen (LAW und MAW) eingelagert [1].

Zwischen 1978 und 1995 wurden Forschungsarbeiten zur Einlagerung durchgeführt, die 1995 ihren Abschluss fanden. Ab dem Jahre 1995 begann man, verbliebene Hohlräume aus dem ehemaligen Salzabbau zu verfüllen. Die Arbeiten konzentrierten sich auf die systematische Verfüllung der Abbaue der Südflanke der Schachanlage Asse II mit Steinsalz der Halde Ronnenberg. Nach Beendigung dieser Arbeiten schloss sich ab dem Jahre 2004 die Verfüllung des sogenannten Tiefenaufschlusses unterhalb der 775-m-Sohle an [1].

Bis zum 31. Dezember 2008 wurde die Schachanlage Asse II vom Helmholtz Zentrum München, Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt GmbH (HMGU), im Zuständigkeitsbereich des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) betrieben. Die Aufsicht erfolgte durch das Niedersächsische Ministerium für Umwelt und Klimaschutz (NMU) und das Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG, Aufsicht nach Bundesberggesetz). Der Strahlenschutz beim Betrieb der Schachanlage Asse II und die Umgebungsüberwachung wurden durch Anordnungen des NMU nach § 19 Atomgesetz (AtG) geregelt.

Im November 2008 wurde durch Beschluss des Bundeskabinetts entschieden, dass die Schachanlage Asse II zukünftig rechtlich als Endlager zu behandeln ist und dass für den Betrieb und die Stilllegung der Schachanlage die für Anlagen des Bundes nach § 9a Abs. 3 AtG geltenden Vorschriften anzuwenden sind. Dadurch ist der Betrieb der Schachanlage Asse II zum 1. Januar 2009 vom HMGU auf das für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland zuständige Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) übergegangen. Das BfS ist als neuer Betreiber sowohl für die Schließung der Schachanlage Asse II im Rahmen eines atomrechtlichen Planfeststellungsverfahrens gemäß § 9b AtG als auch für den Offenhaltungsbetrieb der Anlage bis zur Stilllegung verantwortlich. Hierzu bedient sich das BfS der im Eigentum des Bundes stehenden Asse-GmbH als Betriebsführerin.

Die atomrechtliche Aufsicht über die Schachanlage Asse II liegt seit dem 1. Januar 2009 beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB). Die bergrechtliche Aufsicht obliegt weiterhin dem LBEG im Zuständigkeitsbereich des NMU. Für die Überwachung der Einhaltung der Voraussetzungen und Auflagen aus atomrechtlichen Genehmigungsverfahren ist die Endlagerüberwachung im BfS zuständig.

In der Schachanlage Asse II treten auf verschiedenen Sohlen Salzlösungen auf, die radioaktive Kontaminationen aufweisen können. Die Salzlösungen sind wie folgt zu unterscheiden:

- Zutrittslösung (Deckgebirgslösung), die aus dem Nebengestein an der Südflanke austritt und kontinuierlich auf den Sohlen 553 m, 574 m, 658 m, 725 m und 750 m im Umfang von ca. 12,5 m<sup>3</sup> pro Tag gefasst wird. Davon werden ca. 11,5 m<sup>3</sup> pro Tag auf der 658-m-Sohle aufgefangen [2]. Die Zutrittslösung ist primär kontaminationsfrei und wird erst beim Kontakt mit der Grubenluft durch in der Grubenluft vorhandene volatile Radionuklide, insbesondere Tritium (H-3) kontaminiert. Des Weiteren kann es beim Kontakt der Zutrittslösungen auf der 750-m-Sohle mit radioaktiven Kontaminationen in Strecken und Einlagerungskammern (ELK) bzw. den Abfällen selbst zum Aktivitätseintrag kommen.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 10 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- Lösungen, die aus versetzten Kaliabbauen in die zugänglichen Grubenbereiche austreten.

Die Abgabe der gefassten Zutrittslösung zur Flutung der ehemaligen Salzbergwerke Hope, Mariagluck und Salzdetfurth erfolgte bis Mitte 2008 nur, wenn die Aktivitätskonzentration künstlicher Radionuklide (im Wesentlichen H-3, Cs-137) in der Zutrittslösung 10 % der in der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) [3] in Anlage III Tabelle 1 Spalte 5 genannten Werte nicht überstieg. Diese vom LBEG als zu der Zeit zuständigen Behörde genehmigte Vorgehensweise wurde von verschiedenen Seiten hinterfragt, insbesondere weil bei der Herleitung der Werte der Anlage III Tabelle 1 Spalte 5 StrlSchV das Expositionsszenario der Flutung nicht betrachtet wurde. Der damalige Betreiber (HMGU) hat daraufhin die Firma Brenk Systemplanung GmbH beauftragt, Freigabewerte für die Verwertung und Entsorgung der Zutrittslösung unter Berücksichtigung der relevanten Expositionspfade zu berechnen. Die von der Firma Brenk Systemplanung GmbH im Jahr 2008 berechneten Freigabewerte sind mehrheitlich größer als die Werte der Anlage VII Teil D Tabelle 4 Spalte 3 StrlSchV, die seit der Novellierung der StrlSchV im Jahr 2011 bei der Freigabe flüssiger Stoffe im Einzelfall höchstens zugrunde gelegt werden dürfen (Anlage IV Teil A Nr. 2 StrlSchV).

Den in der StrlSchV geforderten Einzelfallnachweis (§ 29 Abs. 2 Satz 3), dass bei der Verwertung der Zutrittslösung das in § 29 Abs. 2 Satz 1 festgelegte Dosiskriterium („im Bereich von 10 Mikrosievert im Kalenderjahr“) eingehalten wird, hat das BfS erbracht und Werte für die uneingeschränkte Freigabe der Zutrittslösung abgeleitet [4]. Diese Werte müssen bei der Abgabe der gefassten Zutrittslösung zur Flutung des Salzbergwerkes Mariagluck unterschritten werden.

Für den Nachweis, dass die routinemäßige, radiologische Überwachung der Salzlösungen auf H-3 und Cs-137 ausreichend ist, wurden die Salzlösungsvorkommen in der Schachtanlage Asse II im August 2008 [5] umfassend beprobt und bezüglich aller Radionuklide, die aufgrund des eingelagerten Inventars relevant sein könnten, analysiert.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurde die Beprobung und Analyse der gefassten Salzlösungen zunächst im Jahr 2009 wiederholt. Dabei wurden, mit Ausnahme von zwei Messstellen, keine signifikanten Veränderungen der Kontaminationssituation gegenüber der Untersuchung im Jahr 2008 festgestellt [6]. Dies wurde in weiteren Detailuntersuchungen im Jahr 2010 und 2011 überprüft [7, 8]. Zeitreihen der Ergebnisse, einschließlich der Messwerte von 2015, sind in Kapitel 6 des vorliegenden Berichtes dargestellt. Der in [9] empfohlenen Wiederholung der erweiterten Untersuchungen (radiologische Charakterisierungsmessungen) im Abstand von zwei Jahren wurde im Jahre 2015 erneut entsprochen.

Die radiologische Charakterisierung der Salzlösungen und Salze der Schachtanlage Asse II erfolgte im Jahre 2009 bereits unter Beteiligung des BfS. Die radiologische Charakterisierung in den Jahren 2011 [8], 2013 [10] sowie die aktuelle Untersuchung wurden federführend vom BfS (Fachbereich SW) durchgeführt.

Neben diesen Charakterisierungsmessungen werden vom betrieblichen Strahlenschutz der Asse-GmbH radiologische Routineuntersuchungen durchgeführt, bei denen die Aktivitätskonzentrationen der Radionuklide H-3 und Cs-137 bestimmt werden. Die genannten Radionuklide dienen u. a. als Indikatoren (Leitnuklide) für Veränderungen des Salzlösungszutritts an den einzelnen Messstellen. Das Untersuchungsintervall ist mit mindestens monatlichen Probenahmen zeitlich sehr viel engmaschiger als das erweiterte Untersuchungsprogramm angelegt. Werden im Rahmen der Routineuntersuchungen Auffälligkeiten festgestellt, besteht die Möglichkeit, jederzeit umfangreichere Analysen durchzuführen.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 11 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 2 ZIELSTELLUNG

Die erweiterten Untersuchungen an Salzlösungen und Salzen aus der Schachtanlage Asse II wurden im Jahr 2015 mit folgenden Zielstellungen durchgeführt:

- Ermittlung des aktuellen Zustandes der Kontamination der Salzlösungen mit radioaktiven Stoffen (vertiefte radiologische Analyse),
- Prüfung der Anwendbarkeit von Leitnukliden bei der Kontaminationsüberwachung im Routinebetrieb und bei Freigaben nach § 29 StrlSchV,
- Vertiefung des Kenntnisstandes zur geogenen bzw. anthropogenen Herkunft ausgewählter natürlicher Radionuklide,
- Vertiefung des Kenntnisstandes zur radiochemischen Bestimmung von C-14.

Die bislang durchgeführten Untersuchungen [5 bis 10] haben gezeigt, dass für die Kontamination der Salzlösungen in der Schachtanlage Asse II kein einheitlicher Nuklidvektor festgelegt werden kann. Die Kontaminationssituation ist von den örtlichen Gegebenheiten abhängig und unterliegt, zumindest in einigen Bereichen der Grube, dynamischen Prozessen, die im Wesentlichen durch die Wechselwirkung der Salzlösungen mit den Abfällen beeinflusst werden. Es ist daher geboten, die Kontaminationssituation regelmäßig, d. h. in zweijährigen Abständen, durch die Bestimmung potentiell relevanter Radionuklide in den Salzlösungen und Salzen zu überprüfen.

Die regelmäßige Kontaminationsüberwachung der Salzlösungen ist Gegenstand der Genehmigung 1/2010 für den Umgang mit radioaktiven Stoffen gemäß § 7 StrlSchV in der Schachtanlage Asse II [11]. Art, Umfang und Häufigkeit der Kontaminationskontrolle sind in der Strahlenschutzfachanweisung STS-FAW-008 geregelt [12]. Danach sind an etwa 40 festgelegten Orten in der Grube in der Regel monatlich und an etwa 10 festgelegten Orten halbjährlich Proben zu entnehmen (einige Probenahmestellen sind z. Z. trocken) und gammaspektrometrisch sowie auf den Gehalt an Tritium zu analysieren. Diese routinemäßige Kontaminationsüberwachung ist auf die Bestimmung der Nuklide Cs-137 und Tritium ausgerichtet, die in der Vergangenheit als Leitnuklide identifiziert wurden [6].

Art und Umfang der 2015 durchgeführten erweiterten Untersuchungen wurden gemeinsam von den zuständigen Mitarbeitern der Asse-GmbH und des BfS festgelegt. Die Bestimmung der Aktivitätskonzentration der Radionuklide erfolgte durch die Fachgebiete SW 1.3 und SW 1.5 im BfS (Berlin) sowie das Zentrale Radionuklidlaboratorium der Universität Regensburg (URA) (vgl. Kapitel 3). Die chemischen Analysen wurden vom Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA) durchgeführt.

Das Hauptziel der im Jahr 2015 durchgeführten erweiterten Untersuchungen ist die Überprüfung der radiologischen Kontaminationssituation. Es werden über die routinemäßig überwachten Leitnuklide Cs-137 und Tritium (wobei auch andere Gammastrahler wie z. B. Co-60 bei der routinemäßigen Überwachung identifiziert werden, wenn sie in Aktivitätskonzentrationen oberhalb der Nachweisgrenzen der Routinemessungen vorliegen) hinaus, alle im Mengengerüst (siehe Kapitel 3, Tabelle 2) festgelegten Radionuklide mit möglichst niedrigen Nachweisgrenzen bestimmt. Die Ergebnisse werden benötigt, um Veränderungen bei der Kontamination der Salzlösungen festzustellen und um zu belegen, dass im Rahmen der Routineüberwachung die Bestimmung der Leitnuklide ausreichend ist. Die erhobenen Informationen werden auch für Freigaben von Salzlösungen nach § 29 StrlSchV zur Verwertung oder Entsorgung herangezogen.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 12 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 3 PROBENAHE- UND MESSPROGRAMM

Das Mengengerüst für die Probenahme und das Messprogramm zu den radiologischen und chemischen Laboranalysen wurden unter Berücksichtigung der im Kapitel 2 genannten Zielstellungen festgelegt. Eine ergänzende Beprobung von Messstellen anlässlich aktueller Erfordernisse in der Schachanlage Asse II wurde nicht ausgeschlossen.

Am 23.03.2015 wurde mit den zuständigen Mitarbeitern der Asse-GmbH aus den Organisationseinheiten „Standortüberwachung“ und „Betrieblicher Strahlenschutz“ sowie mit Mitarbeitern des Bundesamtes für Strahlenschutz der Fachbereiche SW und SE der Entwurf eines Programms zur Probenahme und Laboranalyse von gefassten Salzlösungen und Salzen beraten und abgestimmt. Im Ergebnis wurde ein Mengengerüst für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffproben für das Jahr 2015 erstellt.

Mit der Bestimmung von C-14<sub>gesamt</sub> und C-14<sub>anorg.</sub> wurde erneut das Zentrale Radionuklidlaboratorium der Universität Regensburg (URA) beauftragt. Die Bestimmung von C-14<sub>anorg.</sub> diene dabei als Vergleichsmessung im Rahmen der Qualitätssicherung im BfS. Für die Bestimmung von C-14<sub>gesamt</sub> wurde im Fachgebiet SW 1.5 eine Methode entwickelt. Die vorliegenden Messwerte des BfS werden zum Vergleich denen des URA gegenübergestellt.

Im Rahmen der erweiterten Untersuchungen waren im Jahr 2015 keine radiochemischen Analysen von den Radionukliden Rn-222, Ra-224 und von Thoriumisotopen vorgesehen. Das Radionuklid Ra-224 wurde in den Proben der 658-m-Sohle gammaspektrometrisch nachgewiesen. Die entsprechenden Messergebnisse sind in den Ergebnisblättern (Anhang B) ausgewiesen.

Die Untersuchung von Grundwässern ist im vierjährigen Rhythmus vorgesehen [10]. Die nächste Charakterisierung der Grundwässer erfolgt nach dem Jahre 2013 somit erst wieder im Jahre 2017.

Eine Zusammenfassung der durchgeführten Laboranalysen von den beteiligten drei Institutionen

- Bundesamt für Strahlenschutz, Fachbereich SW,
- Zentrales Radionuklidlaboratorium UmweltRadioAktivität der Universität Regensburg (URA) und
- Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA)

ist in Tabelle 1 dargestellt.

Analog zu den Charakterisierungsmessungen von 2008, 2009, 2011 und 2013 [5, 6, 8, 10] wurden die Salzlösungsproben bezüglich der chemischen Hauptkomponenten und ausgewählter Spurenelemente analysiert. Diese chemischen Analysen bieten in Ergänzung zum geochemischen Routinemessprogramm der Standortüberwachung der Asse-GmbH zusätzliche Informationen für das Systemverständnis sowie für die Interpretation der radiologischen Messwerte.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 13 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Tabelle 1: Überblick bezüglich der durchgeführten Analysen der beteiligten Institutionen.**

Strahlungsart/Nuklid		BfS, SW 1.3	BfS, SW 1.5	URA	VKTA
Gamma	Komplett	●			
Alpha	Po-210		●		
	Ra-226		●		
	Ra-228		●		
	U-Isotope		●		
	Pu-Isotope		●		
	Am-241		●		
Beta	H-3		●		
	C-14 <sub>gesamt</sub>		●	●	
	C-14 <sub>anorg.</sub>		●	●	
	Sr-90		●		
	Tc-99		●		
	Pb-210		●		
Chemische Analyse					●

Da im BfS sowohl die radiochemischen Messverfahren als auch die Gammaskopie zur Verfügung stehen, sollten die Radionuklide Pb-210 und Ra-228 redundant ausgewertet werden. Damit kann in einigen Fällen, bei Vorliegen von zwei unabhängigen Messwerten oberhalb der Nachweisgrenze (NWG), die Belastbarkeit der ermittelten Messwerte nachgewiesen werden (vergl. Kapitel 5.3).

Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Laboranalysen. Hier sind die Messstellen aufgeführt, die im Zeitraum vom 30.06. bis 02.07.2015 beprobt werden sollten. In den Abbildungen 1 bis 8 sind die Messstellen auf den jeweiligen Grundrissausschnitten der 490-m-, 553-m-, 574-m-, 658-m-, 725-m- und 750-m-Sohlen (getrennt nach südlichem, östlichem und nördlichem Grubenbereich) der Schachtanlage Asse II dargestellt, die im Einzelnen im Jahre 2015 beprobt wurden<sup>1</sup>.

An der Messstelle P750006 erfolgte die Beprobung sowohl direkt aus dem Lösungssumpf (Probe P750006-1) als auch aus einem Auffangeimer (frische Tropflösung, Probe P750006-2).

Im Vergleich zu den vorangegangenen Charakterisierungsmessungen [5, 6, 8, 10] wurden die Messstellen P725019, P725020, P750084, P750153, P750154, P750161 und P750162 neu in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Die Messstelle L658020 war zum Zeitpunkt der Beprobung trocken. Die Messstelle P750131 wurde im Zuge der Verfüllung der Hinterfahrung zu Blindschacht 2 (BS2) auf der 750-m-Sohle mit der Messstelle P750071 zusammengelegt. Daher wurden diese Messstellen im Gegensatz zum Jahre 2013 [10] nicht mehr beprobt.

<sup>1</sup> Die Grundrissausschnitte wurden von der Asse-GmbH zur Verfügung gestellt.

**Tabelle 2: Mengengerüst für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen im Jahr 2015.**

Nr.	Sohle	BfS-Nr.	Bezeichnung				Beschreibung	chem. Analysen	Gamma	H-3	C-14 anorg.	C-14 anorg./ QS	C-14 gesamt	C-14 gesamt/ QS	Sr-90	Tc-99	Po-210	Pb-210	Ra-226	Ra-228	U-Iso.	Pu-Iso.	Am-241				
			BRENK 2009	ASSE 2011	ASSE 2013	ASSE 2015																					
1	490	15S546	MP_SB1	SB1	SB1	SB3	Speicherbecken 3		●	●						●	●	●	●	●							
2	553	15S547	n. b.	n. b.	L553007	L553007	S-Stoß, Begleitstraße	●	●	●						●	●	●	●	●	●						
3	574	15S548	n. b.	n. b.	L574006-01	L574006-01	Zugang zum Abbau 3W/574	●	●	●						●	●	●	●	●	●						
4	658	15S549	n. b.	n. b.	L658008-S1	L658008-S1	Bohrung 119 Richtung 658-637		●	●									●	●	●						
5	658	15S549	MP_27-S1	L658008-S1	L658008-S1	L658008-S1	Sammelbehälter 1, 50 m³		●	●									●	●	●						
6	658	15S550	n. b.	n. b.	L658008-F	n. b.	Salz aus Sammelbehälter 1		●	●									●	●	●						
7	658	15S550	MP_27-Z	L658008	L658008	L658008	Abbau 3/658, frische Lösung	●	●	●	●	●	●			●	●	●	●	●	●						
8	725	15S551	MP_RL1	L725005	L725005	L725005	Zulauf Rolloch R1/725	●	●	●									●	●	●						
9	725	15S552	MP_RL2	L725006	L725006	L725006	Zulauf Rolloch R2/725	●	●	●									●	●	●						
10	725	15S553	MP_38	P725004	P725004	P725004	LS in RS n. Westen im Pfeiler 2-3	●	●	●									●	●	●						
11	725	15S554	n. b.	P725010	P725010	P725010	Schlitz in RS n. West im Pfeiler 2-3	●	●	●									●	●	●						
12	725	15S555	MP_39/1	P725007	P725007	P725007	Schlitz in RS n. Westen nahe BS 2	●	●	●									●	●	●						
13	725	15S556	n. b.	n. b.	n. b.	P725019	EBr. 08/725 im Pfeiler 2-3/725	●	●	●									●	●	●						
14	725	15S557	n. b.	n. b.	n. b.	P725020	EBr. 09/725 im Pfeiler 3-4/725	●	●	●									●	●	●						
15	750	15S558	MP_SK	P750040	P750040	P750040	LS gegenüber Sprengstoffmagazin	●	●	●									●	●	●						
16	750	15S559	MP_RS-a	P750061	P750061	P750061	"Reichelt-Sumpf-West"	●	●	●							●	●	●	●	●						
17	750	15S560	n. b.	P750064	P750064	P750064	"Reichelt-Sumpf-Süd"	●	●	●							●	●	●	●	●						
18	750	15S561	MP_RS-b	P750009	P750009	P750009	"Reichelt-Sumpf-Nord"	●	●	●							●	●	●	●	●						
19	750	15S562	MP_RS-c	P750010	P750010	P750010	"Reichelt-Sumpf-Ost"	●	●	●							●	●	●	●	●						
20	750	15S563	MP_LSCH4	P750039	P750039	P750039	LS gegenüber Schacht 4	●	●	●									●	●	●						
21	750	15S564	MP_36/1	P750006-1	P750006-1	P750006-1	LS im Zugang zum Abbau 9E	●	●	●	●	●	●														
22	750	15S565	MP_36/2	P750006-2	P750006-2	P750006-2	P750006 (Zulauf)	●	●	●	●	●	●														
23	750	15S566	n. b.	n. b.	P750041	P750041	Schlitz vor dem Zugang ELK 4E	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
24	750	15S567	n. b.	n. b.	P750041-F	P750041-F	Salz aus P750041	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
25	750	15S568	MP_L2	P750042	P750042	P750042	Schlitz vor dem Zugang ELK 4W	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
26	750	15S569	MP_L2-F	P750042-F	P750042-F	P750042-F	Salz aus P750042	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
27	750	15S570	MP_L3	P750043	P750043	P750043	Schlitz vor dem Zugang ELK 8E	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
28	750	15S571	MP_L3-F	P750043-F	P750043-F	P750043-F	Salz aus P750043	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
29	750	15S572	MP_L4	P750044	P750044	P750044	Schlitz vor dem Zugang ELK 8W	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
30	750	15S573	MP_L4-F	P750044-F	P750044-F	P750044-F	Salz aus P750044	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
31	750	15S574	n. b.	n. b.	P750045	P750045	Schlitz vor Querschlag zw. ELK 8 u. Abbau 9	●	●	●				●	●			●	●	●	●	●					
32	750	15S575	n. b.	n. b.	P750045-F	P750045-F	Salz aus P750045	●	●	●				●	●			●	●	●	●	●					
33	750	15S576	n. b.	P750071	P750071	P750071	Umf. BS 2 u. Baugr. WL-750-16a	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
34	750	15S577	n. b.	P750023	P750023	P750023	LS im 1. westl. Querschlag östl. Abbau 9	●	●	●				●	●	●	●	●	●	●	●	●					
35	750	15S578	n. b.	n. b.	n. b.	P750084	nördl. RS n. Osten, v. Sumpf v. ELK 12/750	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
36	750	15S579	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Salz aus P750084	●	●	●																	
37	750	15S579	n. b.	n. b.	n. b.	P750153	EBr. 750-2 westl. BS 4/750 Abbau 3E	●	●	●									●	●	●						
38	750	15S580	n. b.	n. b.	n. b.	P750154	EBr. 750-3 westl. BS 4/750 Abbau 3E	●	●	●									●	●	●						
39	750	15S581	n. b.	n. b.	n. b.	P750161	EBr. 750-9, vor Kaliabbau 9	●	●	●									●	●	●						
40	750	15S582	n. b.	n. b.	n. b.	P750162	EBr. 750-10, vor Kaliabbau 9	●	●	●									●	●	●						
41	750	15S583	MP_QN	P750049	P750049	P750049	LS im Querschlag nach Norden	●	●	●				●	●	●	●	●	●	●	●	●					
								Σ	31	38	33	9	9	9	9	9	8	16	17	30	30	30	6	6			
								Σ BfS: SW 1.3, SW 1.5		38	33	9		9		9		8	16	17	30	30	30	6	6		
								Σ Extern	31				9		9												

**Legende:**

<b>rote Schrift</b>	Proben mit erwarteten Cs-137-Aktivitätskonzentrationen > 100 Bq/l
● oder ●	Bestimmung der Aktivitätskonzentration notwendig
	Neu in das Mengengerüst aufgenommene Probe

	Bestimmung der Aktivitätskonzentration wird im BfS (SW 1.3 oder SW 1.5) vorgenommen
	Parameter wird von externem Labor bestimmt
<b>QS</b>	Qualitätssicherung (Parallelbestimmung durch externes Labor)



Bundesamt für Strahlenschutz

# Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 15 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

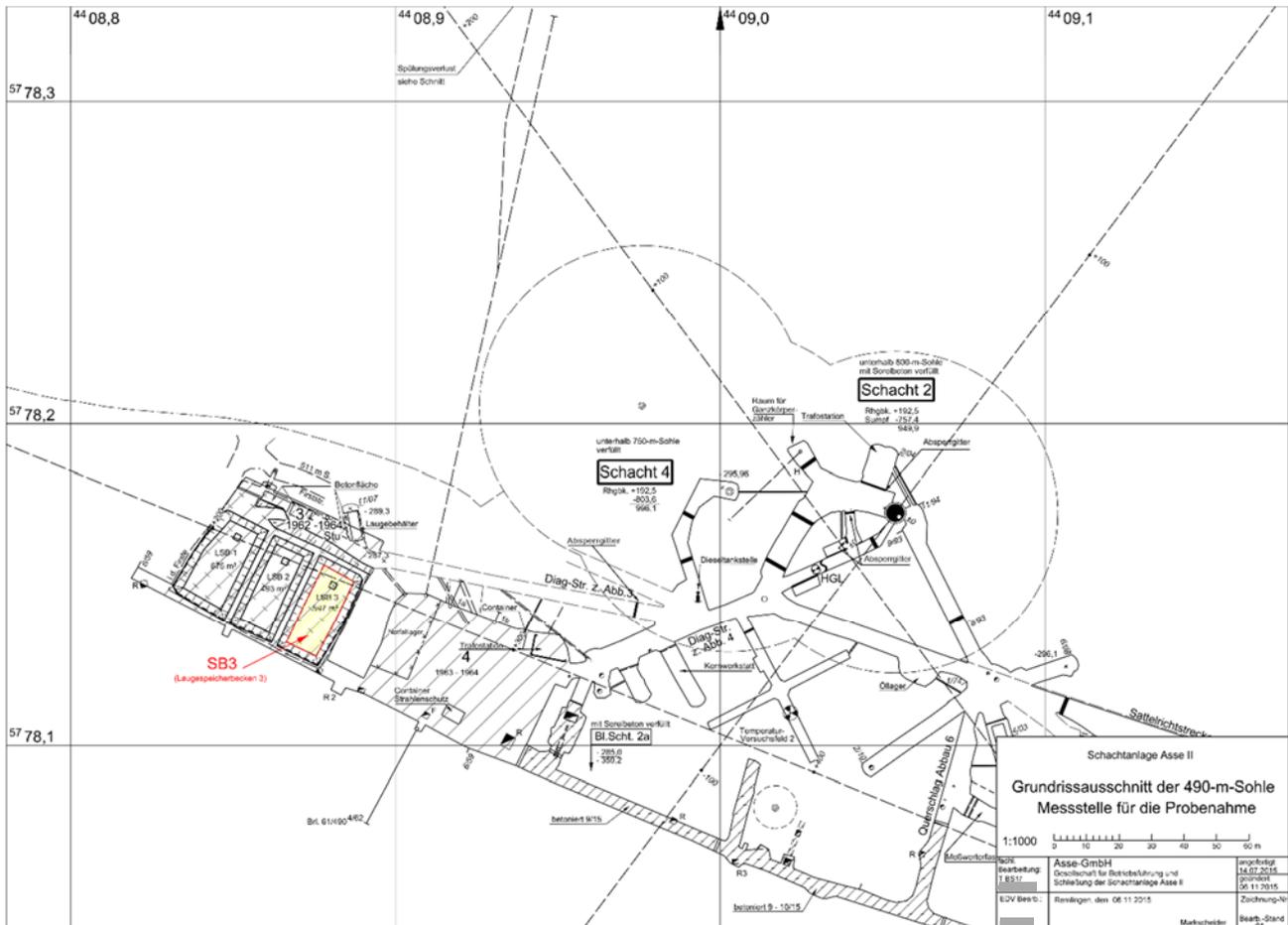


Abbildung 1: Grundrissausschnitt der 490-m-Sohle mit der Messstelle für die Probenahme.



Bundesaamt für Strahlenschutz

# Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 16 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

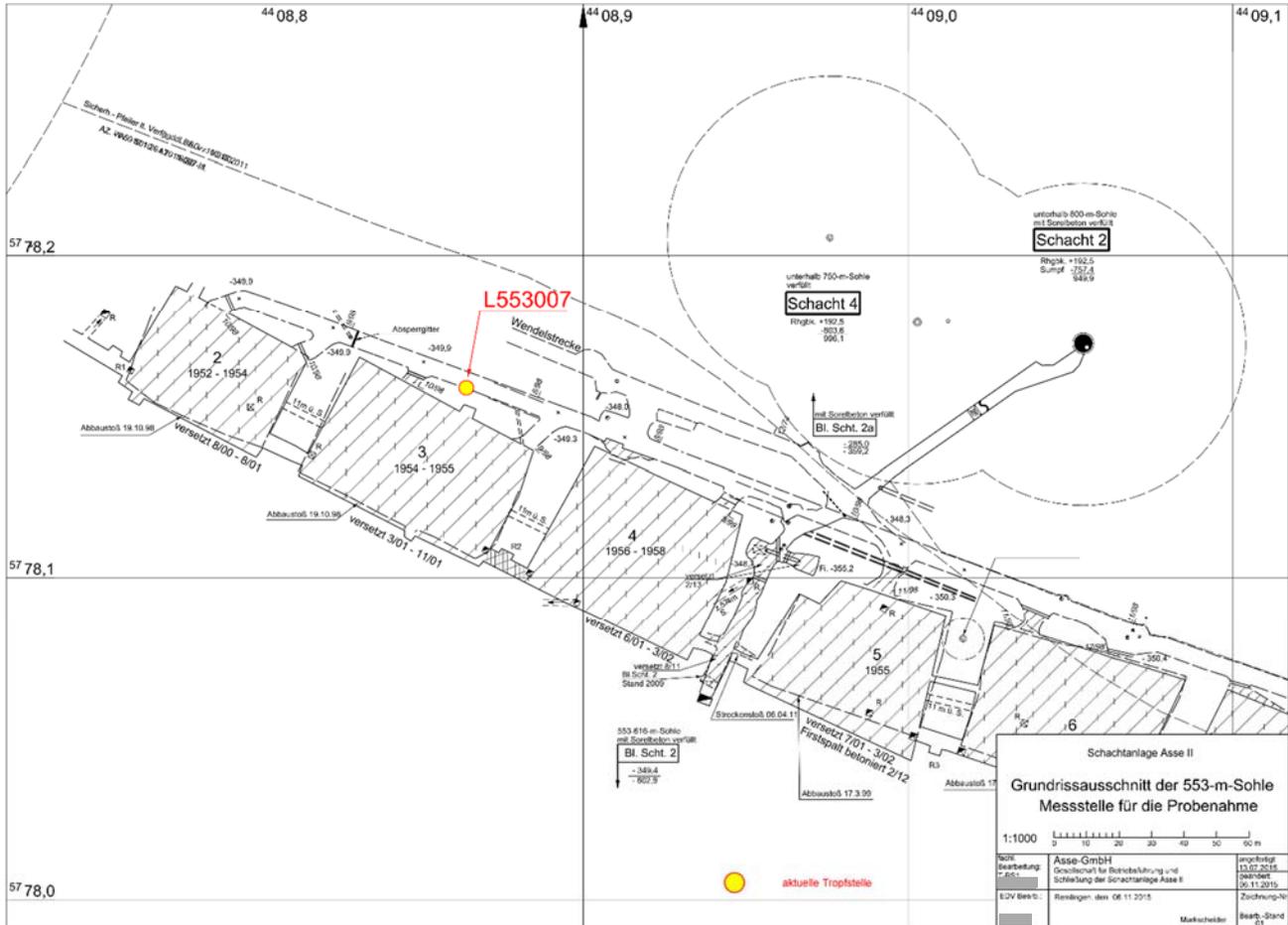


Abbildung 2: Grundrissausschnitt der 553-m-Sohle mit der Messstelle für die Probenahme.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 17 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

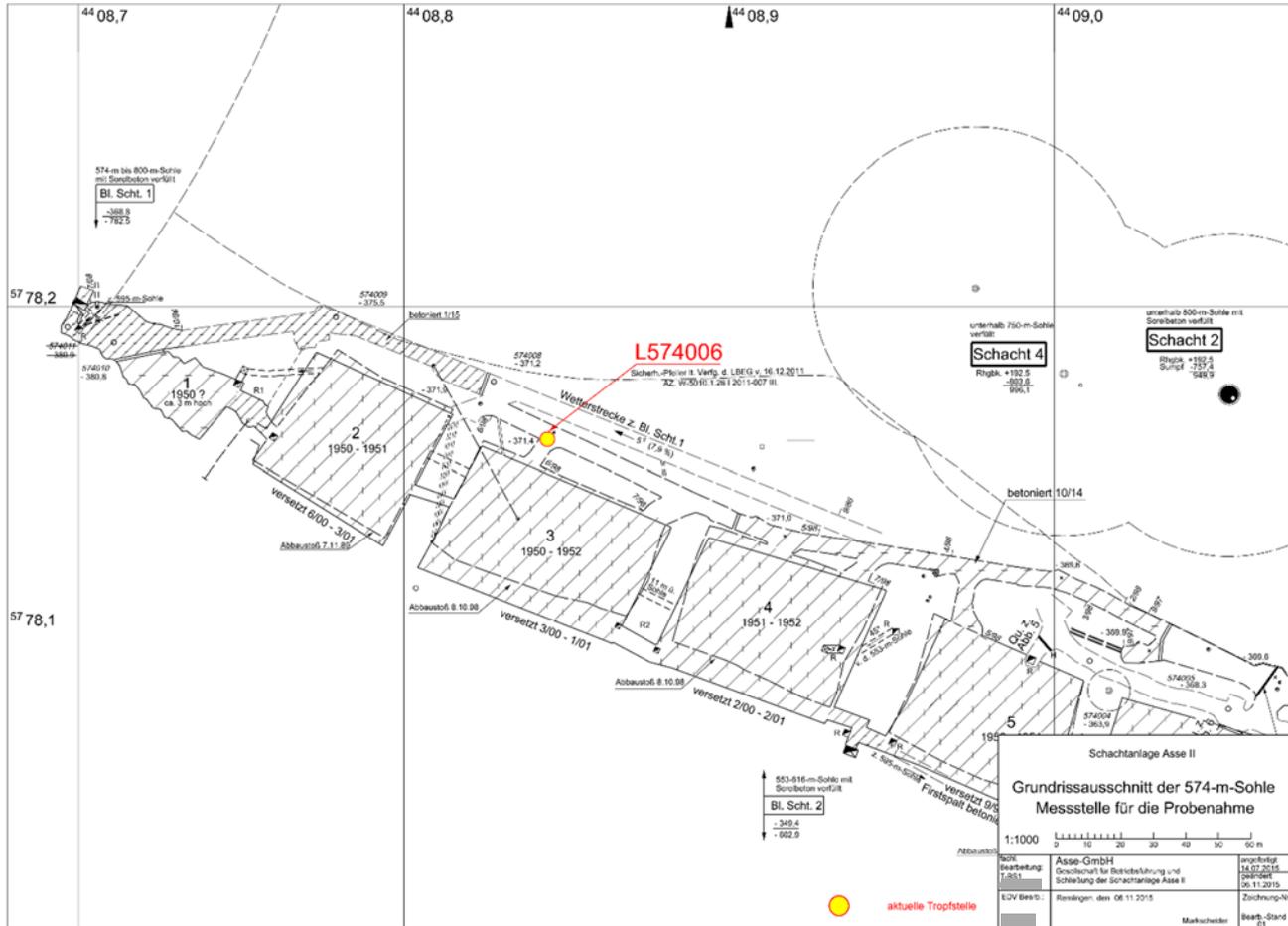


Abbildung 3: Grundrissausschnitt der 574-m-Sohle mit der Messstelle für die Probenahme.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 18 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

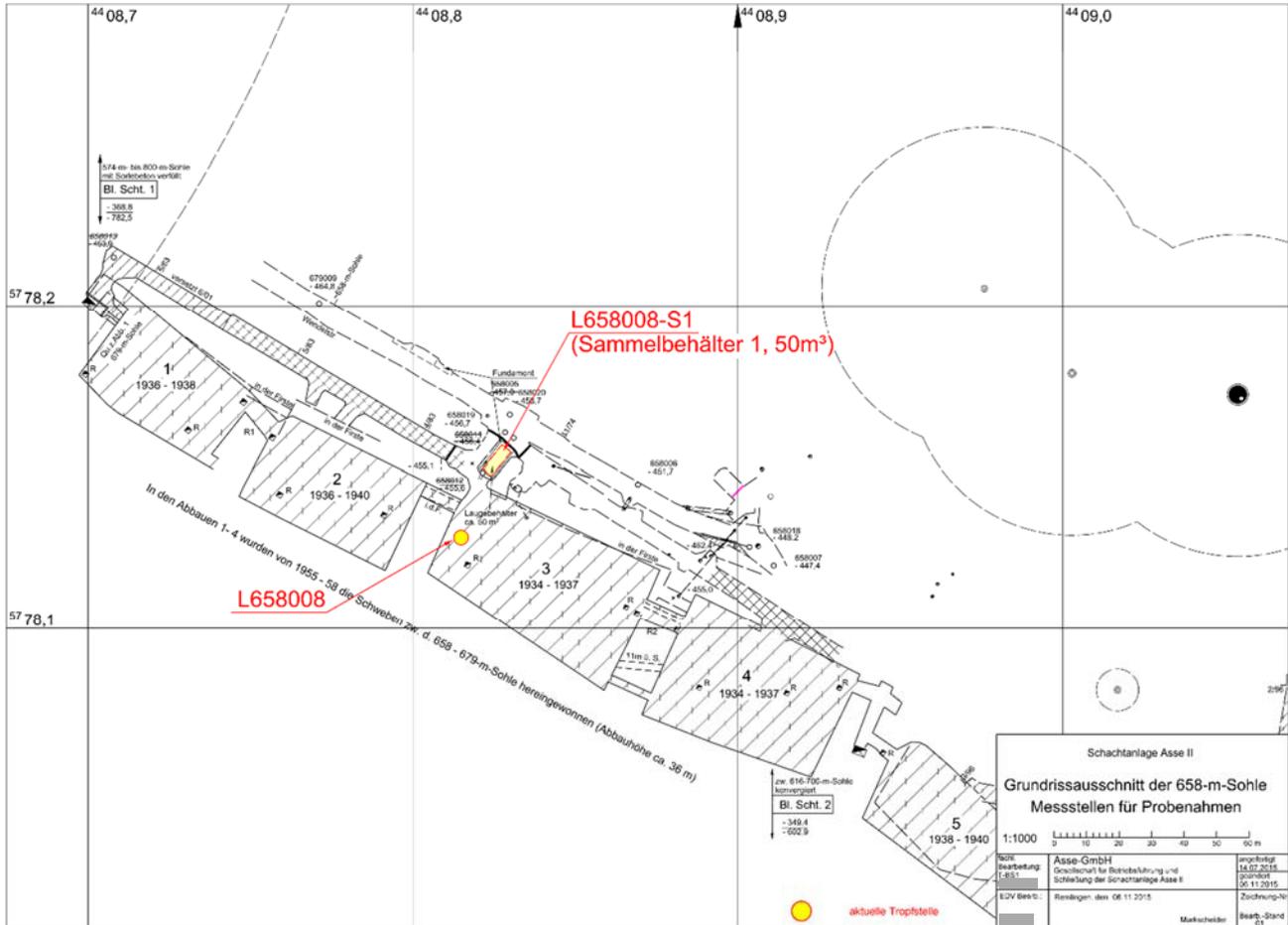


Abbildung 4: Grundrissausschnitt der 658-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahme.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 19 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

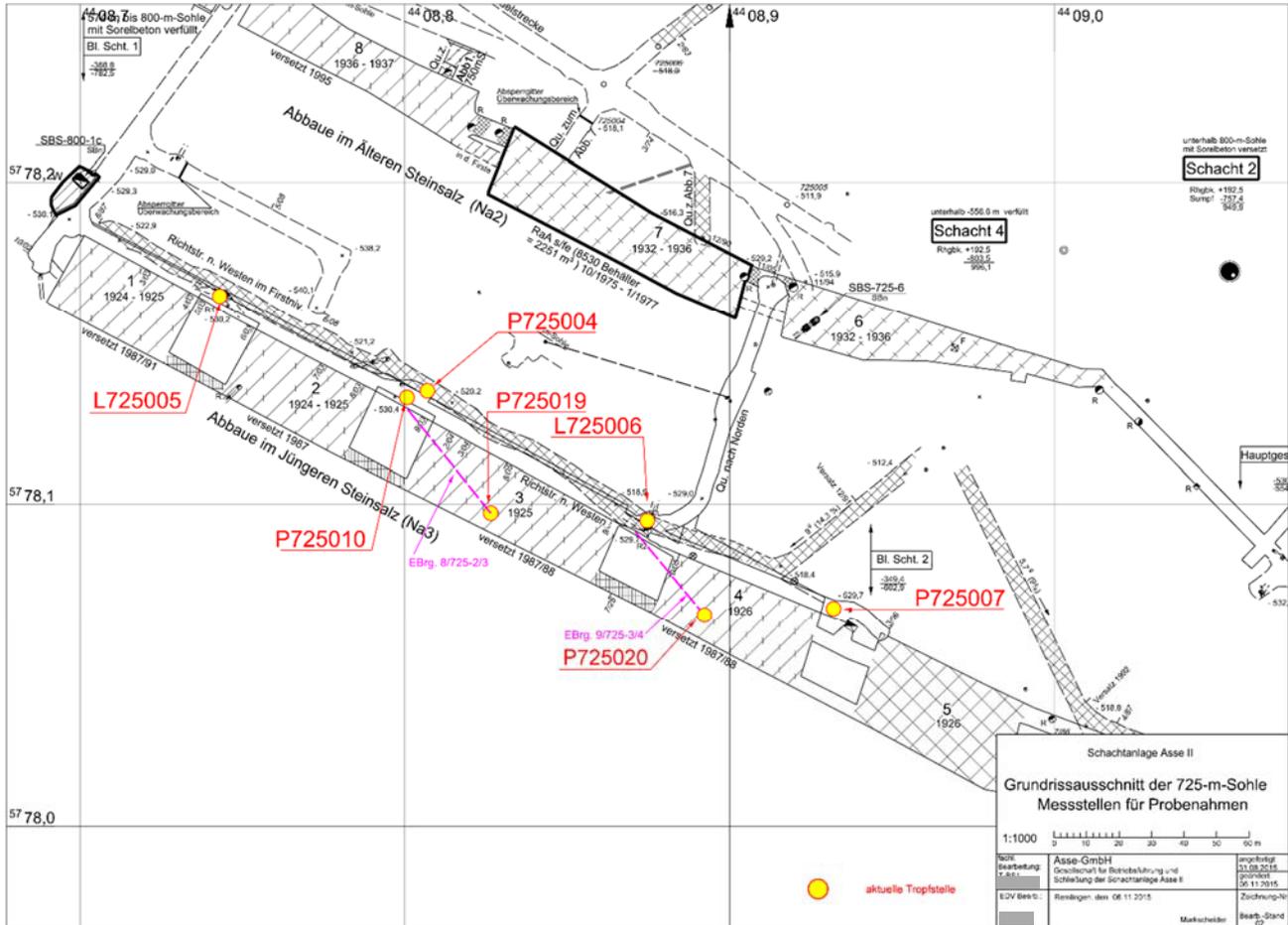


Abbildung 5: Grundrissausschnitt der 725-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahme.





Bundesaamt für Strahlenschutz

# Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 21 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

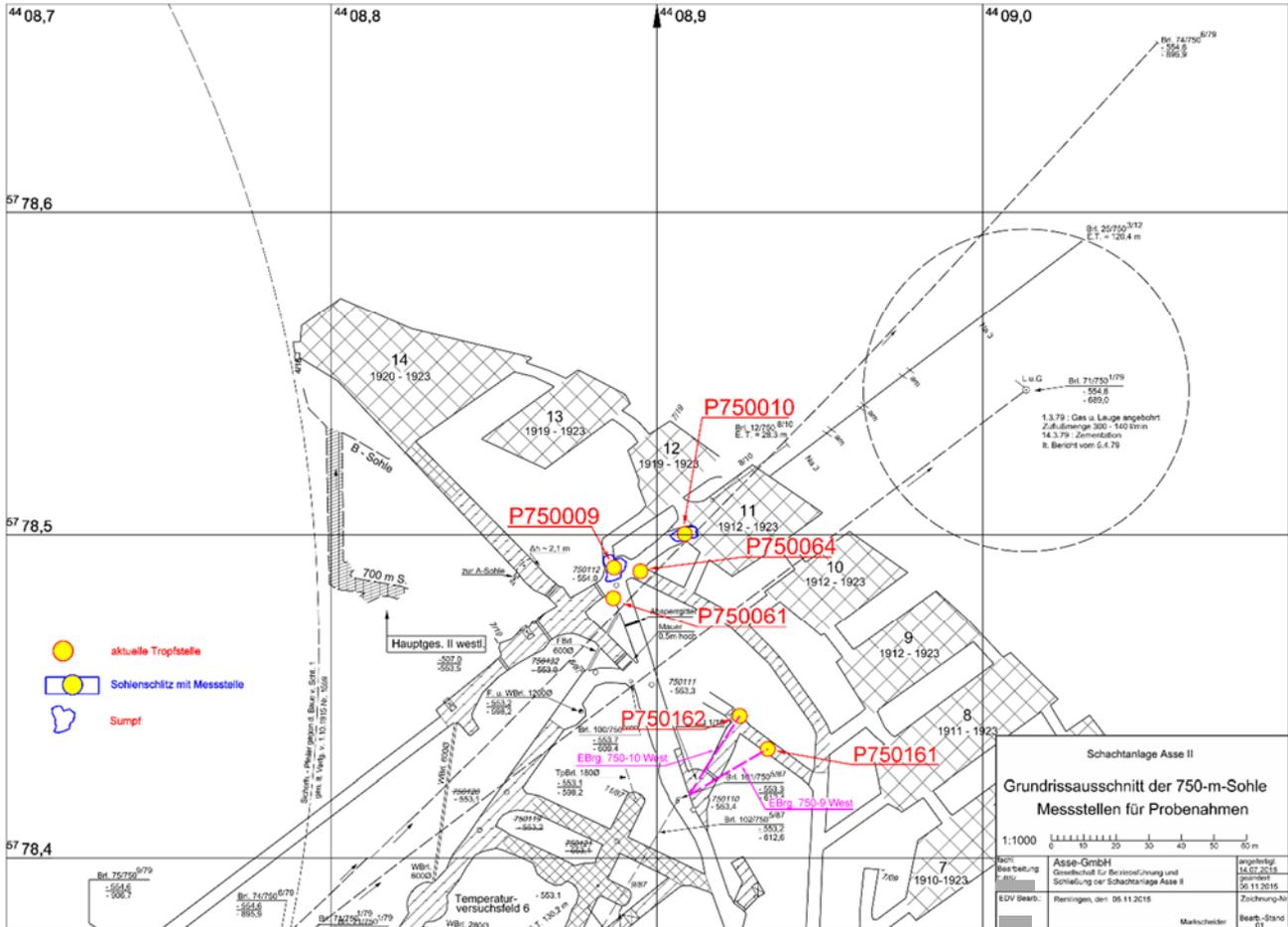


Abbildung 7: Grundrissausschnitt der 750-m-Sohle (Nord) mit den Messstellen für die Probenahme.



Bundesaamt für Strahlenschutz

# Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 22 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		



Abbildung 8: Grundrissausschnitt der 750-m-Sohle (Ost) mit den Messstellen für die Probenahme.



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 23 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 4 DURCHFÜHRUNG DER PROBENAHME

Vom 30.06. bis 02.07.2015 erfolgte die Probenahme für die Charakterisierungsmessungen des Jahres 2015 für Salzlösungen und Salze gemäß den Empfehlungen der Arbeitsanweisungen für die Probeentnahme von salzhaltigen Lösungen und Feststoffen in der Schachtanlage Asse II im Zusammenhang mit Charakterisierungsmessungen [13, 14, 15]. Die Probenahme wurde von Mitarbeitern der Asse-GmbH, Bereiche Strahlenschutz und Standortüberwachung und Mitarbeitern des Bundesamtes für Strahlenschutz der Fachgebiete SE 4.2, SW 1.3 und SW 1.5 durchgeführt. Insgesamt wurden 33 Salzlösungen an verschiedenen Messstellen der 490-m- bis 750-m-Sohle entnommen. Neben den Salzlösungen wurden an fünf Messstellen (P750041, P750042, P750043, P750044, P750045) deren auskristallisierte Salze mit beprobt. Eine ausführliche Fotodokumentation der durchgeführten Probenahme enthält Anhang A. In dieser Fotodokumentation ist auch die Messstelle enthalten, die aufgrund ihres Trockenfallens nicht beprobt werden konnte. Dabei handelt es sich um die Messstelle P658020. An allen Messstellen, mit Ausnahme der Messstelle P750071, konnten Salzlösungen und Salze unmittelbar entnommen werden.



**Abbildung 9: Probenahme an der Messstelle P750044 vor dem westlichen Zugang zu der Einlagekammer 8 auf der 750-m-Sohle.**

Im September 2014 wurde die Hinterfahrung zum Blindschacht 2 auf der 750-m-Sohle verfüllt, sodass ein Zugang zu der Messstelle P750071 von der 750-m-Sohle nicht mehr möglich war. Zum Erhalt des Lösungsmonitorings in diesem Bereich wurde eine Bohrung von der 700-m-Sohle erstellt, über die die

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 24 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Messungen und Beprobungen stattfinden. Die Beprobung der Messstelle P750071 von der 700-m-Sohle erfolgte problemlos.

Die Abbildung 9 auf Seite 23 zeigt beispielhaft die Probenahme an einer Messstelle in der Schachtanlage Asse II.

In der Regel wurden die Proben an den jeweiligen Messstellen in zwei Schritten entnommen und abgefüllt, wobei infolge der jeweiligen Aufgabenstellung unterschiedliche Behälter verwendet wurden. Zuerst erfolgte die monatlich durchzuführende Entnahme der Proben für den Bereich Standortüberwachung der Asse-GmbH. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Daten war es erforderlich, die Proben für die radiologischen und chemischen Untersuchungen zeitgleich zu entnehmen. Die relativ geringen Probenmengen für die chemischen Untersuchungen werden standardmäßig mit einer Schlauchpumpe gewonnen. Im zweiten Schritt wurde mittels Schöpfer jeweils ein 10-Liter-Kanister mit einer für alle radiologischen Messaufgaben ausreichenden Probenmenge zwischen vier bis acht Liter befüllt. Ausnahmen bildeten die Messstellen P750009 und P750064, bei denen bei der Beprobung für die radiologischen Messaufgaben eine Schlauchpumpe zum Einsatz kam, da ein Schöpfen zu Verunreinigungen der zu entnehmenden Salzlösungen geführt hätte und die Messstellen P725019, P725020, P750010, P750153, P750154, P750161 und P750162, an denen grundsätzlich ein Abpumpen der Salzlösungen bei der Probeentnahme erforderlich ist. An den Messstellen P750006-2 und P725020 konnten die vorgesehenen Mengen nicht entnommen werden. Bei der Messstelle P750006-2 standen lediglich 3,5 Liter anstelle von vorgesehenen fünf Litern Salzlösung und bei der Messstelle P725020 lediglich vier Liter Salzlösung anstelle von sechs Litern Salzlösung zur Verfügung. An den Messstellen P658008-S1 und P750084 konnten deren auskristallisierte Salze aufgrund zu geringer erreichbarer Mengen nicht entnommen werden (vgl. Fotodokumentation, Anhang A). Die Salze an den sonstigen fünf festgelegten Messstellen (vgl. Tabelle 2) wurden in 300-ml-Kunststoffdosen gefüllt.

Die Ermittlung der chemisch-physikalischen Parameter Dichte, Leitfähigkeit, Temperatur und pH-Wert der Salzlösungen erfolgte vor Ort bei der Probeentnahme durch den Bereich Standortüberwachung der Asse-GmbH. Die Daten sind in Anhang B aufgeführt. In der nachstehenden Tabelle 3 sind weitere bei der Probeentnahme durch den Bereich Standortüberwachung gewonnene In-situ-Daten dargestellt.

Die gefüllten 10-Liter-Kanister wurden in den untertägigen Probenaufbereitungsraum der Schachtanlage Asse II gebracht. Dort erfolgte die weitere Aufteilung durch Aliquotierung der Probe gemäß Mengengerüst (vgl. Tabelle 2) in die benötigte Anzahl von Analyseproben zum Transport in das Messlabor URA und als Rückstellprobe (je ein Liter) für den Bereich Strahlenschutz der Asse-GmbH. Dabei wurde die Ausgangsprobe vor der Aliquotierung durch mehrmaliges, kräftiges Schütteln des 10-Liter-Kanisters homogenisiert und auf Niederschläge kontrolliert.

Die Proben P750041 und P750044 für das BfS wurden nach dem Aliquotieren mittels destilliertem Wasser zu etwa ¼ verdünnt (siehe Tabellen 23 und 29 im Anhang B), um ein Auskristallisieren von Salzen im 10-Liter-Kanister zu verhindern. Hintergrund: Bei den vorangegangenen Charakterisierungsvorhaben [8, 10] wurde festgestellt, dass sich bei den beiden betroffenen Messstellen ein Teil der in den Salzlösungen befindlichen Cs-137-Radionuklide an den auskristallisierten Salzen in den 10-Liter-Kanistern niederschlägt. Dies hätte ein verfälschtes Messergebnis zur Folge.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 25 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Tabelle 3: In-situ-Daten zum Grubenwetter und den Salzlösungen.**

Messstelle	Grubenwetter bei Probenahme					Salzlösung
	Absolut Luftdruck [hPa]	Temp. der Grubenluft [°C]	Relative Feuchte der Grubenluft [%]	Absolute Feuchte der Grubenluft [g/m³]	Spezifische Feuchte der Grubenluft [g/kg]	Viskosität [mPa*s]
SB3	1051,6	33,1	28,0	9,5	8,4	2,1
L553007	1058,7	33,7	31,2	11,0	9,7	3,4
L574006-01	1061,5	34,1	31,7	11,3	10,0	3,8
L658020	1071,9	33,7	29,1	10,0	8,8	n. b.
L658008-S1	1071,9	33,7	29,1	10,0	8,8	2,0
L658008	1071,9	33,7	29,1	10,0	8,8	2,0
L725005	1081,7	34,7	27,9	10,2	9,0	5,4
L725006	1081,3	34,0	32,1	12,1	10,6	2,0
P725004	1081,1	34,3	33,9	13,1	11,6	2,1
P725010	1081,1	34,3	33,9	13,1	11,6	6,7
P725007	1079,6	34,3	30,5	11,0	9,7	2,6
P725019	1081,1	34,3	33,9	13,1	11,6	2,3
P725020	1081,3	34,0	32,1	12,1	10,6	2,6
P750040	1083,9	32,1	36,9	11,8	10,3	10,0
P750061	1083,3	32,0	38,3	13,1	11,7	11,9
P750064	1083,3	32,0	38,3	13,1	11,7	9,4
P750009	1083,3	32,0	38,3	13,1	11,7	16,4
P750010	1083,3	32,0	38,3	13,1	11,7	10,4
P750039	1082,9	31,2	39,3	12,0	10,5	16,2
P750006-1	1082,2	34,0	39,1	13,5	12,1	5,5
P750006-2	1082,2	34,0	39,1	13,5	12,1	4,4
P750041	1082,3	33,5	34,0	11,7	10,3	12,1
P750042	1081,8	33,4	33,2	11,3	9,9	2,7
P750043	1082,1	33,4	35,1	11,8	10,5	3,8
P750044	1081,3	33,6	32,5	11,4	10,0	4,7
P750045	1082,2	34,0	39,1	13,5	12,1	15,2
P750071	1075,4	34,2	25,9	9,2	8,2	9,6
P750023	1082,2	34,0	39,1	13,5	12,1	7,6
P750084	1080,4	31,7	45,0	13,8	12,3	10,3



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 26 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Messstelle	Grubenwetter bei Probenahme					Salzlösung
	Absolut Luftdruck [hPa]	Temp. der Grubenluft [°C]	Relative Feuchte der Grubenluft [%]	Absolute Feuchte der Grubenluft [g/m <sup>3</sup> ]	Spezifische Feuchte der Grubenluft [g/kg]	Viskosität [mPa*s]
P750153	1084,2	30,8	41,5	12,0	10,5	8,1
P750154	1084,2	30,8	41,5	12,0	10,5	6,0
P750161	1084,0	33,0	35,3	11,9	10,4	7,2
P750162	1084,0	33,0	35,3	11,9	10,4	7,5
P750049	1083,4	30,7	39,0	11,6	10,1	7,2

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 27 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 5 MESSVERFAHREN

### 5.1 VERFAHREN ZUR GAMMASPEKTROMETRISCHEN BESTIMMUNG

Das angewendete gammaspektrometrische Verfahren dient der Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von künstlichen und natürlichen Radionukliden in salinaren Lösungen (Salzlösungen) mit einer Dichte bis maximal 1,36 g/cm<sup>3</sup> und zur Bestimmung der spezifischen Aktivität in Salzen. Damit ist dieses Verfahren geeignet, Salzlösungen und Salze aus der Schachanlage Asse II zu untersuchen.

Die gammaspektrometrische Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen erfolgte mit zwei Reinstgermanium-Detektoren (N-Type), deren relative Ansprechwahrscheinlichkeiten bezogen auf einen 3“ x 3“ NaI(Tl)-Kristall bei 40 % lagen und deren Halbwertsbreiten 1,95 keV bezogen auf die 1332-keV-Gammalinie des Co-60 betragen. Die spezifische Aktivität der Salze wurde mit einem Koaxialdetektor (P-Type) mit dünnen Frontkontakt gemessen. Diese Detektorart ist ideal geeignet für die Messung von Flächenquellen und Flaschengeometrien. Der Detektor besitzt bei den genannten Probengeometrien eine vergleichsweise hohe Effizienz bei niedrigen Energien (< 100 keV). Zur Abschirmung der Detektoren von Umgebungsstrahlung wurden diese innerhalb von Bleiburgen betrieben. Diese beiden Komponenten der Messanordnungen (Detektor und Bleiburg) sind in Ultra-low-level-Konstruktion ausgeführt. Damit ist ein sehr niedriger Untergrund für die Messung der Gamma-Energienlinien gewährleistet. Die drei verwendeten Detektoren können in einem Energiebereich von 10 keV bis 2 MeV eingesetzt werden.

Alle Salzlösungsproben wurden in ihrer angelieferten Zusammensetzung in 1-Liter-Marinelli-Becher gefüllt und gemessen. Für die Salzlösung P750084 wurde im Rahmen qualitätssichernder Maßnahmen eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die Salzlösung wurde bei der Wiederholungsmessung in einer 250-ml-Polyethylenflasche gemessen. Die Füllhöhe der Salzlösung P750084 in der 250-ml-Polyethylenflasche betrug 8,0 cm.

Die fünf entnommenen Salzproben wurden ebenfalls in 250-ml-Polyethylenflaschen gefüllt und anschließend die Aktivitätskonzentrationen der künstlichen und natürlichen Radionuklide bestimmt. Die Proben wurden 7 Tage lang bei schrittweiser Temperaturerhöhung von 50 °C bis 70 °C vorbehandelt, um den Wassergehalt zu minimieren. Die Füllhöhe in der 250-ml-Polyethylenflasche für die Salze lag je nach zur Verfügung stehender Menge zwischen 4,0 cm und 7,5 cm.

Um die geforderten Nachweisgrenzen zu erreichen, betrug die Messdauer für Salzlösungen in der 1-Liter-Marinelli-Geometrie mindestens 80.000 Sekunden (~22 Stunden) und für die Salzlösung, gemessen mit der 250-ml-Polyethylenflasche, 240.000 Sekunden. Die Messdauer für die Salze lag zwischen 80.000 Sekunden und 240.000 Sekunden. Während jeder Messung wurden Zwischenauswertungen an bereits identifizierten Radionukliden vorgenommen, um auf eventuell auftretende Veränderungen der Homogenität der jeweiligen Messprobe im verwendeten Messgefäß reagieren zu können.

Neben den natürlichen Radionukliden U-238, Ra-228, Th-228, Ra-224 und Pb-210 sowie K-40 wurden die Salzlösungen bezüglich der langlebigen künstlichen Radionuklide Co-60, Nb-94, Ag-208m, Sb-125, I-129, Ba-133, Cs-137, Eu-152 und Eu-154 untersucht.

Ausführlich wird das angewendete Verfahren im Anhang C, Teil I, beschrieben.

### 5.2 RADIOCHEMISCHE MESSVERFAHREN

Im BfS wurden die Aktivitätskonzentrationen von H-3, C-14<sub>gesamt</sub>, C-14<sub>anorg.</sub>, Sr-90, Tc-99, Pb-210, Po-210, Ra-226, Ra-228, U-234, U-235, U-238, Pu-238, Pu-239/Pu-240 und Am-241 in den Proben entsprechend der Angaben in Tabelle 2 (Mengengerüst) bestimmt. Analysen zu den Parametern C-14<sub>gesamt</sub> und C-14<sub>anorg.</sub> wurden



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 28 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

ebenfalls im URA durchgeführt, wobei die Bestimmung der Aktivitätskonzentration des anorganisch gebundenen C-14 (C-14<sub>anorg.</sub>) als Maßnahme der Qualitätssicherung für neun Proben konzipiert wurde. Im BfS wurde erst im vergangenen Jahr eine Methode zur Bestimmung von C-14<sub>gesamt</sub> erarbeitet, deren Ergebnisse im Kapitel 6.4 beschrieben sind. Eine Beschreibung der im URA angewandten Verfahren wurde dem BfS im Zusammenhang mit den Messergebnissen übermittelt (siehe Anhang D).

Eine Übersicht über die im Rahmen der Charakterisierung 2015 angewandten radiochemischen Verfahren, die notwendigen Probevolumina und die erreichbaren Nachweisgrenzen bei der Analyse von Salzlösungen gibt Tabelle 4 wieder. Detaillierte Methodenbeschreibungen in Form von Messanleitungen sind für die im BfS angewandten Verfahren im Anhang C, Teil II, dokumentiert.

**Tabelle 4: Zusammenfassende Darstellung der angewandten radiochemischen Verfahren zur Analyse von Salzlösungen im Rahmen der Charakterisierung 2015.**

Radionuklid	Bestimmungsmethode	Volumen in l	Nachweisgrenze in Bq/l
H-3	Flüssigszintillationsmessung (LSC) nach Destillation	0,050	ca. 7
	LSC nach Extraktionschromatographie (für Proben mit erwarteter Cs-137-Aktivitätskonzentration > 100 Bq/l)	0,001	ca. 700
C-14 <sub>gesamt</sub>	Vollständige Oxidation und Austreiben von CO <sub>2</sub> im geschlossenen System, Carbonatfällung, LSC	0,25	ca. 0,08
C-14 <sub>anorg.</sub>	Austreiben von CO <sub>2</sub> im geschlossenen System, Carbonatfällung, LSC	1,0	ca. 0,05
Sr-90	Mitfällung an Calciumsulfat, Low-Level-Betamessung (Y-90)	0,2	ca. 0,05
Tc-99	Extraktionschromatographie und LSC	0,10	ca. 0,5
Pb-210 Po-210	Mitfällung an Eisenhydroxid, Extraktionschromatographie, LSC (Pb-210) Alphaspektrometrie (Po-210)	1,0	ca. 0,01 ca. 0,005
Ra-226	Mitfällung an Bariumsulfat, Emanometrie und Messung der α-Strahlung (Rn-222 und Folgeprodukte)	1,0	ca. 0,002
Ra-228	Mitfällung an Bariumsulfat, Extraktionschromatographie und Low-Level-Betamessung (Ac-228)	2,5	ca. 0,01
U-234 U-235 U-238	Mitfällung an Calciumphosphat, Extraktionschromatographie, Alphaspektrometrie	0,10	ca. 0,01
Pu-228 Pu-239/240 Am-241	Mitfällung an Eisenhydroxid, Extraktionschromatographie, Alphaspektrometrie	0,10	ca. 0,01



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 29 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 5.3 QUALITÄTSSICHERUNG

Die Qualität der Messergebnisse wurde sichergestellt durch:

- Fachkunde und Sachkunde der Mitarbeiter,
- sachgerechte Beprobung aller für die Charakterisierung erwählten Messstellen (vergleiche Kapitel 3 und 4 sowie Tabelle 2 (Mengengerüst)),
- Probenahme gemäß festgelegter Standards [13, 14, 15],
- Messtechnik und Messverfahren entsprechend dem Stand von Wissenschaft und Technik (Anhang C),
- rückverfolgbare Dokumentation für jede analysierte Probe,
- Vergleich von gammaspektrometrisch und radiochemisch ermittelten Messwerten,
- Doppelbestimmungen bei Anwendung radiochemischer Verfahren und
- Vergleichsmessungen mit externen Laboren.

Entsprechend den Anforderungen an die Leitstellen des Bundes wurden die angewendeten Messverfahren umfangreich beschrieben und offengelegt. Die im Anhang C vorgelegten Messverfahren unterliegen dabei einer ständigen Weiterentwicklung und Validierung.

Bei der diesjährigen Charakterisierungsmessung wurden an ausgewählten Proben Parallelauswertungen für C-14<sub>gesamt</sub> und C-14<sub>anorg.</sub> durch das BfS und das URA durchgeführt. Die Ergebnisse werden in dem Kapitel 6.4 diskutiert.

An der Messstelle P750006-2 fand am 20.08.2015 eine Nachbeprobung der „tropfenden Lösung“ statt. Dabei wurden alle Arbeitsschritte der Probenahme vom 02.07.2015 nachvollzogen, um den Beitrag der Probenahme zur Gesamtunsicherheit der ermittelten Messwerte besser abschätzen zu können und die geringe Cs-137-Kontamination von  $0,12 \pm 0,03$  Bq/l zu verifizieren. In Anhang B sind in den Tabellen 22 und 22a die Messergebnisse gegenübergestellt. Die geringe Cs-137-Kontamination in der Messprobe vom 02.07.2015 an dieser Messstelle konnte in der Salzlösung vom 20.08.2015 nicht erneut nachgewiesen werden. Der Messwert lag unterhalb der NWG von  $0,08$  Bq/l. In diesem Zusammenhang wurde seitens der Asse-GmbH umgehend veranlasst, zukünftig grundsätzlich neue noch nicht im Einsatz befindliche Auffangeimer für die „tropfenden Lösung“ zu verwenden, um ganz sicher Querkontaminationen aus dem darunter liegenden Sumpf (Messstelle P750006-1), in dem das Radionuklid Cs-137 seit Jahren nachgewiesen wird, ausschließen zu können.

Im BfS wurden die Radionuklide Pb-210 und Ra-228 sowohl radiochemisch als auch gammaspektrometrisch ermittelt. Damit konnte in einigen Fällen, bei Vorliegen von zwei unabhängigen Messwerten oberhalb der NWG, die

**Tabelle 5: Gegenüberdarstellung der radiochemisch und gammaspektrometrisch ermittelten Ra-228-Aktivitätskonzentration.**

Messstelle	Ra-228 in Bq/l	
	radiochemische Bestimmung	gammaspektrometrische Bestimmung
SB3	$0,55 \pm 0,08$	$0,60 \pm 0,09$
L658008	$0,59 \pm 0,09$	$0,67 \pm 0,10$
L658008-S1	$0,62 \pm 0,09$	$0,62 \pm 0,12$

Belastbarkeit der Messwerte nachgewiesen werden. In Tabelle 5 sind beispielhaft die Ra-228-Aktivitätskonzentrationen der betreffenden Messstellen gegenübergestellt. Die Ergebnisse stimmen unter Beachtung ihrer Messunsicherheiten überein. Im Anhang B, Tabelle B-1 bis B-41, wird jedoch für jedes Radionuklid nur ein Wert pro Probe angegeben. Im Allgemeinen wurde der Wert mit der geringeren Gesamtmessunsicherheit oder der niedrigeren Nachweisgrenze gewählt.



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 30 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Bei ausgewählten Proben wurden Doppelbestimmungen zur Ermittlung der Aktivitätskonzentrationen von H-3, C-14, Tc-99, Pb-210, Ra-226 und Am-241 durchgeführt. Der Anteil derart überprüfter Messergebnisse am gesamten Analysenumfang beträgt etwa 6 %. In den Ergebnistabellen (Anhang B) sind in der Regel die aus beiden Messwerten berechneten Mittelwerte angegeben.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 31 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER LABORANALYSEN

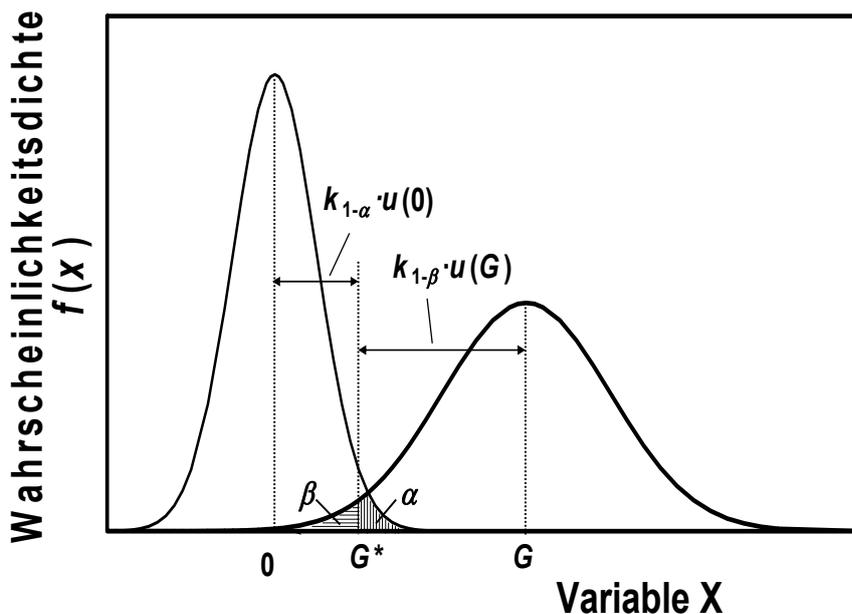
### 6.1 ERLÄUTERUNG ZU DEN RADIOLOGISCHEN MESSWERTEN

Die radiologischen Messwerte für die gemäß Mengengerüst (vgl. Kapitel 3, Tabelle 2) für jede Probe zu ermittelnden Radionuklide sind im Anhang B, Tabellen B-1 bis B-41, angegeben. Die Tabellen enthalten die Messergebnisse der Radionuklidbestimmung, die NWG der jeweiligen Messung und für Messwerte über der NWG auch die erweiterte, kombinierte Standardmessunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor von  $k=2$  ( $2\sigma$ ), was einem Vertrauensniveau von ca. 95 % entspricht. Die kombinierte Standardmessunsicherheit setzt sich zusammen aus der Unsicherheit, die durch die Zählstatistik bedingt ist, sowie aus den Unsicherheiten des Kalibrierfaktors und der chemischen Ausbeute. Keine Berücksichtigung in der kombinierten Standardmessunsicherheit finden eventuell auftretende Inhomogenitäten des Probenmaterials.

In der Kernstrahlungsmesstechnik ist die Nachweisgrenze ein spezieller, berechneter Wert einer Größe (z. B. Aktivitätskonzentration der Salzlösung, spezifische Aktivität der Salze), der mit einem vorgegebenen Richtwert (zum Teil als geforderte Nachweisgrenze bezeichnet) verglichen werden soll, um zu entscheiden, ob ein Messverfahren für einen bestimmten Messzweck geeignet ist.

Die NWG kennzeichnet den kleinsten Wert der Messgröße, zu dem die möglichen Messwerte höchstens mit einer Wahrscheinlichkeit  $\beta$  unterhalb des Wertes der Erkennungsgrenze liegen. Dieser kleinste Wert der Messgröße kann somit mit dem gewählten Messverfahren mit einer statistischen Sicherheit von  $1-\beta$  nachgewiesen werden. Abbildung 10 zeigt die schematische Darstellung zur Berechnung der Nachweisgrenze gemäß [16].

Im Anhang C werden alle Messverfahren vorgestellt, die für die Ermittlung der Messwerte (Anhang B) angewendet worden sind. Die jeweiligen Verfahrensbeschreibungen beinhalten die Diskussion zur



$G^*$  Erkennungsgrenze;  $G$  Nachweisgrenze;  $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$  Quantile

Abbildung 10: Schematische Darstellung der Berechnung der Nachweisgrenze (vgl. Anhang C).

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 32 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Anwendbarkeit des Verfahrens, das Verfahrensprinzip, eine Beschreibung der radiochemischen Trennung, die Beschreibung des Messprinzips, die Berechnung der Analysenergebnisse und deren Gesamt-messunsicherheit sowie die Berechnung erreichbarer Nachweisgrenzen.

## 6.2 DARSTELLUNG DER RADIOLOGISCHEN MESSWERTE

Die radiologischen Messwerte sind im Anhang B, Tabellen B-1 bis B-41, angegeben. Für Proben, an denen eine Parallelbestimmung bezüglich des Radionuklids C-14 vom BfS und dem URA durchgeführt wurde, sind in der Regel die BfS-Messwerte wiedergegeben. Die Tabelle 6 enthält im Auszug daraus eine Übersicht zu den wichtigsten Messergebnissen der radiologischen Analysen. Dies betrifft die Radionuklide H-3, C-14<sub>gesamt</sub>, C-14<sub>anorg.</sub>, K-40, Co-60, Sr-90, Tc-99, Cs-137, Pb-210, Po-210, Ra-224, Ra-226, Ra-228, U-233/U-234, U-235, U-238, Pu-238, Pu-239/240 und Am-241. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Radionuklid C-14 werden im Kapitel 6.4 diskutiert.

Die künstlichen Radionuklide Nb-94, Ag-108m, Sb-125, I-129, Ba-133, Eu-152 und Eu-154 wurden in keiner Probe nachgewiesen.

Der Nachweis bezüglich der Radionuklide Co-60, Sr-90 und Tc-99 konnte in Salzlösungen auf der 750-m-Sohle in der Nähe der ELK 4, 8 und 12 erbracht werden.

Mit  $3,62 \pm 0,21$  Bq/l wurde in der Salzlösung der Messstelle P750084 (ELK 12) die höchste Co-60-Aktivitätskonzentration ermittelt. In den Salzlösungen vor ELK 8 wurde das Radionuklid Co-60 ebenfalls nachgewiesen. Dabei handelt es sich um die Salzlösung der Messstelle P750043 mit einer Co-60-Aktivitätskonzentration von  $0,19 \pm 0,05$  Bq/l und die Salzlösung der Messstelle P750044 mit einer Co-60-Aktivitätskonzentration von  $0,69 \pm 0,07$  Bq/l. Im auskristallisierten Salz aus der Salzlösung P750044 (Probe: P750044-F) wurde für Co-60 eine spezifische Aktivität von  $0,7 \pm 0,3$  Bq/kg ermittelt. Bei allen anderen analysierten Salzlösungen und Salzen lagen die Gehalte an Co-60 unterhalb der NWG.

Die Betastrahler Sr-90 und Tc-99 wurden insgesamt in neun bzw. acht Salzlösungen bestimmt (vgl. Tabelle 2), wobei Sr-90-Aktivitätskonzentrationen in Proben von den Messstellen P750042, P750043 und P750044 mit ca. 0,1 Bq/l nachgewiesen wurden. Die weiteren Sr-90-Bestimmungen lieferten Messwerte unterhalb der NWG von etwa 0,05 Bq/l. Tc-99-Aktivitätskonzentrationen oberhalb der NWG von etwa 0,3 Bq/l ergaben sich mit  $1,05 \pm 0,20$  Bq/l für die Salzlösung der Messstelle P750041 und mit deutlich höherem Wert von  $20,4 \pm 2,24$  Bq/l für die nahe der ELK 12 befindliche Messstelle P750084.

In 13 von 33 analysierten Salzlösungen wurde das Radionuklid Cs-137 nachgewiesen (siehe Tabelle 6). Der höchste Wert der Cs-137-Aktivitätskonzentration von  $112.600 \pm 13.400$  Bq/l lag bei der Probe von der Messstelle P750084 (ELK 12) vor. Mit  $9.520 \pm 900$  Bq/l wies auch die Salzlösung von der Messstelle P750041 vor ELK 4 und die Salzlösung der Messstelle P750043 vor ELK 8 mit  $13.400 \pm 1.200$  Bq/l eine hohe Cs-137-Kontamination auf. Erhöhte Messwerte der Cs-137-Aktivitätskonzentration wurden darüber hinaus in den Salzlösungen der Messstellen P750071 ( $3.920 \pm 380$  Bq/l), P750044 ( $2.100 \pm 180$  Bq/l) und P750042 ( $726 \pm 70$  Bq/l) ermittelt. In den verbleibenden sieben Messstellen, an denen das Radionuklid Cs-137 nachgewiesen werden konnte, lagen lediglich geringfügige Cs-137-Aktivitätskonzentrationen zwischen 0,12 Bq/l und 3,6 Bq/l vor.

In den auskristallisierten Salzen aus den Salzlösungen der fünf Messstellen P750041-F, P750042-F, P750043-F, P750044-F und P750045-F wurde das Radionuklid Cs-137 nachgewiesen. Die höchste spezifische Aktivität von Cs-137 wurde mit  $160.000 \pm 14.500$  Bq/kg an der Messstelle P750041 erhalten. An den vier anderen Messpunkten wurden deutlich niedrigere Werte der spezifischen Aktivitäten für Cs-137 von  $4.340 \pm 400$  Bq/kg (P750043),  $1.100 \pm 100$  Bq/kg (P 750044),  $225 \pm 20$  Bq/kg (P 750042) und  $2,70 \pm 0,24$  Bq/kg (P750045) ermittelt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 33 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Insgesamt niedrige Aktivitätskonzentrationen im Bereich von etwa 0,005 Bq/l bis 0,6 Bq/l ergaben sich für die natürlichen Radionuklide Ra-226 und Ra-228. Die höchsten Messwerte wurden an den Messstellen SB3, L658008 und L658008-S1 erhalten. Bei allen drei Messstellen handelt es sich um die auf der 658-m-Sohle aufgefangene Zutrittslösung (ca. 11,5 m<sup>3</sup>/d), die aus dem Nebengestein an der Südflanke austritt. In den aufgeführten Messstellen konnte ebenfalls das kurzlebige Radionuklid Ra-224 (Halbwertszeit: 3,66 Tage) nachgewiesen werden. Der höchste Ra-224-Wert wurde in der „frischen Zutrittslösung“ der Messstelle L658008 mit  $2,46 \pm 0,16$  Bq/l ermittelt. Die Ra-224-Aktivitätskonzentration der Proben aus dem Sammelbehälter L658008-S1 ( $1,76 \pm 0,16$  Bq/l) und aus dem Speicherbecken 3 ( $< 0,37$  Bq/l) auf der 490-m-Sohle waren erwartungsgemäß niedriger und spiegeln den radioaktiven Zerfall von Ra-224 während der Aufbewahrungszeit der Zutrittslösung wider. Das Aktivitätsverhältnis Ra-224/Ra-228 verringert sich von einem Wert von etwa 4 (L658008) auf einen Wert unterhalb von 1 (SB3). Dies kann als Hinweis gewertet werden, dass Th-228 in der Zutrittslösung in deutlich geringerer Aktivitätskonzentration vorliegt als Ra-228. (Anmerkung: Das Thorium liegt in der wässrigen Phase in der Oxidationsstufe + 4 vor und ist somit schwerlöslich, wie auch durch die niedrige Thoriumaktivitätskonzentration der Messstelle L658008 von 2013 belegt wird. Dass Th-228 überhaupt in der Lösung nachgewiesen wird, liegt am radioaktiven Zerfall des Mutternuklids Ra-228). Der Messwert der Th-228-Aktivitätskonzentration an der Messstelle L658008 betrug 2013 [10] etwa 0,02 Bq/l.

Ebenfalls niedrige Aktivitätskonzentrationen mit Werten unterhalb von 0,15 Bq/l in sämtlichen Proben wurden für die natürlichen Uranisotope U-234, U-235 und U-238 ermittelt.

Für die natürlichen Radionuklide Pb-210 und Po-210 wurden die jeweiligen Maximalwerte der Aktivitätskonzentration von  $5,0 \pm 1,5$  Bq/l für Pb-210 und  $2,3 \pm 0,3$  Bq/l für Po-210 an der Messstelle P750044 ermittelt. Vergleichsweise hohe Messwerte für Pb-210 (etwa 1 Bq/l bis 3 Bq/l) und Po-210 (0,5 Bq/l bzw. 0,6 Bq/l) wurden darüber hinaus an zwei Messstellen der Reichelt-Sümpfe (P750010, P750061) sowie an der in der Nähe der ELK 12 befindlichen Messstelle P750084 festgestellt.

Alphaspektrometrische Bestimmungen der Plutoniumisotope Pu-238 und Pu-239/Pu-240 sowie von Am-241 wurden nur an Salzlösungen der Messstellen P750041, P750042, P750043, P750044, P750045 und P750084 durchgeführt. Sämtliche Messwerte lagen unterhalb der NWG von etwa 0,01 Bq/l.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 34 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Tabelle 6: Übersicht der Messergebnisse der Aktivitätskonzentration in Salzlösungen in Bq/l.**

Messstelle	Sohle	H-3	C-14 <sub>gesamt</sub>	C-14 <sub>anorg.</sub>	K-40
SB3	490	< NWG	n. b.	n. b.	88 ± 6
L553007	553	116 ± 14	n. b.	n. b.	1.070 ± 70
L574006-01	574	147 ± 17	n. b.	n. b.	1.236 ± 74
L658020	658	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
L658008-S1	658	< NWG	n. b.	n. b.	88 ± 6
L658008	658	< NWG	< NWG	< NWG	94 ± 6
L725005	725	168 ± 19	n. b.	n. b.	833 ± 52
L725006	725	41,7 ± 6,3	n. b.	n. b.	186 ± 12
P725004	725	60,4 ± 8,1	n. b.	n. b.	259 ± 16
P725010	725	497 ± 56	n. b.	n. b.	539 ± 32
P725007	725	2.870 ± 315	n. b.	n. b.	420 ± 26
P725019	725	73,2 ± 9,4	n. b.	n. b.	284 ± 18
P725020	725	5.020 ± 553	n. b.	n. b.	396 ± 26
P750040	750	14,3 ± 4,0	n. b.	n. b.	166 ± 10
P750061	750	117 ± 14	n. b.	n. b.	169 ± 10
P750064	750	43,9 ± 6,5	n. b.	n. b.	154 ± 10
P750009	750	56,6 ± 7,7	n. b.	n. b.	67,8 ± 4,6
P750010	750	26,0 ± 4,8	n. b.	n. b.	125 ± 8
P750039	750	76,5 ± 9,7	n. b.	n. b.	39,1 ± 3,0
P750006-1	750	13.500 ± 1.490	< NWG <sup>*)</sup>	< NWG	525 ± 32
P750006-2	750	4.760 ± 524	< NWG <sup>*)</sup>	0,06 ± 0,02	511 ± 32
P750041	750	14.200 ± 2.300	2,9 ± 0,3 <sup>*)</sup>	0,08 ± 0,04	91,3 ± 6,4
P750042	750	3.030.000 ± 450.000	647 ± 93	21,2 ± 3,2	414 ± 26
P750043	750	2.640.000 ± 396.000	255 ± 37	11,6 ± 1,7	704 ± 42
P750044	750	3.230.000 ± 485.000	347 ± 50	0,47 ± 0,08	672 ± 34
P750045	750	5.420 ± 596	n. b.	n. b.	35,5 ± 2,8
P750071	750	3.540 ± 670	0,9 ± 0,1 <sup>*)</sup>	< NWG	101 ± 7
P750023	750	13.600 ± 1.500	n. b.	n. b.	310 ± 20
P750084	750	609.000 ± 91.4000	4,3 ± 0,5 <sup>*)</sup>	0,08 ± 0,03	170 ± 12
P750153	750	< NWG	n. b.	n. b.	339 ± 22
P750154	750	< NWG	n. b.	n. b.	371 ± 22
P750161	750	13,3 ± 3,9	n. b.	n. b.	286 ± 18
P750162	750	30,6 ± 5,3	n. b.	n. b.	276 ± 18
P750049	750	193 ± 22	n. b.	n. b.	253 ± 16

n. b.: nicht bestimmt

NWG: Nachweisgrenze

<sup>\*)</sup> URA-Messwert



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 35 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Tabelle 6: Übersicht der Messergebnisse der Aktivitätskonzentration in Salzlösungen in Bq/l (Fortsetzung).**

Messstelle	Sohle	Co-60	Sr-90	Tc-99	Cs-137	Pb-210
SB3	490	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	0,035 ± 0,006
L553007	553	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	0,014 ± 0,004
L574006-01	574	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	0,009 ± 0,004
L658020	658	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
L658008-S1	658	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
L658008	658	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	0,024 ± 0,005
L725005	725	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
L725006	725	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
P725004	725	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
P725010	725	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
P725007	725	< NWG	n. b.	n. b.	2,3 ± 0,2	n. b.
P725019	725	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
P725020	725	< NWG	n. b.	n. b.	3,6 ± 0,3	n. b.
P750040	750	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
P750061	750	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	0,72 ± 0,22 <sup>*)</sup>
P750064	750	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	0,18 ± 0,03
P750009	750	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	0,19 ± 0,03
P750010	750	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	2,28 ± 0,39 <sup>*)</sup>
P750039	750	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
P750006-1	750	< NWG	n. b.	n. b.	0,25 ± 0,03	n. b.
P750006-2	750	< NWG	n. b.	n. b.	0,12 ± 0,03	n. b.
P750041	750	< NWG	< NWG	1,05 ± 0,20	9.520 ± 900	0,28 ± 0,04
P750042	750	< NWG	0,10 ± 0,03	< NWG	726 ± 70	0,03 ± 0,01
P750043	750	0,19 ± 0,05	0,10 ± 0,03	< NWG	13.400 ± 1.200	0,16 ± 0,03
P750044	750	0,69 ± 0,07	0,12 ± 0,04	< NWG	2.100 ± 180	5,0 ± 1,5 <sup>*)</sup>
P750045	750	< NWG	< NWG	< NWG	1,90 ± 0,20	0,18 ± 0,03
P750071	750	< NWG	< NWG	n. b.	3.920 ± 380	0,46 ± 0,07
P750023	750	< NWG	< NWG	< NWG	0,17 ± 0,03	0,28 ± 0,04
P750084	750	3,82 ± 0,21	< NWG	20,4 ± 2,3	112.600 ± 13.400	2,70 ± 0,39
P750153	750	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
P750154	750	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
P750161	750	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
P750162	750	< NWG	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
P750049	750	< NWG	< NWG	< NWG	0,32 ± 0,04	0,26 ± 0,04

n. b.: nicht bestimmt

NWG: Nachweisgrenze

<sup>\*)</sup> Gammaskopimetrie



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 36 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Tabelle 6: Übersicht der Messergebnisse der Aktivitätskonzentration in Salzlösungen in Bq/l (Fortsetzung).**

Messstelle	Sohle	Po-210	Ra-224	Ra-226	Ra-228	U-233/U-234
SB3	490	0,005 ± 0,002	< NWG	0,22 ± 0,03	0,56 ± 0,08	0,009 ± 0,004
L553007	553	0,008 ± 0,003	n. b.	0,006 ± 0,002	< NWG	0,030 ± 0,009
L574006-01	574	0,006 ± 0,002	n. b.	0,010 ± 0,002	< NWG	0,096 ± 0,023
L658020	658	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
L658008-S1	658	n. b.	1,76 ± 0,16 <sup>*)</sup>	0,23 ± 0,03	0,62 ± 0,10	0,014 ± 0,004
L658008	658	0,007 ± 0,002	2,46 ± 0,16 <sup>*)</sup>	0,23 ± 0,03	0,59 ± 0,09	0,038 ± 0,008
L725005	725	n. b.	n. b.	0,004 ± 0,002	< NWG	0,031 ± 0,008
L725006	725	n. b.	n. b.	0,022 ± 0,003	0,055 ± 0,010	< NWG
P725004	725	n. b.	n. b.	0,018 ± 0,003	0,034 ± 0,008	0,038 ± 0,010
P725010	725	n. b.	n. b.	0,005 ± 0,002	< NWG	< NWG
P725007	725	n. b.	n. b.	0,005 ± 0,002	0,012 ± 0,004	0,014 ± 0,004
P725019	725	n. b.	n. b.	0,016 ± 0,003	< NWG	0,070 ± 0,014
P725020	725	n. b.	n. b.	0,007 ± 0,002	< NWG	0,081 ± 0,015
P750040	750	n. b.	n. b.	0,007 ± 0,002	< NWG	0,016 ± 0,005
P750061	750	0,55 ± 0,08	n. b.	0,005 ± 0,002	< NWG	0,122 ± 0,022
P750064	750	0,048 ± 0,010	n. b.	0,020 ± 0,003	0,013 ± 0,005	0,014 ± 0,005
P750009	750	0,052 ± 0,010	n. b.	0,007 ± 0,002	< NWG	0,027 ± 0,007
P750010	750	0,60 ± 0,09	n. b.	0,051 ± 0,006	0,19 ± 0,03	0,034 ± 0,008
P750039	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P750006-1	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P750006-2	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P750041	750	0,12 ± 0,02	n. b.	0,032 ± 0,004	0,054 ± 0,010	0,009 ± 0,004
P750042	750	0,025 ± 0,006	n. b.	0,007 ± 0,002	0,024 ± 0,007	0,073 ± 0,014
P750043	750	0,11 ± 0,02	n. b.	0,012 ± 0,003	0,013 ± 0,007	0,036 ± 0,008
P750044	750	2,35 ± 0,34	n. b.	0,010 ± 0,002	0,029 ± 0,008	0,067 ± 0,014
P750045	750	n. b.	n. b.	0,013 ± 0,002	< NWG	0,016 ± 0,005
P750071	750	0,22 ± 0,04	n. b.	0,028 ± 0,004	0,042 ± 0,008	0,011 ± 0,003
P750023	750	0,21 ± 0,03	n. b.	0,009 ± 0,002	< NWG	0,051 ± 0,011
P750084	750	0,64 ± 0,10	n. b.	0,015 ± 0,003	0,018 ± 0,005	0,021 ± 0,005
P750153	750	n. b.	n. b.	0,008 ± 0,002	< NWG	0,032 ± 0,008
P750154	750	n. b.	n. b.	0,005 ± 0,002	0,030 ± 0,008	0,036 ± 0,008
P750161	750	n. b.	n. b.	0,015 ± 0,002	0,047 ± 0,009	0,010 ± 0,003
P750162	750	n. b.	n. b.	0,019 ± 0,003	0,018 ± 0,006	0,016 ± 0,006
P750049	750	0,064 ± 0,011	n. b.	0,020 ± 0,003	0,007 ± 0,004	0,039 ± 0,009

n. b.: nicht bestimmt

NWG: Nachweisgrenze

<sup>\*)</sup> Gammaskopimetrie



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 37 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Tabelle 6: Übersicht der Messergebnisse der Aktivitätskonzentration in Salzlösungen in Bq/l (Fortsetzung).**

Messstelle	Sohle	U-235	U-238	Pu-238	Pu-239/240	Am-241
SB3	490	< NWG	< NWG	n. b.	n. b.	n. b.
L553007	553	< NWG	0,026 ± 0,009	n. b.	n. b.	n. b.
L574006-01	574	< NWG	0,048 ± 0,014	n. b.	n. b.	n. b.
L658020	658	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
L658008-S1	658	< NWG	0,009 ± 0,003	n. b.	n. b.	n. b.
L658008	658	< NWG	0,032 ± 0,007	n. b.	n. b.	n. b.
L725005	725	< NWG	0,028 ± 0,007	n. b.	n. b.	n. b.
L725006	725	< NWG	< NWG	n. b.	n. b.	n. b.
P725004	725	< NWG	0,024 ± 0,007	n. b.	n. b.	n. b.
P725010	725	< NWG	< NWG	n. b.	n. b.	n. b.
P725007	725	< NWG	0,009 ± 0,003	n. b.	n. b.	n. b.
P725019	725	< NWG	0,049 ± 0,011	n. b.	n. b.	n. b.
P725020	725	< NWG	0,051 ± 0,011	n. b.	n. b.	n. b.
P750040	750	< NWG	0,011 ± 0,004	n. b.	n. b.	n. b.
P750061	750	< NWG	0,058 ± 0,012	n. b.	n. b.	n. b.
P750064	750	< NWG	0,009 ± 0,004	n. b.	n. b.	n. b.
P750009	750	< NWG	0,008 ± 0,003	n. b.	n. b.	n. b.
P750010	750	< NWG	0,009 ± 0,003	n. b.	n. b.	n. b.
P750039	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P750006-1	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P750006-2	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P750041	750	< NWG	0,010 ± 0,004	< NWG	< NWG	< NWG
P750042	750	< NWG	0,055 ± 0,011	< NWG	< NWG	< NWG
P750043	750	< NWG	0,041 ± 0,009	< NWG	< NWG	< NWG
P750044	750	< NWG	0,048 ± 0,011	< NWG	< NWG	< NWG
P750045	750	< NWG	0,009 ± 0,003	< NWG	< NWG	< NWG
P750071	750	< NWG	0,010 ± 0,003	n. b.	n. b.	n. b.
P750023	750	< NWG	0,022 ± 0,006	n. b.	n. b.	n. b.
P750084	750	< NWG	0,007 ± 0,003	< NWG	< NWG	< NWG
P750153	750	< NWG	0,013 ± 0,004	n. b.	n. b.	n. b.
P750154	750	< NWG	0,017 ± 0,005	n. b.	n. b.	n. b.
P750161	750	< NWG	< NWG	n. b.	n. b.	n. b.
P750162	750	< NWG	< NWG	n. b.	n. b.	n. b.
P750049	750	< NWG	0,020 ± 0,005	n. b.	n. b.	n. b.

n. b.: nicht bestimmt

NWG: Nachweisgrenze



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 38 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 6.3 DARSTELLUNG DER CHEMISCHEN ANALYSEN

Die chemischen Analysen erfolgten für alle am 30.06. bis 02.07.2015 entnommenen Proben durch das Labor des VKTA Rossendorf (VKTA). Die Ergebnisse sind im Prüfbericht 2405.17 (siehe Anhang E) für alle Messpunkte dargestellt. Die Bestimmung der Bestandteile der Lösungen wird durch genormte Verfahren bzw. Methoden mit entsprechenden Geräten, die dem aktuellen Stand der Technik entsprechen, durchgeführt.

Zur Ermittlung der Elementkonzentrationen kommen folgende Analyseverfahren zum Einsatz:

- Titration,
- Ionenchromatographie (IC),
- Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, Argon).

Die Proben werden verdünnt und anschließend analysiert. Die Verdünnung erfolgt durch Pipettieren der unverdünnten Probe und Zugabe definierter Mengen destillierten Wassers. Je Verdünnungsgrad sind gerätebedingte Unsicherheiten bei der Verdünnung unvermeidbar. Die Matrix der Kalibrierlösungen wurde entsprechend der zu analysierenden Salzlösungen eingestellt. Neben der Zugabe von 1%iger Salpetersäure wurden zu ihrer Herstellung Natriumchlorid (NaCl) und Magnesiumchlorid ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) zugesetzt. Für die ICP-MS-Messungen wurden Standardunsicherheiten bei der Analyse salinärer Lösungen und der Matrixanpassung der Kalibrierlösungen ermittelt.

Eine Prüfung der Werte erfolgt durch Ermittlung der Ionenbilanz (IB). Das Ergebnis der Berechnungen sollte nahe 0 % liegen. Abweichungen mit positiven Werten zeigen einen Überschuss von Kationen, Abweichungen mit negativen Werten zeigen einen Überschuss von Anionen. Es wird eingeschätzt, dass Abweichungen von  $\pm 5$  % toleriert werden können. Die Ionenbilanz der untersuchten Proben variiert zwischen  $-2,3$  % und  $+4,7$  %.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Charakterisierungsmessung im Jahr 2013 hat sich die chemische Zusammensetzung der Salzlösungen an den meisten Lösungsfassungsstellen nur unwesentlich verändert. An folgenden Lösungsfassungsstellen traten nennenswerte Änderungen in der chemischen Zusammensetzung auf:

- P750071 (Austritt in der nördlichen Umfahrung von Blindschacht 2/750 und aus dem Baugrund WL-750-16a),
- P750023 (Sumpf im 1. westlichen Querschlag östlich des Abbaus 9/750),
- L725005 (Rollloch R1/725 im Pfeiler 1-2/725 in der Richtstrecke nach Westen auf der 725-m-Sohle (Sohlenniveau, Gleitbogenstrecke)).

Im Vergleich zu den Charakterisierungsmessungen 2013 ist bei der Lösung der Lösungsfassungsstelle P750071 eine Verringerung der Dichte der Lösung zu beobachten. Zudem sind ein geringfügiger Anstieg der Natrium-, Kalium- und Calcium-Konzentration sowie ein Rückgang des Magnesium-Gehalts festzustellen. Die Veränderung in der Zusammensetzung und der Dichte sind wahrscheinlich auf den Umbau der Lösungsfassungsstelle im Zusammenhang mit der Betonage im Bereich der Hinterfahrung Blindschacht 2 auf der 750-m-Sohle ab Mitte 2013 und der Verlegung der Bewirtschaftung dieser Lösungsfassungsstelle auf die 700-m-Sohle zurückzuführen. So war zwischen Beginn und Ende der Maßnahmen kein Abpumpen von Lösung möglich – erstmals wurde Anfang Oktober 2014 wieder Lösung abgepumpt. Hierdurch, und durch den Temperatur- und Feuchte-Eintrag im Verlauf der Betonage, kam es zur Verschiebung der Elementkonzentration der abgepumpten Lösung.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 39 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Mit  $1,307 \text{ g/cm}^3$  fällt die Dichte der Lösung der Lösungsfassungsstelle P750023 wesentlich geringer aus als bei der Charakterisierungsmessung 2013 ( $1,358 \text{ g/cm}^3$ ). Neben der geringen Dichte sind der Anstieg der Natrium- und Kalium-Gehalte sowie die Verringerung des Magnesium- und des Chlorid-Gehalts zu bemerken. Zurückzuführen ist die Verringerung der Dichte auf eine Änderung des Abpumpzyklus. Seit Februar 2015 wird an der P750023 statt im mehrmonatlichen Abstand ungefähr wöchentlich Lösung abgepumpt, so dass sich die Lösung aufgrund der geringeren Standzeit nicht aufkonzentrieren kann. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung deutet darauf hin, dass die Lösung bei der Migration durch die Salzstruktur weniger  $\text{MgCl}_2$ -haltige Minerale löst und die Lösung einen höheren Anteil an NaCl aufnehmen bzw. halten kann.

Auch bei der Lösungsfassungsstelle L725005 ist im Vergleich zu den Messungen von 2013 ein Abfall in der Dichte (von  $1,361 \text{ g/cm}^3$  auf  $1,302 \text{ g/cm}^3$ ) sowie eine Verschiebung der Elementverteilung in der Lösung hin zu höheren Natrium- und Kalium- sowie niedrigeren Magnesium- und Chlorid-Werten zu erkennen. Auch an der Lösungsfassungsstelle L725005 lässt sich die Verschiebung in der Chemie der Lösung durch einen Anstieg in der gefassten Menge erklären. Ende 2013, Anfang 2014, erhöhte sich die Fassungsrate an der L725005 von kleiner 1l/Tag auf zeitweise deutlich über 200 l/Tag (derzeit schwankt die Rate in einem Bereich zwischen 5 l/Tag und 35 l/Tag). Der Ratenanstieg bzw. die Schwankungen in der Rate sind z. T. mit Zeitpunkten von Folienschäden im Bereich der Hauptfassungsstelle L658008 korrelierbar. Ob die Folienschäden allein ursächlich für den Ratenanstieg und die damit verbundene Verringerung der Dichte und der chemischen Zusammensetzung ist, oder ob noch weitere Faktoren eine Rolle spielen, ist nicht eindeutig zu belegen.

In der diesjährigen Charakterisierung wurde das Spektrum der untersuchten Parameter an den Messstellen P750006-1, P750006-2, P750041, P750042, P750044 und P750084 um Ammoniumionen ( $\text{NH}_4^+$ ) erweitert.

### 6.4 UNTERSUCHUNGEN ZU KOHLENSTOFF-14

Salzlösungen von neun Messstellen (L658008, P750006-1, P750006-2, P750041, P750042, P750043, P750044, P750071 und P750084) wurden hinsichtlich ihres Gehaltes an C-14 untersucht, wobei in Analogie zur Charakterisierung 2013 für sämtliche Proben sowohl die Gesamt-C-14-Aktivitätskonzentration als auch die des anorganisch gebundenen C-14 bestimmt wurden. Aus der Differenz der beiden Messgrößen ergibt sich der Anteil an organisch gebundenem C-14 in der Probe.

Im Rahmen der Qualitätssicherung wurde der anorganisch gebundene C-14-Anteil in den oben genannten Proben sowohl im BfS als auch im URA ermittelt. Die Gesamt-C-14-Aktivitätskonzentration in den Proben wurde ebenfalls im URA bestimmt. Im radiochemischen Labor des Fachgebietes SW 1.5 des BfS wurde erst im vergangenen Jahr eine Untersuchungsmethode für diesen Parameter erarbeitet.

Die Messergebnisse sind in Tabelle 7 gegenübergestellt, im BfS wurden in drei Fällen Doppelbestimmungen durchgeführt. Die entsprechenden Messanleitungen sind in den Anhängen C (Verfahren des BfS) und D (Verfahren des URA) wiedergegeben.

Bei der im BfS entwickelten Methode zur Bestimmung von C-14<sub>gesamt</sub> wird zunächst nach dem Ansäuern der anorganisch gebundene C-14-Anteil in einer geschlossenen Apparatur als Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) aus der Probe ausgetrieben. Flüchtige organische Bestandteile werden durch Erhitzen unter Sauerstoffstrom aus der Probe in einen Ofen geleitet und katalytisch zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Die Probe wird dabei weitgehend bis zur Trockne eingengt. Anschließend wird dem trockenen Probenrückstand ein Aliquot entnommen. Das Aliquot wird im Ofen im Sauerstoffstrom auf  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei sämtliche nichtflüchtigen Kohlenstoffverbindungen am Katalysator zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt werden. Das entstandene  $\text{CO}_2$  wird in Natronlauge gebunden. Nach einer Carbonatfällung erfolgt die Flüssigszintillationsmessung. Das zweistufige Verfahren ermöglicht die separate



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 40 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Bestimmung von C-14<sub>gesamt</sub> in einer flüchtigen und einer nichtflüchtigen Fraktion. In Tabelle 7 sind die BfS-Messergebnisse und die des URA dargestellt.

**Tabelle 7: Vergleich der Aktivitätskonzentrationen von anorganisch gebundenen C-14 und Gesamt-C-14 in Bq/l.**

Messstelle	C-14 <sub>anorg.</sub>		C-14 <sub>gesamt</sub>			
	BfS	URA	BfS <sup>*)</sup>			URA
L658008	< 0,07	< 0,06	< 0,18			< 0,07
P750006-1	< 0,05	< 0,08	n. b.			< 0,10
P750006-2	0,06 ± 0,02	< 0,06	n. b.			< 0,09
P750041	0,08 ± 0,04 <sup>*)</sup>	< 0,08	n. b.			2,9 ± 0,3
P750042	21,2 ± 3,2 <sup>*)</sup>	18,5 ± 1,7	511 ± 73	136 ± 20	647 ± 93	560 ± 50
P750043	11,6 ± 1,7	11,9 ± 1,1	45,3 ± 6,5	209 ± 30	255 ± 37	180 ± 20
P750044	0,47 ± 0,08	0,27 ± 0,04	282 ± 41 <sup>*)</sup>	65 ± 10 <sup>*)</sup>	347 ± 50 <sup>*)</sup>	68 ± 7
P750071	< 0,05	< 0,06	n. b.			0,9 ± 0,1
P750084	0,08 ± 0,03	0,10 ± 0,05	n. b.			4,3 ± 0,5

<sup>\*)</sup> Doppelbestimmung

<sup>\*\*)</sup> Flüchtiger Anteil (li.), nicht flüchtiger Anteil (mi.), Summe (re.)

Bei Proben von zwei Messstellen (L658008 und P750006-1) wurden bei den Analysen ausschließlich Messwerte unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze erhalten. Aus Tabelle 7 wird weiterhin ersichtlich, dass die Messwerte von BfS und URA für C-14<sub>anorg.</sub> größtenteils sehr gut im Rahmen ihrer Messunsicherheiten übereinstimmen. Eine nennenswerte, wenn auch geringfügige Abweichung ergab sich lediglich bei einer Probe (Messstelle P750044). Hier beträgt der Messwert des URA etwa 60 % von der im BfS ermittelten Aktivitätskonzentration. In den Vorjahren wurden an Proben dieser Messstelle vom URA ebenfalls deutlich niedrigere Werte ermittelt (2013: 0,11 (URA); 0,81 (BfS) | 2011: < 0,09 (URA); 0,58 (BfS)).

Die Möglichkeit zum Vergleich von Messwerten des URA und des BfS für die Aktivitätskonzentration von C-14<sub>gesamt</sub> besteht für vier Proben. Für die Proben P750042 und P750043 beträgt der Messwert des URA etwa 86 % bzw. 71 % von der im BfS ermittelten Aktivitätskonzentration. Eine höhere Abweichung ergibt sich für die Probe P750044. Hier beträgt die vom URA gemessene Aktivitätskonzentration etwa 20 % des im BfS bestimmten Wertes. Aufgrund dieser großen Abweichung wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt, wobei für C-14<sub>gesamt</sub> Einzelwerte von 360 bzw. 335 Bq/l ermittelt worden sind. Für die Probe L658008 lieferten sowohl BfS als auch URA Werte unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze.

Da die am BfS entwickelte Methode zur Bestimmung von C-14<sub>gesamt</sub> auch die Untersuchung des Probenrückstandes nach dem Eindampfen zur Trockne enthält, sind hier im Vergleich zum URA zusätzliche Aussagen möglich. Für die Probe der Messstelle P750042 wurde bei den flüchtigen Bestandteilen eine mit den Werten des URA (560 Bq/l) gut vergleichbare Aktivitätskonzentration von ca. 510 Bq/l festgestellt. In der Fraktion der nichtflüchtigen Bestandteile konnte ein zusätzlicher Beitrag von ca. 140 Bq/l detektiert werden. Die C-14<sub>gesamt</sub>-Aktivitätskonzentration beträgt somit ca. 650 Bq/l und der Anteil nichtflüchtiger Bestandteile liegt bei etwa 20 %. Die Analyse einer Probe der Messstelle P750043 ergab für die flüchtigen Bestandteile eine Aktivitätskonzentration von 45 Bq/l und die nichtflüchtigen Bestandteile lieferten einen zusätzlichen Beitrag von 209 Bq/l. Überraschenderweise liegt der Anteil der nichtflüchtigen Bestandteile mit etwa 80 % deutlich höher als in der Probe von der Messstelle P750042. Ferner ist die C-14<sub>gesamt</sub>-Aktivitätskonzentration mit ca. 260 Bq/l um 40 % höher als der vom URA gemessene Wert (180 Bq/l). Für die Probe P750044 ergab sich in diesem Jahr bei der Analyse des URA eine mit dem Ergebnis von 2011 vergleichbare Aktivitätskonzentration von



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 41 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

ca. 70 Bq/l. Der Messwert des BfS liegt bei ca. 350 Bq/l (20 % nichtflüchtige Bestandteile) und ist somit fünfmal höher. Ähnlich deutliche Unterschiede wurden an dieser Messstelle – wie bereits beschrieben – für den anorganisch, gebundenen Kohlenstoff in den Jahren 2011, 2013 und 2015 festgestellt.

Wie in den vorangegangenen Charakterisierungen ist erkennbar, dass die C-14-Aktivität in den untersuchten Proben vorrangig in Form organischer Verbindungen vorliegt, der Anteil der organisch gebundenen C-14-Aktivität beträgt in der Regel mehr als 90 % des gesamten C-14-Gehaltes.

In Tabelle 8 werden die URA-Messergebnisse der Aktivitätskonzentration von C-14<sub>gesamt</sub> der vorangegangenen Charakterisierungsvorhaben den URA-Messwerten von 2015 gegenübergestellt. In sechs der untersuchten neun Proben wurde 2015 eine Gesamt-C-14-Aktivitätskonzentration oberhalb der Nachweisgrenze festgestellt. Die Proben P750042 und P750043 wiesen erneut Aktivitätskonzentrationen oberhalb von 100 Bq/l auf (URA). Wie erwartet wurde der Maximalwert mit ca. 560 Bq/l für die Salzlösung der Messstelle P750042 (Sohlenschlitz vor westlichem Zugang zur ELK 4) ermittelt. Verglichen mit den Messwerten bis einschließlich 2011 ist jedoch eine deutliche Verringerung der Aktivitätskonzentration zu verzeichnen.

**Tabelle 8: Aktivitätskonzentrationen von Gesamt-C-14 in Bq/l (URA).**

Messstelle	2008 [5]	2009 [6]	2010 [9]	2011 [8]	2013 [10]	2015
L658020	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< 0,08	n. b.
L658008	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< 0,09	< 0,07
P750006-1	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< 0,10
P750006-2	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< 0,09
P750041	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2,4 ± 0,2	2,9 ± 0,3
P750042	1.070 ± 190	1.110 ± 195	1.050 ± 110	1.030 ± 109	845 ± 80	560 ± 50
P750043	11,8 ± 2,1	29,9 ± 5,2	75 ± 8	341 ± 36	210 ± 21	180 ± 20
P750044	6,3 ± 1,1	11,9 ± 2,1	13 ± 1	78 ± 8	20 ± 2	68 ± 7
P750071	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,9 ± 0,1
P750084	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	4,3 ± 0,5

Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass bei der Charakterisierung 2015 kein Anstieg der C-14-Aktivität in den untersuchten Proben auftrat.

Aus den Ergebnissen der diesjährigen und der früheren Untersuchungen ergeben sich weitere Fragestellungen. Zu klären wären die Ursachen der unterschiedlichen Messwerte von BfS und URA im Speziellen an der Messstelle P750044. Mögliche Ursachen könnten in einer unterschiedlichen Probenbehandlung, den unterschiedlichen Probenahmegefäßen, dem Verdünnen vor dem Transport oder der repräsentativen Aliquotierung bei Auftreten von Ausfällungen liegen. Für spätere Untersuchungen ist es empfehlenswert, die Salze der Messstellen P750042 bis P750044 zusätzlich auf ihre C-14<sub>gesamt</sub>-Aktivitätskonzentration zu untersuchen, da an der Messstelle P750044 erhebliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen von BfS und URA bestanden und für die Probe P750043 im Vergleich zu anderen Proben ein wesentlich höherer Anteil nichtflüchtiger C-14-Verbindungen ermittelt wurde. Die Untersuchung der Salze könnte unter Umständen eine Erklärung für diese beiden Punkte liefern.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 42 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 6.5 VERGLEICH DER ERGEBNISSE DER RADIOLOGISCHEN MESSUNGEN AUS DEN JAHREN 2008, 2009, 2011, 2013 UND 2015

Nachfolgend werden die Ergebnisse der K-40-, H-3- und Cs-137-Bestimmungen aller Messstellen der aktuell durchgeführten Charakterisierungsmessung mit den Ergebnissen der Charakterisierungsmessungen aus den Jahren 2008, 2009, 2011 und 2013 verglichen [5, 6, 8, 10]. Dabei werden in den nachfolgenden Tabellen 9 bis 11 auch die Messpunkte aufgeführt, die bei vorangegangenen Charakterisierungsvorhaben nicht vorhanden waren. Diese Messpunkte besitzen an den betreffenden Stellen für die Jahre 2008, 2009, 2011 und/oder 2013 den Vermerk „n. b.“ (nicht bestimmt). Im Anschluss werden für den genannten Zeitraum von 2008 bis 2015 die Aktivitätskonzentrationen der Uran- und Plutoniumisotope sowie der Radionuklide Sr-90, Tc-99, Ra-226, Ra-228, Pb-210 und Po-210 diskutiert und ggf. wird auf Veränderungen des Aktivitätseintrags eingegangen. Separate Ausführungen zur C-14-Aktivitätskonzentration in den Salzlösungen enthält Kapitel 6.4.

**K-40:** Die Aktivitätskonzentration von K-40 der Jahre 2008, 2009, 2011, 2013 und 2015 ist in der Tabelle 9 angegeben. Die K-40-Aktivitätskonzentration spiegelt den natürlichen Anteil am Element Kalium in den Salzlösungen wider. Radiologisch ist K-40 ohne Bedeutung. Veränderungen der K-40-Aktivitätskonzentrationen bzw. des Kaliumgehaltes können aber ein Indiz für unterschiedliche geochemische Milieus im Migrationspfad der Salzlösungen sein. Bei der Charakterisierung von Messstellen mit geringem Zufluss, insbesondere auf der 725-m-Sohle und 750-m-Sohle, muss berücksichtigt werden, dass die gemessene Aktivitätskonzentration ggf. abhängig vom Zeitpunkt des letztmaligen Leerpumpens eines Lösungssumpfes oder dem durchgeführten Salzlösungsmanagement ist.

Im Vergleich zu den Jahren 2008, 2009, 2011 und 2013 kann festgestellt werden, dass die K-40-Aktivitätskonzentration an der überwiegenden Anzahl der Messstellen in der gleichen Größenordnung liegt. Abweichungen wurden lediglich an nachfolgenden Messstellen festgestellt:

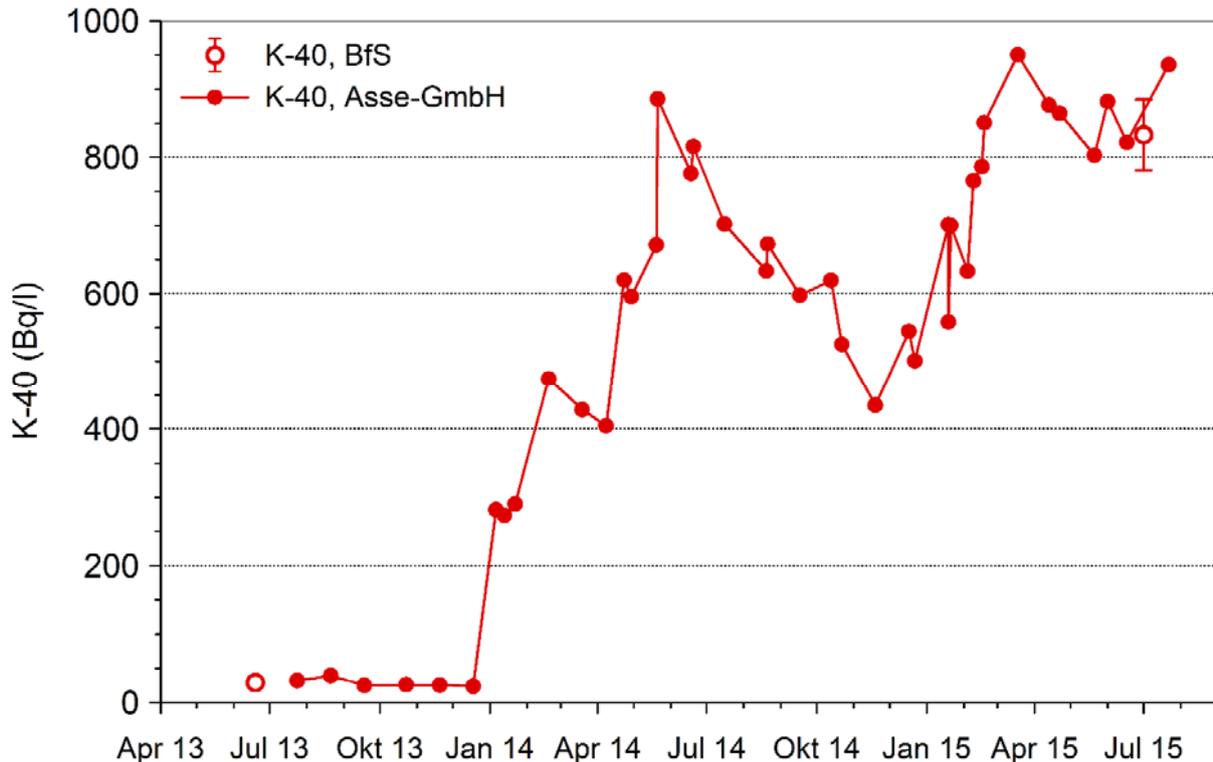
L725005: Die Aktivitätskonzentration von K-40 war in den Jahren zwischen 2009 und 2013 vergleichsweise konstant und lag in der Größenordnung von ca. 30 Bq/l. In Abbildung 11 ist der zeitliche Verlauf der K-40-Aktivitätskonzentration seit dem Charakterisierungsvorhaben im Jahre 2013 [10] bis zum gegenwärtigen Charakterisierungsvorhaben wiedergegeben<sup>2</sup>. Ab Januar 2014 ist ein Anstieg der K-40-Aktivitätskonzentration bei den Routineuntersuchungen durch die Asse-GmbH festgestellt worden. Im Jahre 2015 wurde im Rahmen der Charakterisierung an dieser Messstelle eine K-40-Aktivitätskonzentration von  $833 \pm 52$  Bq/l ermittelt, der mit den gegenwärtig erhaltenen Messwerten der Asse-GmbH korreliert. Diese Werte korrespondieren mit den Werten der „chemisch-physikalischen Analytik“, die an dieser Messstelle seit der vorangegangenen Charakterisierung u. a. eine sprunghafte Zunahme der Natrium- und Kaliumgehalte in der Salzlösung bei gleichzeitiger Abnahme der Magnesium- und Eisengehalte verzeichnet hat. Damit verbunden ist die Veränderung der Dichte der Salzlösung an dieser Messstelle. Bei der Probenahme im Jahre 2013 wurde eine Dichte der Salzlösung von  $1,361 \text{ g/cm}^3$ , im Jahre 2015 eine Dichte von  $1,3024 \text{ g/cm}^3$  ermittelt.

P750043: Die Aktivitätskonzentration von K-40 ist höher als in den Jahren 2008, 2009, 2011 und 2013; mit einer leicht steigenden Tendenz.

<sup>2</sup> Die Ergebnisse wurden von der Asse-GmbH zur Verfügung gestellt.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 43 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		



**Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf der K-40-Aktivitätskonzentration an der Messstelle L725005.**

P750023: Die Aktivitätskonzentration von K-40 betrug im Jahre 2011  $68 \pm 5$  Bq/l und im Jahre 2013  $31,1 \pm 2,4$  Bq/l. Der zeitliche Verlauf der K-40-Aktivitätskonzentration seit dem Charakterisierungsvorhaben im Jahre 2013 ist in Abbildung 12 dargestellt<sup>3</sup>. Es ist zu erkennen, dass zwischen Juli 2013 bis Juli 2014 die K-40-Aktivitätskonzentration nahezu konstant geblieben ist. Seit Juli 2014 schwankten die K-40-Werte stetig. Insgesamt ist eine Zunahme der K-40-Aktivitätskonzentration zu verzeichnen. Ursache ist analog zur Messstelle L725005 eine Zunahme der Natrium- und Kaliumgehalte bei gleichzeitiger Abnahme des Magnesiumgehaltes. Auch an dieser Messstelle wurde in diesem Zusammenhang eine Abnahme der Dichte von  $1,358 \text{ g/cm}^3$  im Jahre 2013 auf  $1,307 \text{ g/cm}^3$  im Jahre 2015 verzeichnet.

Darüber hinaus wurden nur noch Abweichungen der K-40-Aktivitätskonzentration an den Messstellen aus den sogenannten „Reichert-Sümpfen“ für den oben diskutierten Zeitraum festgestellt, wobei sich insgesamt eine uneinheitliche Entwicklung abzeichnet. Diese uneinheitliche Entwicklung könnte in Zusammenhang mit den Umbau- und Ausbau des Fassungs-systems in den Reichert-Sümpfen im Jahre 2011 stehen.

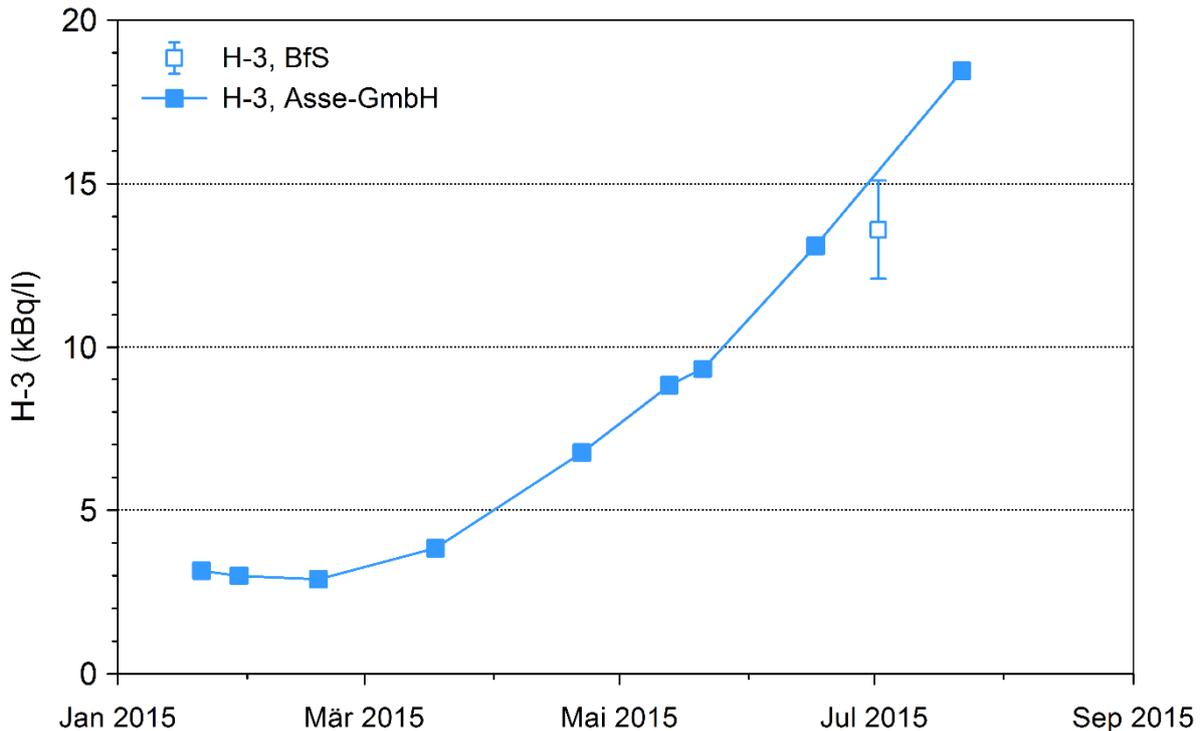
**H-3:** Bei der überwiegenden Anzahl der Messstellen wurden vergleichbare oder in ihrer Tendenz fallende H-3-Aktivitätskonzentrationen bezogen auf die Jahre 2008, 2009, 2011 und 2013 festgestellt. Ausnahmen bilden die Messstellen P725007, P750006-1, P750023, P750071 bei denen im Jahre 2015 jeweils die höchsten H-3-Aktivitätskonzentrationen im Rahmen von Charakterisierungsvorhaben ermittelt wurden.

Liegt bei der Messstelle P725007 seit dem Jahre 2008 ein moderater Anstieg (um einen Faktor von 1,5) vor, sind bei den anderen drei Messstellen die H-3-Aktivitätskonzentrationen um etwa eine Größenordnung bezogen auf das Jahr 2013 gestiegen. In Abbildung 12 ist der zeitliche Verlauf der H-3-Aktivitätskonzentration

<sup>3</sup> Die Ergebnisse wurden von der Asse-GmbH zur Verfügung gestellt.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 44 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

für die Messstelle P750023 skizziert. Die Ursache für den seit April 2015 verzeichneten stetigen Anstieg ist bisher nicht bekannt, eine Abschätzung zum weiteren Verlauf deshalb gegenwärtig nicht möglich. Der im Rahmen der Charakterisierung vom BfS ermittelte Messwert der H-3-Aktivitätskonzentration fügt sich gut in die in Abbildung 12 dargestellte Zeitreihe ein.



**Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf der H-3-Aktivitätskonzentration an der Messstelle P750023.**

**Cs-137:** Cs-137-Aktivitätskonzentrationen wurden an 13 Messstellen nachgewiesen (vgl. Tabelle 11). Die im Jahre 2011 bzw. 2013 ermittelten Cs-137-Kontaminationen in den Messstellen P725007, P750006-1, P750023, P750045 und P750049 zwischen 0,17 Bq/l und 2,3 Bq/l wurden durch die Messungen 2015 bestätigt. In der Salzlösung der neu in das Mengengerüst 2015 aufgenommenen Messstelle P725020 auf der 725-m-Sohle wurde eine Cs-137-Aktivitätskonzentration von  $3,6 \pm 0,3$  Bq/l ermittelt, die in der gleichen Größenordnung liegt. Aus der Sicht des Strahlenschutzes sind diese geringfügigen Cs-137-Aktivitätskonzentrationen nicht relevant.

Für vier Messstellen aus dem Überwachungsbereich der 2. südlichen Richtstrecke nach Westen auf der 750-m-Sohle P750041, P750042, P750043 und P750044 ergaben sich die nachfolgend dargestellten unterschiedlichen Entwicklungen.

P750041: Die Salzlösung dieser Messstelle wurde unmittelbar nach Probeentnahme zu ca.  $\frac{1}{4}$  mit destilliertem Wasser verdünnt, da es ansonsten bei längeren Standzeiten dieser Messprobe zum Auskristallisieren von Salzen und einer damit verbundenen Verringerung der Cs-137-Aktivitätskonzentration in der Salzlösung kommt [10]. In Abbildung 13 wird der Verlauf der Cs-137-Aktivitätskonzentration seit dem Jahre 2013 dargestellt<sup>4</sup>. An dieser Messstelle wurde im Vergleich zum Jahre 2013 [10] keine relevante Veränderung der

<sup>4</sup> Die Ergebnisse wurden von der Asse-GmbH zur Verfügung gestellt.

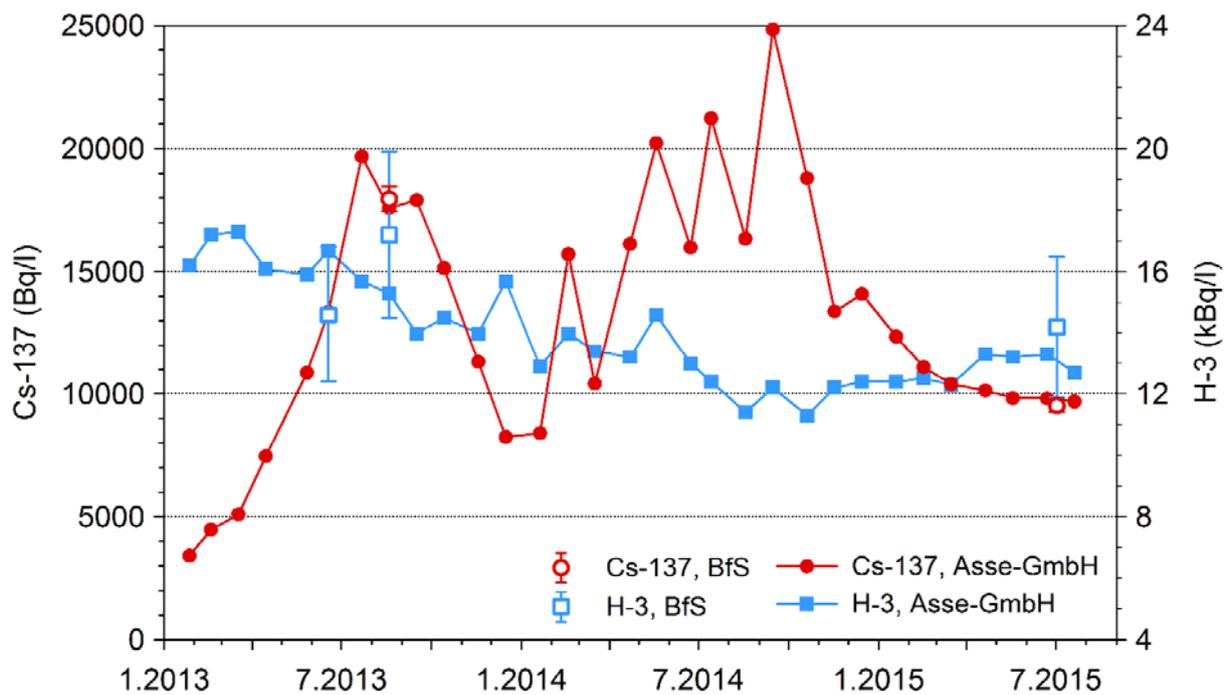


Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 45 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Cs-137-Aktivitätskonzentration festgestellt. Neben der Cs-137-Aktivitätskonzentration ist in der Darstellung auch der zeitliche Verlauf der H-3-Aktivitätskonzentration wiedergegeben.



**Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P750041.**

P750042: An dieser Messstelle wurden keine relevanten Veränderungen der Cs-137-Aktivitätskonzentration in den letzten sieben Jahren festgestellt. In Abbildung 14 ist der zeitliche Verlauf der Cs-137-Aktivitätskonzentration seit Januar 2011 dargestellt. Sie schreibt den in [6], [8] und [10] bereits dargestellten zeitlichen Verlauf dieser Messstelle fort. Parallel dazu gibt diese Abbildung 14 auch den Verlauf der H-3-Aktivitätskonzentration seit dieser Zeit wieder<sup>5</sup>.

P750043: In Abbildung 15 ist für diese Messstelle der zeitliche Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen seit Januar 2011 dargestellt<sup>1</sup>. An dieser Messstelle wurde zwischen Januar 2011 bis Ende des Jahres 2013 ein Anstieg der Cs-137-Aktivitätskonzentration von ca. 6.000 Bq/l auf ca. 20.000 Bq/l registriert. Seit Anfang des Jahres 2014 wird an dieser Messstelle ein kontinuierlicher Rückgang der Cs-137-Aktivitätskonzentration verzeichnet. Aktuell wurde eine Cs-137-Aktivitätskonzentration von  $13.400 \pm 1.200$  Bq/l ermittelt. Betrachtet man die Entwicklung der Cs-137-Aktivitätskonzentration rückwirkend bis zum Jahre 2008, bleibt festzustellen, dass an dieser Messstelle vor sieben Jahren lediglich eine Cs-137-Aktivitätskonzentration von  $58 \pm 5$  Bq/l [5] nachgewiesen wurde. Auch wenn derzeit eine Abnahme der Cs-137-Aktivitätskonzentration zu verzeichnen ist, ist diese Messstelle zum gegenwärtigen Zeitpunkt die am höchsten mit dem Radionuklid Cs-137 kontaminierte Messstelle im Überwachungsbereich der 2. südlichen Richtstrecke nach Westen auf der 750-m-Sohle. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass aufgrund eines Lösungszuflusses in den Sumpf der Messstelle, die gefasste Lösung regelmäßig abgepumpt wird, um eine Ausbreitung der Lösung in der Sohle zu verhindern.

<sup>5</sup> Die Ergebnisse wurden von der Asse-GmbH zur Verfügung gestellt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 46 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

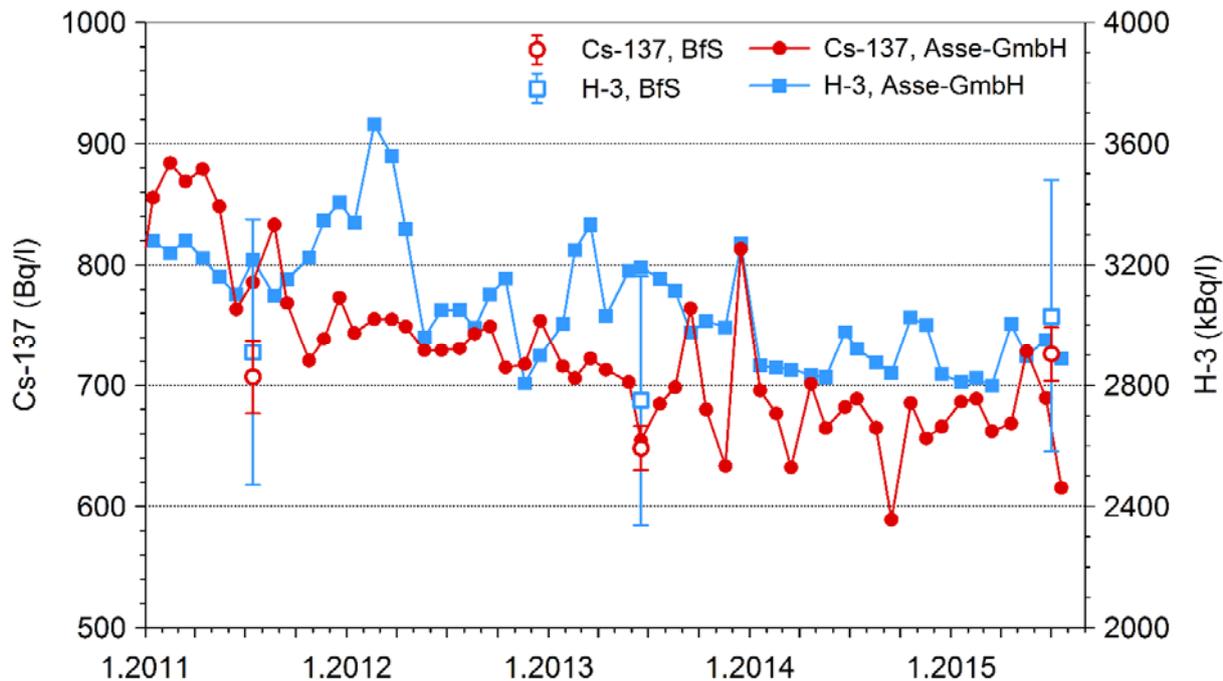


Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P750042.

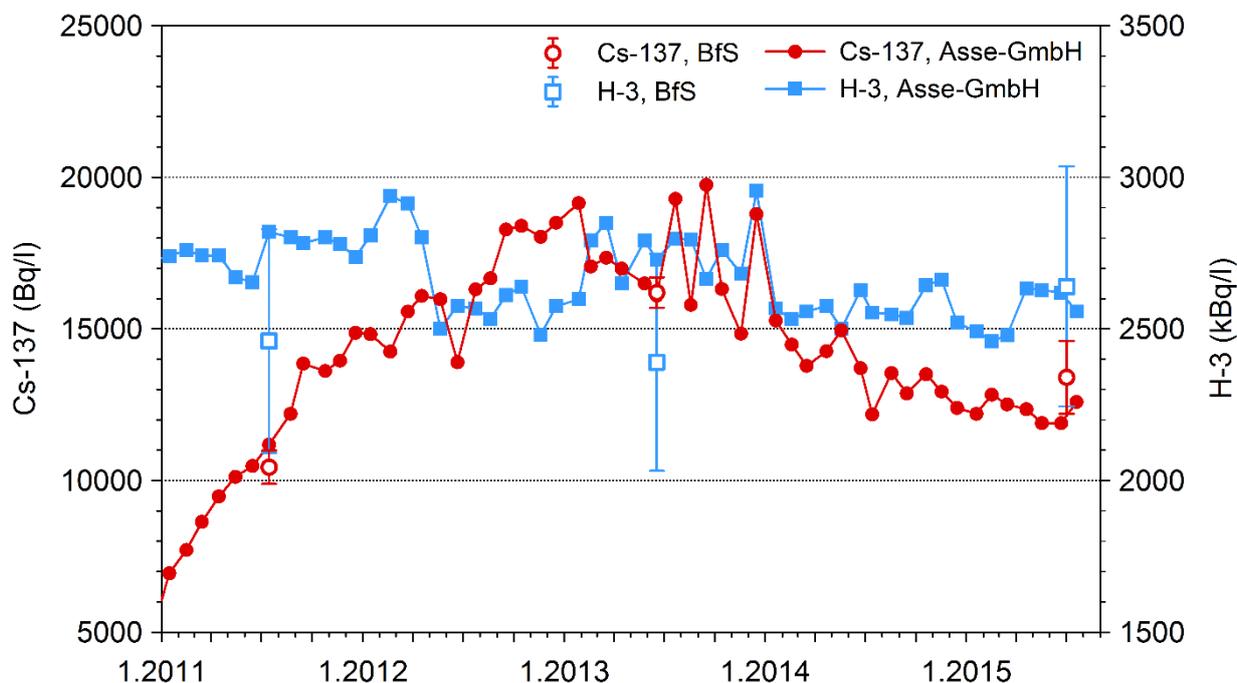


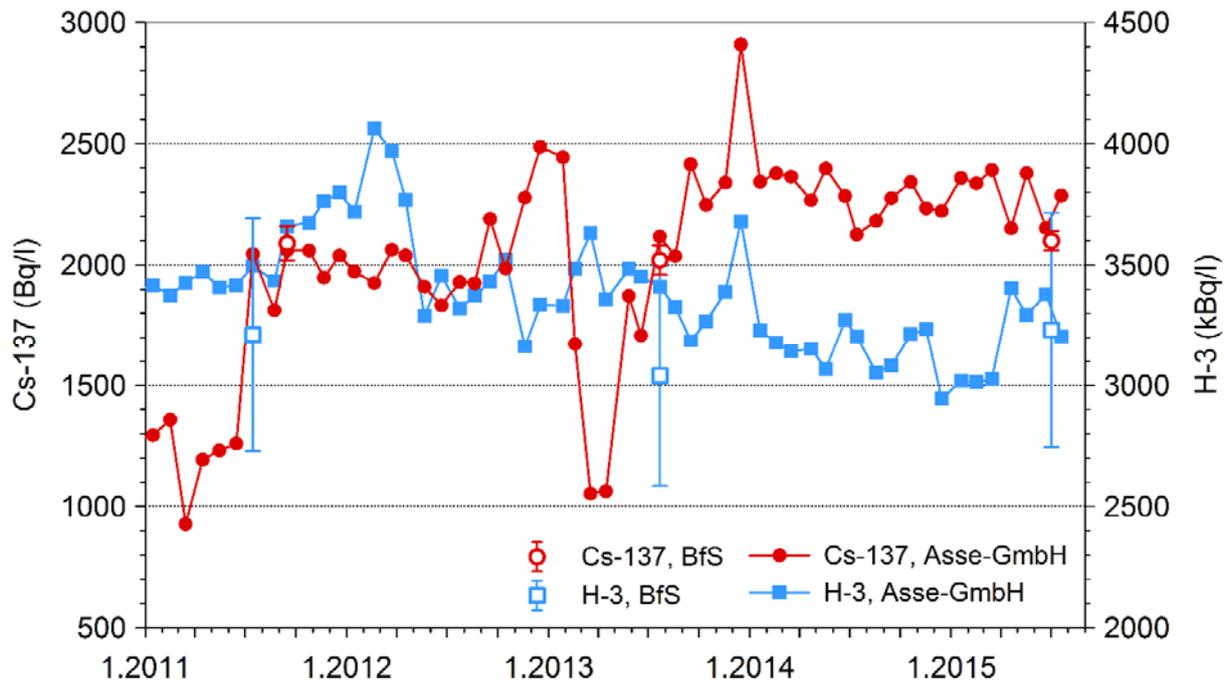
Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P750043.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 47 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		



**Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P750044.**

P750044: Die Salzlösung dieser Messstelle wurde unmittelbar nach Probeentnahme zu ca.  $\frac{1}{4}$  mit destilliertem Wasser verdünnt, da es ansonsten bei längeren Standzeiten dieser Messprobe zum Auskristallisieren von Salzen und einer damit verbundenen Verringerung der Cs-137-Aktivitätskonzentration in der Salzlösung kommt [10]. Dieser Erkenntnis gingen umfangreiche Untersuchungen an dieser Messstelle bei den Charakterisierungsvorhaben im Jahre 2011 [8] und 2013 [10] voraus. In Abbildung 16 wird der Verlauf der Cs-137-Aktivitätskonzentration seit dem Jahre Januar 2011 dargestellt<sup>6</sup>. An dieser Messstelle wurde im Vergleich zum Jahre 2013 [10] keine relevante Veränderung der Cs-137-Aktivitätskonzentration festgestellt. Neben der Cs-137-Aktivitätskonzentration ist in der Darstellung auch der zeitliche Verlauf der H-3-Aktivitätskonzentration wiedergegeben.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden nach dem Radionuklid K-40 und den beiden Leitnukliden H-3 und Cs-137 die weiteren untersuchten Radionuklide (vgl. Tabelle 2 (Mengengerüst)) diskutiert.

**Sr-90/Tc-99:** In Bezug auf die Charakterisierung 2013 [10] wurden vergleichbar niedrige Aktivitätskonzentrationen (0,1 Bq/l bis 1 Bq/l) der Betastrahler Sr-90 und Tc-99 in den Lösungen der Messstellen P750041, P750042 und P750043 ermittelt. Zusätzlich wurden das Radionuklid Sr-90 an der Messstelle P750044 mit einer Aktivitätskonzentration von  $0,12 \pm 0,04$  Bq/l und das Radionuklid Tc-99 an der in der Nähe der ELK 12 befindlichen Messstelle P750084 mit einer Aktivitätskonzentration von etwa 20 Bq/l nachgewiesen. Die an der Messstelle P750084 ermittelte Tc-99-Aktivitätskonzentration ist damit weitgehend vergleichbar mit Messwerten in Höhe von etwa 5 Bq/l bis 20 Bq/l aus den Jahren von 2008 bis 2011 an der ehemaligen Messstelle P750029 (MP\_21) [5, 6, 8] vor ELK 12.

Bei den Alphastrahlern Pu-238, Pu-239/240 und Am-241 ergaben sich im Vergleich zu den Untersuchungen 2013 [10] keine Änderungen, sämtliche Messwerte lagen unterhalb der Nachweisgrenzen von ca. 0,01 Bq/l.

<sup>6</sup> Die Ergebnisse wurden von der Asse-GmbH zur Verfügung gestellt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 48 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Pb-210/Po-210:** Es wurde festgestellt, dass an einigen Messstellen, z. B. P750061, P750009 und P750010 in den Reichelt-Sümpfen und P750044 in der 2. südlichen Richtstrecke nach Westen auf der 750-m-Sohle, Pb-210 und Po-210 sich nicht im radioaktiven Gleichgewicht befinden.

Im Vergleich zu den Analysenwerten aus den Jahren 2011 [8] ( $18 \pm 4$  Bq/l) und 2013 [10] ( $12,7 \pm 2,6$  Bq/l) ist an der Messstelle P750044 eine Abnahme der Pb-210-Aktivitätskonzentration zu verzeichnen. Gegenwärtig wurde lediglich eine Pb-210-Aktivitätskonzentration von  $5,0 \pm 1,5$  Bq/l ermittelt. Im Unterschied zum Mutterradionuklid Pb-210 konnte jedoch eine gleichzeitige Verringerung der Po-210-Aktivitätskonzentration an dieser Messstelle (2013:  $2,2 \pm 0,3$  Bq/l [10], 2015:  $2,3 \pm 0,3$  Bq/l) nicht nachgewiesen werden.

An der Messstelle P750061 wurde gleichfalls eine Abnahme der Pb-210-Aktivitätskonzentration (2011 [8]:  $5,6 \pm 0,6$  Bq/l, 2013 [10]:  $3,4 \pm 0,5$  Bq/l, 2015:  $0,72 \pm 0,22$  Bq/l) registriert. Die Aktivitätskonzentration des Tochterrädonuklides Po-210 beträgt an dieser Messstelle nur etwa ein Viertel des im Jahre 2013 bestimmten Wertes (2013 [10]:  $2,1 \pm 0,3$  Bq/l, 2015:  $0,55 \pm 0,08$  Bq/l).

**Ra-224/Ra-226/Ra-228:** Übereinstimmend mit den Untersuchungsergebnissen aus den Jahren 2009 [6], 2011 [8] und 2013 [10] wurden die höchsten Aktivitätskonzentrationen von etwa 0,2 Bq/l (Ra-226) und 0,6 Bq/l (Ra-228) in Proben von Messstellen der 490-m- (SB3) und 658-m-Sohle (L658008, L658008-S1) bestimmt. In jedem Fall handelt es sich dabei um die auf der 658-m-Sohle im Abbau 3 gefasste Zutrittslösung.

In der frischen Zutrittslösung der Messstelle L658008 konnte neben den Radiumisotopen Ra-228 und Ra-226 auch das Radiumisotop Ra-224 nachgewiesen werden. Die Aktivitätskonzentration der Radiumisotope und deren Verhältnisse untereinander haben sich als vergleichsweise konstant erwiesen. Eine Veränderung der Aktivitätskonzentrationen von Ra-224 sowie die damit verbundene Veränderung der Verhältnisse der Aktivitätskonzentration bezüglich der Radiumisotope Ra-228 und Ra-226 könnte unter Umständen als ein Indiz für eine Veränderung des Migrationspfades der Salzlösungen aus dem Deckgebirge gewertet werden. Da die gammaspektrometrische Bestimmung der Radiumisotope Ra-224 und Ra-228 unmittelbar nach Einbringung der Probe in ein entsprechendes Messgefäß ohne weitere Probenaufbereitung erfolgen kann, ist die Aktivitätskonzentration zeitnah ermittelbar.

**Uranisotope:** Übereinstimmend mit früheren Untersuchungsergebnissen [6, 8, 10] wurden in sämtlichen Proben der diesjährigen Charakterisierung Aktivitätskonzentrationen der natürlichen Uranisotope U-234 und U-238 im Bereich von 0,01 Bq/l bis 0,12 Bq/l ermittelt. Die Messwerte für U-235 lagen stets unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze. Keine Bestätigung fand das bisher für die Messstelle P750043 beschriebene, auffällig niedrige U-234/U-238-Aktivitätsverhältnis von 0,7. Aus den in diesem Jahr gemessenen Aktivitäten (vgl. Tabelle 6) ergibt sich ein U-234/U-238-Aktivitätsverhältnis von 0,88.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 49 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Tabelle 9: Vergleich der Ergebnisse der K-40-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011, 2013 und 2015, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.**

Messstelle	Sohle	2008 [5]	2009 [6]		2011 [8]	2013 [10]	2015
			BfS	IAF			
SB1/SB3	490	102 bis 115	140	138	91	84	88
L553007	553	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.190	1.070
L574006-01	574	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.250	1.236
L658020	658	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	87	n. b.
L658008-S1	658	n. b.	93	95	100	90	88
L658008	658	91	88	94	91	86	94
L725005	725	184	23	33	32,6	29,3	833
L725006	725	168	170	169	203	188	186
P725004	725	256	253	253	215	212	259
P725010	725	n. b.	n. b.	n. b.	375	433	539
P725007	725	850	920	900	830	505	420
P725019	725	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	284
P725020	725	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	396
P750040	750	94	59	75	79	234	166
P750061	750	Messstellen Reichert- Sumpf 96	360	424	195	92	169
P750064	750		n. b.	n. b.	189	176	154
P750009	750		164	185	64	53,8	67,8
P750010	750		55	42	89	56,3	125
P750039	750		n. b.	28	28	35,6	41,1
P750006-1	750	470	557	584	520	481	525
P750006-2	750				439	440	511
P750041	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	125	91,3
P750042	750	395	471	446	379	372	414
P750043	750	295	457	461	509	543	704
P750044	750	560	476	467	700	745	672
P750045	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	22,7	35,5
P750071	750	n. b.	n. b.	n. b.	24,0	27,9	101
P750023	750	n. b.	n. b.	n. b.	68	31,1	310
P750084	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	170
P750153	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	339
P750154	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	371
P750161	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	286
P750162	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	276
P750049	750	420	278	306	248	284	253

n. b.: nicht bestimmt



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 50 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Tabelle 10: Vergleich der Ergebnisse der H-3-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011, 2013 und 2015, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.**

Messstelle	Sohle	2008 [5]	2009 [6]		2011 [8]	2013 [10]	2015
			BfS	IAF			
SB1/SB3	490	144 bis 254	108	118	< NWG	16,6	< NWG
L553007	553	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	148	116
L574006-01	574	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	173	147
L658020	658	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
L658008-S1	658	14	< NWG	n. b.	< NWG	< NWG	< NWG
L658008	658	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L725005	725	1.770	1.270	n. b.	1.590	293	168
L725006	725	143	109	n. b.	97	66,0	41,7
P725004	725	160	119	n. b.	93	61,5	60,4
P725010	725	n. b.	n. b.	n. b.	870	830	497
P725007	725	1.900	1.910	n. b.	1.330	2.710	2.870
P725019	725	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	73,2
P725020	725	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5.020
P750040	750	432	263	n. b.	118	20,5	14,3
P750061	750	Messstellen Reichert- Sumpf 295	58,5	61	169	145	117
P750064	750		n. b.	n. b.	86	57,9	43,9
P750009	750		130	n. b.	171	93,9	56,6
P750010	750		n. b.	n. b.	113	56,1	26,0
P750039	750		n. b.	504	n. b.	304	120
P750006-1	750	2.220	1.270	1.230	2.410	3.400	13.400
P750006-2	750				2.360	3.970	4.760
P750041	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	14.800	14.200
P750042	750	3.300.000	3.120.000	n. b.	2.910.000	2.750.000	3.030.000
P750043	750	1.300.000	2.470.000	1.960.000	2.460.000	2.390.000	2.640.000
P750044	750	3.500.000	3.230.000	n. b.	3.210.000	3.040.000	3.230.000
P750045	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.230	5.420
P750071	750	n. b.	n. b.	n. b.	339	532	3.540
P750023	750	n. b.	n. b.	n. b.	1.810	2.630	13.600
P750084	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	609.000
P750153	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
P750154	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
P750161	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	13,3
P750162	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	30,6
P750049	750	131	61,3	58	42	22,0	193

n. b.: nicht bestimmt

NWG: Nachweisgrenze



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 51 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Tabelle 11: Vergleich der Ergebnisse der Cs-137-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011, 2013 und 2015, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.**

Messstelle	Sohle	2008 [5]	2009 [6]		2011 [8]	2013 [10]	2015
			BfS	IAF			
SB1/SB3	490	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L553007	553	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG	< NWG
L574006-01	574	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG	< NWG
L658020	658	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.
L658008-S1	658	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L658008	658	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L725005	725	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L725006	725	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P725004	725	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P725010	725	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG	< NWG	< NWG
P725007	725	< NWG	0,41	0,46	0,60	2,0	2,3
P725019	725	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
P725020	725	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3,6
P750040	750	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P750061	750	Messstellen Reichert- Sumpf < NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P750064	750		n. b.	n. b.	< NWG	< NWG	< NWG
P750009	750		< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P750010	750		< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P750039	750		n. b.	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P750006-1	750	< NWG	0,15	0,19	0,22	0,35	0,25
P750006-2	750				< NWG	< NWG	0,12
P750041	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	11.400	9.520
P750042	750	620	681	625	707	645	726
P750043	750	58	2.170	2.120	10.440	16.200	13.400
P750044	750	1.130	134	150	2.090	2.020	2.100
P750045	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5,8	1,90
P750071	750	n. b.	n. b.	n. b.	7,5	191	3.920
P750023	750	n. b.	n. b.	n. b.	0,08	< NWG	0,17
P750084	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	112.600
P750153	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
P750154	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
P750161	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
P750162	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
P750049	750	4,9	< NWG	< NWG	< NWG	0,10	0,32

n. b.: nicht bestimmt

NWG: Nachweisgrenze



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 52 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 7 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die vom BfS 2015 durchgeführten radiologischen Analysen an den festgelegten Messstellen ergaben für die Aktivitätskonzentrationen der Leitnuklide H-3 und Cs-137 in den Salzlösungen der Messstellen oberhalb der 750-m-Sohle sowie für die Messstellen der Reichelt-Sümpfe auf der 750-m-Sohle mit denen der vorangegangenen Jahre vergleichbare Messergebnisse [5, 6, 8, 10].

Bei der überwiegenden Anzahl der weiteren Proben wurden vergleichbare oder in ihrer Tendenz fallende H-3-Aktivitätskonzentrationen bezogen auf die Jahre 2008, 2009, 2011 und 2013 festgestellt. Ausnahmen bilden die Messstellen P725007, P750006-1, P750023, P750071 bei denen im Jahre 2015 jeweils die höchsten H-3-Aktivitätskonzentrationen im Rahmen von Charakterisierungsvorhaben ermittelt wurden. Bei der Messstelle P750023 erhöhte sich z. B. die H-3-Aktivitätskonzentration von  $2.630 \pm 290$  Bq/l im Jahre 2013 [10] auf  $13.600 \pm 1.500$  Bq/l (2015).

Bei den Messstellen der 750-m-Sohle, deren Salzlösungen in Kontakt mit den Einlagerungskammern stehen, wurden mehrheitlich höhere Kontaminationen der Salzlösungen mit Radionukliden, insbesondere dem Leitnuklid Cs-137 festgestellt. Bei den Messstellen P750041, P750042, P750043, P750044 und P750071 wurden vergleichbare Cs-137-Aktivitätskonzentrationen wie in den Vorjahren [5, 6, 8, 10] nachgewiesen. Die Messstelle mit der höchsten Cs-137-Aktivitätskonzentration ( $13.400 \pm 1.200$  Bq/l) in der 2. südlichen Richtstrecke nach Westen auf der 750-m-Sohle ist nach wie vor die Messstelle P750043. Der insgesamt höchste Wert ( $112.600 \pm 13.400$  Bq/l Cs-137) wurde an der Messstelle P750084 im Bereich vor der ELK 12 festgestellt.

Aufgrund der anhaltend hohen Cs-137-Aktivitätskonzentrationen bei den diskutierten Messstellen sind diese, sofern möglich, in den nächsten Jahren weiter zu überwachen. Eine Überprüfung der Sr-90-Aktivitätskonzentrationen hat im Vergleich zu den Vorjahren keinen Anstieg gezeigt.

Die im Jahre 2013 [10] empfohlene Verdünnung der Salzlösungsproben im Rahmen der Probenahme aus den Messstellen P750041 und P750044 hat sich bewährt. Die Verdünnung der Proben erfolgt unmittelbar nach der Probenahme im Probenaufbereitungsraum auf 750-m-Sohle, um eine Homogenität der Proben zu gewährleisten. Dieser Verfahrensschritt ist auch bei zukünftigen Untersuchungen beizubehalten.

An den Messstellen P750042, P750043 und P750044 sind die höchsten Gesamt-C-14-Aktivitätskonzentrationen ermittelt worden (siehe Kapitel 6.4). Die Messergebnisse bestätigten erneut die Erkenntnis der vorangegangenen Jahre, dass der größte Beitrag zur C-14<sub>gesamt</sub>-Aktivitätskonzentration durch organisch gebundenes C-14 verursacht wird. Für die Zielstellung der Charakterisierungsuntersuchung und im Hinblick auf die radiologische Bewertung ist die Bestimmung und Beurteilung der C-14<sub>gesamt</sub>-Aktivitätskonzentration ausreichend.

Aus dem Vergleich der Messergebnisse für die C-14<sub>gesamt</sub>-Aktivitätskonzentration vom BfS und dem URA ergeben sich weitere Fragestellungen, die im Rahmen weiterer Untersuchungen und methodischer Betrachtungen geklärt werden sollen.

Für die natürlichen Uranisotope U-234, U-235 und U-238 wurden bei den Messstellen unterhalb der 700-m-Sohle niedrige Aktivitätskonzentrationen mit Werten kleiner 0,15 Bq/l und Aktivitätsverhältnisse für U-234 zu U-238 von 1 bis 4 ermittelt.

Die oberhalb der 700-m-Sohle gemessenen Aktivitätskonzentrationen von Radionukliden der Thorium- und Uran-Radium-Zerfallsreihe in den Salzlösungen sind natürlichen Ursprungs. Die Aktivitätskonzentrationen von Ra-226 und Ra-228 liegen in der Zutrittslösung der Messstelle L658008 bei 0,2 Bq/l bzw. 0,6 Bq/l.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 53 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Eine kurzfristige Veränderung der Aktivitätskonzentrationen von Ra-224 sowie die damit verbundene Veränderung der Verhältnisse der Aktivitätskonzentration bezüglich der Radiumisotope Ra-228 und Ra-226 könnte unter Umständen als ein Indiz für eine Veränderung des Migrationspfades der Salzlösungen aus dem Deckgebirge gewertet werden. Da die gammaspektrometrische Bestimmung der Radiumisotope Ra-224 und Ra-228 unmittelbar nach Einbringung der Probe in ein entsprechendes Messgefäß ohne weitere Probenaufbereitung erfolgen kann, ist die Aktivitätskonzentration zeitnah ermittelbar. Es wird daher empfohlen, das Routinemessprogramm der Asse-GmbH in geeigneter Weise um die Bestimmung der vorgenannten Parameter zu ergänzen.

Zusammenfassend wird festgestellt:

- Die radiologische Situation an den Messstellen der 490-m-, der 658-m- und der 725-m-Sohle hat sich bezogen auf 2008, 2009, 2011 und 2013 [5, 6, 8, 10] nicht verändert. Die Kriterien bezüglich der Freigabe von Salzlösungen nach § 29 StrlSchV gemäß [5] sind weiterhin erfüllt.
- Die Auswertung der im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchung erhaltenen Messergebnisse ergab keine Hinweise darauf, dass die bisherige Empfehlung zur Verwendung der Radionuklide Cs-137 und H-3 [5] als Leitnuklide modifiziert werden muss.
- Aus den Ergebnissen der diesjährigen und der früheren Untersuchungen der C-14-Aktivitätskonzentration ergeben sich weitere Fragestellungen, wie beispielsweise die Ursachenklärung der unterschiedlichen Messwerte von BfS und URA an der Messstelle P750044.
- Gemäß der Empfehlung aus dem Jahr 2013 [10] ist weiterhin vorgesehen, die Grundwassermessstellen im Jahr 2017 im Rahmen von Charakterisierungsmessungen zu untersuchen.
- Es wird empfohlen, die chemischen Parameter Ammonium, Bor, Nitrat und Phosphat im Rahmen des Salzlösungsmonitorings zu bestimmen. Der Umfang der Untersuchungen ist festzulegen.
- Es wird empfohlen, ein Verfahren zur Probenvorbereitung von Salzen zu entwickeln, um reproduzierbare Ergebnisse der Aktivitätsbestimmung zu erhalten.
- Im geochemischen Erkundungsprogramm ist vorgesehen, die Aktivitätskonzentration bzw. spezifische Aktivität der Radiumisotope in den betreffenden wässrigen Lösungen und Feststoffproben zu bestimmen, um zusätzliche Informationen über Fließwege der Deckgebirgslösungen zu erhalten. Die Umsetzung steht noch aus.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 54 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Was ist die Asse? > Die Geschichte der Asse: Vom Salzbergwerk zum Atomlager. [http://www.asse.bund.de/Asse/DE/themen/was-ist/geschichte/geschichte\\_node.html](http://www.asse.bund.de/Asse/DE/themen/was-ist/geschichte/geschichte_node.html), Stand 10.06.2015
- [2] ASSE-GMBH: Darstellung der Veränderung der Salzlösungsaustritte im Baufeld an der Südflanke und Bewertung der Situation im Hinblick auf den Lösungszutritt aus dem Deckgebirge, 9A-64300000/GMÜ/GC/BY/0002/01, 31.07.2013
- [3] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (StrlSchV) vom 20.07.2001 (BGBl. I S. 1714 (2002, 1459)), zuletzt geändert durch Artikel 5 der Verordnung vom 11. Dezember 2014 (BGBl. I S. 2010)
- [4] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Freigabewerte für die Verwertung und Entsorgung von Zutrittslösung der Schachanlage Asse II. 9A/65161000/LA/BV/0020/00, 30.07.2012
- [5] BRENK SYSTEMPLANUNG GMBH: Standortbezogene Freigabe von Zutrittslösungen aus der Schachanlage Asse – Zwischenbericht zur Freigabe von Zutrittslösungen auf der Basis vollständiger Freigabemessungen. Aachen, 12.10.2008
- [6] BRENK SYSTEMPLANUNG GMBH: Beprobung und Analyse von Salzlösungen 2009, Schachanlage Asse II – Endbericht. Aachen, 16.12.2009
- [7] BRENK SYSTEMPLANUNG GMBH: Beprobung und Analyse von Salzlösungen 2010, Schachanlage Asse II. Aachen, 17.05.2011
- [8] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2011 – Schachanlage Asse II, 9A–65161000, LE-RB-0008, 18.11.2011
- [9] BRENK SYSTEMPLANUNG GMBH: Standortbezogene Freigabewerte von Zutrittslösungen aus der Schachanlage Asse – Abschlussbericht. Aachen, 05.05.2010
- [10] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II, 9A–65161000, LE-RB-0013, 13.11.2013
- [11] NIEDERSÄCHSISCHES MINISTERIUM FÜR UMWELT UND KLIMASCHUTZ: Genehmigungsbescheid für die Schachanlage Asse II, Bescheid 1/2010, Umgang mit radioaktiven Stoffen gemäß § 7 Strahlenschutzverordnung (StrlSchV). Hannover, 08.08.2010
- [12] ASSE-GMBH: Strahlenschutzfachanweisung STS-FAW-008 über Art, Umfang und Häufigkeit der Kontaminationskontrolle von Salzlösungen in Probenahmestellen, 9A/65240000/LE/JD/0001/01, Stand 10.06.2013
- [13] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Probeentnahmehandbuch für Charakterisierungsmessungen von salzhaltigen Lösungen und Feststoffen in der Schachanlage Asse II, Arbeitsanweisung Nr.: SW 1 – 2012/01, Berlin, 13.01.2012
- [14] ASSE-GMBH: Arbeitsanweisung – Probenahme Salzlösungen, 9A-65250000-01STS/LE/DA/0001/00, 15.03.2013
- [15] ASSE-GMBH: Strahlenschutzfachanweisung STS-FAW-013 Probenahme, 9A-62530000/01STS/LE/DA/0004/xx
- [16] NORM DIN 25482, TEIL 1: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen; Zählende Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses. 1989-04



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 55 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- [17] Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen. Herausgeber: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit  
[\(http://www.bmub.bund.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/strahlenschutz/radioaktivitaet-in-der-umwelt/messanleitungen/\)](http://www.bmub.bund.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/strahlenschutz/radioaktivitaet-in-der-umwelt/messanleitungen/)



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 56 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### GLOSSAR [1], [17]

**Abfall, radioaktiv:** Radioaktive Stoffe im Sinne des § 2 Abs. 1 und 2 des Atomgesetzes, die nach § 9a Abs. 1 Nr. 2 des Atomgesetzes geordnet beseitigt werden müssen.

**Abfallgebinde:** Endzulagernde Einheit aus Abfallprodukt und Abfallbehälter.

**Abfallprodukt:** Verarbeiteter radioaktiver Abfall ohne Verpackung oder unverarbeiteter radioaktiver Abfall in einem Behälter verpackt.

**Abklingzeit:** Die Abklingzeit ist diejenige Zeitspanne, in der die Aktivität eines radioaktiven Stoffes durch radioaktiven Zerfall auf einen gewünschten oder geforderten Wert abgenommen hat.

**Abwetter:** Wetterstrom hinter einem untertägigen Betriebspunkt bis zum Ausziehschacht.

**Aktivität:** Die Aktivität einer Menge eines Radionuklids in einem bestimmten Energiezustand ist der Quotient  $dN^*(t)/dt$ , wobei  $dN^*(t)$  der Erwartungswert für die Anzahl der spontanen Übergänge aus diesem Energiezustand im Zeitintervall  $dt$  ist.

Für die Praxis bedeutet dies, dass die Aktivität eines Radionuklids die Anzahl der Kernumwandlungen (Zerfälle) in einem Zeitintervall ist.

$$A(t) = \frac{dN^*(t)}{dt} = - \frac{dN(t)}{dt} = \lambda \cdot N(t)$$

Dabei bedeuten:

$A(t)$  Aktivität des Radionuklids zum Zeitpunkt  $t$  in Bq;  
 $N(t)$  Anzahl der Atome zum Zeitpunkt  $t$ ;  
 $\lambda$  Zerfallskonstante des Radionuklids in  $s^{-1}$ .

Die SI-Einheit der Aktivität ist das Becquerel (Bq).

**Aktivität, spezifisch:** Die spezifische Aktivität eines radioaktiven Stoffes oder Radionuklids ist der Quotient aus der Aktivität und der Masse dieses radioaktiven Stoffes.

$$a_r = \frac{A_r}{m}$$

Dabei bedeuten:

$a_r$  spezifische Aktivität in  $Bq \cdot kg^{-1}$ ;  
 $A_r$  Aktivität des radioaktiven Stoffes oder Radionuklids  $r$  in Bq;  
 $m$  Masse des radioaktiven Stoffes in kg.

Mit der Masse  $m$  ist in der Regel die Masse des gesamten radioaktiven Stoffes einschließlich aller nicht radioaktiven Beimengungen gemeint. Im Gegensatz hierzu wurde früher unter spezifischer Aktivität nur das Verhältnis der Aktivität eines Radionuklids zu seiner Masse verstanden.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 57 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Aktivitätskonzentration:

Die Aktivitätskonzentration eines radioaktiven Stoffes oder Radionuklids ist der Quotient aus der in einem Volumen enthaltenen Aktivität und dem Volumen.

$$c_r = \frac{A_r}{V}$$

Dabei bedeuten:

$c_r$  Aktivitätskonzentration des radioaktiven Stoffes oder Radionuklids  $r$  in  $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ;

$A_r$  Aktivität des radioaktiven Stoffes oder Radionuklids in Bq;

$V$  Volumen in  $\text{m}^3$ .

### Alphateilchen:

Ein Alphateilchen ist ein beim Alphazerfall vom Atomkern ausgesandtes zweifach positiv geladenes Teilchen, das aus zwei Neutronen und zwei Protonen (Heliumkern) besteht. Seine Ruhemasse beträgt  $6,64424 \cdot 10^{-27}$  kg.

### Analyse:

Eine Analyse ist die Bestimmung der Art der Bestandteile (qualitative Analyse) oder der Menge der Bestandteile (quantitative Analyse) eines Stoffes. Die Analyse besteht im Allgemeinen aus einer Probenvorbehandlung, einer chemischen Abtrennung einzelner Bestandteile, der Herstellung eines Messpräparates und der Messung.

### Becquerel:

Das Becquerel ist die SI-Einheit der Aktivität. Das Einheitenzeichen ist Bq.

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$$

Für die Praxis bedeutet dies: Ein radioaktiver Stoff hat die Aktivität von 1 Bq, wenn in ihm im Mittel pro Sekunde eine Kernumwandlung stattfindet.

Der Zusammenhang mit der alten Einheit Curie (Ci) lautet:

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} \quad \text{bzw.} \quad 1 \text{ Bq} = 27 \text{ pCi.}$$

### Betateilchen:

Ein Betateilchen ist ein negativ geladenes Elektron oder ein positiv geladenes Positron, das von einem Atomkern beim Betazerfall ausgesandt wird.

### Blindschacht:

Vertikaler Grubenbau (Schacht), der nicht in Verbindung mit der Oberfläche steht.

### Deckgebirge:

Gesamtheit der anstehenden Schichten im Hangenden (Gestein oberhalb einer betrachteten Gesteinsschicht) des Salzsattels Asse bis zur Tagesoberfläche (Post Zechstein).

### Deckgebirgs-lösungen:

Salzhaltige Lösungen, die aus dem Deckgebirge im Grubengebäude zutreten.

### Einlagerungskammer:

Planmäßig bergmännisch hergestellter Hohlraum, in dem radioaktive Abfälle eingelagert wurden.

### Emanation:

Unter der Emanation (auch Emanierung) versteht man die Radon-Freisetzung aus dem radium- bzw. thoriumhaltigen Kristallverband der Gesteins- und Bodenmatrix in den Porenraum und die Kluftsysteme des Bodens oder Untergrundes. Der Vorgang



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 58 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

der Emanation ist die Ursache der Radon-/Thoron-Konzentration der Bodenluft. Die Radon-/Thoron-Freisetzung aus der Bodenoberfläche in die Atmosphäre wird als Exalation bezeichnet. Nur der Anteil des Radons/Thorons, der durch Emanation aus dem mineralischen Korn in das Porenvolumen des Bodens gelangt, trägt zur Exhalation bei.

**Freigrenze:** Freigrenzen sind Werte der Aktivität und spezifischen Aktivität einzelner Radionuklide, die in Anlage III der StrlSchV aufgeführt sind. Der Umgang mit radioaktiven Stoffen, deren Aktivität oder spezifische Aktivität die Werte der Freigrenzen überschreitet, bedarf der Genehmigung und unterliegt den Bestimmungen der Überwachung nach der StrlSchV.

**Freisetzung von radioaktiven Stoffen:** Die Freisetzung von radioaktiven Stoffen ist die Abgabe von radioaktiven Stoffen aus Anlagen oder Einrichtungen auf dafür nicht vorgesehenen Wegen.

**Gammaquant:** Das Gammaquant ist das Energiequant (Photon) der Gammastrahlung. Seine Ruhemasse hat den Wert Null.

**Grenzwert:** Auf dem Gebiet des Rechts ist ein Grenzwert ein Wert, der nicht überschritten werden darf. Nach der StrlSchV ist die Nichteinhaltung, d. h. die Überschreitung der durch Gesetz oder Rechtsverordnung festgesetzten Grenzwerte, eine rechtswidrige Handlung, die aufsichtsrechtliche Maßnahmen nach sich zieht.

Prinzipiell ist auch auf dem Gebiet von Regeln und Richtlinien ein Grenzwert ein Wert, der nicht überschritten werden darf. Jedoch wird bei technischen Regeln, z. B. Regeln des Kerntechnischen Ausschusses, der Grenzwert auch als ein Schwellenwert, bei dem eine spezifische Maßnahme ergriffen werden muss, verstanden.

**Halbwertszeit:** Die Halbwertszeit  $t_r$  eines Radionuklids  $r$  ist diejenige Zeitspanne, in der dessen Aktivität auf die Hälfte abnimmt.

$$t_r = \frac{\ln 2}{\lambda_r}$$

Dabei ist  $\lambda_r$  die Zerfallskonstante des Radionuklids  $r$ .

Nach Ablauf von drei Halbwertszeiten sind noch ca. 10 %, nach sieben Halbwertszeiten noch ca. 1 % und nach zehn Halbwertszeiten noch ca. 0,1 % einer Ausgangsaktivität vorhanden.

Die Halbwertszeiten von Radionukliden reichen von weniger als  $10^{-12}$  s bis zu mehr als  $10^{12}$  a.

**Kontamination:** Als Kontamination bezeichnet man eine Verunreinigung mit radioaktiven Stoffen (Arbeitsflächen, Geräte, Räume, Komponenten, Wasser, Salzlösungen, Luft, Boden, Bauschutt u. a.).

**Laugenwirtschaft:** siehe Salzlösungsmanagement



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 59 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- Messanleitungen, Leitstellen:** Im Zusammenhang mit der Überwachung der bezogenen Aktivität radioaktiver Stoffe in verschiedenen Umweltmedien versteht man unter dem Begriff „Messanleitungen“ oder „Messanleitungen der Leitstellen“ eine Loseblattsammlung mit dem neuen Titel „Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“, früher „Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen“. Herausgeber der Messanleitungen ist das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit.
- Messgröße:** Eine Messgröße ist eine physikalische Größe, die Gegenstand einer Messung ist. Die Messgröße als Ziel der Auswertung von Messungen wird auch als Ergebnisgröße bezeichnet.
- Messmethode:** Eine Messmethode ist die allgemeine Beschreibung der logischen Abfolge von Handlungen zur Durchführung von Messungen.
- Messunsicherheit:** Die Messunsicherheit ist ein Maß für die Ungenauigkeit der Messung einer Messgröße. Die seit 1993 international vereinbarte Definition der Messunsicherheit lautet (DIN V ENV 13005, „GUM“):  
  
Die Messunsicherheit einer Messgröße ist ein Parameter, der dem Messergebnis beigeordnet ist und der die Streuung derjenigen Schätzwerte kennzeichnet, die der Messgröße auf der Basis vorliegender Information vernünftigerweise zugewiesen werden können.
- Messverfahren:** Ein Messverfahren ist die Gesamtheit der genau beschriebenen Tätigkeiten, wie sie bei der Ausführung spezieller Messungen entsprechend einer vorgegebenen Messmethode angewendet werden.
- Nachweisgrenze:** Siehe Kapitel 6.1.
- Nuklid:** Ein Nuklid ist eine Atomart mit einer bestimmten Protonenzahl (Kernladungszahl)  $Z$  und Neutronenzahl  $N$  des Atomkerns. Nuklide sind entweder stabil oder radioaktiv (siehe Radionuklid). Zur Kennzeichnung eines Nuklids wird im Allgemeinen der Name des Elements und die dazugehörige Massenzahl ( $M = Z + N$ ) angegeben, wie z. B. C-14 und Sr-90.
- Probe:** Die Probe ist eine Teilmenge eines Mediums, z. B. Luft, Wasser, Salzlösungen, Boden oder Salz, in der eine Größe, z. B. spezifische Aktivität oder Aktivitätskonzentration, bestimmt werden soll.
- Probeentnahme:** Eine Probeentnahme ist die Entnahme einer Probe aus einem Medium, beispielsweise aus einem Sumpf der Schachtanlage Asse II. Je nach Medium oder Umweltbereich kann die Probeentnahme ein aufwändiger Vorgang sein. Für die Probeentnahme gibt es entsprechende Arbeitsanweisungen [13, 14, 15] auf der Schachtanlage Asse II.
- Probenaufbereitung:** Die Probenaufbereitung ist eine physikalische Zerkleinerung oder chemische Auflösung einer Probe mit dem Ziel, die interessierenden Stoffe aus dem sonstigen Probenmaterial abzutrennen und ein Messpräparat herzustellen.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 60 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- Querschlag:** Quer zur Richtstrecke verlaufende horizontale Strecke.
- Radioaktivität:** Als Radioaktivität bezeichnet man die Eigenschaft bestimmter Nuklide (Radionuklide), spontan Teilchen- oder Gammastrahlung aus dem Atomkern zu emittieren oder nach Einfang eines Hüllelektrons durch den Kern Röntgenstrahlung aus der Hülle zu emittieren.
- Radioaktivität ist eine Eigenschaft, d. h. sie ist einer quantitativen Bestimmung (Messung) nicht zugänglich und daher keine Messgröße. Sie darf nicht mit der Aktivität verwechselt werden, die ein Maß für die Menge eines Radionuklids und eine Messgröße ist.
- Radionuklide, künstlich:** Künstliche Radionuklide sind vom Menschen durch Kernreaktionen erzeugte Radionuklide. Dazu gehören z. B. die beim Betrieb von Kernkraftwerken aufgrund der Kernspaltung entstehenden Spalt- und Aktivierungsprodukte (z. B. H-3, C-14, Co-60, Sr-90, Cs-137) sowie die in Beschleunigern hergestellten Radionuklide, die in Medizin, Forschung und Technik zur Anwendung kommen (z. B. F-18, Se-75, Tc-99m, I-123, I-131, Tl-201).
- Radionuklide, natürlich:** Natürliche Radionuklide sind in der Natur vorkommende Radionuklide, die nicht durch menschliche Tätigkeiten erzeugt und in die Umwelt eingebracht wurden. Dazu gehören die seit der Entstehung der Erde noch vorhandenen Radionuklide (primordiale Radionuklide) und die durch die kosmische Strahlung in der Atmosphäre gebildeten Radionuklide (kosmogene Radionuklide). Die bekanntesten Vertreter der primordialen Radionuklide sind K-40, Rb-87 sowie die Radionuklide der natürlichen Zerfallsreihen (U-238-, U-235-, Th-232-Zerfallsreihe). Vertreter der kosmogenen Radionuklide sind z. B. H-3, Be-7 und C-14.
- Richtstrecke:** Horizontale Strecke, die parallel zu den Salzschieben (auf der Asse etwa in West-Ost-Richtung) verläuft.
- Rollloch:** Geneigte oder vertikale Verbindung von Grubenräumen, die z. B. während der Salzgewinnungsphase in der Asse angelegt wurden, um Salz unter Nutzung der Schwerkraft zu fördern.
- Salzlösungsmanagement:** Umgang mit den im Bergwerk vorhandenen Flüssigkeiten, z. B. Sammlung und Transport von Zutrittswässern.
- Sohle:** Unter Sohle versteht man entweder die untere Grenzfläche (Boden) eines Grubenbaus oder die Gesamtheit der annähernd in einem Niveau aufgefahrene Grubenbaue.
- Strahlung, ionisierend:** Strahlung, die aus ionisierenden Teilchen besteht, d. h. Korpuskel oder Photonen, deren Teilchenenergie so hoch ist, dass sie Materie zu ionisieren vermögen, wird als ionisierende Strahlung bezeichnet.
- Sumpf:** Vertiefung unterhalb des Streckenniveaus in der sich Flüssigkeit (Salzlösung) sammelt.
- Tiefenaufschluss:** Grubenbereich unterhalb der 800-m-Sohle in der Schachtanlage Asse II.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 61 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Umgebungsüberwachung:**

Als Umgebungsüberwachung wird die Überwachung von Aktivitätskonzentrationen oder spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Umweltmedien sowie die Überwachung der Ortsdosis und Ortsdosisleistung in der Umgebung von kerntechnischen Anlagen bezeichnet.

**Zutrittslösung:**

Salzlösungen, die im Grubengebäude zutreten.



Bundesanmt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 62 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### ANHANG A

## FOTODOKUMENTATION ÜBER DIE PROBEENTNAHMEN VON SALZLÖSUNGEN UND SALZEN IM JAHR 2015



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 63 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 1



**Bild 1 und 2:** Speicherbecken 3 auf der 490-m-Sohle SB3

### Lfd. Nr. 2



**Bild 3 und 4:** S-Stoß an der Begleitstraße auf der 553-m-Sohle L553007

### Lfd. Nr. 3



**Bild 5:** Zugang zum Abbau 3W/574 auf der 574-m-Sohle L574006/1



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 64 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 4



**Bild 6:** Bohrung 119 zwischen 658–637 Abbau 3 auf der 658-m-Sohle L658020

### Lfd. Nr. 5



**Bild 7 und 8:** Sammelbehälter 1, 40 m<sup>3</sup> auf der 658-m-Sohle L658008-S1

### Lfd. Nr. 6



**Bild 9:** Salz aus L658008-S1 auf der 658-m-Sohle L658008-F



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 65 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 7



Bild 10 und 11: Frische Zutrittslösung im Abbau 3 auf der 658-m-Sohle L658008

### Lfd. Nr. 8



Bild 12 und 13: Rollloch R1/725 in der Richtstrecke nach Westen auf der 725-m-Sohle L725005

### Lfd. Nr. 9

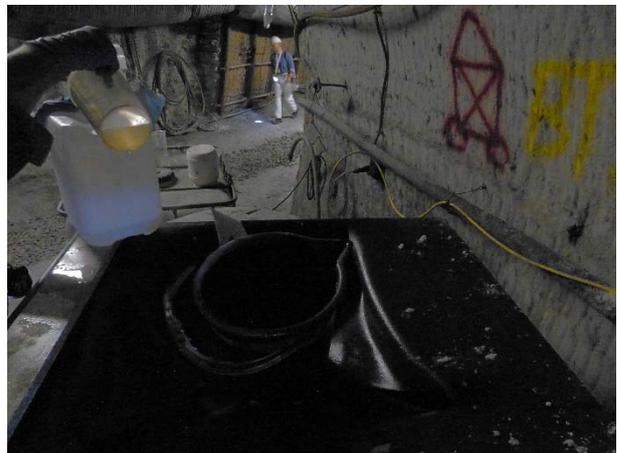


Bild 14 und 15: Rollloch R2/725 in der Richtstrecke nach Westen auf der 725-m-Sohle L725006



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 66 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 10



**Bild 16 und 17:** Sumpf in der Richtstrecke nach Westen im Pfeiler 2–3 auf der 725-m-Sohle P725004

### Lfd. Nr. 11



**Bild 18:** Schlitz in der Richtstrecke nach Westen im Pfeiler 2–3 auf der 725-m-Sohle P725010

### Lfd. Nr. 12



**Bild 19 und 20:** Schlitz am Blindschacht 2 in der Richtstrecke nach Westen auf der 725-m-Sohle P725007



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 67 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 13



**Bild 21 und 22:** Erkundungsbohrung 08/725 im Pfeiler 2–3 auf der 725-m-Sohle P725019

### Lfd. Nr. 14



**Bild 23 und 24:** Erkundungsbohrung 09/725 im Pfeiler 3–4 auf der 725-m-Sohle P725020

### Lfd. Nr. 15



**Bild 25:** Sumpf gegenüber dem ehemaligen Sprengstoffmagazin auf der 750-m-Sohle P750040



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 68 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 16



**Bild 26 und 27:** „Reichert-Sumpf-West“ auf der 750-m-Sohle P750061

### Lfd. Nr. 17



**Bild 28:** „Reichert-Sumpf-Süd“ auf der 750-m-Sohle P750064

### Lfd. Nr. 18



**Bild 29:** „Reichert-Sumpf-Nord“ auf der 750-m-Sohle P750009



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 69 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 19



Bild 30 und 31: „Reichert-Sumpf-Ost“ auf der 750-m-Sohle P750010

### Lfd. Nr. 20



Bild 32 und 33: Sumpf im Stummelort gegenüber Schacht 4 auf der 750-m-Sohle P750039

### Lfd. Nr. 21

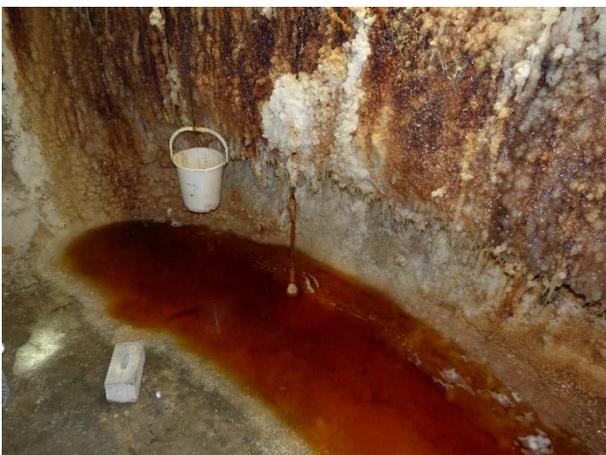


Bild 34 und 35: Sumpf im Zugang zum Abbau 9E auf der 750-m-Sohle P750006-1



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 70 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 22



**Bild 36:** Zulauf zum Sumpf im Zugang zum Abbau 9E auf der 750-m-Sohle P750006-2

### Lfd. Nr. 23



**Bild 37:** Schlitz vor dem Zugang zur Einlagerungskammer 4E auf der 750-m-Sohle P750041

### Lfd. Nr. 24

Siehe Bild 37: Salz aus P750041 auf der 750-m-Sohle P750041-F



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 71 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 25



**Bild 38 und 39:** Schlitz vor dem Zugang zur Einlagerungskammer 4W auf der 750-m-Sohle P750042

### Lfd. Nr. 26

Siehe Bild 38 und 39: Salz aus P750042 auf der 750-m-Sohle P750042-F

### Lfd. Nr. 27



**Bild 40 und 41:** Schlitz vor dem Zugang zur Einlagerungskammer 8E auf der 750-m-Sohle P750043

### Lfd. Nr. 28

Siehe Bild 40 und 41: Salz aus P750043 auf der 750-m-Sohle P750043-F



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 72 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 29



**Bild 42 und 43:** Schlitz vor dem Zugang zur Einlagerungskammer 8W auf der 750-m-Sohle P750044

### Lfd. Nr. 30

Siehe Bild 42 und 43: Salz aus P750044 auf der 750-m-Sohle P750044-F

### Lfd. Nr. 31



**Bild 44:** Schlitz vor dem Querschlag zwischen ELK 8 und Abbau 9 auf der 750-m-Sohle P750045

### Lfd. Nr. 32

Siehe Bild 44: Salz aus P750045 auf der 750-m-Sohle P750045-F



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 73 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 33



**Bild 45 und 46:** Umfahrung Blindschacht 2 und Baugrund WL-750-16a auf der 750-m-Sohle P750071

### Lfd. Nr. 34



**Bild 47 und 48:** Sumpf im 1. westlichen Querschlag östlich des Abbaues 9 auf der 750-m-Sohle P750023

### Lfd. Nr. 35



**Bild 49:** Nördliche Richtstrecke nach Osten vor Sumpf vor ELK 12 auf der 750-m-Sohle P750084



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 74 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 36

Siehe Bild 49: Salz aus P750084 auf der 750-m-Sohle P750084-F

### Lfd. Nr. 37



**Bild 50:** Erkundungsbohrung 750-2 westlich Blindschacht 4 Abbau 3E auf der 750-m-Sohle P750153

### Lfd. Nr. 38



**Bild 51:** Erkundungsbohrung 750-3 westlich Blindschacht 4 Abbau 3E auf der 750-m-Sohle P750154



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 75 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Lfd. Nr. 39



**Bild 52:** Erkundungsbohrung 750-9, Kaliabbau 9 auf der 750-m-Sohle P750161

### Lfd. Nr. 40



**Bild 53:** Erkundungsbohrung 750-10, Kaliabbau 9 auf der 750-m-Sohle P750162

### Lfd. Nr. 41



**Bild 54 und 55:** Becken im Hauptquerschlag nach Norden auf der 750-m-Sohle P750049



Bundesanmt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 76 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## ANHANG B

### RADIOLOGISCHE MESSWERTE

Tabelle B-1:	Salzlösung von der 490-m-Sohle
Tabelle B-2:	Salzlösung von der 553-m-Sohle
Tabelle B-3:	Salzlösung von der 574-m-Sohle
Tabelle B-4 bis Tabelle B-7:	Salzlösungen von der 658-m-Sohle
Tabelle B-8 bis Tabelle B-14:	Salzlösungen von der 725-m-Sohle
Tabelle B-15 bis Tabelle B-41:	Salzlösungen und Feststoffproben (Salze) von der 750-m-Sohle

#### Anmerkungen:

1. Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Messergebnisse der Radionuklidbestimmungen, die Nachweisgrenzen (NWG) der jeweiligen Messung und für Ergebnisse oberhalb der NWG auch die kombinierte Standardmessunsicherheit ( $2\sigma$ ). Die kombinierte Standardmessunsicherheit setzt sich zusammen aus der Unsicherheit, die durch die Zählstatistik bedingt ist, sowie aus den Unsicherheiten des Kalibrierfaktors und der chemischen Ausbeute. Keine Berücksichtigung in der kombinierten Standardmessunsicherheit finden eventuell auftretende Inhomogenitäten des Probenmaterials.
2. Die Messwerte für die Dichte ( $\rho$  in  $\text{g/cm}^3$ ), die Temperatur ( $T$  in  $^{\circ}\text{C}$ ), die Leitfähigkeit ( $Lf$  in  $\text{mS/cm}$ ) und den pH-Wert wurden bei der Probeentnahme vor Ort bestimmt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 77 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 1: Messwerte SB 3, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
SB3	490 m	Speicherbecken 3	30.06.2015 13:45	15S546
<b>MP_SB3</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,2003	29,4	233	7,01

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	4,1	88	6	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,61	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,20	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Beta-LSC	0,008	0,035	0,006	BfS, SW 1.5	
<b>Po-210</b>	Alphaspektrometrie	0,003	0,005	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-224</b>	Gammaspektrometrie	0,37	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,22	0,03	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,007	0,56	0,08	BfS, SW 15	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,009	0,004	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,010	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 78 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 2: Messwerte L553007, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L553007	553 m	S-Stoß an der Begleitstraße	30.06.2015 14:00	15S547
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,2824	34,2	188,1	6,95

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	116	14	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	3,6	1.070	70	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,21	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,34	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	1,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,36	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,79	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Beta-LSC	0,008	0,014	0,004	BfS, SW 1.5	
<b>Po-210</b>	Alphaspektrometrie	0,004	0,008	0,003	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,006	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,012	0,030	0,009	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,017	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,012	0,026	0,009	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 79 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 3: Messwerte L574006/1, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L574006-01	574 m	Zugang zum Abbau 3W/574	30.06.2015 14:20	15S548
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,2899	34,5	176,4	6,88

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	147	17	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	7,8	1.236	74	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,26	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	2,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,29	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,59	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Beta-LSC	0,008	0,009	0,004	BfS, SW 1.5	
<b>Po-210</b>	Alphaspektrometrie	0,004	0,006	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,004	0,010	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,022	0,096	0,023	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,021	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,018	0,048	0,014	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 80 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 4: Messwerte L658020, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L658020	658 m	Bohrung 119 zwischen 658-637 Abbau 3, ehemalige Speicherstrecke auf der 658-m-Sohle	30.06.2015 14:35	
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC				BfS, SW 1.5	
C-14 ges.	Beta-LSC				URA	
C-14 anorg.	Beta-LSC				URA	
K-40	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
Po-210	Alphaspektrometrie				BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)				BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta				BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie				BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie				BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie				BfS, SW 1.5	

Anmerkung: Messstelle trocken! Eine Entnahme von Salzlösung war nicht möglich!



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 81 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 5: Messwerte L658008-S1, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L658008-S1	658 m	Salzlösung von L 658008 im Sammelbehälter 1 (50 m <sup>3</sup> )	30.06.2015 14:50	15S549
<b>MP_27-S1</b>	<b>ρ [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,2050	31,2	234,0	7,16

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	2,4	88	6	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,57	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,19	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-224</b>	Gammaspektrometrie	0,30	1,76	0,16	BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,23	0,03	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,008	0,62	0,10	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,005	0,014	0,004	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,005	0,009	0,003	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 82 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 6: Messwerte L658008-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L658008-F	658 m	auskristallisiertes Salz von L658008 im Sammelbehälter 1 (40 m <sup>3</sup> )	30.06.2015 14:50	
		T [°C]		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Ra-228</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Th-228</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>U-235</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>U-238</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	

Anmerkung: Eine Entnahme von Salz war nicht möglich!



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 83 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 7: Messwerte L658008, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L658008	658 m	Abbau 3/658, Firste, SW-Ecke des S-Stoßes	30.06.2015 14:40	15S550
<b>MP_27-Z</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,205	31,2	234	7,02

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>C-14</b> ges.	Beta-LSC	0,18	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>C-14</b> anorg.	Beta-LSC	0,07	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	4,4	94	6	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,54	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,19	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Beta-LSC	0,007	0,024	0,005	BfS, SW 1.5	
<b>Po-210</b>	Alphaspektrometrie	0,003	0,007	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-224</b>	Gammaspektrometrie	0,46	2,46	0,16	BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,23	0,03	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,006	0,59	0,09	BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,005	0,038	0,008	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,005	0,032	0,007	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 84 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 8: Messwerte L725005, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L725005	725 m	Rollloch R1/725 in der Richtstrecke nach Westen	01.07.2015 08:30	15S551
<b>MP_RL1</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,3024	34,3	127,0	6,05

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	168	19	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	3,6	833	52	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,20	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,10	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,31	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	1,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,34	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,71	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,004	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,008	0,031	0,008	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,028	0,007	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 85 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 9: Messwerte L725006, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L725006	725 m	Rollloch R2/725 in der Richtstrecke nach Westen	01.07.2015 09:05	15S552
<b>MP_RL2</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,2116	32,5	227	6,83

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	41,7	6,3	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	5,9	186	12	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,87	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,26	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,022	0,003	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,008	0,055	0,010	BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,012	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 86 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 10: Messwerte P725004, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P725004	725 m	Schram+Sumpf in der Richtstrecke nach Westen im Pfeiler 2-3	01.07.2015 08:50	15S553
<b>MP_38</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,2173	32,9	217	6,94

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	60,4	8,1	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	5,6	259	16	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,10	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,23	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,84	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,23	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,43	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,018	0,003	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,009	0,034	0,008	BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,009	0,038	0,010	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,008	0,024	0,007	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 87 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 11: Messwerte P725010, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P725010	725 m	Schram+Schlitz in der Richtstrecke nach Westen im Pfeiler 2-3	01.07.2015 08:45	15S554
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,3010	34,1	120,7	5,72

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	497	56	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	10	539	32	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,20	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	1,4	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,10	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,22	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,38	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,005	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 88 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 12: Messwerte P725007, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P725007	725 m	Schram+Schlitz in der Richtstrecke nach Westen, nahe BS 2	01.07.2015 09:15	15S555
<b>MP_39/1</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,235	33,9	198,8	6,72

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	2.870	315	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	6	420	26	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,26	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	1,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,11	2,3	0,2	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,26	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,48	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,005	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,006	0,012	0,004	BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,004	0,014	0,004	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,004	0,009	0,003	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 89 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 13: Messwerte P725019, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P725019	725 m	EBrg. 08/725 im Pfeiler 2-3/725	01.07.2015 08:55	15S556
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,2192	33,9	210,0	6,86

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	73,2	9,4	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	7,1	284	18	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,55	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,28	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,004	0,016	0,003	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,010	0,070	0,014	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,008	0,049	0,011	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 90 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 14: Messwerte P725020, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P725020	725 m	EBrg. 09/725 im Pfeiler 3-4/725	01.07.2015 09:25	15S557
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,2313	34,3	195,4	6,56

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	5.020	553	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	6,0	396	26	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,27	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,97	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,11	3,6	0,3	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,27	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,49	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,007	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,006	0,081	0,015	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,006	0,051	0,011	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 91 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 15: Messwerte P750040, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750040	750 m	Sumpf im Stummelort gegenüber ehem. Sprengstoff-Magazin	01.07.2015 10:55	15S558
<b>MP_SK</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,3171	29,1	98,9	6,36

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	14,3	4,0	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	5,5	166	10	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,49	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,25	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,007	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,016	0,005	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,011	0,004	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 92 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 16: Messwerte P750061, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750061	750 m	„Reichelt-Sumpf-West“	01.07.2015 10:20	15S559
<b>MP_RS-a</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,3361	32,2	85,5	6,20

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	117	14	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	3,3	169	10	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,03	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,52	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Gammaspektrometrie	0,40	0,72	0,22	BfS, SW 1.3	
<b>Po-210</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,55	0,08	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,005	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,122	0,022	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,010	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,058	0,012	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 93 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 17: Messwerte P750064, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750064	750 m	„Reichelt-Sumpf-Süd“	01.07.2015 10:30	15S560
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,316	31,9	101,6	6,58

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	43,9	6,5	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	3,6	154	10	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,38	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,20	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Beta-LSC	0,012	0,18	0,03	BfS, SW 1.5	
<b>Po-210</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,048	0,010	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,004	0,020	0,003	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,008	0,013	0,005	BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,009	0,014	0,005	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,009	0,004	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 94 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 18: Messwerte P750009, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750009	750 m	„Reichelt-Sumpf-Nord“	01.07.2015 10:10	15S561
<b>MP_RS-b</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,3538	32,4	71,4	5,92

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	56,6	7,7	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	3,8	67,8	4,6	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,47	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Beta-LSC	0,03	0,19	0,03	BfS, SW 1.5	
<b>Po-210</b>	Alphaspektrometrie	0,006	0,052	0,010	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,007	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,010	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,027	0,007	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,006	0,008	0,003	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 95 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 19: Messwerte P750010, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750010	750 m	„Reichelt-Sumpf-Ost“	01.07.2015 10:05	15S562
<b>MP_RS-c</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,3261	32,8	93,6	5,92

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	26,0	4,8	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	4,2	125	8	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,63	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,21	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,30	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Gammaspektrometrie	0,92	2,28	0,39	BfS, SW 1.3	
<b>Po-210</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,60	0,09	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,051	0,006	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,009	0,19	0,03	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,005	0,034	0,008	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,005	0,009	0,003	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 96 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 20: Messwerte P750039, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750039	750 m	Sumpf im Stummelort gegenüber Schacht 4	01.07.2015 11:15	15S563
<b>MP_LSCH4</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,3489	28,9	74,2	6,09

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	76,5	9,7	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	2,9	39,1	3,0	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,51	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 97 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 21: Messwerte P750006-1, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750006-1	750 m	stehende Lösung im Sumpf im Zugang zum Abbau 9E	02.07.2015 11:05	15S564
<b>MP_36/1</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,2841	32,6	135,1	6,25

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	13.500	1.490	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
<b>C-14 ges.</b>	Beta-LSC	0,10	< NWG		URA	
<b>C-14 anorg.</b>	Beta-LSC	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	12	525	32	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,76	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,06	0,25	0,03	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,22	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 98 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 22: Messwerte P750006-2, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750006-2	750 m	tropfende Lösung im Sumpf im Zugang zum Abbau 9E	02.07.2015 11:10	15S565
<b>MP_36/2</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,2676	32,4	148,8	6,27

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	4.760	524	BfS, SW 1.5	
<b>C-14 ges.</b>	Beta-LSC	0,09	< NWG		URA	
<b>C-14 anorg.</b>	Beta-LSC	0,04	0,06	0,02	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	9,6	511	32	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,10	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	1,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,09	0,12	0,03	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,20	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,38	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 99 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 22a: Messwerte P750006-2, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750006-2	750 m	tropfende Lösung im Sumpf im Zugang zum Abbau 9E	20.08.2015 12:00	15S588
<b>MP_36/2</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,2617	32,4	150,9	5,889

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	5040	660	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	8,8	531	34	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,19	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,82	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,34	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 100 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 23: Messwerte P750041, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750041	750 m	Schlitz vor dem Zugang zur ELK 4E	02.07.2015 12:35	15S566
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,3345 <sup>*)</sup>	33,5	86,6	6,12

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	970	14.200	2.300	BfS, SW 1.5	
C-14 ges.	Beta-LSC	0,10	2,9	0,3	URA	
C-14 anorg.	Beta-LSC	0,06	0,08	0,04	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
K-40	Gammaspektrometrie	6,2	91,3	6,4	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sr-90	Low-Level-Beta	0,06	< NWG		BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,23	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,32	1,05	0,20	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,32	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	5,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	2,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	12	9.520	900	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,42	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,47	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,03	0,28	0,04	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,007	0,12	0,02	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,004	0,032	0,004	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,008	0,054	0,010	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,009	0,009	0,004	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,008	0,010	0,004	BfS, SW 1.5	
Pu-238	Alphaspektrometrie	0,010	< NWG		BfS, SW 1.5	
Pu-239/240	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	
Am-241	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	

<sup>\*)</sup> Nach der Verdünnung betrug die Dichte **1,2742 g/cm<sup>3</sup>**!

**Korrekturrechnung auf Grund der Verdünnung:** Messwert x **1,23** = Aktivitätskonzentration!



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 101 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 24: Messwerte P750041-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750041-F	750 m	auskristallisiertes Salz aus der Salzlösung P750041	02.07.2015 12:40	15Z567
		<b>T [°C]</b>		
		33,5		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	22	2.100	120	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	1,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	1,4	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	1,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	63	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	82	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	23	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	9,2	160.000	14.500	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	3,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	4,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Gammaspektrometrie	120	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Gammaspektrometrie	4,6	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-228</b>	Gammaspektrometrie	5,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>U-238</b>	Gammaspektrometrie	110	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 102 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 25: Messwerte P750042, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750042	750 m	Schlitz vor dem Zugang zur ELK 4W	02.07.2015 12:20	15S568
<b>MP_L2</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,2371	33,2	193,2	6,94

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	780	3.030.000	450.000	BfS, SW 1.5	
C-14 ges.	Beta-LSC	0,25	647	93	BfS, SW 1.5	
C-14 anorg.	Beta-LSC	0,11	21,2	3,2	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
K-40	Gammaspektrometrie	18	414	26	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sr-90	Low-Level-Beta	0,06	0,10	0,03	BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,26	< NWG		BfS, SW 1.5	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,95	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	3,4	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,33	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	3,1	726	70	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,33	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,34	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,02	0,03	0,01	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,005	0,025	0,006	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,007	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,011	0,024	0,007	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,005	0,073	0,014	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,005	0,055	0,011	BfS, SW 1.5	
Pu-238	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
Pu-239/240	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
Am-241	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 103 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 26: Messwerte P750042-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750042-F	750 m	auskristallisiertes Salz aus der Salzlösung P750042	02.07.2015 12:15	15Z569
<b>MP_L2-F</b>		<b>T [°C]</b>		
		33,2		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	8,2	123	12	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,4	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	2,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	5,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,8	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,6	225	20	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	2,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	1,7	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Gammaspektrometrie	2,7	4,6	1,6	BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Gammaspektrometrie	1,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-228</b>	Gammaspektrometrie	1,8	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Th-228</b>	Gammaspektrometrie	1,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>U-238</b>	Gammaspektrometrie	5,3	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 104 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 27: Messwerte P750043, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750043	750 m	Schlitz vor dem Zugang zur ELK 8E	02.07.2015 12:05	15S570
<b>MP_L3</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,2618	33,0	163,8	6,51

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	770	2.640.000	396.000	BfS, SW 1.5	
C-14 ges.	Beta-LSC	0,25	255	37	BfS, SW 1.5	
C-14 anorg.	Beta-LSC	0,06	11,6	1,7	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	8,9	704	42	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,11	0,19	0,05	BfS, SW 1.3	
Sr-90	Low-Level-Beta	0,05	0,10	0,03	BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,27	< NWG		BfS, SW 1.5	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	3,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	1,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	10	13.400	1.200	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,31	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,39	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,02	0,16	0,03	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,006	0,11	0,02	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,004	0,012	0,003	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,012	0,013	0,007	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,006	0,036	0,008	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,006	0,041	0,009	BfS, SW 1.5	
Pu-238	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
Pu-239/240	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
Am-241	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 105 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 28: Messwerte P750043-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750043-F	750 m	auskristallisiertes Salz aus der Salzlösung P750043	02.07.2015 12:10	15Z571
<b>MP_L3-F</b>		<b>T [°C]</b>		
		33,0		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	9,7	239	10	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,6	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,6	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	9,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	13,9	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	2,8	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	1,6	4.340	400	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	2,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	1,8	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Gammaspektrometrie	18	25	8	BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Gammaspektrometrie	3,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-228</b>	Gammaspektrometrie	2,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Th-228</b>	Gammaspektrometrie	4,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>U-238</b>	Gammaspektrometrie	18	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 106 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 29: Messwerte P750044, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750044	750 m	Schlitz vor dem Zugang zur ELK 8W	02.07.2015 11:50	15S572
<b>MP_L4</b>	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,2756 *)	33,4	148,8	5,95

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	960	3.230.000	484.000	BfS, SW 1.5	
C-14 ges.	Beta-LSC	0,33	347	50	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
C-14 anorg.	Beta-LSC	0,05	0,47	0,08	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	4,5	672	34	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,12	0,69	0,07	BfS, SW 1.3	
Sr-90	Low-Level-Beta	0,06	0,12	0,04	BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,32	< NWG		BfS, SW 1.5	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	1,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	3,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	2,7	2.100	180	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,36	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,36	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	3,4	5,0	1,5	BfS, SW 1.3	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,01	2,35	0,34	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,004	0,010	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,011	0,029	0,008	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,008	0,067	0,014	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,010	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,007	0,048	0,011	BfS, SW 1.5	
Pu-238	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
Pu-239/240	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
Am-241	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	

\*) Nach der Verdünnung betrug die Dichte **1,2249 g/cm<sup>3</sup>!**

**Korrekturrechnung auf Grund der Verdünnung:** Messwert x **1,23** = Aktivitätskonzentration!



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 107 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 30: Messwerte P750044-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750044-F	750 m	auskristallisiertes Salz aus der Salzlösung P750044	02.07.2015 11:55	15Z573
<b>MP_L4-F</b>		<b>T [°C]</b>		
		33,4		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	10	335	13	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,6	0,7	0,3	BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,6	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,6	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	5,4	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	9,7	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	1,6	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,9	1.100	100	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	2,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	2,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Gammaspektrometrie	11	161	16	BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Gammaspektrometrie	2,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-228</b>	Gammaspektrometrie	2,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Th-228</b>	Gammaspektrometrie	2,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>U-238</b>	Gammaspektrometrie	11	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 108 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 31: Messwerte P750045, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750045	750 m	Schlitz vor dem Querschlag zwischen ELK 8 und Abbau 9	02.07.2015 11:20	15S574
<b>MP_L5</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,3491	33,8	76,2	6,42

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	5.420	596	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	2,4	35,5	2,8	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sr-90</b>	Low-Level-Beta	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Tc-99</b>	Beta-LSC	0,32	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,48	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,06	1,90	0,20	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,19	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,21	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Beta-LSC	0,009	0,18	0,03	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,013	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,018	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,005	0,016	0,005	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	Doppelbest.
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,005	0,009	0,003	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
<b>Pu-238</b>	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>Pu-239/240</b>	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>Am-241</b>	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 109 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 32: Messwerte P750045-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750045-F	750 m	auskristallisiertes Salz aus der Salzlösung P750045	02.07.2015 11:30	15Z575
MP_L5-F		<b>T [°C]</b>		
		33,8		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	4,5	80	5	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,20	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,43	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,90	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,18	2,70	0,24	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,44	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,62	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Gammaspektrometrie	1,4	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Gammaspektrometrie	0,36	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-228</b>	Gammaspektrometrie	0,72	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Th-228</b>	Gammaspektrometrie	0,25	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>U-238</b>	Gammaspektrometrie	1,5	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 110 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 33: Messwerte P750071, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750071	750 m	Austritt in der nördl. Umfahrung von BS 2 und aus dem Baugrund WL-750-16a	30.06.2015 12:10 bis 13:10	15S576
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,3325	36,5	98,9	5,74

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	780	3.540	670	BfS, SW 1.5	
<b>C-14</b> ges.	Beta-LSC	0,09	0,09	0,01	URA	
<b>C-14</b> anorg.	Beta-LSC	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	5,2	101	7	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sr-90</b>	Low-Level-Beta	0,06	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	3,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	7,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	1,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	7,0	3.920	380	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,34	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,34	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Beta-LSC	0,03	0,46	0,07	BfS, SW 1.5	
<b>Po-210</b>	Alphaspektrometrie	0,006	0,22	0,04	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,028	0,004	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,007	0,042	0,008	BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,004	0,011	0,003	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,004	0,010	0,003	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 111 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 34: Messwerte P750023, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750023	750 m	Sumpf im 1. westl. Querschlag östl. des Abbaues 9	02.07.2015 10:55	15S577
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,3067	33,4	113,7	5,36

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	13.600	1.500	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	7,6	310	20	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sr-90</b>	Low-Level-Beta	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Tc-99</b>	Beta-LSC	0,27	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,69	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,08	0,17	0,03	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,31	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Beta-LSC	0,02	0,28	0,04	BfS, SW 1.5	
<b>Po-210</b>	Alphaspektrometrie	0,004	0,21	0,03	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,004	0,009	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,012	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,009	0,051	0,011	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,022	0,006	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 112 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 35: Messwerte P750084, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750084	750 m	nördl. RS n. Osten vor Sumpf vor ELK 12	02.07.2015 13:30	15S578
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,3175	32,0	92,7	5,38

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	780	609.000	91.400	BfS, SW 1.5	
C-14 ges.	Beta-LSC	0,20	4,3	0,5	URA	
C-14 anorg.	Beta-LSC	0,05	0,08	0,03	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	19	170	12	BfS, SW 1.3	Doppelbest.
Co-60	Gammaspektrometrie	0,56	3,82	0,21	BfS, SW 1.3	Doppelbest.
Sr-90	Low-Level-Beta	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,75	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,26	20,4	2,3	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
Ag-108m	Gammaspektrometrie	1,0	< NWG		BfS, SW 1.3	Doppelbest.
Sb-125	Gammaspektrometrie	16,7	< NWG		BfS, SW 1.3	Doppelbest.
I-129	Gammaspektrometrie	37	< NWG		BfS, SW 1.3	Doppelbest.
Ba-133	Gammaspektrometrie	5,3	< NWG		BfS, SW 1.3	Doppelbest.
Cs-137	Gammaspektrometrie	60	112.600	13.400	BfS, SW 1.3	Doppelbest.
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,93	< NWG		BfS, SW 1.3	Doppelbest.
Eu-154	Gammaspektrometrie	1,40	< NWG		BfS, SW 1.3	Doppelbest.
Pb-210	Beta-LSC	0,04	2,70	0,39	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,007	0,64	0,10	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,015	0,003	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	0,018	0,005	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,006	0,021	0,005	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,005	0,007	0,003	BfS, SW 1.5	
Pu-238	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	Doppelbest.
Pu-239/240	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	Doppelbest.
Am-241	Alphaspektrometrie	0,005	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 113 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 36: Messwerte P750084-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750084-F	750 m	auskristallisiertes Salz aus der Salzlösung P750084	02.07.2015 13:30	
		<b>T [°C]</b>		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Ra-228</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>Th-228</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	
<b>U-238</b>	Gammaspektrometrie				BfS, SW 1.3	

Anmerkung: Eine Entnahme von Salz war nicht möglich!



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 114 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 37: Messwerte P750153, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750153	750 m	EBrg. 750-2 westl. BS 4/750 Abbau 3E	01.07.2015 11:30	15S579
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,3083	30,9	112,7	6,05

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	5,6	339	22	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,22	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	1,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,10	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,25	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,45	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,008	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,007	0,032	0,008	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,006	0,013	0,004	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 115 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 38: Messwerte P750154, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750154	750 m	EBrg. 750-3 westl. BS 4/750 Abbau 3E	01.07.2015 11:35	15S580
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,310	31,0	111,8	5,70

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	16	371	22	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,68	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,33	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,005	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,010	0,030	0,008	BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,006	0,036	0,008	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,006	0,017	0,005	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 116 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 39: Messwerte P750161, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750161	750 m	EBrg. 750-9, Kaliabbau 9	02.07.2015 08:05	15S581
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,3048	34,3	115,9	5,69

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	13,3	3,9	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	5,6	286	18	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,21	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	1,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,10	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,10	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,23	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,44	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,015	0,002	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,008	0,047	0,009	BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,005	0,010	0,003	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,005	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 117 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 40: Messwerte P750162, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750162	750 m	EBrG. 750-10, Kaliabbau 9	02.07.2015 08:10	15S582
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,3069	34,2	113,3	5,82

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,7	30,6	5,3	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	1,8	276	18	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,59	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,24	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,004	0,019	0,003	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,009	0,018	0,006	BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,012	0,016	0,006	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 118 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tabelle 41: Messwerte P750049, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P750049	750 m	Becken im Hauptquerschlag nach Norden	01.07.2015 12:00	15S583
<b>MP_QN</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>Lf [mS/cm]</b>	<b>pH-Wert</b>
	1,2997	30,7	120,1	6,52

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- $\sigma$	Labor	Bemerkung
<b>H-3</b>	Beta-LSC	7,6	193	22	BfS, SW 1.5	
<b>K-40</b>	Gammaspektrometrie	3,9	253	16	BfS, SW 1.3	
<b>Co-60</b>	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sr-90</b>	Low-Level-Beta	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>Nb-94</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Tc-99</b>	Beta-LSC	0,26	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>Ag-108m</b>	Gammaspektrometrie	0,03	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Sb-125</b>	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>I-129</b>	Gammaspektrometrie	0,57	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Ba-133</b>	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Cs-137</b>	Gammaspektrometrie	0,06	0,32	0,04	BfS, SW 1.3	
<b>Eu-152</b>	Gammaspektrometrie	0,10	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Eu-154</b>	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
<b>Pb-210</b>	Beta-LSC	0,02	0,26	0,04	BfS, SW 1.5	Doppelbest.
<b>Po-210</b>	Alphaspektrometrie	0,004	0,064	0,011	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-226</b>	Emanation (Rn-222)	0,003	0,020	0,003	BfS, SW 1.5	
<b>Ra-228</b>	Low-Level-Beta	0,007	0,007	0,004	BfS, SW 1.5	
<b>U-233/234</b>	Alphaspektrometrie	0,006	0,039	0,009	BfS, SW 1.5	
<b>U-235</b>	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
<b>U-238</b>	Alphaspektrometrie	0,006	0,020	0,005	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 119 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### ANHANG C

## METHODEN ZUR BESTIMMUNG AUSGEWÄHLTER RADIONUKLIDE IN SALZLÖSUNGEN AUS DER SCHACHTANLAGE ASSE II

### Teil I

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radionukliden in salzhaltigen Lösungen

K-40, Co-60, Nb-94, Ag-108m, Sb-125, I-129, Cs-137, Ba-133, Eu-152, Eu-154, Pb-210, Ra-224, Ra-226, Ra-228, U-235 und U-238

### Teil II

Verfahren zur radiochemischen Bestimmung der Aktivitätskonzentration von  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ -Strahlung emittierenden Radionukliden in salzhaltigen Lösungen

H-3, C-14<sub>anorg.</sub>, C-14<sub>gesamt</sub>, Sr-90, Tc-99, Pb-210, Po-210, Ra-226, Ra-228, U-234, U-235, U-238, Pu-238, Pu-239/Pu-240 und Am-241



Bundesamt für Strahlenschutz

# Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 120 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## INHALT TEIL I

VERFAHREN ZUR GAMMASPEKTROMETRISCHEN BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON RADIONUKLIDEN IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN.....	122
---	-----

## INHALT TEIL II

1	VORBEMERKUNGEN.....	129
2	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON TRITIUM (H-3) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN.....	130
3	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON ANORGANISCH GEBUNDENEM KOHLENSTOFF-14 (C-14 <sub>ANORG.</sub> ) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN .....	133
4	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION DES GESAMTEN KOHLENSTOFF-14 (C-14 <sub>GESAMT</sub> ) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN .....	139
5	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON STRONTIUM-90 (SR-90) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN .....	147
6	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON TECHNETIUM-99 (TC-99) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN .....	158
7	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON BLEI-210 (PB-210) UND POLONIUM-210 (PO-210) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN .....	168
8	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON RADIUM-226 (RA-226) UND RADIUM-228 (RA-228) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN .....	184
9	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON THORIUM-228 (TH-228), THORIUM-230 (TH-230) UND THORIUM-232 (TH-232) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN .....	193
10	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON URAN-234 (U-234), URAN-235 (U-235) UND URAN-238 (U-238) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN.....	205
11	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON PLUTONIUM-238 (PU-238), PLUTONIUM-239/PLUTONIUM-240 (PU-239/240) UND AMERICIUM-241 (AM-241) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN .....	213
	LITERATUR.....	222



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 121 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### TEIL I

## VERFAHREN ZUR GAMMASPEKTROMETRISCHEN BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON RADIONUKLIDEN IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

K-40, Co-60, Nb-94, Ag-108m, Sb-125, I-129, Cs-137, Ba-133, Eu-152,  
Eu-154, Pb-210, Ra-224, Ra-226, Ra-228, U-235 und U-238





Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 122 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

# VERFAHREN ZUR GAMMASPEKTROMETRISCHEN BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON RADIONUKLIDEN IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

## 1 ANWENDBARKEIT

Das beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von künstlichen und natürlichen Radionukliden in salzhaltigen Lösungen (Salzlaugen) mit einer Dichte bis zu  $1,36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Dieses Verfahren ist geeignet anfallende Salzlaugen der Schachtanlage Asse II oder andere salzhaltige Lösungen auf ihren Gehalt an natürlichen und künstlichen Radionukliden gammaspektrometrisch zu untersuchen.

## 2 PROBEENTNAHME

Zur Probeentnahme wird auf die Betriebsanweisung Probenahme, Strahlenschutzfachweisung Nr. 01/2009 der Asse-GmbH ([1], [2], [3]) verwiesen.

## 3 ANALYSE

### 3.1 PRINZIP DES VERFAHRENS

Die Bestimmung gammastrahlender Radionuklide in Salzlaugen erfolgt im Allgemeinen unmittelbar nach Einbringung der Probe in ein entsprechendes Messgefäß ohne weitere Probenaufbereitung durch Direktmessung.

### 3.2 PROBENVORBEREITUNG

Vorteilhaft ist es, die Proben im Zeitraum von der Probeentnahme bis zur Messung bei Temperaturen um ca.  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  zu lagern. Diese Temperatur entspricht etwa der Umgebungstemperatur, bei denen die Proben im Allgemeinen im Grubengebäude entnommen worden sind. Einem zu erwartenden Ausfällen des Salzes bei niedrigeren Temperaturen im Probeentnahmegefäß wird damit vorgebeugt.

Erfolgt die Bestimmung der gammastrahlenden Radionuklide in den Salzlaugen durch Direktmessung der Probe, wird das Messgefäß, z. B. eine Polyethylenflasche oder eine Ringschale ohne Vorbehandlung der Probe auf den Detektor gestellt. Dabei ist Voraussetzung, dass die zu bestimmenden Radionuklide gleichmäßig im gesamten Probenvolumen verteilt sind und während der Messung nahezu gleichmäßig verteilt bleiben. Bei notwendigen Messzeiten für die Routineüberwachung von ca. 1 Stunde kann im Allgemeinen von einer gleichmäßigen Verteilung ausgegangen werden, wenn sichergestellt ist, dass die Probe erst unmittelbar vor der Messung in das vorgesehene Messgefäß gebracht wird. Bei längeren Messzeiten bis zu einem Tag, z. B. im Rahmen von Erhebungsmessungen, kann nicht bei jeder Probe sichergestellt werden, dass die zu bestimmenden Radionuklide homogen verteilt im Messgefäß verbleiben. Es kann bei einigen Proben im Messgefäß zu Schichtungen innerhalb der Salzlauge und/oder zu Absetzen von Salzpartikeln am Boden des Messgefäßes kommen.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 123 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Um zu prüfen, ob der Zustand der Probe stabil bleibt und somit ein gesicherter Nachweis der in der Probenmatrix vorhandenen Radionuklide möglich ist, sollten bei Messzeiten oberhalb von einer Stunde während der Messung Zwischenauswertungen vorgenommen werden. Für die Zwischenauswertung ist die Gammalinie des Radionuklids K-40 geeignet, da bereits nach wenigen Minuten ein Messwert für K-40 vorliegt. Zwischenauswertungen sollten 30 Minuten, 1 Stunde und 4 Stunden nach Beginn der Messungen vorgenommen werden. Verändert sich der K-40-Wert lediglich im Rahmen seiner Messunsicherheiten und gibt es keine optisch erkennbaren Beanstandungen der Messprobe, kann von einer stabilen gleichmäßigen Verteilung der Radionuklide, ausreichend für das Messvorhaben, ausgegangen werden.

Proben, bei denen stärkere Veränderungen des K-40-Messwertes oder bereits optisch Veränderungen festgestellt worden sind, müssen ggf. vor bzw. bei der Messung gesondert behandelt werden.

Eine Möglichkeit besteht darin, die Salzlauge mit destilliertem Wasser zu verdünnen bis erkennbar keine Schichtungen in der Salzlauge oder Ablagerungen von Salzpartikeln am Boden des Messgefäßes festgestellt werden. Der Nachteil ist, dass sich mit der Zugabe von destilliertem Wasser die Nachweisgrenze verschlechtert.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Probe während der Messung zu rühren. Auf einem Gefäßdeckel wird ein kleiner Elektromotor befestigt, auf dessen Achse ein Rührstab montiert ist. Dieser wird für die Messung jeder Probe mit einer frischen, ca. 2 cm breiten festen Schlauchfolie überzogen. Der Motor sollte eine Drehzahl von ca. 300 bis 600 Umdrehungen pro Minute haben. Als geeignet haben sich flache Synchronmotoren ohne Getriebe erwiesen. Der Nachteil ist, dass die Anwendung einer Rührvorrichtung bei einigen Detektoren eine Erhöhung des Untergrundrauschens sowie eine Linienverbreiterung – Mikrophonieeffekt – zur Folge hat.

### 3.3 RADIOCHEMISCHE TRENNUNG

Eine radiochemische Trennung ist nicht erforderlich.

## 4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Zur Gammaskopimetrie finden sich grundlegende Ausführungen in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.4 in [4]. Im Kapitel IV.1.4 wird dabei explizit auf die Besonderheiten bei der Bestimmung natürlicher Radionuklide in Probenmaterialien eingegangen. An dieser Stelle finden sich auch Hinweise zu Summations- und Selbstabsorptionskorrekturen, die unter Umständen bei der Messung von Salzlösungen zu beachten sind.

Für die Messung werden vorzugsweise Reinstgermanium-Detektoren verwendet, deren relative Ansprechwahrscheinlichkeiten bezogen auf einen 3" x 3" NaI(Tl)-Kristall zwischen 20 % und 60 % liegen und deren Halbwertsbreiten kleiner als 2,0 keV bezogen auf die 1332-keV-Gammalinie des Co-60 sind. Für die Messung natürlicher Radionuklide ist es vorteilhaft, eine Ultra-Low-Level-Messanordnung (Detektor und Abschirmung) einzusetzen, da diese für eine Reihe von natürlichen Radionukliden (z. B. U-238, U-235, Ra-226, Pb-210, Ac-228) einen sehr niedrigen Untergrund für die Auswertung der benötigten Energielinien gewährleistet.

Die Kalibrierung der Gammaskopimeter ist im Verfahren H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01 in [4] ausführlich beschrieben.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 124 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Zur Auswertung der Analysenergebnisse stehen Industriecomputer mit leistungsfähigen Programmen verschiedener Softwareanbieter zur Verfügung, die den in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.4 von [4] aufgeführten Anforderungen entsprechen.

### 5.1 GLEICHUNGEN ZUR BERECHNUNG

Für die Berechnung der Aktivitätskonzentration  $c_r$  bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme gilt entsprechend Kapitel IV.1.1 in [4] Gleichung (1):

$$c_r = \frac{R_n \cdot f_1 \cdot f_3 \cdot e^{\ln 2 t_A / t_r}}{\varepsilon_r \cdot p_\gamma \cdot V} \quad (1)$$

mit  $R_n = R_b - R_0$

Für den Korrektionsfaktor  $f_3$  gilt gemäß Kapitel IV.1.1 in [4] Gleichung (2):

$$f_3 = \frac{\ln 2 \cdot t_m}{t_r \cdot (1 - e^{-\ln 2 t_m / t_r})} \quad (2)$$

Ist die Messzeit sehr viel kleiner als die Halbwertszeit eines zu messenden Radionuklids nimmt der Faktor  $f_3$  den Wert 1 an. Dies gilt sowohl für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von K-40 als auch von Cs-137.

Die Standardunsicherheit der Nettozählrate von künstlichen Radionukliden wird gemäß Kapitel IV.5 in [4] nach Gleichung (3) berechnet:

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{R_n}{t_m} + \frac{b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m} \left(1 + \frac{b}{2 \cdot L}\right)} \quad (3)$$

Für die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration gilt Gleichung (4):

$$s(c_r) = s(R_n) \cdot \frac{c_r}{R_n} \quad (4)$$

In den Gleichungen (1) bis (4) bedeuten:

- $c_r$  Aktivitätskonzentration des Radionuklids  $r$  in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- $\varepsilon_r$  Nachweiswahrscheinlichkeit für das Radionuklid  $r$  in  $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- $p_\gamma$  Emissionswahrscheinlichkeit für Gammastrahlung;
- $t_m$  Messdauer der Probe in s;
- $V$  Volumen in l;
- $t_A$  Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messung in s;
- $t_r$  Halbwertszeit des Radionuklids  $r$  in s;
- $f_1$  Summationskorrektionsfaktor;
- $f_3$  Korrektionsfaktor für den Zerfall der Radionuklide während der Messung;
- $R_n$  Nettozählrate in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_b$  Bruttozählrate in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_0$  Nulleffektzählrate in  $\text{s}^{-1}$ ;



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 125 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- $s(R_n)$  Standardunsicherheit der Nettozählrate in  $s^{-1}$ ;  
 $b$  Fußbreite einer Gammalinie in Kanälen;  
 $\bar{R}(E_\gamma)$  mittlere Impulsrate des Nulleffekts pro Kanal in  $s^{-1}$ ;  
 $L$  Anzahl von Kanälen;  
 $s(c_r)$  Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration des Radionuklids  $r$  in  $Bq \cdot l^{-1}$ .

## 5.2 RECHENBEISPIEL

Für die Berechnung der Aktivitätskonzentration von Cs-137 in einer Salzlauge werden folgende Zahlenwerte verwendet:

$$\begin{aligned}
 R_n &= 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}; \\
 \varepsilon &= 0,012 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \\
 \rho &= 0,85; \\
 t_m &= 8,0 \cdot 10^4 \text{ s}; \\
 V &= 1 \text{ l}; \\
 b \cdot \bar{R}(E_\gamma) &= 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \\
 b &= 2 \cdot L; \\
 f_1 &= 1; \\
 f_3 &= 1.
 \end{aligned}$$

Die Aktivitätskonzentration von Cs-137 beträgt nach Gleichung (1):

$$c_{\text{Cs-137}} = \frac{2,25 \cdot 10^{-2}}{0,012 \cdot 0,85 \cdot 1} \cdot 1 \cdot 1 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 2,2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Standardmessunsicherheit der Nettozählrate von Cs-137 wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{2,25 \cdot 10^{-2}}{8,0 \cdot 10^4} + \frac{1,18 \cdot 10^{-3}}{8,0 \cdot 10^4} \cdot 2} \text{ s}^{-1} = 5,85 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Für die Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Cs-137 gilt nach Gleichung (4):

$$s(c) = 5,85 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{2,2}{2,25 \cdot 10^{-2}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 5.3 UNSICHERHEITEN DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Gesamtunsicherheit bei der gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentration in Salzlösungen wird von der Messunsicherheit, die durch die Zählstatistik bedingt ist, sowie von der Unsicherheit bei der Kalibrierung und der Instabilität der Messprobe bestimmt. Sie liegt in der Größenordnung von 30 %.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 126 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

### 6.1 GLEICHUNGEN ZUR BERECHNUNG

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration  $g$  wird gemäß Kapitel IV.5 in [4] nach Gleichung (5) berechnet:

$$g = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{\varepsilon_r \cdot p_v \cdot V} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot b \cdot \overline{R}_0(E_\gamma)}{t_m}} \quad (5)$$

Neben den bereits definierten Symbolen bedeuten:

- $g$  Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von Cs-137 in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$  Quantile der Standardnormalverteilung zur Berücksichtigung der Fehler 1. und 2. Art.

### 6.2 RECHENBEISPIEL

Die Nachweisgrenze für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Cs-137 beträgt für das obige Beispiel mit den Werten  $k_{1-\alpha} = 3$  und  $k_{1-\beta} = 1,645$ :

$$g = \frac{(3 + 1,65)}{0,012 \cdot 0,85 \cdot 1} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 1,18 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^4}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 7,83 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit einem im Bundesamt für Strahlenschutz betriebenen N-Type-Germaniumdetektor in Ultra-Low-Level-Ausführung, der ein relatives Ansprechvermögen bezogen auf einen 3" x 3"-NaI(Tl)-Kristall von 40 % aufweist, werden für die im Punkt 5.1 genannten Annahmen für die in Tabelle 1 angegebenen Radionuklide für eine Messzeit von 3600 Sekunden und 80000 Sekunden folgende Nachweisgrenzen erreicht:

**Tabelle 1: Im Bundesamt für Strahlenschutz erreichbare Nachweisgrenzen mit einem N-Type-Germaniumdetektor**

Radionuklid	Nachweisgrenze nach einer Messzeit von 3600 Sekunden in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$	Nachweisgrenze nach einer Messzeit von 80000 Sekunden in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
K-40	7,0	1,5
Co-60	0,25	0,05
Nb-94	0,25	0,05
Ag-108m	0,25	0,05
Sb-125	0,7	0,15
I-129	1,0	0,22
Ba-133	0,30	0,07
Cs-137	0,25	0,05
Eu-152	0,7	0,15
Eu-154	0,9	0,20
Pb-210	4,5	1,0
Ra-226	6,5	1,4
Ra-228	1,5	0,3
Am-241	0,4	0,08



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 127 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

### 7.1 CHEMIKALIEN

Chemikalien werden nicht benötigt.

### 7.2 GERÄTE

- Gammaskpektrometrie-Messplatz bestehend aus:
  - Halbleiterdetektor aus Reinstgermanium, dessen relative Ansprechwahrscheinlichkeit bezogen auf einen 3" x 3" NaI(Tl)-Kristall vorzugsweise zwischen 20 % und 60 % liegt und dessen Halbwertsbreite kleiner als 2,0 keV bezogen auf die 1332-keV-Gammalinie des Co-60 ist;
  - Computer mit entsprechender Software für die Auswertung von Spektren;
  - Vielkanalanalysator;
  - Messelektronik;
- Ringschalen;
- Laborgrundausstattung.

## LITERATUR

- [1] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Probeentnahmehandbuch für Charakterisierungsmessungen von salzhaltigen Lösungen und Feststoffen in der Schachtanlage Asse II, Arbeitsanweisung Nr.: SW 1- 2012/01, Berlin, 13.01.2012
- [2] ASSE-GMBH: Arbeitsanweisung – Probenahme Salzlösungen, 9A-65250000-01STS/LE/DA/0001/00, 15.03.2013
- [3] ASSE-GMBH: Strahlenschutzfachanweisung STS-FAW-013 Probenahme, 9A-62530000-LRA, Rev. 01, 04.04.2012
- [4] Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“, Herausgeber: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit; ISSN 1865-8725



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 128 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### TEIL II

### VERFAHREN ZUR RADIOCHEMISCHEN BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON B- BZW. A-STRAHLUNG EMITTIERENDEN RADIONUKLIDEN IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

H-3, C-14<sub>anorg.</sub>, C-14<sub>gesamt</sub>, Sr-90, Tc-99, Pb-210, Po-210, Ra-226,  
Ra-228, Th-228, Th-230, Th-232, U-234, U-235, U-238, Pu-238,  
Pu-239/Pu-240 und Am-241



BfS, SW 1.5, Leitstelle für Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser,  
Klärschlamm, Abfälle und Abwasser aus kerntechnischen Anlagen



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 129 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 1 VORBEMERKUNGEN

Die Schachanlage Asse II bei Wolfenbüttel ist ein ca. 100 Jahre altes Kali- und Salzbergwerk, das als Forschungsbergwerk zur Endlagerung radioaktiver Abfälle diente. Seit 1988 gelangen steinsalzgesättigtes Formations- und Grundwasser, so genannte Zutrittslösung, in das Bergwerk. Weiterhin sind kontaminierte Laugen anzutreffen, bei denen es sich um Lösungsrückstände des früheren nassen Versatzes von Abbaukammern handeln könnte oder die durch Eindringen von Zutrittslösungen in Einlagerungskammern entstanden sein könnten. Die genannten Lösungen enthalten Radionuklide.

Da der hohe Salzgehalt der Lösungen (bis ca.  $400 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) eine Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen verschiedener Radionuklide mit den etablierten Verfahren für Trink- und Abwasser [1] nicht zulässt, wurden für die Analyse von Proben dieser Matrix neue Verfahren entwickelt. In Anlehnung an die Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“ des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB) [1] wurden die erarbeiteten analytischen Verfahren als Messanleitungen beschrieben und in dieser Form nachvollziehbar dokumentiert.

Bedingt durch den hohen Salzgehalt der zu untersuchenden Grubenwässer ist es nicht möglich, beliebig hohe Anforderungen an die Leistungsfähigkeit einer Analysenmethode zu erfüllen. Grenzen der analytischen Verfahren ergeben sich hauptsächlich in Bezug auf die erreichbare Nachweisgrenze der Bestimmungsgröße. Bei Anwendung der hier beschriebenen Verfahren kann das eingesetzte Probenvolumen in den meisten Fällen nicht wesentlich erhöht werden, die angegebenen, erreichbaren Nachweisgrenzen stellen demzufolge Minimalwerte dar, die bei der Beurteilung der Anwendbarkeit des jeweiligen Verfahrens zu berücksichtigen sind.

Zu jedem ermittelten Messwert ist nach [1] eine Gesamtunsicherheit anzugeben, bei der alle bekannten Unsicherheiten der angewandten Bestimmungsmethode zusammengefasst werden. Dazu gehören Unsicherheiten der Probenaufbereitung, des chemischen Trennverfahrens, der Kalibrierung der Messgeräte und der Aktivitätsmessung selbst. Das Analysenergebnis bezieht sich folglich auf die im Labor untersuchte Probe und berücksichtigt weder die Verfahren der Probeentnahme noch die Homogenität des beprobten Mediums.

Zur Probeentnahme in der Schachanlage Asse II wird auf die Betriebsanweisung Probenahme, Strahlenschutzfachanweisung Nr. 01/2009 der Asse-GmbH ([2], [3], [4]) verwiesen.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 130 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 2 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATION VON TRITIUM (H-3) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

### 2.1 ANWENDBARKEIT

Die beiden nachstehend aufgeführten Analyseverfahren für die Bestimmung des  $\beta$ -Strahlung emittierenden Radionuklids H-3 in gesättigten Salzlösungen – Destillation der Probe und anschließende Flüssigszintillationsmessung (LSC) des Destillates bzw. Extraktionschromatographie und LSC-Messung des Eluates – sind prinzipiell geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachanlage Asse (z. B. Zutritts-wässer und möglicherweise kontaminierte Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen, die im Rahmen von Freigabeverfahren oder Bestandsanalysen zu untersuchen sind). Die Festlegung der anzuwendenden Methode richtet sich im Wesentlichen nach der im Untersuchungslabor vorhandenen Ausrüstung, der Probenbeschaffenheit hinsichtlich bekannter bzw. erwarteter Aktivitätskonzentrationen weiterer Radionuklide und der damit verbundenen Maßnahmen zur Vermeidung von Kontaminationen sowie nach der einzuhaltenden Nachweisgrenze der H-3-Aktivitätskonzentration.

### 2.2 PROBEENTNAHME

Angaben zur Probenauswahl und zur Probenentnahme sind in der Regel speziellen Betriebsanweisungen zu entnehmen.

### 2.3 ANALYTIK

#### 2.3.1 Destillation und LSC-Messung

Dieses Verfahren ist als Messanleitung H-H-3-AWASS-01 in [1] detailliert beschrieben und für die Untersuchung von Salzlösungen anwendbar. In Abhängigkeit vom verwendeten Messgerät (Höhe des Nulleffektes, Messeffektivität), der Messzeit und dem zur Messung eingesetzten Probevolumen können Nachweisgrenzen von ca.  $5 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  bis  $20 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  erreicht werden.

Eine Verdünnung der homogenen Probe mit deionisiertem Wasser ist in der Regel nicht erforderlich. Die Probe sollte jedoch langsam erhitzt und unter ständiger Kontrolle destilliert werden. Es ist außerdem empfehlenswert, der Probe einige Tropfen einer handelsüblichen Antischaumemulsion zuzusetzen, um sicherzustellen, dass keine unerwünschten Bestandteile der Probenlösung in das Destillat gelangen.

#### 2.3.2 Extraktionschromatographie und LSC-Messung

Anstelle der Destillation kann die zu untersuchende Probe mit Hilfe der Extraktionschromatographie an einem speziellen Träger gereinigt werden. Die handelsüblichen Extraktionschromatographiesäulen (Tritium Column™) sind aus drei Komponenten (Diphonix Resin™, Anionenaustauscher, Polymethacrylat) zusammengesetzt, die zur Entfernung von Kationen, Anionen und organischen Substanzen aus der Probenlösung beitragen.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen  und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 131 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Eine Änderung der H-3-Aktivitätskonzentration der auf die Säule aufgetragenen Probe findet nicht statt.

Die Anwendung dieser Methode ist insbesondere für die Untersuchung von Wässern, die hohe Aktivitätskonzentrationen anderer Radionuklide (z. B. Cs-137) aufweisen, geeignet, da Querkontaminationen bei diesem Verfahren weitgehend ausgeschlossen werden können.

Gesättigte Salzlösungen müssen vor dem extraktionschromatographischen Verfahren mindestens auf das zehnfache Volumen mit deionisiertem Wasser verdünnt werden.

### 2.3.3 Durchführung der Extraktionschromatographie

**2.3.3.1** 10 ml Salzlaug werden in einen 100-ml-Maßkolben pipettiert und der Maßkolben wird bis zur Eichmarke mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Werden H-3-Aktivitätskonzentrationen oberhalb von  $10^4$  Bq·l<sup>-1</sup> erwartet, kann die Probe im Volumenverhältnis 1:100 verdünnt werden.

**2.3.3.2** Eine handelsübliche Tritium-Säule (2 ml Säulenbettvolumen) wird zunächst mit 5 ml dest. Wasser gespült, danach mit 10 ml der verdünnten Probenlösung. Die beiden Spülwässer werden verworfen.

**2.3.3.3** Ein sauberes Becherglas oder LSC-Messfläschchen wird unter dem Säulenauslauf positioniert und 15 ml bis 20 ml der Probenlösung im Maßkolben werden auf die Säule aufgetragen. Nach dem Durchlaufen der Säule wird die gereinigte Probenlösung zur Messung eingesetzt, die Säule wird verworfen.

**2.3.3.4** Das zur LSC-Messung verwendete Volumen richtet sich neben der zu erreichenden Nachweisgrenze hauptsächlich nach den Eigenschaften des verwendeten Szintillatorcocktails. In der Regel können 4 ml bis 12 ml der wässrigen Probenlösung im 20-ml-Messfläschchen mit einem gelbildenden Szintillator gemischt werden. Die Messproben werden ca. eine Stunde vor Beginn der Messung kühl und vor Lichteinwirkung geschützt aufbewahrt.

### 2.3.4 Messung der Aktivität, Berechnung der Ergebnisse

Zur Messung der Aktivität des H-3 und zur Berechnung der Analysenergebnisse wird auf H-H-3-AWASS-01 [1] verwiesen. Bei Anwendung des extraktionschromatographischen Verfahrens muss die Verdünnung der Probe bei der Berechnung der H-3-Aktivitätskonzentration durch einen zusätzlichen Korrekturfaktor (10 bzw. 100) in der in [1] angegebenen Gleichung berücksichtigt werden.

## 2.4 NACHWEISGRENZEN DER VERFAHREN

Wird die Aktivitätskonzentration der Probe bei der Aufarbeitung (z. B. Destillation der unverdünnten Probe) nicht geändert, hängt die erreichbare Nachweisgrenze vom Probenvolumen, das zur Herstellung des Messpräparates eingesetzt wird, von der Messzeit, der Messeffektivität des verwendeten Gerätes und dem Null-effekt ab. Bei Verdünnung im Fall der extraktionschromatographischen Aufarbeitung der Probenlösung ist die anhand der oben genannten Parameter abgeschätzte Nachweisgrenze mit dem Wert des Verdünnungsfaktors (10 bzw. 100) zu multiplizieren.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 132 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Die Nachweisgrenze der H-3-Aktivitätskonzentration wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$g = \frac{\varphi_A}{V} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{2R_0}{t_m}} \cdot f \cdot e^{\lambda \cdot t_A} \quad (2-1)$$

Darin bedeuten:

$g$	Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration in Bq·l <sup>-1</sup> ;
$k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$	Quantile der Normalverteilung;
$\varphi_A$	Kalibrierfaktor in Bq·s;
$V$	Volumen der Probe in l;
$R_0$	Nulleffektzählrate in s <sup>-1</sup> ;
$t_m$	Messzeit der Probe in s;
$t_0$	Messzeit des Nulleffektes in s;
$f$	Korrekturfaktor (Verdünnungsfaktor);
$t_A$	Zeitspanne zwischen der Probenahme und Messung in s;
$\lambda$	Zerfallskonstante des H-3 in s <sup>-1</sup> .

Bei einer 100fachen Verdünnung der Probe und üblichen Analyseparametern wie Messzeiten ( $t_m$ ) von jeweils 12000 s für Nulleffekt und Probe, einem Kalibrierfaktor von ca. 4 Bq·s, einem zur Messung gebrachten Volumen von 8 ml und Werten für  $k_{1-\alpha} = 3$  und  $k_{1-\beta} = 1,645$  ergibt sich die Nachweisgrenze der H-3-Aktivitätskonzentration zu etwa 700 Bq·l<sup>-1</sup>.

## 2.5 MATERIALIEN UND GERÄTE

Neben der üblichen Ausrüstung eines radiochemischen Labors werden benötigt:

- Destillationsapparaturen aus Glas mit 14,5-NS-Schliffverbindungen, bestehend aus:
  - 50-ml-Kolben (Vorlage), 100-ml-Kolben (Blase), Vorstoß, ca. 30 cm lange Kolonne, Liebigkühler, Aufsatz, z. B. nach Claisen
- Heiznest
- Flüssigkeitsszintillations-Spektrometer, nach Möglichkeit mit Kühlung des Probenraumes
- Polyethylen-Zählfläschchen (20 ml Volumen),

außerdem:

- Nullwasser (z. B. tiefes, tritiumarmes Grundwasser aus Vorkommen ohne Zufluss von der Oberfläche)
- Szintillator, z. B. auf Pseudocumolbasis (gebrauchsfertige Szintillatoren sind handelsüblich)
- Antischaumemulsion auf Silikonbasis.

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen benötigt, die unter der Bezeichnung Tritium Column™ erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.).



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 133 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 3 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATION VON ANORGANISCH GEBUNDENEM KOHLENSTOFF-14 (C-14<sub>ANORG.</sub>) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN

#### 3.1 ANWENDBARKEIT

Das hier beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff-14 (C-14<sub>anorg.</sub>) in Zutrittslösungen und Salzlauge der Schachanlage Asse II, ist aber auch auf alle weniger salzhaltigen Wasserproben anwendbar. Es lässt sich mit geringen Modifikationen auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen. Das Verfahren basiert auf der in den Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“ [1] beschriebenen Bestimmungsmethode H-C-14-AWASS-01.

C-14<sub>anorg.</sub> wird als BaCO<sub>3</sub> bestimmt. Bei Verwendung von 2 g BaCO<sub>3</sub> im Messpräparat, geringen Nulleffekten und einer Messzeit von 300 min werden Nachweisgrenzen der C-14<sub>anorg.</sub>-Aktivitätskonzentration von etwa 50 mBq·l<sup>-1</sup> erreicht.

Dabei wird der Gehalt an anorganisch gebundenem C-14 unabhängig von der chemischen Form bestimmt. Soll Gesamt-C-14 als Summe der Aktivitäten von organisch und anorganisch gebundenem C-14 bestimmt werden, muss die Probe erschöpfend zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden (Verbrennung in einem mit Kupferoxid gefülltem Quarzrohr bei mindestens 800 °C).

#### 3.2 PROBENAHEME UND PROBEVORBEREITUNG

Angaben zur Probenauswahl und zur Probenahme sind im Falle der Asse-Proben dem Probennahmehandbuch für die Asse ([2], [3], [4]) zu entnehmen. Wegen der Flüchtigkeit des Kohlendioxids darf die Probe nicht angesäuert werden und sollte schnell bearbeitet werden. Bei Eingang im Labor wird die Probe bereits für die Messung aliquotiert (in der Regel 1 l), mit 180 ml Wasser versetzt und mit 20 ml 1 M Natriumcarbonatlösung geträgert, um einer Verflüchtigung des C-14 entgegenzuwirken. Die Probe muss in fest verschlossenen PE-Gefäßen aufbewahrt werden. Zur C-14-Bestimmung wird im Allgemeinen ein Volumen von 0,5 bis 1 l Probe eingesetzt.

#### 3.3 ANALYSE

##### 3.3.1 Prinzip des Verfahrens

Abbildung 3-1 zeigt die zum Austreiben des CO<sub>2</sub> verwendete Apparatur, das Prinzip des Verfahrens ist schematisch in Abbildung 3-2 dargestellt.

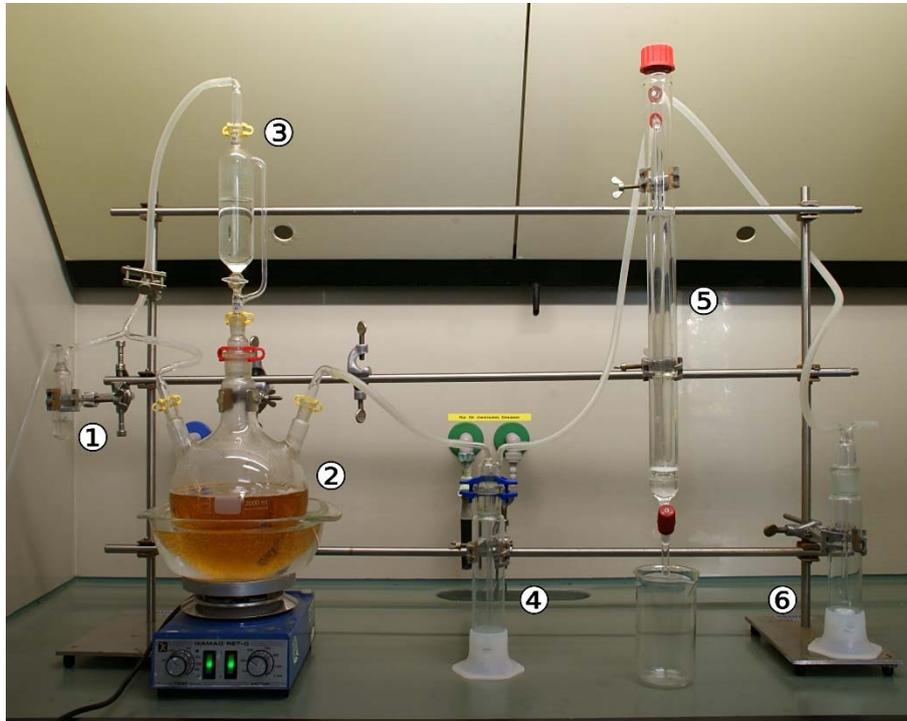
Die Apparatur (Abbildung 3-1) besteht aus einem Dreihalskolben (2) hinreichenden Volumens mit fast bis zum Boden reichenden, weiten Einleitungsrohr in einem Wasserbad mit elektrischem Heizmagnetrührer, einem Tropftrichter mit Druckausgleich (3), zwei Sicherheitswaschflaschen (4 u. 6) und einer Spezialwaschsäule mit Fritte (5).



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 134 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		



- 1 N<sub>2</sub>-Zufuhr
- 2 Dreihalskolben mit Probe
- 3 Tropftrichter mit HCl
- 4 Sicherheitswaschflasche
- 5 Spezialwaschsäule mit Fritte, gefüllt mit 250 ml 2 M NaOH
- 6 2. Sicherheitswaschflasche mit NaOH

Abbildung 3-1: Apparatur zur Extraktion von CO<sub>2</sub>

Apparatur vorbereiten, 0,5 l bis 1 l Probe in Dreihalskolben (2) geben, mit 4 ml 4 M NaOH versetzen, Apparatur luftdicht verschließen, N<sub>2</sub>-Gasstrom anstellen, Probe rühren und dabei auf etwa 60 °C erhitzen

100 ml 8 M HCl langsam zur Probe tropfen, CO<sub>2</sub> etwa 6 h austreiben und in 250 ml 2 M NaOH absorbieren

NaOH in Becherglas überführen, unter Wärmezufuhr 80 ml 0,5 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung hinzufügen und BaCO<sub>3</sub> ausfällen, über Nacht absetzen lassen

Überstand dekantieren, Niederschlag zentrifugieren, 2- bis 3-mal waschen und bei 105 °C im Trockenschrank trocknen

Niederschlag fein mörsern, 2 g in LSC-Glas-Vial einwiegen, mit 10 ml Toluol-Szintillator überschichten und nach etwa 1 h 200 min im LSC messen

Abbildung 3-2: Prinzip des Verfahrens



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 135 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Die alkalische und geträgerte Probe wird in den Dreihalskolben (2) gegeben und gasdicht verschlossen. Durch Zugabe von Salzsäure wird Kohlendioxid freigesetzt, mittels Stickstoff-Gasstrom ausgetrieben und in Natronlauge absorbiert. Das in Natronlauge absorbierte Kohlendioxid wird als Bariumcarbonat ausgefällt, gewaschen, getrocknet und fein gemörsert. Ein Teil der Probe wird mit Szintillator versetzt und die  $\beta$ -Strahlung mittels LSC gemessen. Die Effektivität wird durch mehrfache Bestimmung eines Standards unter gleichen Bedingungen bestimmt. Nulleffekte werden ebenfalls mehrfach bestimmt.

### 3.3.2 Radiochemische Trennung

**3.3.2.1** Zur Abtrennung des C-14 aus den Proben wird die in Abbildung. 3-1 dargestellte Apparatur genutzt. Bis zu 1 l der Probe wird in den Dreihalskolben (2) gegeben und mit 4 ml 4 M NaOH versetzt. Die Apparatur wird gasdicht verschlossen.

**3.3.2.2** Der Stickstoffstrom wird angestellt, die Probe gerührt und auf etwa 60 Grad erhitzt. Dann werden langsam 100 ml 8 M HCl aus dem Tropftrichter (3) dazugetropft. Das dadurch freigesetzte Kohlendioxid wird mittels Stickstoff aus der Probe ausgetrieben. Die Apparatur wird 6 h betrieben.

**3.3.2.3** Die Absorption des Kohlendioxids erfolgt in einer mit 250 ml Natronlauge ( $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gefüllten Spezialwaschsäule (5). Nach 6 h wird die NaOH vollständig in ein 800-ml-Becherglas überführt, die Spezialwaschsäule mehrmals gespült und die Spüllösung zur NaOH gegeben. Die Lösung wird auf der Heizplatte unter Rühren auf ca. 60 °C erhitzt und mit 80 ml 0,5 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt, um BaCO<sub>3</sub> auszufällen. Das Becherglas wird über Nacht stehen gelassen, um eine vollständige Fällung zu erreichen.

**3.3.2.4** Der Überstand wird vorsichtig dekantiert, der Niederschlag quantitativ in tarierte Zentrifugengläser überführt und 10 Minuten zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen, der Niederschlag 2- bis 3-mal unter intensivem Aufrühren mittels Glasstab mit warmem dest. Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert.

#### Anmerkung

Das letzte Waschwasser darf nicht alkalisch reagieren.

**3.3.2.5** Der Niederschlag wird bei 105 °C im Trockenschrank mehrere Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der trockene Niederschlag wird ausgewogen und das Ergebnis notiert.

**3.3.2.6** Der Bariumcarbonat-Niederschlag wird im Achatmörser fein zerrieben. Für die Szintillationsmessung werden genau 2 g in ein 20-ml-Glas-Vial eingewogen und mit 10 ml Toluol-Szintillator überschichtet. Nach etwa einer Stunde Köhlen kann die Messung beginnen.

#### Anmerkung

Es kann auch mit einem gelbildenden Szintillator gearbeitet werden, in diesem Fall ist die Stabilität der Messprobe zu prüfen. Die fertigen Proben werden bis zur Messung kühl und dunkel aufbewahrt.

## 3.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

### 3.4.1 Messung

Die Messung der  $\beta$ -Strahlung des C-14 erfolgt im Flüssigszintillationszähler. Die Energiefenstereinstellung muss der  $\beta$ -Maximalenergie des C-14 (156 keV) entsprechen. Mit Hilfe eines Standards kann das Fenster



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 136 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

optimal eingestellt werden. Durch Einstellung des Energiefensters entsprechend der «figure of merit» (FOM) kann die Empfindlichkeit der Methode optimiert werden.

Mit jeder Probe sollte ein Nulleffekt und ein Standard gemessen werden, um messtägliche Einflüsse zu eliminieren.

Eine Messzeit der Proben von 100 bis 300 min hat sich als ausreichend und geeignet erwiesen, um Nachweisgrenzen von ca.  $0,2 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  bis  $0,05 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  zu erreichen.

### 3.4.2 Kalibrierung

Standards und Nulleffekte werden genau wie die Probe vorbehandelt und gemessen. Die C-14-Standardlösungen werden aus zertifizierten Aktivitätsnormalen hergestellt. Die Effektivität  $\varepsilon_r$ , in die neben der Zähl- ausbeute auch die chemische Ausbeute eingeht, wird nach Gleichung (3-1) berechnet:

$$\varepsilon_r = \frac{(R_{\text{bK},r} - R_0)}{A_{\text{K},r}} \quad (3-1)$$

Nach Gleichung (3-2) wird die relative Standardmessunsicherheit der Effektivität  $\varepsilon_r$  berechnet, wobei 5 % als Unsicherheit der enthaltenen chemischen Ausbeute angenommen werden (Erfahrungswert):

$$\frac{s(\varepsilon_r)}{\varepsilon_r} = \sqrt{\frac{\frac{R_{\text{bK},r}}{t_{\text{mK}}} + \frac{R_0}{t_0}}{(R_{\text{bK},r} - R_0)^2} + 0,05^2 + \left(\frac{s(A_{\text{K},r})}{A_{\text{K},r}}\right)^2} \quad (3-2)$$

In den Gleichungen (3-1) und (3-2) bedeuten:

- $\varepsilon_r$  Effektivität für das Radionuklid  $r$  in  $\text{Bq}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{\text{bK},r}$  Bruttozählrate des jeweiligen Kalibrierpräparates in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_0$  Nulleffektzählrate im entsprechenden Messbereich in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $A_{\text{K},r}$  Aktivität des jeweiligen Kalibrierpräparates in Bq;
- $t_{\text{mK}}$  Messdauer des jeweiligen Kalibrierpräparates in s;
- $t_0$  Messdauer der jeweiligen Nulleffektmessung in s;
- $s(A_{\text{K},r})$  Unsicherheit der Aktivität des jeweiligen Kalibrierpräparates in Bq.

Unter Berücksichtigung der Matrix der Asse-Proben wird bei den empfohlenen Bedingungen mit 2 g Probe und einer Messzeit von 200 min eine Effektivität von 65 bis 70 % erreicht.

Die Messdauer zur Bestimmung der Effektivität richtet sich nach der Aktivität des verwendeten Kalibrierpräparates. Sie ist so zu wählen, dass der statistische Zählfehler der Messung einen Wert von 5 % nicht überschreitet.

## 3.5 BERECHNUNG DES ANALYSENERGEBNISSES

Für die C-14-Aktivitätskonzentration  $c$  der Probenlösung gilt Gleichung (3-3):

$$c = \frac{m_a \cdot (R_b - R_0)}{V \cdot m_c \cdot \varepsilon_r} \quad (3-3)$$



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 137 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von C-14 wird nach Gleichung (3-4) berechnet:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{R_0 + R_b}{t_0 + t_m} + \left(\frac{s(\varepsilon_r)}{\varepsilon_r}\right)^2} \quad (3-4)$$

Die relativen Standardmessunsicherheiten der Volumina sind im Vergleich zu den anderen Beiträgen vernachlässigbar klein.

Neben den bereits verwendeten Größen bedeuten:

$R_b$	Bruttoimpulsrate der Probe in $s^{-1}$ ;				
$t_m$	Messdauer der Probe in s;				
$V$	eingesetztes Probenvolumen in l;				
$m_a$	Bariumcarbonat-Auswaage in g;				
$m_c$	Bariumcarbonat-Einwaage	im	Vial	in	g.

### 3.5.1 Fehlerbetrachtung

Zur Abschätzung der Gesamtunsicherheit der berechneten Aktivitätskonzentration  $c$  ist neben dem statistischen Zählfehler der Fehler bei der Effektivitätsbestimmung (Kalibrierfehler) zu berücksichtigen, während Fehler bei der Bestimmung des eingesetzten Probenvolumens und Wägefehler zu vernachlässigen sind. Der relative Fehler der chemischen Ausbeute ist im Fehler der Effektivität mit 5 % enthalten.

Bei Aktivitätskonzentrationen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze wird mit relativen Gesamtunsicherheiten von etwa  $\pm 10\%$  zu rechnen sein, bei niedrigen Aktivitätskonzentrationen mit Fehlern von etwa  $\pm 20\%$  und darüber.

Zusätzliche systematische Fehlerquellen können mitgefällte Radionuklide mit  $\beta$ -Maximalenergien über 156 keV sein, die im Trennungsgang nicht abgetrennt wurden, beispielsweise S-35, P-32, P-33 oder Ca-45.

### 3.6 NACHWEISGRENZE DES VERFAHRENS

Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration  $g$  erfolgt nach Gleichung (3-5):

$$g = \frac{m_a \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{V \cdot \varepsilon \cdot m_c} \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right)} \quad (3-5)$$

Mit Verwendung von 2 g Bariumcarbonat für das Messpräparat, geringen Nulleffekten und einer Messzeit von 200 min wird eine Nachweisgrenze der anorganisch gebundenen C-14-Aktivitätskonzentration der Probe von etwa  $50 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$  erreicht.

Durch höhere Einwaagen bis (maximal) 3 g Bariumcarbonat und Verlängerung der Messzeiten von Nulleffekt und Probe können ggf. auch niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 138 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 3.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

#### 3.7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- Natriumcarbonat-Lösung,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- C-14-Natriumcarbonat-Standard (z. B. PTB)
- Natriumhydroxid-Lösung,  $\text{NaOH}$ :  $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ;  $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Salzsäure,  $\text{HCl}$ :  $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Toluol-Szintillator,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$  (zu Szintillationszwecken)<sup>1</sup>

#### 3.7.2 Materialien und Geräte

- Extraktionsapparatur nach Abbildung 3-1
- Flüssigkeitszintillations-Spektrometer (nach Möglichkeit in Low-Level-Ausführung)
- Glas-Vials
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

<sup>1</sup> Gebrauchsfertiger Toluolszintillator ist im Handel erhältlich.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 139 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 4 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATION DES GESAMTEN KOHLENSTOFF-14 (C-14<sub>GESAMT</sub>) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

### 4.1 ANWENDBARKEIT

Die hier beschriebene Methode zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von C-14<sub>gesamt</sub> ist geeignet für gesättigte Salzlösungen, wie sie beispielsweise in Salzbergwerken anfallen. Ferner ist die Methode auch auf Abwasser und Trinkwasser anwendbar.

### 4.2 PROBEENTNAHME

Die Probe muss für die zu untersuchende Salzlösung bzw. das Wasser repräsentativ sein, insbesondere sind in der Probe vorhandene Feststoffe mengenproportional mit zu erfassen. Wegen der Flüchtigkeit des Kohlenstoffdioxids darf die Probe nicht angesäuert werden und sollte schnell bearbeitet werden. Die Probe muss in fest verschlossenen PE-Gefäßen aufbewahrt werden. Zur C-14<sub>gesamt</sub>-Bestimmung wird im Allgemeinen ein Volumen von 0,2 bis 0,4 l Probe eingesetzt.

### 4.3 ANALYTIK

#### 4.3.1 Prinzip der Methode

Die Bestimmung des Gesamtgehaltes an C-14 umfasst den anorganisch und organisch gebundenen Kohlenstoff. Dabei werden neben den flüchtigen organischen Bestandteilen in einer separaten Untersuchung auch die nicht flüchtigen organischen Bestandteile erfasst.

Im ersten Teil der Analyse zur C-14<sub>gesamt</sub>-Bestimmung wird die Probe im Sauerstoffstrom mit Säure versetzt und bis zur Trockne unter stetem Rühren eingedampft. Der Sauerstoffstrom wird über einen Doppelklapprohröfen geleitet, in dem die unter den gewählten Bedingungen austreibbaren organischen Bestandteile bei ca. 800 °C thermisch zersetzt und an einem CuO-Katalysator zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden. Anschließend geht der Gasstrom über einen Rückflusskühler, in dem (möglicherweise tritiumhaltiges) Wasser auskondensiert und in einem Rundkolben, in dem Salzsäure vorgelegt worden ist, gesammelt wird (Tritiumfalle). Der vom Wasser befreite Gasstrom wird anschließend über eine mit Natronlauge gefüllte Gaswaschflasche nach Rettberg geleitet. Dabei wird das CO<sub>2</sub> als Carbonation gelöst. Nachdem die Probe eingetrocknet ist, wird das in der Waschflasche gelöste Carbonat als Bariumcarbonat gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, im Trockenschrank getrocknet und schließlich nach Zugabe von Toluol-Szintillatorlösung im Flüssigszintillationspektrometer (LSC) gemessen.

Im zweiten Teil der Analyse wird ein Aliquot des fein gemörserten Probenrückstandes aus dem Dreihalskolben ausgewogen und auf einem Quarzschiffchen in die erste Heizzone des Ofens geschoben. Nach Aufheizen des CuO-Katalysators wird die erste Heizzone des Ofens im Sauerstoffstrom auf 100 °C erhitzt und verbliebenes Wasser ausgetrieben. Die Temperatur wird anschließend auf 800 °C erhöht, wodurch die organischen Bestandteile thermisch zersetzt oder verflüchtigt und am Katalysator vollständig zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden. Über einen Rückflusskühler wird wiederum das Wasser auskondensiert.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 140 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Der Gasstrom wird in eine zweite mit Natronlauge gefüllte Waschflasche nach Rettberg geleitet und das CO<sub>2</sub> als Carbonation gelöst. Nach der Fällung des BaCO<sub>3</sub> wird wie im ersten Teil der Analyse verfahren.

Die C-14<sub>gesamt</sub>-Aktivitätskonzentration ergibt sich dann als die Summe der über die beiden Analysen ermittelten Aktivitätskonzentrationen.

### 4.3.2 Probenvorbereitung

0,2 bis 0,4 l der zu untersuchenden Salzlösung werden in einem 1-l-Dreihalskolben gefüllt und mit 10 ml Natriumcarbonatlösung (1 mol·l<sup>-1</sup>) sowie 4 ml Entschäumer versetzt.

### 4.3.3 Radiochemische Trennung

Es wird eine Anlage gemäß Abbildung 4-1 aufgebaut. Die Waschflasche wird mit 250 ml Natronlauge (2 mol·l<sup>-1</sup>) befüllt und in der Tritiumfalle werden 50 ml Salzsäure (8 mol·l<sup>-1</sup>) vorgelegt.

#### Anmerkung

Der Ofen ist mit einem Gefälle aufgestellt, so dass kondensiertes Wasser mittels Schwerkraft in den Ofen gelangt und anschließend in die Kühlfalle abfließt.

**4.3.3.1** Der Dreihalskolben mit der vorbereiteten Probe wird in die Anlage eingebaut und die Apparatur wird luftdicht verschlossen.

**4.3.3.2** Der Ofen wird auf 800 °C erhitzt und der Sauerstoffzutritt gestartet. Die Probe wird unter stetem Rühren mit 10 ml HCl (8 mol·l<sup>-1</sup>) versetzt und mit einem Heizpilz erwärmt.

#### Anmerkung

In diesem Schritt werden der anorganisch gebundene Kohlenstoff und gegebenenfalls sehr leicht flüchtige organische Bestandteile ausgetrieben.

**4.3.3.3** Nun wird weiter zum Sieden erhitzt und die Probe innerhalb von 1 bis 3 h unter stetem Rühren bis zur Trockne eingedampft. Die Anlage wird noch mindestens 30 min lang weiter mit Sauerstoff gespült.

#### Anmerkung

Durch das Rühren verbleibt das Salz nach dem Trocknen der Probe in loser Granulatform im Dreihalskolben und kann für die weitere Analyse entnommen werden.

**4.3.3.4** Die Waschflasche wird ausgebaut und der Inhalt in ein 600-ml-Becherglas überführt und unter Rühren auf ca. 60 °C erhitzt. 80 ml Bariumchloridlösung (0,5 mol·l<sup>-1</sup>) werden zugegeben und noch weitere 10 min gerührt. Anschließend wird das Becherglas mit Parafilm und einem Uhrglas abgedeckt und über Nacht stehen gelassen.

**4.3.3.5** Der Überstand wird mittels Wasserstrahlpumpe weitgehend abgesaugt, der Niederschlag quantitativ in ein Zentrifugenglas überführt und 5 min zentrifugiert (ca. 3000 rpm). Der Überstand wird verworfen und der Niederschlag mit warmem destilliertem Wasser versetzt und intensiv mittels Rührstab gerührt. Das Waschen mit heißem Wasser wird solange wiederholt (zwei- bis dreimal) bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 141 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**4.3.3.6** Der  $\text{BaCO}_3$ -Niederschlag wird anschließend im Trockenschrank bei  $105\text{ °C}$  mind. 1 h getrocknet. Danach wird für weitere 30 min bei  $180\text{ °C}$  bis zur Massenkonstanz getrocknet. Der ausgewogene Niederschlag wird fein gemörsert und 2 g werden in ein LSC-Glasvial eingewogen und ohne Schütteln mit 10 ml Toluol-Szintillator überschichtet. Nach 1 h Kühlzeit im LSC-Gerät kann gemessen werden.

**4.3.3.7** Ein Aliquot des Salzurückstandes aus 4.3.3.3 wird aus dem Dreihalskolben entnommen und auf einem Quarzschiffchen in die vordere Heizzone des Doppelklapprohrofens eingebracht und mit Quarzwolle zu beiden Seiten umgeben. In der hinteren Heizzone befindet sich wie vorher der  $\text{CuO}$ -Katalysator. Der Ofen wird mit Sauerstoff gespült und zuerst die hintere Zone mit dem Katalysator auf  $800\text{ °C}$  erhitzt. Danach wird die vordere Zone bis auf  $100\text{ °C}$  erhitzt und so das Salz getrocknet. Anschließend wird die Temperatur auf  $800\text{ °C}$  angehoben. Der Gasstrom wird wie beschrieben über eine zweite mit Natronlauge befüllte Waschflasche geleitet. Etwa 1 h nach Erreichen der Zieltemperatur wird der Ofen heruntergefahren.

**4.3.3.8** Aus dem Inhalt der Gaswaschflasche wird wie in 4.3.3.4 bis 4.3.3.6 beschrieben ein zweites Messpräparat gewonnen.

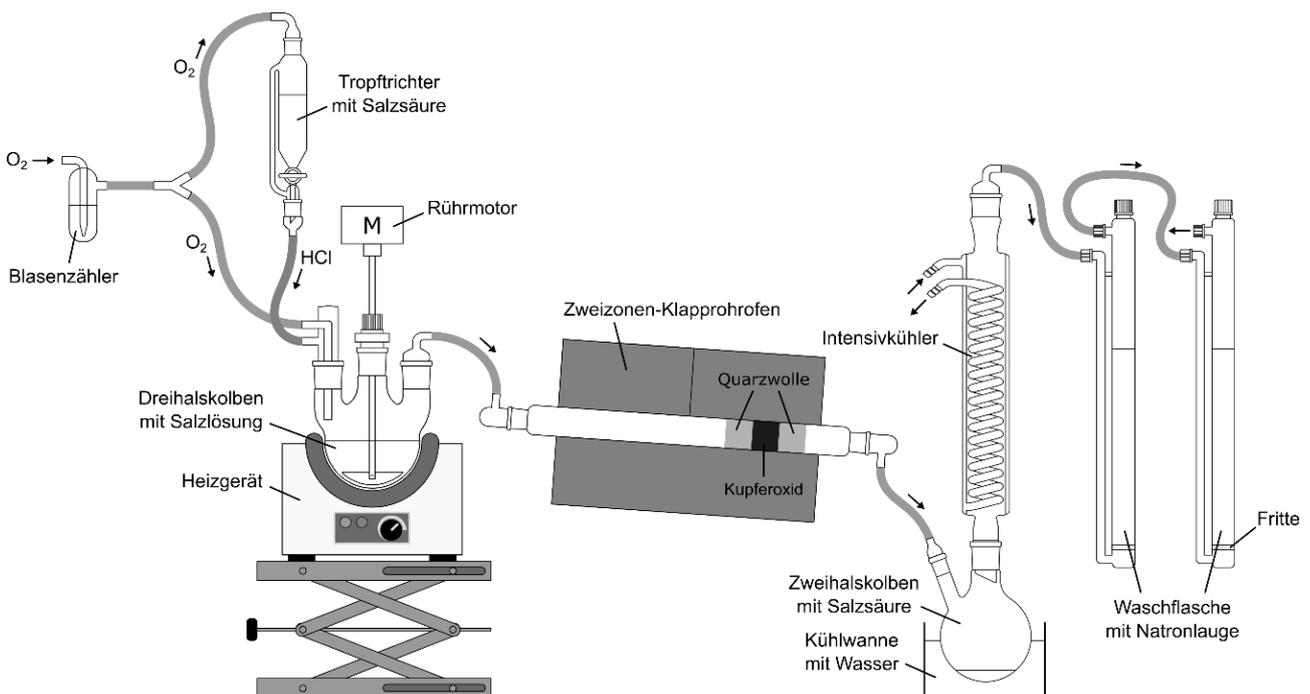


Abbildung 4-1: Anlage zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von  $\text{C-14}_{\text{gesamt}}$ .

## 4.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

### 4.4.1 Hinweise zur Messung

Die Messung der  $\beta$ -Strahlung des  $\text{C-14}$  erfolgt im Flüssigszintillationszähler (LSC). Die Energiefenster-einstellung sollte sich an der  $\beta$ -Maximalenergie des  $\text{C-14}$  ( $156\text{ keV}$ ) orientieren. Mit Hilfe eines Standards kann das Fenster optimal eingestellt werden. Durch Einstellung des Energiefensters entsprechend der «figure of merit» (FOM) kann die Empfindlichkeit der Methode optimiert werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 142 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Mit jeder Probe sollte ein Nulleffekt und ein Standard gemessen werden, um messtägliche Einflüsse zu eliminieren. Es wird empfohlen das Energiefenster auf 2 bis 50 keV einzustellen.

Eine Messzeit der Proben von 100 bis 400 min hat sich als ausreichend und geeignet erwiesen, um Nachweisgrenzen von ca. 0,2 Bq·l<sup>-1</sup> bis 0,05 Bq·l<sup>-1</sup> zu erreichen.

### 4.4.2 Kalibrierung

Standards und Nulleffekte werden genau wie die Probe vorbehandelt und gemessen. Die C-14-Standardlösungen werden aus zertifizierten Aktivitätsnormalen hergestellt. Die Effektivität  $\varepsilon_r$ , in die neben der Zähl- ausbeute auch die chemische Ausbeute eingeht, wird nach Gleichung (4-1) berechnet:

$$\varepsilon = \frac{R_{b,K} - R_0}{A_K} \quad (4-1)$$

Nach Gleichung (4-2) wird die relative Standardmessunsicherheit der Effektivität  $\varepsilon$  berechnet, wobei 5 % als Unsicherheit der enthaltenen chemischen Ausbeute angenommen werden (Erfahrungswert):

$$\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon} = \sqrt{\frac{\frac{R_{b,K}}{t_{m,K}} + \frac{R_0}{t_0}}{(R_{b,K} - R_0)^2} + 0,05^2 + \left(\frac{u(A_K)}{A_K}\right)^2} \quad (4-2)$$

In den Gleichungen (4-1) und (4-2) bedeuten:

- $\varepsilon$  Messeffektivität von C-14 in Bq<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>;
- $R_{b,K}$  Bruttozählrate des jeweiligen Kalibrierpräparates in s<sup>-1</sup>;
- $R_0$  Nulleffektzählrate im entsprechenden Messbereich in s<sup>-1</sup>;
- $A_K$  Aktivität des jeweiligen Kalibrierpräparates in Bq;
- $t_{m,K}$  Messdauer des jeweiligen Kalibrierpräparates in s;
- $t_0$  Messdauer der jeweiligen Nulleffektmessung in s;
- $u(A_K)$  Standardunsicherheit der Aktivität des Kalibrierpräparates in Bq.

Unter Berücksichtigung der Matrix der Salzlösungsproben wird bei den empfohlenen Bedingungen mit 2 g Bariumcarbonatpräparat und einer Messzeit von 200 min eine Effektivität ca. 60 % erreicht. Die Messdauer zur Bestimmung der Effektivität richtet sich nach der Aktivität des verwendeten Kalibrierpräparates. Sie ist so zu wählen, dass der statistische Zählfehler der Messung einen Wert von 5 % nicht überschreitet.

### 4.5 BERECHNUNG DES ANALYSENERGEBNISSES

Die C-14<sub>gesamt</sub>-Aktivitätskonzentration  $c$  der Probenlösung ist die Summe aus den Aktivitätskonzentrationen der abdestillierbaren, flüssigen Fraktion  $f$  und der Salzfraction  $s$ . Dabei gelten die Gleichungen (4-3) und (4-4):

$$c = c_f + c_s = \omega_f \cdot (R_{b,f} - R_0) + \omega_s \cdot (R_{b,s} - R_0) \quad (4-3)$$

$$\omega_f = \frac{m_{A,f}}{m_{E,f} \cdot V \cdot \varepsilon} \quad \text{und} \quad \omega_s = \frac{m_{A,s}}{m_{E,s} \cdot V \cdot \varepsilon} \cdot \frac{m_s}{m_{ali}} \quad (4-4)$$

Neben den bereits verwendeten Größen bedeuten:

- $c_i$  Aktivitätskonzentration von C-14 in der Fraktion  $i$  in Bq·l<sup>-1</sup>;



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 143 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- $\omega_i$       erweiterter Kalibrierfaktor der Fraktion  $i$  in  $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- $R_{b,i}$      Bruttozählrate der Fraktion  $i$  in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $V$         eingesetztes Probenvolumen in l;
- $m_{A,i}$     Bariumcarbonat-Auswaage der jeweiligen Fraktion  $i$  in g;
- $m_{E,i}$     Bariumcarbonat-Einwaage der jeweiligen Fraktion  $i$  im Vial in g;
- $m_s$       Masse der Salzfraktion  $s$  in g;
- $m_{ali}$     Masse des verwendeten Aliquots der Salzfraktion  $s$  in g.

### 4.5.1 Rechenbeispiel

Mit den folgenden Zahlenwerten für übliche Nulleffekte, Probenvolumen und den folgenden Messwerten

- $R_0$       =  $7,20 \text{ min}^{-1} = 0,120 \text{ s}^{-1}$
- $R_{b,f}$     =  $19,20 \text{ min}^{-1} = 0,320 \text{ s}^{-1}$
- $\varepsilon$        =  $0,61 \text{ Bq}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $m_{A,f}$     =  $5,12 \text{ g}$
- $m_{E,f}$     =  $2,00 \text{ g}$
- $m_s$       =  $120,52 \text{ g}$
- $V$         =  $300 \text{ ml}$
- $R_{b,s}$     =  $8,40 \text{ min}^{-1} = 0,140 \text{ s}^{-1}$
- $m_{A,s}$     =  $5,33 \text{ g}$
- $m_{E,s}$     =  $2,00 \text{ g}$
- $m_{ali}$     =  $30,13 \text{ g}$

ergeben sich nach Gleichung (4-4) die erweiterten Kalibrierfaktoren:

$$\omega_f = \frac{5,12}{2,00 \cdot 0,3 \cdot 0,61} = 13,99 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1} \quad \omega_s = \frac{5,33}{2,00 \cdot 0,3 \cdot 0,61} \cdot \frac{120,52}{30,13} = 58,25 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$$

Nach Gleichung (4-3) kann nun die Aktivitätskonzentration von C-14<sub>gesamt</sub> berechnet werden:

$$c = 13,99 \cdot (0,32 - 0,12) + 58,25 \cdot (0,14 - 0,12) = 2,80 + 1,17 = 3,97 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

### 4.5.2 Fehlerbetrachtung

Die kombinierte Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von C-14<sub>gesamt</sub> berechnet sich aus der Summe der kombinierten Standardmessunsicherheiten der Aktivitätskonzentrationen der einzelnen Fraktionen:

$$u(c) = u(c_f) + u(c_s) \tag{4-5}$$

Die kombinierten, relativen Standardmessunsicherheiten der Aktivitätskonzentrationen der einzelnen Fraktionen ergeben sich nach Gleichung (4-6):

$$\frac{u(c_i)}{c_i} = \sqrt{\left(\frac{u(R_{n,i})}{R_{n,i}}\right)^2 + \left(\frac{u(\omega_i)}{\omega_i}\right)^2} \tag{4-6}$$

Für die Standardmessunsicherheiten der Nettozählraten der jeweiligen Fraktion  $i$  gilt:

$$u(R_{n,i}) = \sqrt{\frac{R_{b,i}}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}} \tag{4-7}$$



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 144 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Für die relativen Standardmessunsicherheiten der erweiterten Kalibrierfaktoren der jeweiligen Fraktion  $i$  gilt:

$$\frac{u(\omega_i)}{\omega_i} = \sqrt{\sum_j \left( \frac{u(m_{j,i})}{m_{j,i}} \right)^2 + \left( \frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon} \right)^2 + \left( \frac{u(\eta)}{\eta} \right)^2 + \left( \frac{u(V)}{V} \right)^2} \quad (4-8)$$

Die relativen Standardmessunsicherheiten der Massen sind im Vergleich zu den anderen Beiträgen vernachlässigbar klein, da die Masse sehr genau gemessen werden kann. Durch die Vernachlässigung der Unsicherheiten der Massen sind die relativen Standardmessunsicherheiten der erweiterten Kalibrierfaktoren für beide Fraktionen gleich groß. Die relative Messunsicherheit der Effektivität kann nach Gleichung (4-2) mit 0,10 abgeschätzt werden. Die relative Messunsicherheit der chemischen Ausbeute, die nicht gemessen wird, beträgt etwa 5 %. Die absolute Messunsicherheit des Probenvolumens nach Abnahme durch eine Mensur geeigneter Größe beträgt 5 ml.

Für das Rechenbeispiel ergeben sich folgende Unsicherheiten:

$$\frac{u(\omega_f)}{\omega_f} = \frac{u(\omega_s)}{\omega_s} = \sqrt{0,10^2 + 0,05^2 + \left( \frac{5}{300} \right)^2} = 0,113$$

$$\frac{u(c_f)}{c_f} = \sqrt{\left( \frac{0,32 + 0,12}{6000 + 6000} \right)^2 + 0,113^2} + \sqrt{0,00183 + 0,01277} = 0,121$$

$$\frac{u(c_s)}{c_s} = \sqrt{\left( \frac{0,14 + 0,12}{6000 + 6000} \right)^2 + 0,113^2} + \sqrt{0,10833 + 0,01277} = 0,348$$

$$u(c) = 2,80 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,121 + 1,17 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,348 = 0,75 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Das Analysenergebnis lautet somit:

$$c = (4,0 \pm 0,8) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 4.6 ERKENNUNGS- UND NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

### 4.6.1 Gleichungen und Berechnung

Da es sich um voneinander unabhängige Messungen an unterschiedlichen Präparaten handelt werden für beide Fraktionen die Erkennungs- und Nachweisgrenzen getrennt ermittelt.

Für die Erkennungsgrenze der Fraktion  $i$   $c_i^*$  gilt nach DIN ISO 11929:

$$c_i^* = k_{1-\alpha} \cdot \omega_i \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left( \frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} \quad (4-9)$$



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 145 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Zur Berechnung der Nachweisgrenze der Fraktion  $i$   $c_i^\#$  gilt nach DIN ISO 11929:

$$c_i^\# = c_i^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\left( c_i^\# \cdot \frac{u(\omega)}{\omega} \right)^2 + \omega^2 \cdot \left[ \frac{c_i^\#}{t_m \cdot \omega} + R_0 \cdot \left( \frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) \right]} \quad (4-10)$$

Neben den bereits verwendeten Größen bedeuten:

- $c_i^*$  Erkennungsgrenze von C-14<sub>gesamt</sub> in der Fraktion  $i$  in Bq·l<sup>-1</sup>;
- $c_i^\#$  Nachweisgrenze von C-14<sub>gesamt</sub> in der Fraktion  $i$  in Bq·l<sup>-1</sup>;
- $k_{1-\alpha}$  Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit  $1-\alpha$ ;
- $k_{1-\beta}$  Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit  $1-\beta$ .

In diesem einfachen Fall lässt sich die obige implizite Gleichung (4-10) explizit ausdrücken, indem man die Gleichung (4-10) quadriert und mittels Lösungsformel die quadratische Gleichung löst. Es gilt Gleichung (4-11):

$$c_i^\# = c_i^* \cdot \frac{\psi_i}{\theta_i} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta_i}{\psi_i^2} \cdot \left( 1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (4-11)$$

mit den Hilfsvariablen:

$$\theta_i = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot \left( \frac{u(\omega_i)}{\omega_i} \right)^2 \quad \psi_i = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot c_i^*} \cdot \frac{\omega_i}{t_m}$$

Die Werte der Hilfsvariablen sind dabei für beide Fraktionen gleich, sofern die Messzeiten für Probe und Nulleffekt jeweils gleich sind und die verschiedenen Massen als Quellen für Unsicherheiten für die Fehlerbetrachtung siehe 4.5.2 vernachlässigt werden können.

### 4.6.2 Rechenbeispiel

Mit den obengenannten Zahlenwerten aus 4.5.1 und 4.5.2 erhält man nach Gleichung (4-10) für die Erkennungsgrenze der Aktivitätskonzentration der Fraktion  $i$ :

$$c_f^* = 3 \cdot 13,99 \cdot \sqrt{0,12 \cdot \left( \frac{1}{6000} + \frac{1}{6000} \right)} = 0,27 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_s^* = 3 \cdot 58,25 \cdot \sqrt{0,12 \cdot \left( \frac{1}{6000} + \frac{1}{6000} \right)} = 1,11 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für die Hilfsvariablen zur Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration der Fraktion  $i$ :

$$\theta_f = \theta_s = 1 - 1,645^2 \cdot 0,113^2 = 0,9654 \quad \psi_f = \psi_s = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 0,27} \cdot \frac{13,99}{6000} = 1,0117$$



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 146 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentration der Fraktionen  $i$  berechnen sich nun nach Gleichung (4-11) wie folgt:

$$c_f^{\#} = 0,27 \cdot \frac{1,0117}{0,9654} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9654}{1,0117^2} \cdot \left( 1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right] = 0,45 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_s^{\#} = 1,11 \cdot \frac{1,0117}{0,9654} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9654}{1,0117^2} \cdot \left( 1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right] = 1,8 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 4.7 CHEMIKALIEN UND GERÄTE

### 4.7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- Bariumchloridlösung, BaCl<sub>2</sub>: 0,5 mol·l<sup>-1</sup>;
- CuO-Katalysator: Cu<sub>2</sub>O mit CuO ummantelt, Drahtform;
- Entschäumer: z. B. Silicon Antischaumemulsion (Fa. Roth);
- Natriumcarbonatlösung, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 1 mol·l<sup>-1</sup>;
- Natronlauge, NaOH: 2 mol·l<sup>-1</sup>;
- Salzsäure, HCl: 8 mol·l<sup>-1</sup>;
- Toluol Szintillationscocktail: POPOP (0,1 g·l<sup>-1</sup>) und POP (5 g·l<sup>-1</sup>) in Toluol.

### 4.7.2 Geräte

- Anlage gemäß Abbildung 4-1;
- Flüssigszintillationsspektrometer (LSC);
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors;
- LSC-Glasvials.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 147 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 5 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATION VON STRONTIUM-90 (SR-90) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

### 5.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene analytische Verfahren für die Bestimmung des mit einer Halbwertszeit von 28,6 Jahren langlebigen Strontium-90 in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachanlage Asse. Dazu gehören hauptsächlich kontaminierte Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen, die im Rahmen von Freigabeverfahren oder Bestandsanalysen zu charakterisieren sind. Das hier beschriebene Verfahren lässt sich mit geringen Modifikationen auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen. Für weiterführende Hinweise zur Sr-89- und Sr-90-Bestimmung wird auf [5] verwiesen.

### 5.2 PROBEENTNAHME

Anweisungen zur Probeentnahme richten sich nach den konkreten betrieblichen Bedingungen und sind nicht Gegenstand dieser Verfahrensbeschreibung.

### 5.3 ANALYTIK

#### 5.3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 5-1 dargestellt. Die Aktivitätskonzentration des energiearmen  $\beta$ -Strahlers Sr-90 ( $E_{\beta\max} = 0,5 \text{ MeV}$ ) wird über das mit einer Halbwertszeit von 64 Stunden kurzlebige, energiereiche Folgenuklid Y-90 ( $E_{\beta\max} = 2,28 \text{ MeV}$ ) bestimmt. Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser zumindest auf das zweifache Volumen ist unerlässlich.

Zur Abtrennung des radioaktiven Strontiums wird die Probenlösung mit inaktivem Strontium-Träger versetzt. Die Erdalkalisulfate werden nach Zusatz einer gesättigten Ammoniumsulfat-Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Während Strontiumsulfat fast vollständig ausfällt, bleibt Calciumsulfat zum Teil in Lösung. Dieser Schritt bewirkt neben der Anreicherung von Sr-90 auch eine Abtrennung von fast allen Elementen außer den Erdalkalien, Blei und Radium.

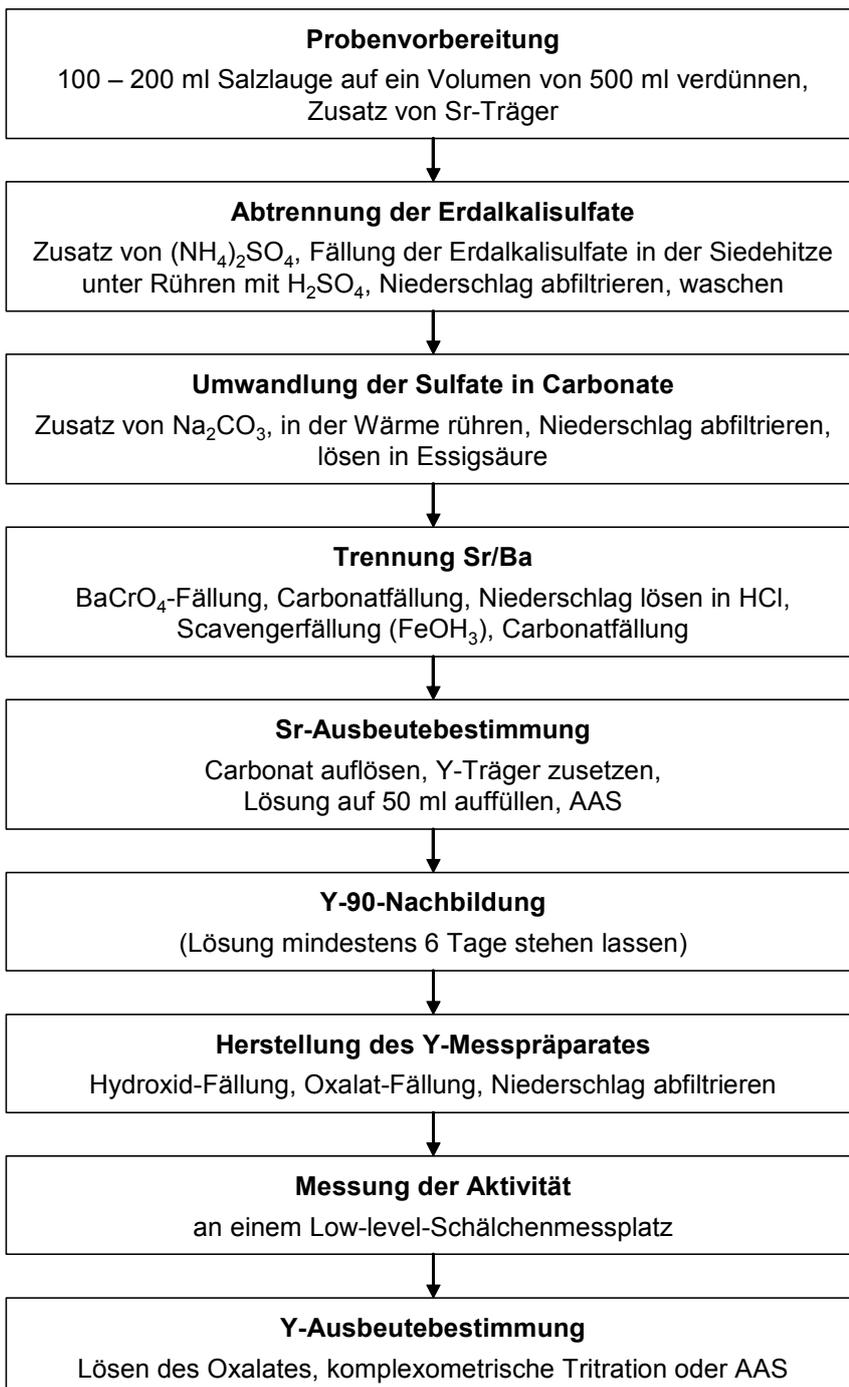
Die ausgefällten Sulfate werden in Carbonate umgewandelt und wieder gelöst. Mittels einer Bariumchromat-Fällung werden Barium, Radium und Blei als Chromate abgetrennt. Eine weitere Abtrennung des Calciums ist nicht erforderlich. Die seltenen Erden werden zusammen mit Yttrium in einer Scavenger-Fällung an Eisenhydroxid mitgefällt. Durch Bestimmung der Strontiumkonzentration der verbleibenden Lösung kann die chemische Ausbeute der Strontiumabtrennung ermittelt werden. Nach Zusatz von inaktivem Yttrium-Träger und definierter Wartezeit zur Nachbildung des Tochternuklides Y-90 wird Yttrium als Hydroxid aus der Lösung abgetrennt und zu einem Oxalatpräparat verarbeitet. Aus der Aktivitätsmessung der Betastrahlung des Y-90 und unter Berücksichtigung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Sr-90 und Y-90 ergibt sich der Gehalt an Sr-90. Nach dem Lösen des Oxalatpräparates wird die chemische Ausbeute der Yttriumabtrennung anhand



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 148 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

der vorliegenden Yttriumkonzentration bestimmt, die entweder durch komplexometrische Titration oder mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie ermittelt werden kann.

Die hier angewandte Methode zur Ausbeutebestimmung der Strontiumabtrennung setzt voraus, dass der Gehalt an inaktivem Strontium in der Probe gegenüber der zugesetzten Trägermenge von 100 mg zu



**Abbildung 5-1: Prinzip der Bestimmung von Sr-90 in gesättigten Salzlösungen**

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen  und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 149 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

vernachlässigen ist (der natürliche Strontiumgehalt beträgt ca. 1/70 des Gehaltes an Calcium). Ist dies nicht der Fall, muss eine Bestimmung des Strontiumgehaltes der Probe vor Beginn des Trennungsgangs erfolgen.

Das Datum der Probenahme (Zeitpunkt  $t_1$ ) ist bei der Berechnung der Aktivitätskonzentration zu berücksichtigen, wenn die Analyse nicht innerhalb von ca. sechs Monaten erfolgen kann.

### 5.3.2 Probenvorbereitung

**5.3.2.1** Eine 100- bis 200-ml-Probe des zu untersuchenden Grubenwassers wird mit 10 ml Strontium-Trägerlösung (100 mg  $\text{Sr}^{2+}$ ) versetzt und auf ein Volumen von 500 ml mit deionisiertem Wasser verdünnt. Bei unbekannter Dichte der Probe erfolgt die Aliquotierung durch eine Abmessung des Volumens. Falls mit einem Strontiumgehalt der ursprünglichen Probe von mehr als  $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  zu rechnen ist, wird die Ausgangskonzentration an Strontiumionen gemessen, um eine verlässliche Ausbeutekontrolle zu ermöglichen. Dazu wird 1 ml der Probenlösung entnommen, mit dest. Wasser auf ein Volumen von 100 ml verdünnt und das Messergebnis als Ausgangswert bei der Berechnung der chemischen Ausbeute berücksichtigt.

#### Anmerkung

Für die Bestimmung der Strontiumionenkonzentration der Ausgangslösung ist eine an die spezifische Matrix der Probe angepasste Eichkurve aufzunehmen.

**5.3.2.2** Die Probenlösung wird mit 5 ml Zitronensäure ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und einigen Tropfen Methylrot-Lösung versetzt; unter Rühren wird konzentrierte  $\text{NH}_3$ -Lösung ( $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bis zum Indikatorumschlag nach gelb (pH-Wert ca. 5) hinzugefügt.

### 5.3.3 Radiochemische Trennungen

**5.3.3.1** Die Probenlösung wird unter Rühren auf ca.  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und nach Zusatz von 50 ml gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung werden in der Siedehitze die Erdalkalisulfate gefällt. Dazu wird die Probenlösung mit ca. 0,5 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bis zum Indikatorumschlag nach rot versetzt und ca. 5 Minuten in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird die Lösung zum Abkühlen und zum Absetzen des feinen weißen Niederschlages über Nacht (oder mindestens 2 Stunden) stehengelassen.

Die überstehende Lösung wird abgesaugt und verworfen. Der Sulfatniederschlag wird in einer Vakuumfiltriereinrichtung über ein Weissbandfilter abfiltriert und mit dest. Wasser gründlich gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird anschließend in ein 100-ml-Becherglas gelegt und mit ca. 50 ml dest. Wasser überschichtet.

**5.3.3.2** Die Probe wird nach Zusatz von ca. 5 g Natriumcarbonat unter Rühren bis ca.  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt; das Rühren wird über einen Zeitraum von etwa 8 Stunden mit aufgesetztem Uhrglas fortgesetzt. Der Niederschlag wird in einer Vakuumfiltriereinrichtung über ein Weissbandfilter abfiltriert, mit dest. Wasser und ca. 50 ml 1%iger  $\text{NaCO}_3$ -Lösung gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden verworfen.

**5.3.3.3** Nachdem der Aufsatz der Filtriereinrichtung mit einer sauberen Saugflasche gekoppelt wurde, wird der Carbonatniederschlag auf dem Filter mit möglichst wenig (ca. 5 ml) warmer Essigsäure ( $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst, die Lösung im Vakuum abgesaugt und das Filter zweimal mit jeweils 5 ml dest. Wasser nachgewaschen. Die Lösung wird in ein Becherglas überführt, die Saugflasche mit dest. Wasser gespült und das Spülwasser ebenfalls in das Becherglas gegeben. Anschließend wird die Lösung mit 2 ml Barium-Trägerlösung (20 mg  $\text{Ba}^{2+}$ ) versetzt. Die Lösung wird mit Natriumacetat-Lösung ( $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt. Nach Zusatz von 1 ml Natriumchromat-Lösung ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wird kurze Zeit (ca. 5 Minuten) in der Siedehitze



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 150 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

gerührt, der Niederschlag danach über ein Weißbandfilter im Glastrichter abfiltriert. Das Filtrat wird nochmals mit 2 ml Barium-Trägerlösung versetzt (pH-Wert von 4,5 überprüfen) und ohne weiteren Zusatz von Chromat in der Siedehitze unter Rühren auf etwa 50 ml eingengt. Anschließend wird die Lösung ebenfalls über ein Weißbandfilter im Glastrichter in ein Zentrifugenglas (100 ml) filtriert.

**5.3.3.4** Zum Filtrat werden ca. 10 ml gesättigte Ammoniumcarbamat-Lösung und ca. 5 ml Ammoniak-Lösung ( $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gegeben. Bei mindestens 4000 Umdrehungen pro Minute wird 10 Minuten lang zentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert und verworfen.

**5.3.3.5** Der Rückstand wird in Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst, in ein Becherglas überführt und mit 2 bis 3 Tropfen Wasserstoffperoxid ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) aufgekocht, um überschüssiges Chromat zu reduzieren. Nach Zusatz von 1 ml Eisen-Trägerlösung ( $10 \text{ mg Fe}^{3+}$ ) wird in der Siedehitze mit konzentrierter Ammoniak-Lösung ( $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) Eisenhydroxid ausgefällt. Gemeinsam mit Yttrium werden bei dieser Hydroxidfällung andere Elemente der Seltenen Erden (z. B. La, Eu) ebenfalls aus der Lösung entfernt. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas abgedeckt. Sobald sich der Niederschlag zusammenballt, wird über ein Weissbandfilter filtriert und der Zeitpunkt der Yttriumabtrennung ( $t_2$ ) notiert.

**5.3.3.6** Das Filtrat wird sofort in der Siedehitze mit ca. 15 ml gesättigter Ammoniumcarbamat-Lösung bis zur vollständigen Fällung der Erdalkalicarbonate versetzt. Nach kurzem Abkühlen und Absetzen des Niederschlages wird in einer Vakuumfiltrationseinrichtung über ein Blaubandfilter filtriert und das Carbonat mehrfach mit destilliertem Wasser (mindestens  $3 \times 20 \text{ ml}$ ) gewaschen.

**5.3.3.7** Das Filter mit dem Niederschlag wird in einen Glastrichter gelegt, dessen Auslauf in einen 50-ml-Maßkolben mündet. Mit ca. 10 ml Salzsäure ( $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wird das Strontiumcarbonat auf dem Filter gelöst und die Lösung in den Maßkolben gespült. Das Filter wird mit dest. Wasser nachgewaschen. Nach Zusatz von 10 ml Yttrium-Trägerlösung ( $30 \text{ mg Y}^{3+}$ ) wird die Lösung im Maßkolben bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt.

**5.3.3.8** Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute der Strontiumabtrennung mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie werden 0,5 ml dieser Lösung entnommen und in einen 250-ml-Maßkolben pipettiert. Nach Zusatz von 1 ml KCl-Lösung ( $3,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wird bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt und die Strontiumionenkonzentration dieser Lösung gemessen.

**5.3.3.9** Nach 6 bis 8 Tagen wird das nachgebildete Y-90 abgetrennt. Dazu wird die Lösung in ein 250-ml-Becherglas überführt, der Maßkolben mit dest. Wasser ausgespült und das Spülwasser zur Probenlösung hinzugefügt. Die Lösung wird in der Siedehitze bis zur vollständigen Fällung des Yttriumhydroxides mit ca. 20 ml konzentrierter Ammoniak-Lösung ( $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) versetzt. Der Niederschlag wird über ein Schwarzbandfilter filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und anschließend in ca. 5 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst. Der Zeitpunkt der Filtration ( $t_3$ ) wird notiert. Zur vollständigen Abtrennung von Strontiumionen wird die Hydroxidfällung wiederholt.

**5.3.3.10** Zur salzsauren Lösung des umgefällten Yttriumhydroxidniederschlags wird ein Tropfen Methylrot-Lösung gegeben und mit ca. 5 ml Ammoniak-Lösung ( $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bis zum Indikatorumschlag nach gelb versetzt. Unter Rühren wird tropfenweise verdünnte Salzsäure ( $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bis zum erneuten Indikatorumschlag nach rot (pH 2 bis 3) zugesetzt, zum Sieden erwärmt und 10 ml gesättigte Oxalsäure-Lösung hinzugefügt. Mit aufgesetztem Uhrglas wird das Becherglas etwa 15 Minuten in der Hitze stehengelassen. Das ausgefallene Yttriumoxalat wird nach dem Abkühlen der Lösung in einer Vakuumfiltrationseinrichtung über ein Blaubandfilter abfiltriert, mit dest. Wasser und mit Aceton gewaschen und in einem Messschälchen an der Luft getrocknet.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 151 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**5.3.3.11** In unmittelbarem Anschluss wird die  $\beta$ -Zählrate des Yttriumpräparates in einer Low-Level-Messanordnung bestimmt. Der Zeitpunkt des Beginns der Messung ( $t_4$ ) wird notiert.

**5.3.3.12** Erfolgt die anschließende Ausbeutebestimmung der Yttriumabtrennung über eine komplexometrische Titration, wird das Yttriumoxalatpräparat (mit Filter) in einem Erlenmeyerkolben in genau 20 ml EDTA-Lösung unter Zusatz von 10 ml Ammoniumchloridpuffer gelöst und gegen Eriochromschwarz T auf bleibenden Rotstich titriert. Der Gehalt der Yttrium-Trägerlösung wird ebenso bestimmt. Durch Titration der EDTA-Lösung (Titer = 1) mit der Magnesiumchlorid-Lösung wird deren Titer bestimmt.

Zur Messung der Yttriumionenkonzentration mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie wird das Yttriumoxalatpräparat mit dest. Wasser vom Filter in ein 250-ml-Becherglas gespült. Nach Zusatz von 10 ml konzentrierter Salpetersäure und 1 ml Wasserstoffperoxid wird auf dem Sandbad abgeraucht. Um das Oxalat vollständig zu zerstören, wird der Rückstand nochmals mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid versetzt und die Lösung abgeraucht. Der Rückstand wird in ca. 15 ml konzentrierter Salzsäure in der Wärme gelöst und mit dest. Wasser in einen 250-ml-Maßkolben überführt. Nach Zusatz von 0,5 ml KCl-Lösung ( $3,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wird bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt.

Die chemische Ausbeute der Yttriumabtrennung liegt erfahrungsgemäß bei etwa 95 %.

## 5.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Die Messung der Betaaktivität des Yttriumoxalatpräparates erfolgt mit einer Low-Level-Antikoinzidenz-Messanordnung, bestehend aus einem Durchflussproportionalzählrohr und einem Schirmzählrohr. Die Null-effektzählrate wird für jeden Messplatz unter Verwendung eines Messschälchens mit eingelegtem Filter bestimmt.

Die Messzeiten des Nulleffektes und der Proben liegen in der Regel bei 1000 Minuten.

### 5.4.1 Kalibrierung

Zur Kalibrierung wird eine Sr-90-Lösung bekannter Aktivität verwendet, bei der radioaktives Gleichgewicht zwischen Sr-90 und Y-90 vorausgesetzt werden kann. Da das zu messende Radionuklid Y-90 vom Mutter-nuklid getrennt werden muss, wird zur Herstellung von mindestens drei Kalibrierpräparaten unterschiedlicher Aktivitäten sinngemäß nach den Punkten 5.3.3.9 bis 5.3.3.12 dieser Vorschrift verfahren. Nachdem die chemische Ausbeute der Yttriumabtrennung als Quotient des Yttriumgehaltes des gelösten Oxalatpräparates und des mit 30 mg  $\text{Y}^{3+}$  zugesetzten Trägers nach Gleichung (5-1) oder (5-2) ermittelt wurde, ergibt sich der Kalibrierfaktor unter Beachtung der Zerfallszeit des Y-90 nach Gleichung (5-3).

$$\eta_Y = \frac{V_{\text{EDTA}} - (V_{\text{Pr}} \cdot T)}{V_{\text{EDTA}} - (V_{\text{Tr}} \cdot T)} \quad (5-1)$$

$$\eta_e = \frac{C_E \cdot V_M}{m_T} \quad (5-2)$$

$$f = \frac{A_{\text{St}} \cdot e^{-\lambda_{\text{Y-90}} t_{A,1}}}{R_{\text{b,K}} - R_0} \cdot \frac{1}{\eta_Y} \quad (5-3)$$



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 152 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

In den Gleichungen (4-1) bis (4-3) bedeuten:

- $\eta_Y$  chemische Ausbeute der Yttriumabtrennung (Zahl  $\leq 1$ );
- $V_{Pr}$  Verbrauch der Probe an  $MgCl_2$ -Lösung in ml;
- $V_{Tr}$  Verbrauch der Yttrium-Trägerlösung an  $MgCl_2$ -Lösung in ml;
- $V_{EDTA}$  Vorgelegtes Volumen der EDTA-Lösung in ml;
- $T$  Titer der  $MgCl_2$ -Lösung;
- $\eta_e$  chemische Ausbeute der Yttrium- bzw. Strontiumabtrennung (Zahl  $\leq 1$ );
- $C_E$  ermittelte (AAS) Elementkonzentration (Y bzw. Sr) der Messprobe in  $mg \cdot l^{-1}$ ;
- $V_M$  Volumen der Messprobe in l;
- $m_T$  mit der Trägerlösung zugesetzte Masse des Elementes (Y bzw. Sr) in mg;
- $f$  Kalibrierfaktor in Bq·s;
- $A_{St}$  eingesetzte Standardaktivität in Bq;
- $R_{b,K}$  Bruttozählrate des Kalibrierpräparates in  $s^{-1}$ ;
- $R_0$  Nulleffektzählrate in  $s^{-1}$ ;
- $\lambda_{Y-90}$  Y-90 Zerfallskonstante ( $3,01 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ ;  $1,08 \cdot 10^{-2} h^{-1}$ );
- $t_{A,1}$  Zeitdifferenz zwischen der Mitte der Messzeit und der Yttriumabtrennung aus der Sr-90-Standardlösung (Oxalatfällung).

Für die energiereiche Betastrahlung des Y-90 kann eine Absorption innerhalb der Schicht des Yttriumoxalatpräparates vernachlässigt werden, sodass der Kalibrierfaktor auch bei geringfügig variierender Schichtdicke infolge von unterschiedlichen chemischen Ausbeuten konstant bleibt. Bei Verwendung von handelsüblichen Mehrfach-Schälchenmessplätzen wird in der Praxis mit einem mittleren Kalibrierfaktor für alle Messplätze gerechnet, da minimale Abweichungen der ermittelten Werte für die einzelnen Messplätze in der Regel vernachlässigbar sind.

## 5.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

### 5.5.1 Gleichungen zur Berechnung der Sr-90-Aktivitätskonzentration

Die Bestimmung der Sr-90-Aktivitätskonzentration der Probe erfolgt über das nachgewachsene Y-90 durch eine Betamessung des Yttriumoxalatpräparates unter Anwendung der Gleichungen (5-4) bis (5-9). Bei der Berechnung der Sr-90-Aktivitätskonzentration der Probe nach Gleichung (5-9) kann eine Zerfallskorrektur der Sr-90-Aktivität entfallen, wenn die Analyse innerhalb weniger Monate nach der Probeentnahme erfolgt. Gegenüber der Halbwertszeit des Sr-90 (28,6 Jahre) ist die Wartezeit dann gering und kann vernachlässigt werden. Die Aktivitätsabnahme beträgt nach drei Monaten nur 0,6 %, nach sechs Monaten etwa 1 %.

$$t_{A,2} = t_4 - t_3 + \frac{t_m}{2} \quad (5-4)$$

$$A_{Y-90} = (R_b - R_0) \cdot f \cdot e^{\lambda_{Y-90} \cdot t_{A,2}} \quad (5-5)$$

$$t_B = t_3 - t_2 \quad (5-6)$$

$$A_{Sr-90} = A_{Y-90} \cdot \frac{50}{49,5} \cdot \frac{1}{\eta_Y} \cdot \frac{1}{(1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_B})} \quad (5-7)$$

$$t_C = t_3 - t_1 \quad (5-8)$$



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 153 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

$$c_{\text{Sr-90}} = A_{\text{Sr-90}} \cdot \frac{1000}{V} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Sr}}} \cdot e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_{\text{C}}} =$$

$$(R_{\text{b}} - R_{\text{0}}) \cdot f \cdot e^{\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{A},2}} \cdot \frac{50 \cdot e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_{\text{C}}} \cdot 1000}{49,5 \cdot \eta_{\text{Y}} \cdot 1 - (e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{B}}}) \cdot V \cdot \eta_{\text{Sr}}} \quad (5-9)$$

Neben den bereits definierten Symbolen bedeuten:

- $A_r$  Aktivitäten der Radionuklide Y-90 bzw. Sr-90 zum Zeitpunkt der Abtrennung des Yttriums vom Strontium (Hydroxidfällung) in Bq;
- $C_{\text{Sr-90}}$  Sr-90-Aktivitätskonzentration der Probe in Bq·l<sup>-1</sup>;
- $R_{\text{b}}$  Bruttozählrate des Yttriumoxalatpräparates der Probe in s<sup>-1</sup>;
- $\lambda_r$  Zerfallskonstanten der Radionuklide Y-90 bzw. Sr-90;
- $\eta_e$  chemische Ausbeuten der Elementabtrennungen (Y bzw. Sr);
- $V$  eingesetztes Volumen der zu analysierenden Probe in ml;
- $t_1$  Bezugszeitpunkt;
- $t_2$  Zeitpunkt der ersten Hydroxidfällung (Beginn des Nachwachsens von Y-90);
- $t_3$  Zeitpunkt der Abtrennung des nachgebildeten Y-90 (Beginn des Abklingens der Y-90-Aktivität);
- $t_4$  Zeitpunkt des Messbeginns;
- $t_{\text{A},2}$  Zeitdifferenz von der Hydroxidfällung bis zur Mitte der Messzeit (Abklingen Y-90);
- $t_{\text{B}}$  Zeitdifferenz zwischen Carbonat- und Hydroxidfällung (Anwachsen Y-90);
- $t_{\text{C}}$  Zeitdifferenz vom Bezugsdatum der Probe bis zur Abtrennung von Yttrium (Abklingen Sr-90);
- $t_{\text{m}}$  Dauer der Aktivitätsmessung des Yttriumoxalatpräparates in s.

### 5.5.2 Rechenbeispiel

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 in einer salzhaltigen Grubenwasserprobe wird mit den hier genannten, üblichen Analysendaten an einem Beispiel veranschaulicht. Die Bestimmung der chemischen Ausbeute der Yttriumabtrennung erfolgte hier über eine komplexometrische Titration.

#### 5.5.2.1 Chemische Ausbeute der Yttriumabtrennung

Verbrauch der Magnesiumchlorid-Lösung

Präparat  $V_{\text{Pr}} = 3,75$  ml;

Y-Träger  $V_{\text{Tr}} = 3,10$  ml;

vorgelegte EDTA-Lösung  $V_{\text{EDTA}} = 20,0$  ml;  $T = 1,00$ .

Nach Gleichung (5-1) ergibt sich die chemische Ausbeute der Y-Abtrennung zu

$$\eta_{\text{Y}} = \frac{20,0 - 3,75 \cdot 1,00}{20,0 - 3,10 \cdot 1,00} = 0,962 = 96,2 \%$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen          und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 154 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 5.5.2.2 Y-90-Aktivität zum Zeitpunkt Yttriumabtrennung

Mit den Analysendaten:

$$\begin{aligned}
 t_m &= 6,0 \cdot 10^4 \text{ s;} \\
 R_o &= 0,008 \text{ s}^{-1}; \\
 R_b &= 0,120 \text{ s}^{-1}; \\
 f &= 2,52 \text{ Bq}\cdot\text{s;} \\
 t_{A,2} &= 10,17 \text{ h}
 \end{aligned}$$

wird die Y-90-Aktivität zum Zeitpunkt der Yttriumabtrennung ( $t_3$ ) nach Gleichung (5-5) berechnet.

$$A_{Y-90} = (0,120 - 0,008) \cdot 2,52 \cdot e^{1,08 \cdot 10^{-2} \cdot 10,17} = 0,315 \text{ Bq}$$

### 5.5.2.3 Sr-90-Aktivität zum Zeitpunkt der Analyse

Auf Grundlage der ermittelten Y-90 Aktivität und unter Berücksichtigung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Sr-90 und Y-90 in der Wartezeit ( $t_B$ ) sowie der chemischen Ausbeute der Y-Abtrennung wird die Sr-90 Aktivität zum Zeitpunkt  $t_2$  nach Gleichung (5-7) berechnet.

Mit

$$t_B = 144 \text{ h}$$

ergibt sich

$$A_{Sr-90} = 0,315 \cdot 1,01 \cdot 1,04 \cdot \frac{1}{(1 - e^{-1,08 \cdot 10^{-2} \cdot 144})} = 0,419 \text{ Bq}$$

### 5.5.2.4 Sr-90-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probenahme

Da eine Wartezeit zwischen der Probeentnahme und der Analyse von wenigen Wochen angenommen wird, entfällt eine Korrektur für den radioaktiven Zerfall des Sr-90. Mit den weiteren Analysendaten wird die Sr-90 Aktivitätskonzentration nach Gleichung (5-9) berechnet, wobei für den Korrekturfaktor „ $e^{\lambda_{Sr-90} \cdot t_C}$ “ der Wert 1 verwendet wird.

$$\begin{aligned}
 V &= 100 \text{ ml;} \\
 \eta_{Sr} &= 0,720.
 \end{aligned}$$

$$C_{Sr-90} = \frac{0,419 \cdot 1000}{100 \cdot 0,72} = 5,8 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 155 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 5.5.3 Ergebnisunsicherheiten

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate bei der Messung der Y-90-Aktivität des Oxalatpräparates wird bei gleicher Messzeit des Nulleffektes und der Probe nach Gleichung (5-10) berechnet.

$$s(R_n) = \frac{2 \cdot \sqrt{(R_b + R_0) \cdot t_0}}{(R_b + R_0) \cdot t_0} \quad (5-10)$$

Die Unsicherheit der ermittelten Sr-90-Aktivitätskonzentration der Probe wird nach Gleichung (5-11) mit einem geschätzten experimentellen Fehler (ca. 20 %), der im Wesentlichen die Unsicherheiten des Kalibrierfaktors und der chemischen Ausbeute enthält, berechnet.

$$s(c_{\text{Sr-90}}) = \sqrt{s(R_n)^2 + s(\text{exp})^2} \quad (5-11)$$

Darin bedeuten:

- $s(R_n)$  relative Standardabweichung der Nettozählrate;
- $R_n$  Nettozählrate des Yttriumoxalatpräparates in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_b$  Bruttozählrate des Yttriumoxalatpräparates in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_0$  Nulleffektzählrate in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $s(c_{\text{Sr-90}})$  relative Standardabweichung der Sr-90-Aktivitätskonzentration;
- $s(\text{exp})$  Unsicherheit von Kalibrierfaktor, Ergebnissen der Konzentrationsbestimmung, der Wägung und des Pipettierens (geschätzte Größe).

Bei der Berechnung der Standardabweichungen werden die Unsicherheiten der Aufbau- und Abklingzeiten sowie des eingesetzten Probenvolumens als klein eingeschätzt und vernachlässigt. Die zum Teil hohen Dichten von Grubenwässern (bis ca.  $1,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) müssen jedoch bei der Entnahme von Teilproben unbedingt beachtet werden.

Systematische Fehlerquellen können auftreten, wenn mitgefällte Radionuklide, die im Trennungsgang nicht vollständig abgetrennt wurden (z. B. Ba-140/La-140, Ce-141, Ce-144 sowie Tochternuklide der natürlichen Ra-228- und Ra-226-Zerfallsreihen), zum Messergebnis beitragen und damit eine zu hohe Sr-90-Aktivität vortäuschen. Es ist deshalb vorteilhaft, die Strontiumionen enthaltende Lösung (Filtrat aus dem in Punkt 5.3.3.11 beschriebenen Analysenschritt) bis zur Plausibilitätsprüfung des Messergebnisses aufzubewahren.

#### Anmerkungen

Besteht ein Verdacht auf systematische Fehler, sollte die Messung des Yttriumoxalatpräparates im Abstand von etwa 3 Tagen wiederholt werden (Kontrolle des Zerfalls von Y-90).

Eine wiederholte Yttrium-Abtrennung und erneute  $\beta$ -Messung des Yttriumoxalatpräparates kann ebenfalls Hinweise auf evtl. Verunreinigungen liefern.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 156 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 5.6 NACHWEISGRENZE DES VERFAHRENS

Die Berechnung der Nachweisgrenze der Sr-90-Aktivitätskonzentration wird in Anlehnung an die Empfehlungen in [1] bei gleicher Messdauer des Nulleffektes und der Messpräparate nach Gleichung (5-12) berechnet.

$$g_{\text{Sr-90}} = \frac{1000}{V \cdot \eta_Y \cdot \eta_{\text{Sr}}} \cdot \frac{50}{49,5} \cdot 4,645 \cdot f \cdot \sqrt{\frac{2R_0}{t_m}} \cdot \frac{e^{\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{A,2}}}{(1 - e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_B})} \cdot e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_C} \quad (5-12)$$

Auch hier kann bei kurzer Wartezeit (kleiner als 6 Monate) nach der Probenentnahme eine Korrektur für den Zerfall des Sr-90 in dieser Zeit entfallen.

Mit den in Abschnitt 5.5.2 dieser Vorschrift beispielhaft angegebenen Analysendaten ergibt sich eine Nachweisgrenze der Sr-90-Aktivitätskonzentrationen von 0,125 Bq l<sup>-1</sup>.

### 5.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

#### 5.7.1 Chemikalien

Es sollten nach Möglichkeit analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- Aceton, CH<sub>3</sub> · CO · CH<sub>3</sub>
- Ammoniumchlorid-Puffer, NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl: pH-Wert 10
- Ammoniak-Lösung: 13 mol·l<sup>-1</sup>, carbonatfrei, NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O
- Ammoniumcarbamat-Lösung, [NH<sub>4</sub>][CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]: gesättigte Lösung von Ammoniumamidocarbonat (Raumtemperatur)
- Ammoniumchlorid, NH<sub>4</sub>Cl
- Ammoniumsulfat-Lösung, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat (Raumtemperatur)
- Bariumchlorid (Trägerlösung): 10 mg·ml<sup>-1</sup> Ba<sup>2+</sup> (17,78 g·l<sup>-1</sup> BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)
- Eisenchlorid: 10 mg·ml<sup>-1</sup> Fe<sup>3+</sup> (48,4 g·l<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O); 100 mg·ml<sup>-1</sup> Fe<sup>3+</sup> (484 g·l<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O)
- Eriochromschwarz T: 2%ige Lösung in Ethanol absolut
- Essigsäure, CH<sub>3</sub>COOH: 6 mol·l<sup>-1</sup>
- Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Dinatriumsalz: 0,02 mol·l<sup>-1</sup> (7,4448 g·l<sup>-1</sup> Titriplex III)
- Ethanol, 95 %
- Magnesiumchlorid: 0,02 mol·l<sup>-1</sup> (4,0662 g·l<sup>-1</sup> MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)
- Natriumacetat: 3 mol·l<sup>-1</sup> (402,2 g·l<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O)
- Natriumcarbonat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- Natriumchromat: 1 mol·l<sup>-1</sup> (161,97 g·l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)
- Natriumcarbonat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: gesättigte Lösung (Raumtemperatur); 1%ige Lösung



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 157 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- Salpetersäure:  $14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$  (konz.)
- Salzsäure, HCl:  $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (konz.); 1%ige Lösung
- Strontiumnitrat (Trägerlösung):  $10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$  [ $24,15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2$ ]
- Wasserstoffperoxid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- Yttriumchlorid (Trägerlösung):  $3 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Y}^{3+}$  ( $10,03 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- Sr-85-Lösung (ca.  $1 \text{ Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$  und  $10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$ -Träger)

### 5.7.2 Materialien und Geräte

- Low-Level-Gasdurchflusszählrohr mit Antikoinzidenz-Einkanal-Auswerteeinheit
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 158 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 6 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATION VON TECHNETIUM-99 (TC-99) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

### 6.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene Analyseverfahren für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Technetium-99 (Tc-99) in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachtanlage Asse. Dazu gehören im Wesentlichen kontaminierte Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen, die im Rahmen von Freigabeverfahren oder Bestandsanalysen zu charakterisieren sind. Diese Methode kann auch für die Analyse salzhaltiger Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) eingesetzt werden. Weiterführende Hinweise zur Bestimmung von Tc-99 in unterschiedlichen Matrices sind den Ausführungen in [6] und [7] zu entnehmen.

### 6.2 PROBEENTNAHME

Angaben zur Probeentnahme sind den entsprechenden betrieblichen Regelungen zu entnehmen.

### 6.3 ANALYTIK

#### 6.3.1 Prinzip der Methode

Das Verfahren beruht auf der Abtrennung des Pertechetat-Ions ( $\text{TcO}_4^-$ ) aus der Probenlösung mit Hilfe der Extraktionschromatographie an TEVA-Spec<sup>TM</sup>. Die Messung der  $\beta$ -Strahlung ( $E_{\beta, \text{max}} = 300 \text{ keV}$ ) des mit einer Halbwertszeit von  $2,1 \cdot 10^5$  Jahren langlebigen Tc-99 erfolgt im Flüssigszintillationszähler (LSC). Die chemische Ausbeute der Analyse wird mit Hilfe des Trägerelementes Rhenium durch emissionsspektrometrische Messung (ICP-OES, inductively coupled plasma optic emission spectroscopy) bestimmt. Bei Verwendung von Probenvolumina bis 0,07 l werden chemische Ausbeuten von 80 % bis 100 % erreicht. Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser auf das drei- bis vierfache Volumen ist unerlässlich.

In Abhängigkeit von der Herkunft der zu analysierenden Probe ist eine einfache bzw. aufwändige Abtrennung der Probenmatrix erforderlich. Bei C-14 und/oder Cs-137 kontaminierten Proben müssen u. U. Dekontaminationsfaktoren von  $10^3$  bis  $10^6$  erreicht werden. Auch bei höheren Pb-210-Aktivitätskonzentrationen (oberhalb von etwa  $10 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ) kommt das in Abbildung 6-1 dargestellte Verfahrensschema zur Anwendung. Für alle anderen Proben (z. B. kontaminationsfreie Zuläufe) kommt die in Abbildung 6-2 schematisch dargestellte, vergleichsweise einfache Methode zum Einsatz.

Bei Verwendung eines Low-Level-LSC-Messgerätes und Messzeiten von 100 bis 1000 Minuten werden mit dem beschriebenen Verfahren Nachweisgrenzen der Tc-99-Aktivitätskonzentration von etwa  $1 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  bis  $0,3 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  erreicht.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 159 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

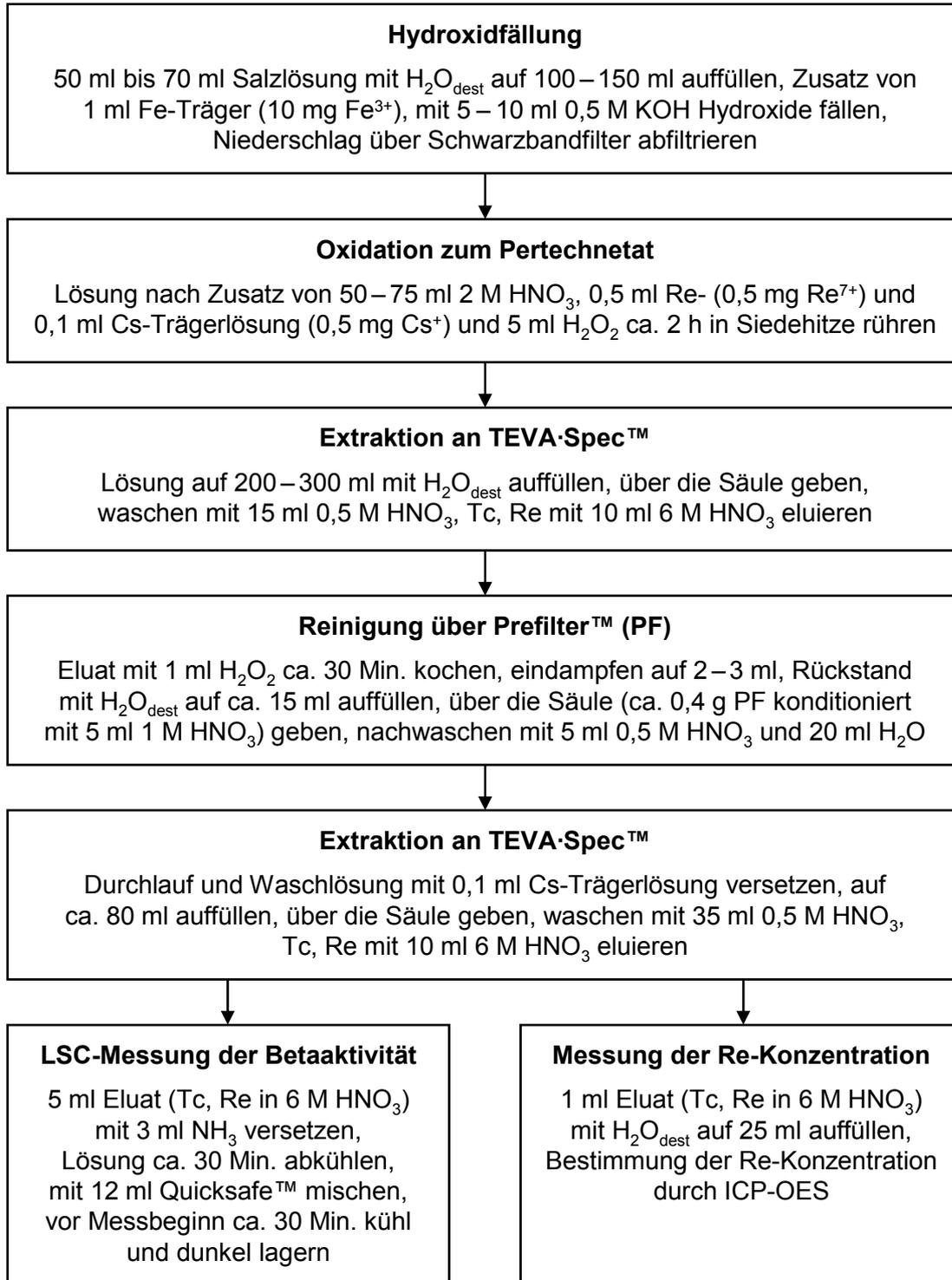
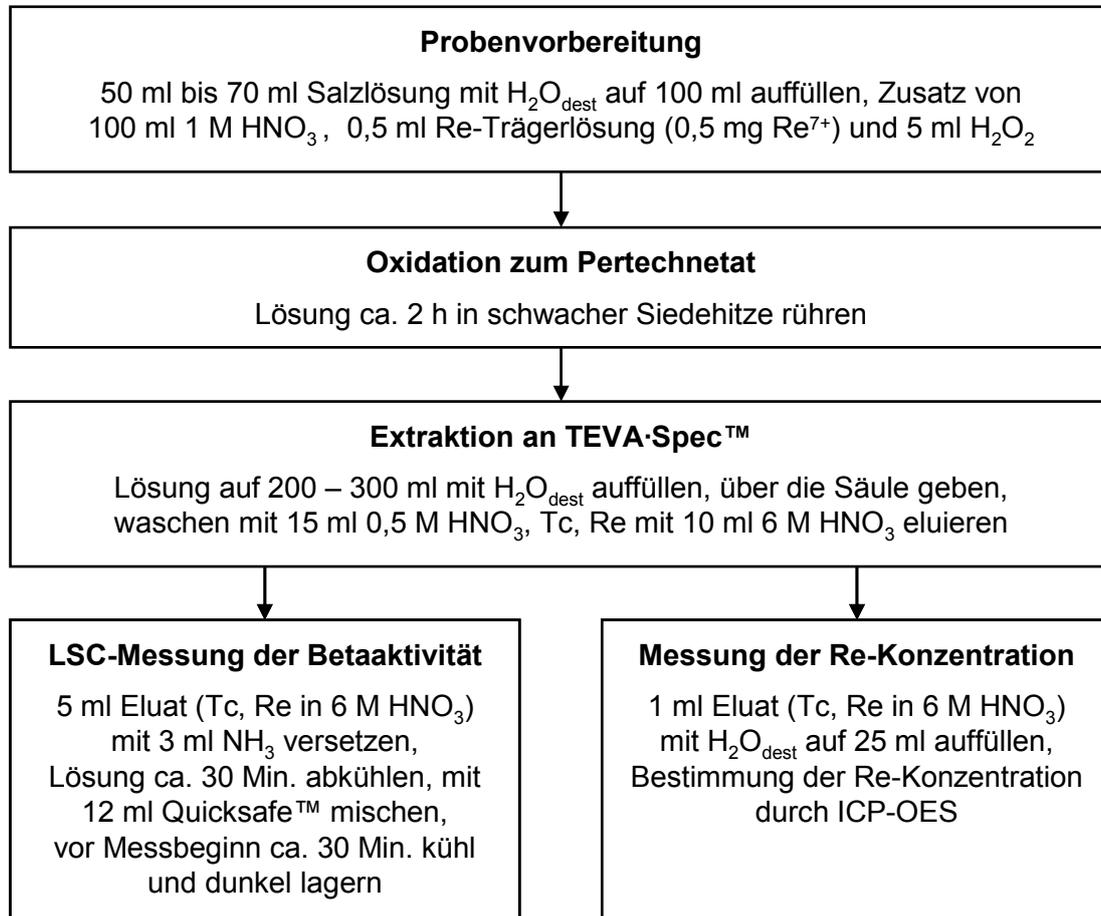


Abbildung 6-1: Schema des Verfahrens zur Bestimmung der Tc-99-Aktivitätskonzentration von kontaminierten (C-14, Cs-137, Pb-210) Salzlösungen

				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 160 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		



**Abbildung 6-2: Schema des Verfahrens zur Bestimmung der Tc-99-Aktivitätskonzentration von Salzlösungen**

## 6.3.2 Probenvorbereitung

**6.3.2.1** Zur Hydroxidfällung nach Abbildung 6-1 wird eine 50- bis 70-ml-Probe mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 100 ml bis 150 ml verdünnt. Nach Zusatz von 1 ml Eisen-Trägerlösung (10 mg Fe<sup>3+</sup>) werden in der Siedehitze die Hydroxide mit 5 bis 10 ml Kaliumhydroxid-Lösung (0,5 mol·l<sup>-1</sup>) gefällt. Der Niederschlag wird über ein Schwarzbandfilter abfiltriert, mit ca. 10 ml deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend verworfen. Durch Zusatz von 50 ml bis 75 ml verdünnter Salpetersäure (2 mol·l<sup>-1</sup>) wird die Probenlösung auf eine Salpetersäurekonzentration von 0,5 mol·l<sup>-1</sup> eingestellt. Anschließend werden 0,5 ml Rhenium-Trägerlösung (0,5 mg Re<sup>7+</sup>) und 0,1 ml Cäsium-Trägerlösung (0,5 mg Cs<sup>+</sup>) zugesetzt.

Zur Probenvorbereitung nach Abbildung 6-2 wird eine 50- bis 70-ml-Probe des zu untersuchenden Grubenwassers mit 0,5 ml Rhenium-Trägerlösung (0,5 mg Re<sup>7+</sup>) versetzt, mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 100 ml verdünnt und durch Zusatz von 100 ml verdünnter Salpetersäure (1 mol·l<sup>-1</sup>) wird die Probenlösung auf eine Salpetersäurekonzentration von 0,5 mol·l<sup>-1</sup> eingestellt.

**6.3.2.2** Die Probenlösung wird mit 5 ml Wasserstoffperoxid-Lösung (9 mol·l<sup>-1</sup>) versetzt und ca. zwei Stunden bei schwacher Siedehitze gerührt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 161 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Anmerkung

Bei starkem Aufschäumen durch den Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird die Lösung vorsichtig (sehr langsam) erhitzt und der Schritt 6.3.2.2 nach dem Abkühlen der Lösung wiederholt.

### 6.3.3 Radiochemische Trennung

**6.3.3.1** Eine TEVA™-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) konditioniert, anschließend wird die auf Raumtemperatur abgekühlte und mit deionisiertem Wasser auf 200 bis 300 ml verdünnte Probenlösung aus Schritt 6.3.2.2 auf die Säule aufgetragen. Bei Verwendung handelsüblicher Vorratsgefäße für die o. g. Fertigsäulen muss die Probenlösung über einen Zeitraum von ca. 5 Stunden etwa zweimal pro Stunde nachgefüllt werden. Es empfiehlt sich deshalb, ein Vorratsgefäß mit einem Mindestvolumen von 200 ml mit der Säule zu verbinden (siehe Abbildung 6-3), die extraktionschromatographische Trennung kann dann unbeaufsichtigt und ohne weitere manuelle Einflussnahme (ggf. über Nacht) erfolgen.

**6.3.3.2** Das Probengefäß wird mit 5 ml Salpetersäure ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) nachgewaschen und das Waschwasser anschließend (nach dem Durchlaufen der Probenlösung) ebenfalls über die Säule gegeben. Siebenwertige

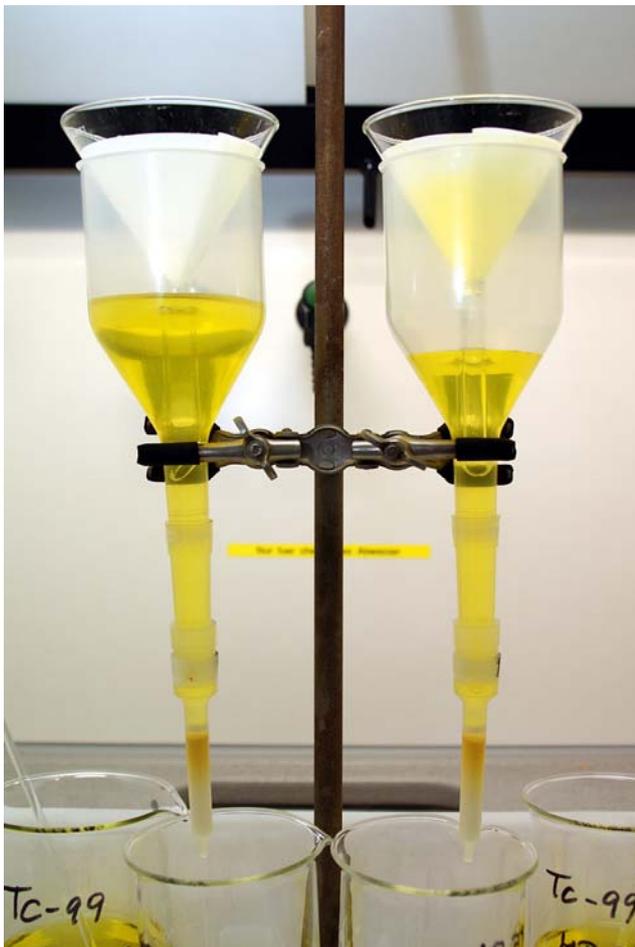


Abbildung 6-3: Versuchsaufbau für die Durchführung der Extraktionschromatographie an TEVA™ Säulen



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 162 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Tc- und Re-Ionen in Form der negativ geladenen Technetat- und Rhenationen ( $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ) werden dabei am Träger zurückgehalten; Probendurchlauf und Waschwasser werden verworfen.

**6.3.3.3** Das Harz in der Säule wird dann mit 10 ml verdünnter Salpetersäure ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gewaschen, um weitere Matrixbestandteile der Probe zu entfernen. Dabei werden auch eventuell vorhandene Uranisotope und Am-Ionen abgetrennt. Das Waschwasser wird verworfen.

**6.3.3.4** Nachdem ein sauberes Gefäß (60-ml-Becherglas bei Weiterverarbeitung oder 20-ml-LSC-Messfläschchen bei Abschluss der Trennoperationen) unter dem Säulenauslauf positioniert wurde, werden die Technetium- und Rheniumionen mit 10 ml verdünnter Salpetersäure ( $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) von der Säule eluiert. Am Träger gebundene, vierwertige Plutonium- und Neptuniumionen werden unter diesen Bedingungen nicht in die wässrige Phase extrahiert.

### Anmerkung

Für die Analyse nach Abbildung 6-2 wird das Eluat wie in Schritt 6.3.3.7 beschrieben weiter verarbeitet, die Schritte 6.3.3.5 und 6.3.3.6 entfallen.

**6.3.3.5** Um organische Substanzen (z. B. organisch gebundenes C-14) aus der Probenlösung zu entfernen, wird das Eluat mit 1 ml Wasserstoffperoxid-Lösung ( $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt, ca. 30 Minuten in der Siedehitze gerührt und anschließend auf ein Volumen von etwa 2 ml bis 3 ml eingedampft. Der Rückstand wird mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 15 ml aufgefüllt und über eine mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) konditionierten Prefilter™-Säule (ca. 0,4 g Prefilter™) gegeben. Das Becherglas wird mit 5 ml Salpetersäure ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) ausgespült und das Spülwasser ebenfalls über die Säule gegeben. Anschließend wird mit 20 ml deionisiertem Wasser nachgewaschen. Durchlauf, Spül- und Waschwasser werden im 100-ml-Becherglas aufgefangen und weiter verarbeitet.

**6.3.3.6** Die Lösung wird mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 80 ml aufgefüllt und erneut mit 0,1 ml Cäsium-Trägerlösung ( $0,5 \text{ mg Cs}^+$ ) versetzt. Es erfolgt eine weitere Extraktionschromatographie an TEVA™, die Schritte 6.3.3.1 bis 6.3.3.3 werden wiederholt, allerdings wird das beladene Harz mit 35 ml verdünnter Salpetersäure ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) anstelle der in 6.3.3.3 beschriebenen 10 ml gewaschen. Zur Elution von Technetium- und Rheniumionen wird Schritt 6.3.3.4 wiederholt.

**6.3.3.7** 5 ml des Eluates aus Schritt 6.3.3.4 werden in ein 20-ml-LSC-Messfläschchen pipettiert, die Lösung wird mit 3 ml Ammoniumhydroxid-Lösung ( $13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt und ca. 30 Minuten im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wird die Lösung mit 12 ml eines geeigneten Szintillatorcocktails (z. B. Quicksafe™) gemischt und vor dem Messbeginn nochmals ca. 30 Minuten kühl und dunkel gelagert.

**6.3.3.8** 1 ml des Eluates aus Schritt 6.3.3.4 wird in einen 25-ml-Maßkolben pipettiert und mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 25 ml verdünnt. Diese Lösung wird zur Bestimmung der Rheniumionen-Konzentration mittels ICP-OES verwendet.

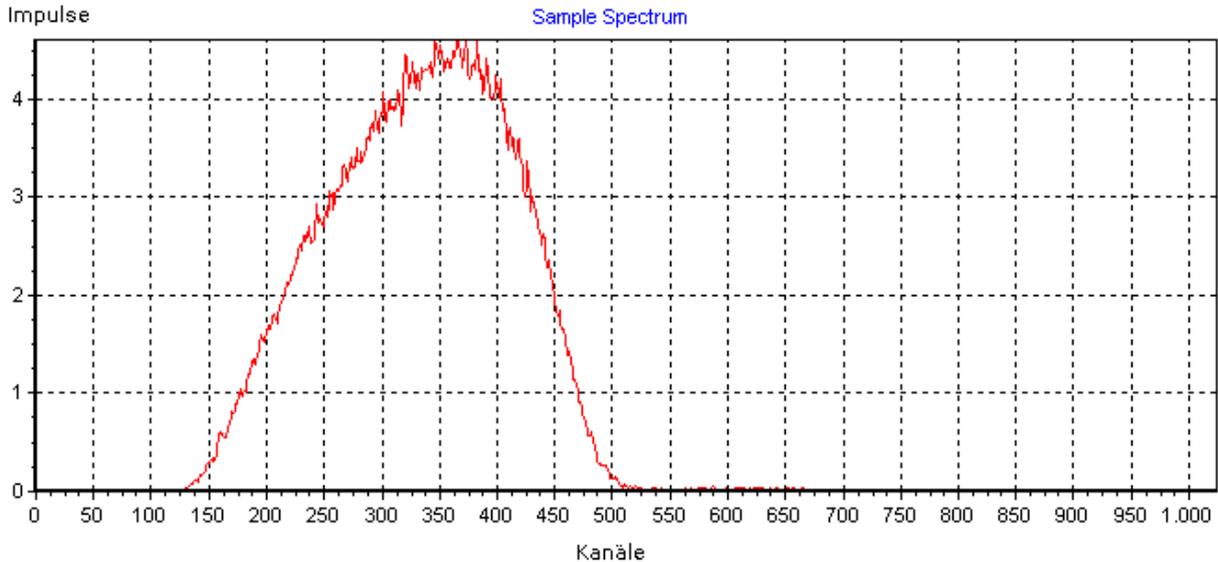
## 6.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

### 6.4.1 Hinweise zur Messung

Die Aktivität des Radionuklids Tc-99 mit einer maximalen  $\beta$ -Energie von 300 keV wird mit einem Flüssigszintillationsspektrometer im Energiebereich von 2 bis 80 keV gemessen (für den Gerätetyp Quantulus™ entspricht dies einer Fenstereinstellung auf 100 bis 550 Kanäle). Andere Messbereiche können in Abhängig-



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 163 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		



**Abbildung 6-4: Impulshöhenverteilung einer Tc-99-Messprobe, aufgenommen am Quantulus™**

keit vom verwendeten Gerät und von einer abweichenden Probenzusammensetzung anhand der Impulshöhenverteilung festgelegt werden. Die am Quantulus™ aufgenommene Impulshöhenverteilung ist am Beispiel einer Tc-99-Messprobe in Abbildung 6-4 dargestellt. Bei vorhandenen C-14-Aktivitätskonzentrationen oberhalb von ca. 50 Bq·l<sup>-1</sup> wird nur der höher energetische Teil des Spektrums (z. B. Kanäle 300 bis 500) zur Auswertung herangezogen.

### 6.4.2 Kalibrierung

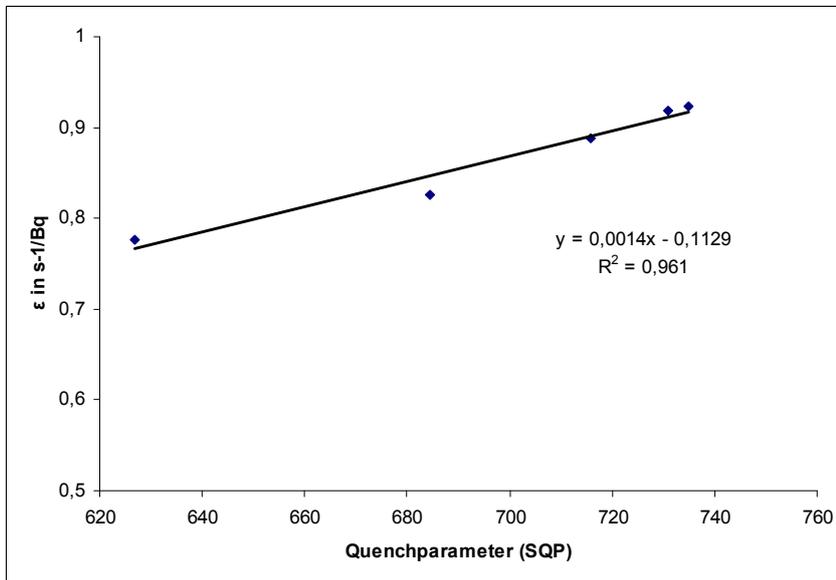
Die Kalibrierung erfolgt durch Aufnahme einer Quenchkurve unter Verwendung einer Tc-99-Lösung bekannter Aktivität. Dazu werden mindestens fünf Kalibrierproben gleicher Aktivität hergestellt, wobei die Zusammensetzung der Proben (Zusammensetzung der wässrigen Lösung, Art des Szintillatorcocktails, Mischungsverhältnis von wässriger Lösung und Cocktail) den zukünftigen Tc-99-Messproben entsprechen sollte. Der Quench kann z. B. durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff oder Aceton zur Messprobe verstärkt werden. Für die Aufnahme einer Quenchkurve sind die Angaben der Gerätehersteller zu beachten, in der Regel ist ein für diesen Zweck vorgegebenes Messprogramm zu verwenden. Nach der Messung sämtlicher Proben der Quenchreihe werden bei modernen Messgeräten die Regressionsrechnung und die graphische Darstellung der Zählausbeutefunktion automatisch vorgenommen. Eine aus der Messung von fünf Kalibrierproben am Quantulus™ resultierende Quenchkurve ist als Beispiel in Abbildung 6-5 dargestellt. Der vom gerätespezifischen Quenchwert abhängige Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  wird nach Gleichung (6-1) berechnet:

$$\varphi_A = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{a + b \cdot SQP} \tag{6-1}$$

- $\varphi_A$  Kalibrierfaktor in Bq·s;
- $\varepsilon$  Zählausbeute in s<sup>-1</sup>·Bq<sup>-1</sup>;
- $a, b$  Koeffizienten der Zählausbeutefunktion;
- $SQP$  gerätespezifischer Quenchparameter.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 164 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		



**Abbildung 6-5: Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  für die Tc-99-Aktivität in Abhängigkeit vom Quenchparameter (angegeben als SQP-Wert) des Probenspektrums nach Aufnahme einer Quenchkurve am Quantulus™ mit den Kalibrierproben:**

- 1) 20 Bq Tc-99 in 5 ml HNO<sub>3</sub> (6 mol·l<sup>-1</sup>), 3 ml NH<sub>3</sub> (13,5 mol·l<sup>-1</sup>) und 12 ml Quicksafe;
- 2) wie 1) und Zusatz von 0,01 ml CCl<sub>4</sub>;
- 3) wie 1) und Zusatz von 0,025 ml CCl<sub>4</sub>;
- 4) wie 1) und Zusatz von 0,05 ml CCl<sub>4</sub>;

Im angegebenen Beispiel betragen die für die Koeffizienten der Polynomregression ermittelten Werte:  $a = -0,1129$  und  $b = 0,0014$ .

Bei Quenchwerten (SQP) von 650 bzw. 750 bei der Messung der Tc-99-Aktivität ergeben sich Werte für die Kalibrierfaktoren ( $\varphi_A$ ) von 1,25 Bq·s bzw. 1,07 Bq·s.

## 6.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Berechnung der Tc-99-Aktivitätskonzentration  $c$  der Probe erfolgt nach Gleichung (6-2).

$$c = \varphi_A \cdot (R_b - R_0) \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{V_E}{V_P \cdot V_M} \quad (6-2)$$

Darin bedeuten:

- $c$  Aktivitätskonzentration in Bq·l<sup>-1</sup>;
- $R_b$  Bruttozählrate in s<sup>-1</sup>;
- $R_0$  Nulleffektzählrate in s<sup>-1</sup>;
- $\varphi_A$  Kalibrierfaktor in Bq·s;
- $\eta$  chemische Ausbeute (Zahl < 1, siehe Gleichung (6-3));
- $V_E$  Elutionsvolumen in ml;
- $V_P$  Probenvolumen in l;



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 165 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

$V_M$  verwendetes Volumen des Eluates zur Herstellung der Messprobe in ml.

Die über das Trägerelement  $R_e$  ermittelte chemische Ausbeute der Analyse  $\eta$  erhält man nach Gleichung (6-3):

$$\eta = \frac{C_E \cdot V_E}{m_T} \quad (6-3)$$

neben den bereits erläuterten Symbolen bedeuten:

$C_E$  Rheniumkonzentration des Eluates in  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ;  
 $m_T$  mit der Trägerlösung zugesetzte Masse des Rheniums in mg.

### 6.5.1 Rechenbeispiel

Mit den folgenden Zahlenwerten für übliche Nulleffekte, Quenchparameter (SQP-Werte), eingesetzte Volumina und den folgenden Messwerten:

$C_E$  = 0,045  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ;  
 $m_T$  = 0,5 mg;  
 $V_P$  = 0,07 l;  
 $V_E$  = 10 ml;  
 $V_M$  = 5 ml;  
 $R_0$  = 0,054  $\text{s}^{-1}$ ;  
 $R_b$  = 0,475  $\text{s}^{-1}$ ;  
 $SQP$  = 650;  
 $a$  = -0,1129;  
 $b$  = 0,0014

ergeben sich nach Gleichungen (6-1), (6-2) und (6-3) die Kalibrierfaktoren, die chemischen Ausbeuten und die Tc-99-Aktivitätskonzentration der Probe zu:

$$\varphi_A = \frac{1}{0,0014 \cdot 650 - 0,1129} = 1,25 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\eta = \frac{0,045 \cdot 10}{0,5} = 0,90$$

$$c = 1,25 \cdot (0,475 - 0,054) \cdot \frac{1}{0,90} \cdot \frac{10}{0,07 \cdot 5} = 16,7 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

### 6.5.2 Fehlerbetrachtung

Die relative Standardabweichung  $s(c)/c$  der Tc-99-Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (6-4) berechnet:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{s(R_n)}{R_n}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (6-4)$$



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 166 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

mit

- $s(R_n)/R_n$  relative Standardabweichung der Nettozählrate  $R_n$ ,  
 $s(\varphi_n)/\varphi_n$  relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors  $\varphi_A$  und  
 $s(\eta)/\eta$  relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute  $\eta$ .

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird wie folgt berechnet:

$$\frac{s(R_n)}{R_n} = \frac{1}{R_n} \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}} \quad (6-5)$$

wobei neben den bereits definierten Symbolen folgende Größen in die Berechnung eingehen:

- $R_n$  Nettozählrate in  $s^{-1}$ ;  
 $t_m$  Messzeit der Probe in s;  
 $t_0$  Messzeit des Nulleffektes in s.

Der Beitrag von  $s(R_n)/R_n$  zur Unsicherheit der Messgröße spielt nur bei niedrigen Impulsraten bzw. kurzen Messzeiten eine nennenswerte Rolle.

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors ergibt sich aus den statistischen Kenngrößen der Regression (Berechnung der Zählausbeutefunktionen) bzw. wird anhand wiederholter Kalibrierungen geschätzt. Erfahrungsgemäß ist mit Standardabweichungen von bis zu 10 % zu rechnen ( $s(\varphi_A)/\varphi_A = 0,1$ ).

Die relativen Standardabweichungen der chemischen Ausbeute betragen bei Anwendung der optischen Emissionsspektrometrie zur Bestimmung der Rheniumkonzentration ebenfalls maximal 10 % ( $s(\eta)/\eta = 0,1$ ). Dabei sind die Unsicherheiten von Pipettier- und Verdünnungsvorgängen bereits berücksichtigt.

Mit den in den Abschnitten 6.5.1 und 6.5.2 genannten Werten und

- $t_m = 6000$  s;  
 $t_0 = 6000$  s

ergibt sich die relative Standardabweichung der Tc-99-Aktivitätskonzentration nach Gleichungen (6-5) und (6-4) zu 14%.

$$\frac{s(R_n)}{R_n} = \frac{1}{0,421} \cdot \sqrt{\frac{0,475}{6000} + \frac{0,054}{6000}} = 0,022$$

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{(0,022)^2 + (0,1)^2 + (0,1)^2} = 0,14$$

Damit lautet das Analyseergebnis in diesem Beispiel:

$$c = (16,7 \pm 2,3) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Weitere präparationsbedingte Einflüsse, die meist nicht quantifizierbar sind, können zur Unsicherheit der Ergebnisse beitragen. Durch die wiederholte Analyse von Standardlösungen bzw. bei Teilnahme an Vergleichsanalysen können derartige Fehler erkannt werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 167 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 6.6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentration werden bei gleichen Messzeiten der Proben und der Nulleffekte nach Gleichung (6-6) berechnet:

$$g = \frac{\varphi_A}{\eta} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{2R_0}{t_m}} \cdot \frac{V_E}{V_P \cdot V_M} \quad (6-6)$$

Neben den bereits erläuterten Symbolen sind:

$g$  Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$  Quantile der Normalverteilung.

Für Messzeiten ( $t_m$ ) von jeweils 6000 s für Nulleffekt und Probe, den unter Punkt 6.5.1 angegebenen Werten sowie den Werten  $k_{1-\alpha} = 3$  und  $k_{1-\beta} = 1,645$  ergibt sich nach Gleichung (6-6) eine Nachweisgrenze der Tc-99-Aktivitätskonzentration von ca.  $0,8 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ .

$$g = \frac{1,25}{0,9} \cdot 4,645 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 0,054}{6000}} \cdot \frac{10}{0,07 \cdot 5} = 0,78 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

### 6.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

#### 6.7.1 Chemikalien

Es sollten nach Möglichkeit analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- konz. Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$  ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- verdünnte Salpetersäure:  $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- 25%ige Ammoniak-Lösung,  $\text{NH}_3$  ( $13,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Re-Trägerlösung:  $1,0 \text{ mg Re}^{7+} \cdot \text{ml}^{-1}$  ( $0,39 \text{ g KReO}_4$  und  $1 \text{ ml konz. HNO}_3$  in  $0,25 \text{ l H}_2\text{O}$ )
- Cs-Trägerlösung:  $5 \text{ mg Cs}^+ \cdot \text{ml}^{-1}$  ( $0,37 \text{ g CsNO}_3$  in  $50 \text{ ml verdünnter HNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ))
- Fertigsäulen bzw. loses Harz TEVA™ Resin (Fa. Triskem)
- Fertigsäulen bzw. loses Harz Prefilter™ (Fa. Triskem)
- Szintillatorcocktail z. B. Quicksafe A™ (Fa. Zinsser)

#### 6.7.2 Materialien und Geräte

- Flüssigszintillationsspektrometer
- ICP-OES
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 168 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 7 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON BLEI-210 (PB-210) UND POLONIUM-210 (PO-210) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN

### 7.1 ANWENDBARKEIT

Das hier beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Blei-210 (Pb-210) und Polonium-210 (Po-210) in Zutrittslösungen und Salzlösungen der Schachanlage Asse II, ist aber auch auf alle weniger salzhaltigen Wasserproben anwendbar. Es lässt sich mit geringen Modifikationen auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen. Der analytische Teil basiert auf der in [8] beschriebenen Methode, die Auswertung ist an die Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“ [1] angelehnt.

Mit der gleichzeitigen Bestimmung der beiden Radionuklide können der analytische Aufwand und das notwendige Probenvolumen reduziert werden. Das ist jedoch nicht in jedem Fall möglich und hängt im Wesentlichen von der Beschaffenheit der einzelnen Probe ab. Bei stark gefärbten oder partikelhaltigen Lösungen werden vorzugsweise getrennte Analysen durchgeführt, um zufriedenstellende chemische Ausbeuten bei der Po-210-Bestimmung zu erhalten. Auch bei vorhandenen organischen Bestandteilen (z. B. organisch gebundenes C-14) müssen aufgrund zusätzlicher Reinigungsschritte getrennte Analysen durchgeführt werden. In jedem Fall sollte die Analyse zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Po-210 möglichst kurze Zeit nach Probenahme erfolgen, da sonst Korrekturen wegen des Nachwachsens von Po-210 aus vorhandenem Pb-210 nötig sind (vgl. H-Pb-210-Po-210-TWASS-01 in [1]).

Unter optimalen Bedingungen (hohe Ausbeuten, geringer Nulleffekt, Messzeiten von jeweils 1000 min) können mit diesem Verfahren Nachweisgrenzen von  $0,002 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  Po-210 und  $0,010 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  Pb-210 erreicht werden.

### 7.2 PROBENAHEME UND PROBEVORBEREITUNG

Angaben zur Probenauswahl und zur Probenahme richten sich nach der jeweiligen Aufgabenstellung und sind betrieblichen Regelungen zu entnehmen. Zur Analyse der beiden Radionuklide Pb-210 und Po-210 ist ein Probenvolumen von 300 bis 600 ml erforderlich. Wird Po-210 in einem gesonderten Trennungsgang bestimmt, benötigt man insgesamt etwa einen Liter für die Analysen mit oben genannten Nachweisgrenzen der beiden Radionuklide. Bei Proben mit geringen Salzgehalten kann ggf. ein größeres Volumen (bis 2 Liter) eingesetzt werden, um die erreichbaren Nachweisgrenzen weiter zu reduzieren.

Die zu untersuchende salzhaltige Lösung sollte unmittelbar nach der Probenahme mindestens im Verhältnis 1:2 mit deionisiertem Wasser verdünnt werden, um einem Ausfällen von Salzen und einer Adsorption der Radionuklide im Salz vorzubeugen. Die verdünnte Probe wird dann mit konzentrierter Salpetersäure auf einen pH-Wert von etwa 2 angesäuert.

Enthält die zu untersuchende Lösung Radon-222, muss die Probe gegebenenfalls entemanieren (siehe auch H-Pb-210-Po-210-TWASS-01 in [1]).



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 169 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 7.3 ANALYSE

### 7.3.1 Prinzip des Verfahrens

Das Prinzip des Verfahrens besteht aus einer an den hohen Salzgehalt der Proben angepassten Eisenhydroxid-Mitfällung, einer anschließenden Extraktionschromatographie und nachfolgender Messung der Nuklidaktivitäten. Es ist in Abbildung 7-1 dargestellt. Das Verfahren wird entsprechend der in Abbildung 7-1 skizzierten Angaben modifiziert, wenn aufgrund der Aufgabenstellung oder der Beschaffenheit der vorliegenden Probe nur eines der beiden Radionuklide bestimmt werden soll.

Die hier genannten Volumina sowie die Größe der Säulen sind Richtwerte und können/müssen an die Besonderheiten der Probe (Matrix, pH-Wert, erwartete Aktivität) angepasst werden. Eine Verdünnung der

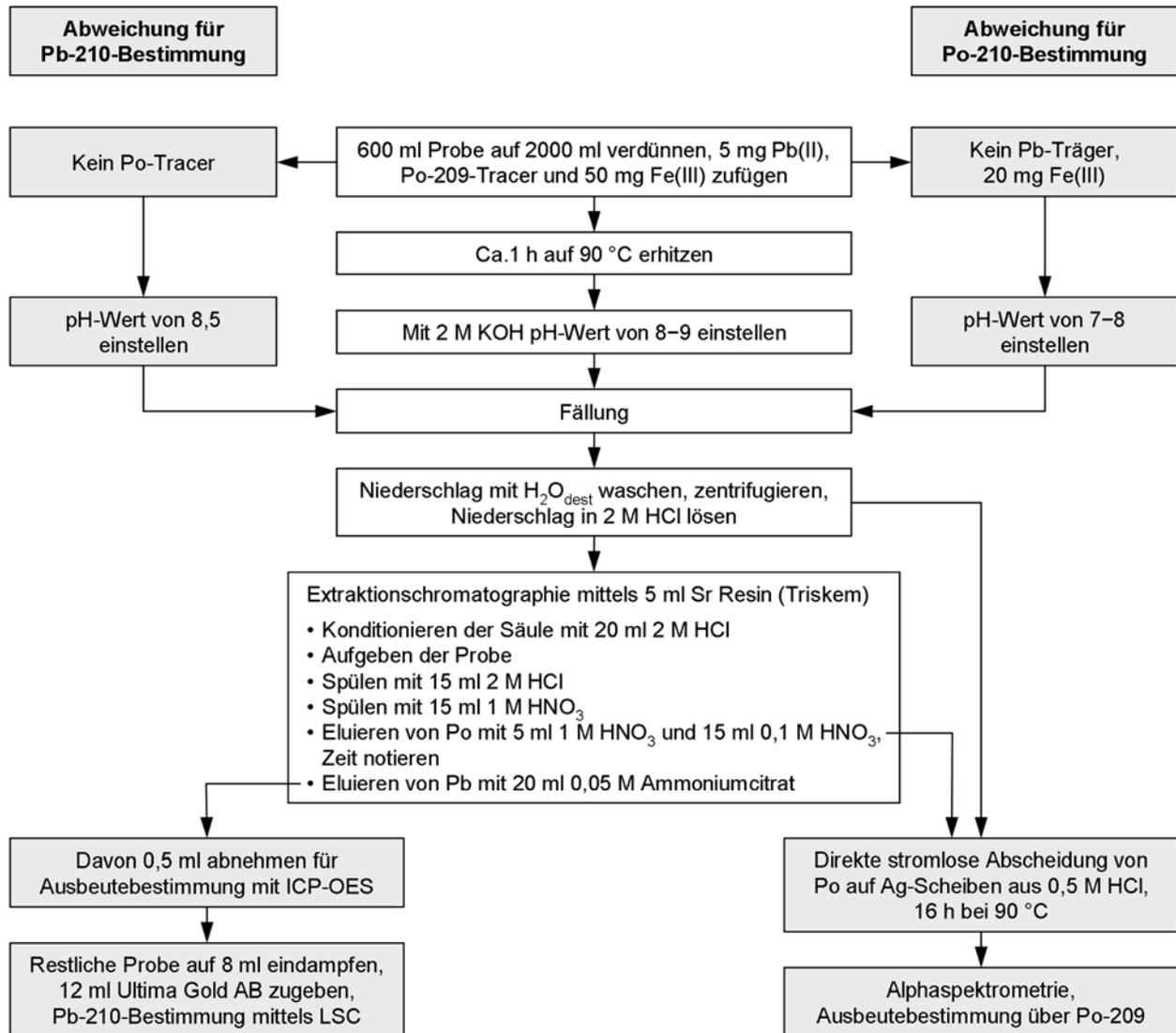


Abbildung 7-1: Prinzip der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Pb-210 und Po-210 in stark salzhaltigen Proben



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 170 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Probe mit entionisiertem Wasser zumindest auf das etwa dreifache Volumen ist bei stark salzhaltigen Proben unerlässlich.

Die Mitfällung an Eisenhydroxid bewirkt neben der Anreicherung von Po-210/Pb-210 auch eine umfangreiche Abtrennung der Salzmatrix. Als Fällungsreagenzien werden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und zur pH-Wert-Einstellung eine 2 M KOH-Lösung verwendet. Ein pH-Wert von 8 bis 9 hat sich bei den zu untersuchenden Salzlösungen als optimal erwiesen, wenn Pb-210 und Po-210 gleichzeitig bestimmt werden sollen; in der Regel werden unter diesen Bedingungen hohe Ausbeuten für beide Messgrößen erreicht. Ist ausschließlich die Po-210-Aktivitätskonzentration zu bestimmen (z. B. in den Fällen, in denen die Pb-210-Aktivität durch gamma-spektrometrische Messung erfasst wird), sollte allerdings ein pH-Wert von 7 bis 8 eingestellt werden. Durch Variation des pH-Wertes bei der Eisenhydroxidfällung kann gezielt die bevorzugte Abtrennung eines der beiden Radionuklide aus der Probenmatrix erreicht werden (siehe Abbildung 7-1).

Für die Extraktionschromatographie werden 5 ml Strontium-Extraktionschromatographie-Säulen (Triskem) empfohlen. Nach Konditionierung der Säule, Aufgabe der Probe und Auswaschen von Verunreinigungen wird Polonium mit  $\text{HNO}_3$  eluiert. Danach wird Polonium spontan auf einem Silberplättchen abgeschieden und die Aktivitäten von Po-210 und Po-209 mittels  $\alpha$ -Spektrometrie bestimmt.

Blei wird mit Ammoniumcitrat-Lösung von der Säule eluiert. Dem Eluat wird ein Anteil für die Ausbeutebestimmung entnommen und anschließend wird mit Hilfe der Flüssigszintillationsmessung (LSC) die Aktivitätskonzentration von Pb-210 bestimmt. Dazu wird das Eluat eingeeengt, mit LSC-Cocktail versetzt und die niederenergetische  $\beta$ -Strahlung des Pb-210 ( $E_{\beta, \text{max}} = 63 \text{ keV}$ ) direkt gemessen. Anstelle der LSC-Messung kann auch eine Low-Level- $\beta$ -Messung der Aktivität des Tochternuklids (Bi-210) erfolgen. In diesem Fall wird dem Eluat konzentrierte HCl zugesetzt und die Probe für mindestens 30 Tage zum Einwachsen des Bi-210 in den Kühlschrank gestellt. Danach wird das Bi-210 stromlos auf einem Nickelplättchen abgeschieden und die Aktivität mittels Low-Level- $\beta$ -Messung bestimmt.

### 7.3.2 Radiochemische Trennung

**7.3.2.1** 600 ml Probe des zu untersuchenden Grubenwassers werden mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 2000 ml verdünnt und mit 5 mg Blei-Träger und Po-209-Tracer versetzt. Zur Messung der Ausgangskonzentration an Blei mittels ICP-OES werden nach Rühren 2 ml der Probenlösung entnommen, mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 50 ml verdünnt und das Messergebnis als Ausgangswert bei der Berechnung der chemischen Ausbeute berücksichtigt. Als Fällungsreagenz werden 50 mg  $\text{Fe}^{3+}$  zur verdünnten Salzlösung gegeben, die Probe wird gerührt und für etwa eine Stunde auf der Heizplatte auf 90 °C erhitzt. Anschließend wird unter Rühren 2 M KOH zugesetzt, bis ein pH-Wert von 8,5 in der überstehenden Lösung erreicht ist. Die Probe wird zur vollständigen Ausfällung des Hydroxidniederschlages über Nacht stehen gelassen (Alternativ kann das gesamte Probenvolumen nach dem Abkühlen zentrifugiert werden).

**7.3.2.2** Die überstehende Lösung wird vorsichtig dekantiert und der rotbraune Niederschlag wird abzentrifugiert. Der Überstand wird verworfen und der Niederschlag wird zunächst mit warmem (ca. 40 °C)  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ , dann mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  gewaschen. Der Niederschlag wird anschließend in ca. 8 ml konzentrierter HCl gelöst und diese Lösung je nach Zielstellung der Analyse mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Um eine 2 M HCl-Lösung für die nachfolgende Säulentrennung zu erhalten, wird die salzsaure Probenlösung auf ein Volumen von ca. 50 ml aufgefüllt. Bei Verzicht auf eine extraktionschromatographische Trennung (Pb-210 wird nicht oder in getrennter Analyse bestimmt) wird auf ein Volumen von ca. 200 ml aufgefüllt, um mit der Spontanabscheidung von Po aus 0,5 M HCl-Lösung fortzufahren.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 171 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Anmerkung

Enthalten die zu untersuchenden Lösungen organische Bestandteile, z. B. organisch gebundenes C-14, wird für die Bestimmung der Pb-210-Aktivitätskonzentration an dieser Stelle ein weiterer Reinigungsschritt eingefügt. Dabei wird die 2 M HCl-Probenlösung über eine Prefilter™ Säule (800 mg Harz) gegeben; organische Bestandteile werden vom Harz zurückgehalten (zum Teil auch Po-210), die durchlaufende Probenlösung wird weiter verarbeitet.

**7.3.2.3** Für die Extraktionschromatographie werden 5 ml Strontium-Extraktionschromatographie-Säulen (Triskem) verwendet. Die Konditionierung der Säule erfolgt mit 20 ml 2 M HCl. Danach erfolgt die Aufgabe der Probe. Mittels 15 ml 2 M HCl wird die Säule gewaschen, dabei werden Bismut und ein großer Teil des Eisens ausgespült.

### Anmerkung

Bei manchen Proben färbt sich der obere Rand des Säulenmaterials braun. Diese Färbung kann nicht ausgewaschen werden und wird erst im letzten Schritt teilweise wieder eluiert (Färbung der Citrat-Lösung). Das ist ein Hinweis darauf, dass die zu erwartende Po-Ausbeute gering sein wird, da Po-210 offenbar in dem braunen Rückstand adsorbiert und nicht mit dem vorgesehenen Elutionsmittel abgelöst wird (teilweise befindet sich Po-210 dann in der Blei-Fraktion). In diesen Fällen sollte Po-210 in einer wiederholten Analyse separat bestimmt werden.

**7.3.2.4** Das Harz in der Säule wird mit 15 ml 1 M HNO<sub>3</sub> gespült und anschließend wird Polonium mit 5 ml 1 M HNO<sub>3</sub> und 15 ml 0,1 M HNO<sub>3</sub> eluiert. Der Zeitpunkt  $t_2$  der Abtrennung vom Blei wird für die anschließende Rechnung der Po-210-Aktivität notiert. Der Lösung wird dann konzentrierte HCl zugesetzt, so dass nach Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 200 ml eine 0,5 M HCl entsteht. Um störende Fe<sup>3+</sup>-Ionen zu maskieren und eine Rückoxidation des Poloniums zu vermeiden, wird eine Spatelspitze Ascorbinsäure (max. 100 mg) zugesetzt, so dass eine helle, klare Lösung vorliegt. Aus dieser wird das Polonium etwa 16 Stunden lang stromlos bei 90 °C unter Rühren einseitig auf einem Silberplättchen abgeschieden. Bei längerer Abscheidung verringert sich in der Regel die Qualität des Messpräparates infolge der stärkeren Beschichtung. Die Aktivitäten von Po-209 und Po-210 werden auf dem Silberplättchen mittels  $\alpha$ -Spektrometrie bestimmt.

### Anmerkung

Aufgrund der relativ niedrigen Siede- und Schmelztemperaturen seiner Verbindungen ist das Element Polonium bei hohen Temperaturen flüchtig.

**7.3.2.5** Blei wird mit 20 ml 0,05 M Ammoniumcitrat-Lösung von der Säule eluiert. Dem Eluat wird ein Anteil für die Ausbeutebestimmung mittels ICP-OES (bzw. AAS) entnommen und mittels LSC wird die Aktivitätskonzentration von Pb-210 bestimmt. Für LSC-Messungen wird das Eluat eingengt (Kalibrier- und Nulleffektmessproben werden genauso hergestellt), mit LSC-Cocktail (z. B. Ultima Gold AB) versetzt und das Pb-210 ( $E_{\beta, \max} = 63$  keV) direkt bestimmt. Für eine ebenfalls mögliche Low-Level- $\beta$ -Messung wird dem Eluat konzentrierte HCl zugesetzt und die Probe für mindestens 30 Tage zum Einwachsen des Bi-210 in den Kühlschrank gestellt. Diese Lösung wird dann mit deionisiertem Wasser auf 200 ml aufgefüllt, so dass eine 0,5 M HCl entsteht. Um störende Fe<sup>3+</sup>-Ionen zu maskieren, wird eine Spatelspitze Ascorbinsäure (max. 100 mg) zugesetzt, so dass eine helle, klare Lösung vorliegt. Aus dieser wird das Bismut etwa 18 Stunden lang stromlos bei 90 °C unter Rühren auf einem Nickelplättchen abgeschieden. Nach dem Abscheiden wird die Vorrichtung mit dem Nickelplättchen aus der Lösung entfernt (Zeitpunkt notieren), das Nickelplättchen wird mit destilliertem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Zur Messung der beim Bi-210-Zerfall emittierten energiereichen Betastrahlung ( $E_{\beta, \max} = 1162$  keV) werden die Messpräparate mit einer Aluminiumfolie (7 mg·cm<sup>-2</sup>) abgedeckt, um die vom Po-210 emittierte Alphastrahlung vollständig zu absorbieren. Zur Berechnung der Pb-210-Aktivitätskonzentration wird in diesem Fall auf H-Pb-210-Po-210-TWASS-01 in [1] verwiesen.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 172 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 7.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

### 7.4.1 Messung der Po-210-Aktivität mittels Alphaspektrometrie

#### 7.4.1.1 Messung

Nach Beendigung der Abscheidung wird das Silberplättchen getrocknet und die Aktivität des Po-210 sowie des Po-209-Tracers alphaspektrometrisch bestimmt. Die Messung wird in der gleichen geometrischen Anordnung durchgeführt wie die Kalibrierung. Im Allgemeinen beträgt die Messdauer 60000 s. Als Bezugszeitpunkt für die Aktivität auf dem Messpräparat  $t_{3, \text{Po-210}}$  wird der Zeitpunkt nach Ablauf der halben Messdauer festgelegt. In Abbildung 7-2 ist beispielhaft ein Alphaspektrum der auf einem Silberplättchen abgeschiedenen Poloniumisotope dargestellt. Nulleffekte werden regelmäßig auf unbenutzten Silberplättchen gemessen. Sind die Messzeiten von Nulleffekt und Probe gleich, vereinfacht das die rechnerische Auswertung.

#### 7.4.1.2 Kalibrierung

Zur Bestimmung der Zählausbeute  $\epsilon_r$  des Alphamessplatzes werden aus zertifizierten Aktivitätsnormalen hergestellte Kalibrierpräparate (Po-210 auf Silberplättchen) verwendet. Die Geometrie der Kalibrierpräparate

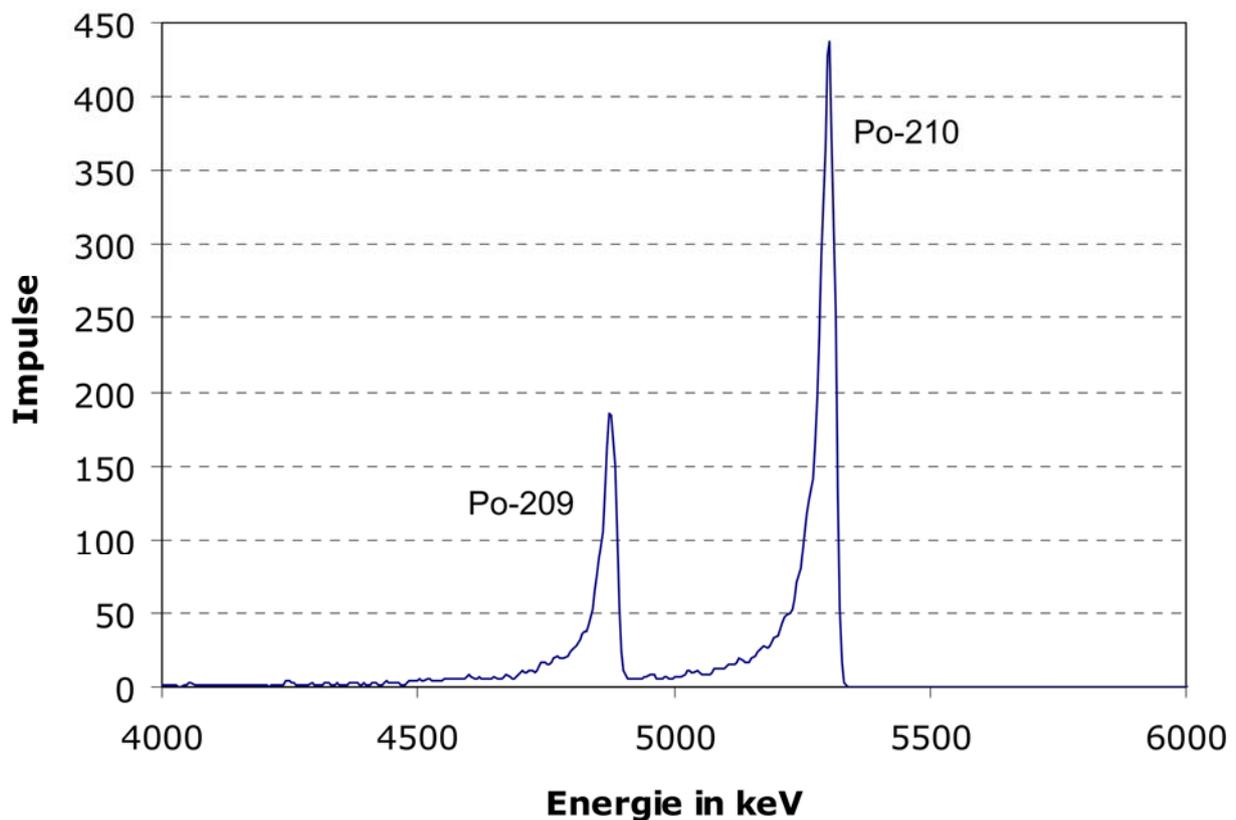


Abbildung 7-2: Alphaspektrum des aus einer Asse-Probe abgeschiedenen Po-210 und des als Tracer zugegebenen Po-209



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 173 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

muss mit derjenigen der zu messenden Probe übereinstimmen. Die Kalibrierpräparate werden mehrmals gemessen und daraus die Zählausbeute  $\varepsilon_r$  nach Gleichung (7-1) berechnet:

$$\varepsilon_r = \frac{(R_{bK,r} - R_{0,r})}{A_{K,r}} \quad (7-1)$$

Nach Gleichung (7-2) wird die relative Standardmessunsicherheit der Zählausbeute  $\varepsilon_r$  berechnet:

$$\frac{s(\varepsilon_r)}{\varepsilon_r} = \sqrt{\frac{\frac{R_{bK,r}}{t_{mK}} + \frac{R_{0,r}}{t_0}}{(R_{bK,r} - R_{0,r})^2} + \left(\frac{s(A_{K,r})}{A_{K,r}}\right)^2} \quad (7-2)$$

In den Gleichungen (6-1) und (6-2) bedeuten:

- $\varepsilon_r$  Zählausbeute für das Radionuklid  $r$  in  $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- $R_{bK,r}$  Bruttozählrate des jeweiligen Kalibrierpräparates in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{0,r}$  Nulleffektzählrate im entsprechenden Messbereich in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $A_{K,r}$  Aktivität des jeweiligen Kalibrierpräparates in Bq;
- $t_{mK}$  Messdauer des jeweiligen Kalibrierpräparates in s;
- $t_0$  Messdauer der jeweiligen Nulleffektmessung in s;
- $s(A_{K,r})$  Unsicherheit der Aktivität des jeweiligen Kalibrierpräparates in Bq.

Die Messdauer zur Bestimmung der Zählausbeute richtet sich nach der Aktivität des verwendeten Kalibrierpräparates. Sie ist so zu wählen, dass der statistische Zählfehler der Messung einen Wert von 5 % nicht überschreitet.

### 7.4.1.3 Bestimmung der chemischen Ausbeute

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute von Po-210 erfolgt über das als Tracer zugesetzte Po-209. Sie wird nach Gleichung (7-3) bestimmt.

$$\eta_{\text{Po-210}} = \frac{(R_{b,\text{Tr}} - R_{0,\text{Tr}})}{A_{\text{Tr}} \cdot \varepsilon_{\text{Po-210}}} \quad (7-3)$$

Neben den bereits verwendeten Größen bedeuten:

- $R_{b,\text{Tr}}$  Bruttozählrate des Tracers in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{0,\text{Tr}}$  Nulleffektzählrate im Energiebereich des Tracerpeaks in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $A_{\text{Tr}}$  zugesetzte Po-209-Traceraktivität in Bq.

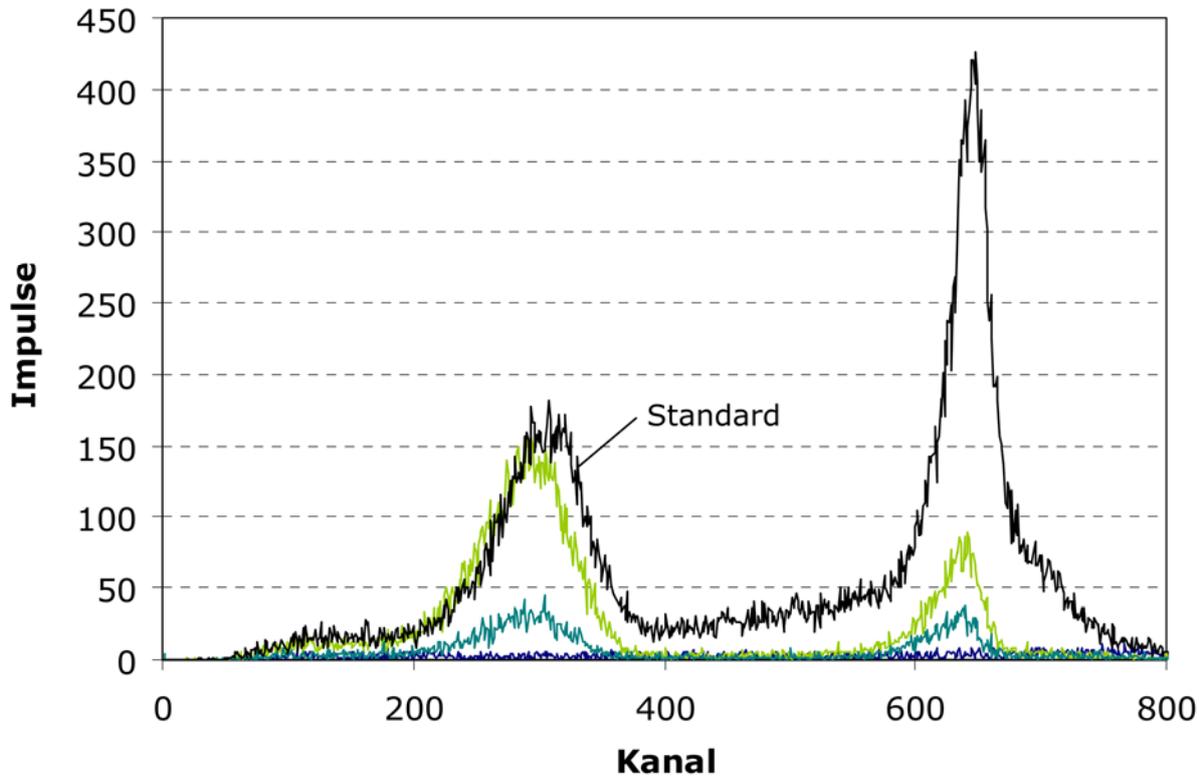
## 7.4.2 Bestimmung der Pb-210-Aktivität mittels LSC

### 7.4.2.1 Messung

Für LSC-Messungen wird das Eluat auf 8 ml eingengt, mit 12 ml LSC-Cocktail (Ultima Gold AB) versetzt und das Pb-210 ( $E_{\beta,\text{max}} = 63 \text{ keV}$ ) direkt mittels LSC bestimmt. Die Messung sollte mindestens in einem Energiefenster von 0 keV bis 64 keV erfolgen, es ist jedoch ratsam, weitere Fenster im höherenergetischen Bereich zu setzen, um mögliche Interferenzen, insbesondere Störungen durch Bi-210 zu erkennen. Die erforderliche Messzeit ist abhängig von der zu erreichenden Nachweisgrenze der Pb-210-Aktivitätskonzentration. In der Regel liegen die Messzeiten zwischen 200 und 1000 Minuten. Abbildung 7-3 zeigt das LSC-



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 174 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		



**Abbildung 7-3: LSC-Spektren von Standardprobe (Aktivitäten von Pb-210, Bi-210 und Po-210 im Gleichgewicht), Nulleffektprobe und von zwei Asse-Proben**

Spektrum von zwei Proben aus der Schachanlage Asse II sowie von Proben einer Standard- und Nulleffektmessung.

In einigen Fällen ist die Lösung gefärbt und der Probenpeak verschiebt sich in den niederenergetischen Bereich. Hier sollte eine Quenchkorrekturkurve mit Hilfe von Kaliumdichromat oder Eisenverbindungen erstellt werden.

#### 7.4.2.2 Kalibrierung

Zur Bestimmung der Zählausbeute  $\varepsilon_r$  der Pb-210-Messung werden aus zertifizierten Aktivitätsnormalen hergestellte Kalibrierpräparate verwendet. Zur Herstellung des Nulleffektmesspräparates und der Kalibrierpräparate wird eine Lösung von 20 ml 2 M HCl nach Zusatz des Blei-Trägers und für Kalibrierpräparate nach Zusatz bekannter Pb-210-Aktivität über eine konditionierte 5 ml Strontium-Ionenaustauscher-Säule gegeben und weiterhin wie eine Probe behandelt. Aus dem jeweils letzten Eluat (Ammoniumcitrat) wird wie unter 7.3.2.5 beschrieben das Messpräparat hergestellt. Die Kalibrierpräparate werden mehrmals gemessen und die Zählausbeute  $\varepsilon_r$  nach Gleichung (7-4) berechnet:

$$\varepsilon_r = \frac{(R_{BK,r} - R_{0,r})}{\eta_{K,r} A_{K,r}} \quad (7-4)$$



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 175 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Nach Gleichung (7-5) wird dann die relative Standardmessunsicherheit der Zählausbeute  $\varepsilon_r$  berechnet:

$$\frac{s(\varepsilon_r)}{\varepsilon_r} = \sqrt{\frac{R_{\text{bK},r} + R_{0,r}}{t_{\text{mK}} \cdot t_0} + \left(\frac{s(A_{\text{K},r})}{A_{\text{K},r}}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta_{\text{K},r})}{\eta_{\text{K},r}}\right)^2} \quad (7-5)$$

Neben den bereits verwendeten Größen bedeutet:

$\eta_{\text{K},r}$  Ausbeute des jeweiligen Kalibrierpräparates.

Da das Bi-210 (Halbwertszeit 5,01 d) nach Abtrennung schnell wieder nachwächst, kann man auch einen Pb-210-Standard im Gleichgewicht mit seinen Töchtern verwenden. Man fügt den Standard dem eluierten Ammoniumcitrat dann erst nach der Säulentrennung zu. Das hat den Vorteil, dass man mit einem Standard lange Zeit arbeiten kann. Man muss dann allerdings beachten, dass das Pb-210-Signal (0 bis 63 keV) einen geringen Anteil Bi-210 enthält (siehe Abbildung 7-3). Diesen Anteil kann man entweder durch eine höhere Unsicherheit berücksichtigen oder durch Vergleich mit einem gereinigten Standard abschätzen. Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich um etwa 3 % der Nettoimpulsrate pro Minute von Pb-210 im Standard handelt. Geht man so vor, entfällt die Ausbeutekorrektur in den Gleichungen (7-4) und (7-5) ( $\eta_{\text{K}} = 1$ ). In Gleichung (7-5) sollte allerdings ein Term die erhöhte Unsicherheit der Zählausbeute infolge dieser Abschätzung berücksichtigen.

Die Messdauer zur Bestimmung der Zählausbeute richtet sich nach der Aktivität des verwendeten Kalibrierpräparates. Sie ist so zu wählen, dass der statistische Zählfehler der Messung einen Wert von 5 % nicht überschreitet.

### 7.4.2.3 Bestimmung der chemischen Ausbeute

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute von Pb-210 erfolgt über den Blei-Träger mittels ICP-OES oder AAS. Dazu wird der Probenlösung 5 mg Pb<sup>2+</sup> zugesetzt (vgl. Punkt 7.3.2.1) und ein Anteil zur Bestimmung der Ausgangskonzentration an Pb<sup>2+</sup> entnommen, da Grubenwässer inaktives Blei enthalten können. Zur Bestimmung der verbleibenden Endkonzentration wird dem Eluat ein Aliquot entnommen. Beide Konzentrationen werden gemessen und die chemische Ausbeute nach Gleichung (7-6) berechnet.

$$\eta_{\text{Pb-210}} = \frac{c_E \cdot V_E}{c_A \cdot V_A} \quad (7-6)$$

In Gleichung (7-6) bedeuten:

- $\eta_{\text{Pb-210}}$  Ausbeute der Pb-210-Abtrennung;
- $c_A$  Ausgangskonzentration von Blei im entnommenen Aliquot in mg·l<sup>-1</sup>;
- $c_E$  Endkonzentration von Blei im entnommenen Aliquot in mg·l<sup>-1</sup>;
- $V_A$  Gesamtvolumen der Ausgangslösung in l;
- $V_E$  Volumen des Eluats in l.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 176 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 7.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

### 7.5.1 Berechnung der Aktivitätskonzentration von Pb-210 nach LSC-Messung

Werden die Proben nicht länger als drei Monate aufbewahrt, ist für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration des langlebigen Pb-210 (Halbwertszeit 22,3 a) eine Korrektur für den Zerfall in der Zeitspanne zwischen Probeentnahme  $t_1$  und Messung nicht erforderlich. Die Aktivitätsabnahme mit etwa 0,8 % innerhalb von drei Monaten ist vernachlässigbar.

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration des Pb-210 erfolgt nach Gleichung (7-7).

$$c_{\text{Pb-210},t_1} = \frac{(R_{b,\text{Pb-210}} - R_{0,\text{Pb-210}}) \cdot V_E}{V \cdot \eta_{\text{Pb-210}} \cdot \varepsilon_{\text{Pb-210}} \cdot V_{\text{LSC}}} \quad (7-7)$$

In den Gleichungen (7-7) und (7-8) bedeuten:

$c_{\text{Pb-210},t_1}$	Aktivitätskonzentration in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
$\varepsilon_{\text{Pb-210}}$	Zählausbeute in $\text{Bq}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;
$\eta_{\text{Pb-210}}$	chemische Bleiausbeute;
$R_{b,\text{Pb-210}}$	Bruttozählrate von Pb-210 in $\text{s}^{-1}$ ;
$R_{0,\text{Pb-210}}$	Nulleffektzählrate im entsprechenden Messbereich in $\text{s}^{-1}$ ;
$V_E$	Volumen des Pb-210-haltigen Eluates in l;
$V_{\text{LSC}}$	Volumenanteil des für die LSC-Messung verwendeten Pb-210-haltigen Eluates in l;
$V$	Volumen der Probe in l.

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Pb-210 wird nach Gleichung (7-8) berechnet:

$$\frac{s(c_{\text{Pb-210},t_1})}{c_{\text{Pb-210},t_1}} = \sqrt{\frac{R_{0,\text{Pb-210}} + R_{b,\text{Pb-210}}}{t_0 + t_m} + \left(\frac{s(\varepsilon_{\text{Pb-210}})}{\varepsilon_{\text{Pb-210}}}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta_{\text{Pb-210}})}{\eta_{\text{Pb-210}}}\right)^2} \quad (7-8)$$

### 7.5.2 Berechnung der Aktivitätskonzentration von Po-210

Die Aktivitätskonzentration  $c_{r,t_2}$  des zu bestimmenden Radionuklids  $r$  zum Zeitpunkt der Abtrennung  $t_2$  von der Probenmatrix und damit vom Mutternuklid Pb-210 wird nach Gleichung (7-9) berechnet:

$$c_{r,t_2} = \frac{(R_{b,r} - R_{0,r})}{V \cdot \varepsilon_r \cdot \eta_r} \cdot f_{3,r} \quad (7-9)$$

Die Berechnung des Korrekturfaktors  $f_{3,r}$  für den Zerfall des Po-210 in der Zeit zwischen dem Ende der Abtrennung und der Mitte der Messung erfolgt nach Gleichung (7-10):

$$f_{3,r} = e^{\frac{\ln 2 \cdot t_{A,r}}{t_r}} \quad (7-10)$$

In den Gleichungen (7-9) und (7-10) bedeuten:

$c_{r,t_2}$	Aktivitätskonzentration des Po-210 zum Zeitpunkt der Abscheidung in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
-------------	---



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 177 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- $V$  Volumen der Probe in l  
 $R_{b,r}$  Bruttozählrate der Probe in  $s^{-1}$ ;  
 $R_{0,r}$  Nulleffektzählrate in  $s^{-1}$ ;  
 $\varepsilon_r$  Zählausbeute der jeweiligen Messung in  $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$ ;  
 $\eta_r$  chemische Ausbeute der jeweiligen Radionuklidbestimmung;  
 $f_{3,r}$  Korrekturfaktor;  
 $t_r$  Halbwertszeit von Po-210 in s;  
 $t_{A,r}$  Zeitspanne zwischen Ende der Abtrennung ( $t_2$ ) von Po-210 und Mitte der Messung ( $t_{3,r}$ ) der Alphaaktivität des Po-210 in s ( $t_{A,r} = t_{3,r} - t_2$ ).

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration des Radionuklids  $r$  wird nach Gleichung (7-11) berechnet:

$$\frac{s(c_{r,t_2})}{c_{r,t_2}} = \sqrt{\frac{R_{0,r} + R_{b,r}}{t_0 t_m} + \left(\frac{s(\varepsilon_r)}{\varepsilon_r}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta_r)}{\eta_r}\right)^2} \quad (7-11)$$

Die Aktivitätskonzentration  $c_{r,t_1}$  des zu bestimmenden Radionuklids  $r$  zum Zeitpunkt der Probenahme  $t_1$  kann mit Hilfe der ermittelten Aktivität zum Zeitpunkt der Abtrennung vom Pb-210 und zusätzlich unter Berücksichtigung der Zeitspanne zwischen Probenahme und Abtrennung und der in der Probe vorhandenen Pb-210-Aktivität berechnet werden. Liegt radioaktives Gleichgewicht zwischen Pb-210 und Po-210 vor, was jedoch nicht vorausgesetzt werden kann, entfällt eine Korrektur.

Die exakte Berechnung der Aktivitätskonzentration von Po-210 zum Zeitpunkt der Probeentnahme  $t_1$  erfolgt über in der Literatur [9] beschriebene Gleichungen (Bateman-Gleichungen). Eine Anwendung dieser komplex aufgebauten Differentialgleichungen ist nicht unbedingt erforderlich, wenn kombinierte Standardmessunsicherheiten von 20 % bis 30 % toleriert werden. Zur Berechnung der Aktivitätskonzentration von Po-210 kann unter dieser Voraussetzung die empirisch abgeleitete Näherung in Form der vereinfachten Gleichung (7-15) unter Einbeziehung der Gleichungen (7-9) und (7-12) bis (7-14) herangezogen werden.

$$c_{Po-210,t_1} = (c_{Po-210,t_2} - c_{Pb-210,t_1} \cdot f_5) \cdot f_4 \quad (7-12)$$

mit

$$f_4 = e^{\frac{\ln 2 \cdot t_B}{t_{Po-210}}} \quad (7-13)$$

$$\begin{aligned}
 f_5 = & \frac{t_{Pb-210}}{t_{Pb-210} - t_{Bi-210}} \cdot \frac{t_{Pb-210}}{t_{Pb-210} - t_{Po-210}} \cdot e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{Pb-210}}} + \\
 & + \frac{t_{Pb-210}}{t_{Bi-210} - t_{Pb-210}} \cdot \frac{t_{Bi-210}}{t_{Bi-210} - t_{Po-210}} \cdot e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{Bi-210}}} + \\
 & + \frac{t_{Po-210}}{t_{Po-210} - t_{Bi-210}} \cdot \frac{t_{Pb-210}}{t_{Po-210} - t_{Pb-210}} \cdot e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{Po-210}}} + \\
 & + \frac{c_{Bi-210,t_1}}{c_{Pb-210,t_1}} \cdot \left[ \frac{t_{Bi-210}}{t_{Bi-210} - t_{Po-210}} \cdot \left( e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{Bi-210}}} - e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{Po-210}}} \right) \right]
 \end{aligned} \quad (7-14)$$



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 178 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Mit folgenden Annahmen bzw. Näherungen:

$$c_{\text{Pb-210},t_1} = c_{\text{Pb-210},t_2} \quad \text{und} \quad \frac{c_{\text{Bi-210},t_1}}{c_{\text{Pb-210},t_1}} = 1 \quad \text{sowie}$$

$$\frac{t_{\text{Pb-210}}}{t_{\text{Pb-210}} - t_{\text{Po-210}}} = 1,017 \approx 1 \quad \text{und} \quad e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{\text{Pb-210}}}} \approx 1$$

ergibt sich die vereinfachte Gleichung (7-15).

$$c_{\text{Po-210},t_1} = c_{\text{Pb-210},t_2} \cdot (1 - f_4) + c_{\text{Po-210},t_2} \cdot f_4 \tag{7-15}$$

In den Gleichungen (7-12) bis (7-15) bedeuten:

- $c_{\text{Po-210},t_1}$      Aktivitätskonzentration des Po-210 zum Zeitpunkt der Probeentnahme in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- $t_B$              Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Ende der Abscheidung in s;
- $t_{\text{Po-210}}$        Halbwertszeit von Po-210 in s;
- $t_{\text{Bi-210}}$        Halbwertszeit von Bi-210 in s;
- $t_{\text{Pb-210}}$        Halbwertszeit von Pb-210 in s;
- $c_{\text{Bi-210},t_1}$      angenommene Bi-210-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- $c_{\text{Pb-210},t_1}$      ermittelte Pb-210-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- $c_{\text{Pb-210},t_2}$      ermittelte Pb-210-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Messung in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ;

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration des Po-210 zum Zeitpunkt der Probeentnahme  $t_1$  wird nach den Gleichungen (7-6) und (7-13) berechnet. Dabei werden sowohl die Standardmessunsicherheiten ermittelten Pb-210- und Po-210-Aktivitäten berücksichtigt als auch das Verhältnis  $c_{\text{Pb-210},t_1} / c_{\text{Po-210},t_1}$  zum Zeitpunkt  $t_1$ . Darüber hinaus werden Zerfalls- und Aufbaukorrekturen für die Zeitspanne  $t_B$  zwischen Probeentnahme und Abscheidung im Faktor  $f_4$  und weiterhin eine 5%ige Standardunsicherheit infolge des unbekanntes Aktivitätsverhältnisses von Pb-210 und Bi-210 zum Zeitpunkt  $t_1$  berücksichtigt.

$$\frac{s(c_{\text{Po-210},t_1})}{c_{\text{Po-210},t_1}} = \sqrt{(1 - f_4)^2 \cdot \left(\frac{c_{\text{Pb-210}}}{c_{\text{Po-210},t_1}}\right)^2 \cdot \left(\frac{s(c_{\text{Pb-210}})}{c_{\text{Pb-210}}}\right)^2 + 0,05^2 + f_4^2 \cdot \left(\frac{c_{\text{Po-210},t_2}}{c_{\text{Po-210},t_1}}\right)^2 \cdot \left(\frac{s(c_{\text{Po-210},t_2})}{c_{\text{Po-210},t_2}}\right)^2} \tag{7-16}$$

Die relative Standardmessunsicherheit der berechneten Po-210-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme  $t_1$  wird größer mit steigendem Verhältnis  $c_{\text{Pb-210},t_1} / c_{\text{Po-210},t_1}$  und zunehmender Wartezeit  $t_B$  nach der Probeentnahme.

### 7.5.3 Rechenbeispiele

Nachfolgend wird je ein Rechenbeispiel für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Pb-210 und der Po-210-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme  $t_1$  aufgeführt.

#### 7.5.3.1 Ermittlung der Aktivitätskonzentration von Pb-210 mittels LSC

Für das vorliegende Rechenbeispiel wurden folgende Zahlenwerte zu Grunde gelegt:

$$\begin{aligned} R_{b,\text{Pb-210}} &= 1,547 \text{ s}^{-1}; \\ R_{0,\text{Pb-210}} &= 0,019 \text{ s}^{-1}; \end{aligned}$$



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 179 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

$V$	=	0,6 l;
$V_E$	=	0,030 l;
$V_{LSC}$	=	0,0145 l;
$\varepsilon_{Pb-210}$	=	0,883 Bq <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ;
$\eta_{Pb-210}$	=	0,95;
$S(\eta_{Pb-210})$	=	0,05;
$S(\varepsilon_{Pb-210})$	=	0,05;
$t_m$	=	58620 s;
$t_0$	=	58620 s.

Nach Gleichung (7-7) ergibt sich folgende Aktivitätskonzentration für Pb-210:

$$C_{Pb-210} = \frac{(1,547 - 0,019) \cdot 0,030}{0,6 \cdot 0,883 \cdot 0,95 \cdot 0,0145} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 6,28 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den obigen Werten beträgt nach Gleichung (7-8) die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Pb-210:

$$\frac{S(C_{Pb-210})}{C_{Pb-210}} = \sqrt{\frac{1,547}{58620} + \frac{0,019}{58620}} + (0,05)^2 + (0,05)^2 = 0,07$$

### 7.5.3.2 Ermittlung der auf das Datum der Probeentnahme bezogenen Po-210-Aktivitätskonzentration

Die Po-210-Aktivität der Probe zum Zeitpunkt der Abtrennung  $t_2$  wird mit folgenden Werten nach Gleichungen (7-9) und (7-10) berechnet:

$R_{0,Po-210}$	=	$1,667 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;
$R_{b,Po-210}$	=	$0,025 \text{ s}^{-1}$ ;
$V$	=	0,6 l;
$f_{3,Po-210}$	=	1,005;
$t_{Po-210}$	=	$1,196 \cdot 10^7 \text{ s}$ (138,4 d);
$t_{A,Po-210}$	=	90000 s (25 h);
$\varepsilon_{Po-210}$	=	$0,266 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
$\eta_{Po-210}$	=	0,87;
$S(\eta_{Po-210})$	=	0,05;
$S(\varepsilon_{Pb-210})$	=	0,05;
$t_m$	=	60000 s;
$t_0$	=	60000 s.

$$C_{Po-210,t_2} = \frac{(0,025 - 1,667 \cdot 10^{-5}) \cdot 1,005}{0,87 \cdot 0,266 \cdot 0,6} \text{ Bq} = 0,181 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Es wird eine Wartezeit  $t_B$  von 42 Tagen (3628800 s), ein Verhältnis  $C_{Pb-210,t_2} / C_{Po-210,t_2}$  von 3 und eine Pb-210-Aktivitätskonzentration  $C_{Pb-210,t_2}$  von 0,525 Bq zugrunde gelegt. Mit diesen Werten wird die Po-210-Aktivitätskonzentration in der Probe nach Gleichungen (7-13) und (7-15) berechnet.

$$f_4 = e^{\frac{\ln 2 \cdot 3628800}{11957760}} = 1,234$$



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 180 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

$$c_{\text{Po-210},t} = 0,525 \cdot (1 - 1,234) + (0,181 \cdot 1,234) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,101 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die relative kombinierte Standardmessunsicherheit der auf den Probeentnahmezeitpunkt bezogenen Po-210-Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (7-16) berechnet.

$$\frac{s(c_{\text{Po-210},t})}{c_{\text{Po-210},t}} = \sqrt{(1 - 1,234)^2 \cdot 5,2^2 \cdot 0,076^2 + 0,05^2 + 1,234^2 \cdot 1,79^2 \cdot 0,07^2} = 0,187$$

## 7.6 UNSICHERHEITEN DER ANALYSENERGEBNISSE

Verfahrensbezogene Beiträge zur kombinierten Standardmessunsicherheit, die insbesondere bei der Po-210-Bestimmung zu beachten sind, werden im Folgenden erläutert.

Die kombinierte Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Pb-210 wird von der zählstatistischen Messunsicherheit, von der Messunsicherheit der Kalibrierung und der Messunsicherheit der Ausbeute bestimmt und liegt erfahrungsgemäß im Bereich von etwa 5 % bis 20 %.

Die kombinierte Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Po-210 am Zeitpunkt der Probeentnahme wird zusätzlich zu den oben genannten Einflussgrößen maßgeblich durch die vorhandene Pb-210-Aktivität und außerdem (bei vorhandener Pb-210-Aktivität) durch einen Beitrag infolge der unbekanntes Bi-210-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme bestimmt. Bei Einhaltung der Rahmenbedingungen des Verfahrens (Verhältnisse  $c_{\text{Pb-210},t1} / c_{\text{Po-210},t1}$  kleiner als 10, Wartezeiten  $t_B$  zwischen Probenentnahme und Abscheidung kleiner als 90 Tage) kann dieser letztgenannte Beitrag mit etwa 5 % geschätzt werden [1].

Während bei Verhältnissen  $c_{\text{Pb-210},t1} / c_{\text{Po-210},t1}$  kleiner als 1 die relativen Standardmessunsicherheiten der Messgrößen  $c_{\text{Pb-210},t1}$  und  $c_{\text{Po-210},t2}$  maßgebend für die resultierende Messunsicherheit der Po-210-Aktivitätskonzentration sind, nimmt der Einfluss der Wartezeit  $t_B$  mit zunehmenden Werten des Aktivitätsverhältnisses zu.

## 7.7 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

### 7.7.1 Berechnung der Nachweisgrenze der Pb-210-Aktivitätskonzentration

Die Berechnung der Nachweisgrenzen basieren auf Kapitel IV.5 der Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“ [1].

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration  $g$  des Pb-210 bei LSC-Messungen wird nach Gleichung (7-17) berechnet:

$$g_{\text{Pb-210}} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{V \cdot \varepsilon_{\text{Pb-210}} \cdot \eta_{\text{Pb-210}}} \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left( \frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} + 0,25 \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left( \frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) \quad (7-17)$$

Neben den bereits definierten Größen sind:

- $g_{\text{Pb-210}}$  Nachweisgrenze der Pb-210-Aktivitätskonzentration in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$  Quantile der Standardnormalverteilung zur Berücksichtigung der Fehler 1. und 2. Art.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 181 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 7.7.2 Berechnung der Nachweisgrenze der Po-210-Aktivitätskonzentration

Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von Po-210 zum Zeitpunkt der Messung (vernachlässigbar kurzer Zeitraum zwischen Probenahme und Messung oder nahezu Gleichgewicht zwischen Pb-210 und Po-210) erfolgt bei Zeitvorwahl nach Gleichung (7-18):

$$g_{\text{Po-210}} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{V \cdot \epsilon_{\text{Po-210}} \cdot \eta_{\text{Po-210}}} \cdot f_{3,\text{Po-210}} \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right) + 0,25 \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right)} \quad (7-18)$$

Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von Po-210 in Wässern mit unterschiedlichen Aktivitätskonzentrationen von Pb-210 und Po-210 zum Zeitpunkt der Probenahme  $t_1$  erfolgt bei Zeitvorwahl, kleinen Impulszahlen des Untergrundes und unterschiedlicher Messdauer der Probenmesspräparate und der Nulleffekte näherungsweise nach Gleichung (7-19) unter Einbeziehung von Gleichung (7-20).

$$g_{\text{Po-210}} = \frac{f_{3,\text{Po-210}} \cdot f_4}{\eta_{\text{Po-210}} \cdot V \cdot \epsilon_{\text{Po-210}}} \cdot \left[ (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{(R_0 + f_6) \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right) + s^2(f_6) + 0,25 \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right)} \right] \quad (7-19)$$

Mit dem Korrekturfaktor  $f_6$  wird das bei vorhandener Pb-210-Aktivität in der Wartezeit  $t_b$  nachgebildete Po-210 berücksichtigt; dabei wird rechnerisch für jede Messung eine probenspezifische Nulleffektzählrate gebildet. Dieser mit zunehmender Wartezeit ansteigende Korrekturfaktor  $f_6$  wird nach Gleichung (7-20) berechnet. Die Unsicherheit des Korrekturfaktors  $f_6$  wird mit dem Term  $s^2(f_6)$  berücksichtigt; sie ist nach Gleichung (7-21) zu berechnen.

$$f_6 = \frac{A_{\text{Pb-210},t_2} \cdot f_5}{V} \cdot \frac{\eta_{\text{Po-210}} \cdot V \cdot \epsilon_{\text{Po-210}}}{f_{3,\text{Po-210}}} \quad (6-20)$$

$$s^2(f_6) = f_6^2 \cdot \left( \left( \frac{s(\epsilon_{\text{Po-210}})}{\epsilon_{\text{Po-210}}} \right)^2 + \left( \frac{s(\eta_{\text{Po-210}})}{\eta_{\text{Po-210}}} \right)^2 + \left( \frac{s(A_{\text{Pb-210},t_1})}{A_{\text{Pb-210},t_1}} \right)^2 \right) \quad (6-21)$$

## 7.7.3 Rechenbeispiele

### 7.7.3.1 Beispiel zur Berechnung der Nachweisgrenze der Pb-210-Aktivitätskonzentration

Für die unter Abschnitt 7.5.3.1 aufgeführten Werte sowie  $k_{1-\alpha} = 3,0$ ,  $k_{1-\beta} = 1,645$  erhält man nach Gleichung (7-17) nachstehende Nachweisgrenze für die Messung der Aktivitätskonzentration von Pb-210 mittels LSC:

$$g_{\text{Pb-210}} = \frac{3,0 + 1,645}{0,3 \cdot 0,883 \cdot 0,95} \cdot \sqrt{0,019 \cdot \left(\frac{1}{58620} + \frac{1}{58620}\right) + 0,25 \cdot (4,645)^2 \cdot \left(\frac{1}{58620} + \frac{1}{58620}\right)} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,015 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen          und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 182 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 7.7.3.2 Beispiel zur Berechnung der Nachweisgrenze der Po-210-Aktivitätskonzentration

Für die unter Abschnitt 7.5.3.2 aufgeführten Werte sowie  $k_{1-\alpha} = 3,0$ ,  $k_{1-\beta} = 1,645$  erhält man nach Gleichungen (7-19) bis (7-21) nachstehende Nachweisgrenze für die Messung der Aktivitätskonzentration von Po-210 mittels  $\alpha$ -Spektrometrie bezogen auf das Probeentnahmedatum:

$$f_6 = 0,525 \cdot 0,189 \cdot \frac{0,87 \cdot 0,6 \cdot 0,266}{1,005} \text{ s}^{-1} = 0,014 \text{ s}^{-1}$$

$$s^2(f_6) = (0,014)^2 \cdot (0,05^2 + 0,05^2 + 0,09^2) \text{ s}^{-2} = 2,46 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-2}$$

$$g = \frac{1,005 \cdot 1,234}{0,87 \cdot 0,6 \cdot 0,266} \cdot \left[ 4,645 \cdot \sqrt{(1,667 \cdot 10^{-5} + 0,014) \cdot \left( \frac{1}{60000} + \frac{1}{60000} \right)} + 2,46 \cdot 10^{-6} + 0,25 \cdot (4,645)^2 \cdot \left( \frac{1}{60000} + \frac{1}{60000} \right) \right] \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,072 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 7.8 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

### 7.8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Eisen-(III)-chlorid 10 mg·ml<sup>-1</sup>
- Blei-(II)-nitrat 10 mg·ml<sup>-1</sup>
- Blei-210-Standard
- Po-209-Standard
- Kaliumhydroxid 2 mol·l<sup>-1</sup>
- Salzsäure konzentriert
- Salzsäure 2 mol·l<sup>-1</sup>
- Salzsäure 0,5 mol·l<sup>-1</sup>
- Salpetersäure 1 mol·l<sup>-1</sup>
- Salpetersäure 0,1 mol·l<sup>-1</sup>
- Ammoniumcitrat 0,05 mol·l<sup>-1</sup>
- Ascorbinsäure
- Szintillator (Ultima Gold AB)
- pH-Papier
- bei Bedarf Quench-Reagenz (z.B. Kaliumdichromat, Nitromethan)



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 183 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 7.8.2 Materialien und Geräte

- LSC-Messplatz
- Alphaspektrometriemessplatz
- Pipetten
- Magnetheizrührer
- Zentrifuge
- Sr-Ionenaustauschersäulen 5 ml (Triskem)
- Bechergläser
- Sandbad
- Silberplättchen zur Abscheidung
- Haltevorrichtung für die Abscheidung aus PTFE ([www.tracerlab.com](http://www.tracerlab.com))
- Wasserbad / Heizblock mit Thermostat
- LSC-Vials
- Kühlschrank



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 184 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 8 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON RADIUM-226 (RA-226) UND RADIUM-228 (RA-228) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN

### 8.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene Analyseverfahren für die Bestimmung der Radiumisotope Ra-226 und Ra-228 in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachtanlage Asse. Dazu gehören Zutrittswasser und möglicherweise kontaminierte Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen, die im Rahmen von Freigabeverfahren oder Bestandsanalysen zu charakterisieren sind. Die Methode kann auch für die Analyse salzhaltiger Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) eingesetzt werden.

### 8.2 PROBEENTNAHME

Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind nicht Gegenstand dieser Messanleitung. Sie sind der jeweiligen Aufgabenstellung bzw. speziellen betrieblichen Regelungen zu entnehmen.

### 8.3 ANALYTIK

#### 8.3.1 Prinzip der Methode

Das Verfahren beinhaltet einen Anreicherungs-schritt durch Mitfällung von Radium an Bariumsulfat, die Überführung in das leichter lösliche Carbonat, eine extraktionschromatographische Trennung von Radium und Actinium an RE-Resin™, die Messung der  $\beta$ -Strahlung des Ac-228 sowie die Messung der  $\alpha$ -Strahlung des nach einer Wartezeit aus dem Ra-226 nachgebildeten Rn-222 und seiner kurzlebigen Folgeprodukte Po-218 und Po-214. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 8-1 dargestellt. Die extraktionschromatographische Trennung und die Low-Level-Betamessung der Ac-228-Aktivität sind in der Messanleitung H-Ra-228-TWASS-01 [1] ausführlich beschrieben, die emanometrische Bestimmung des Ra-226 erfolgt in Analogie zu dem in H-Ra-226-TWASS-01 [1] beschriebenen Verfahren. Grundlegende Ausführungen zum extraktionschromatographischen Verfahren bzw. zur Messung von Rn-222 sind [10] bzw. [11] zu entnehmen.

Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser, in der Regel auf das dreifache Volumen, ist unerlässlich.

Die chemische Ausbeute der Analyse wird mit Hilfe des Trägerelementes Barium, z. B. durch atomabsorptionsspektrometrische Messung, bestimmt. Bei Verwendung von Probenvolumina bis etwa 1 l werden chemische Ausbeuten von ca. 80 % erreicht.

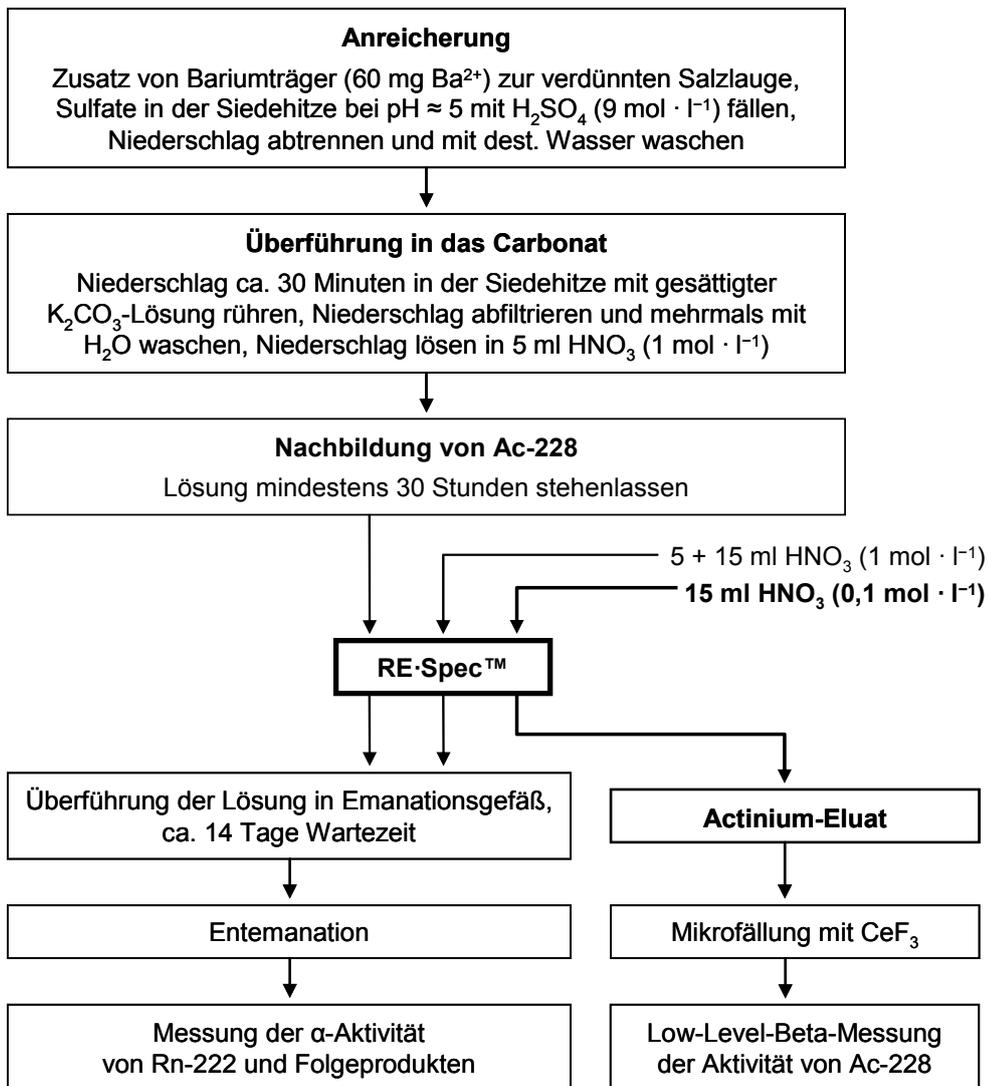
Die Low-Level-Betaaktivitätsmessung des kurzlebigen Ac-228 (mit einer Halbwertszeit von 6 Stunden und einer maximalen  $\beta$ -Energie von 2100 keV) erfolgt im 60-Minuten-Takt über einen Zeitraum von mindestens 500 Minuten. Anhand der Einzelmesswerte kann das Abklingen der auf dem Messpräparat befindlichen Aktivität kontrolliert werden. Dies ist insbesondere zu empfehlen bei der Analyse stark kontaminierter Wässer aus Laugensümpfen, da unter Umständen bei der Abtrennung störender Radionuklide Dekontaminationsfaktoren

				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 185 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

bis etwa  $10^6$  erreicht werden müssen. Zur Aktivitätsberechnung wird der aus den Einzelmesswerten gebildete Mittelwert verwendet.

Der über das Folgenuklid Rn-222 vorgenommene Nachweis von Ra-226 ist äußerst empfindlich und auch selektiv für dieses Radionuklid. Für diese emanometrische Bestimmungsmethode werden spezielle Geräte (Emaniergefäße, Emanationsstand) und Messkammern (Lucas-Kammern) benötigt, die in H-Ra-226-TWASS-01 [1] dargestellt sind.

Mit dem hier beschriebenen Verfahren werden Nachweisgrenzen der Ra-226-Aktivitätskonzentration von  $2 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$  bis  $5 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$  und der Ra-228-Aktivitätskonzentration von etwa  $10 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$  bis  $20 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$  erreicht.



**Abbildung 8-1: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Bestimmung von Ra-226 und Ra-228 in gesättigten Salzlösungen**



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 186 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 8.3.2 Probenvorbereitung

Eine 1-l-Probe des zu untersuchenden Grubenwassers wird mit etwa 1 ml verdünnter Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt und auf das dreifache Volumen mit deionisiertem Wasser verdünnt.

### 8.3.3 Radiochemische Trennungen

**8.3.3.1** Zu der verdünnten Salzlauge werden 5 ml Citronensäure-Lösung ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und einige Tropfen Methylrot-Lösung gegeben. Nach Zusatz von konzentrierter Ammoniak-Lösung ( $13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bis zum Umschlag des Indikators nach gelb werden 2 ml Barium-Trägerlösung mit 60 mg  $\text{Ba}^{2+}$  hinzugefügt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und Bariumsulfat anschließend mit 3 ml bis 5 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure ( $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gefällt. Nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages wird die überstehende, klare Lösung dekantiert und verworfen.

**8.3.3.2** Der Niederschlag und die verbleibende Lösung werden in eine Filtriereinrichtung überführt und die Lösung wird im Vakuum abgesaugt. Der Sulfatniederschlag wird mehrmals mit dest. Wasser gewaschen, anschließend mit dem Filter in ein 50-ml-Becherglas überführt und mit ca. 20 ml dest. Wasser überschichtet. Nach Zusatz von ca. 5 g Kaliumcarbonat wird mit einem Uhrglas abgedeckt, bis zum Sieden erwärmt und ca. 30 Minuten in der Hitze gerührt.

**8.3.3.3** Nach Abspülen und Entfernen des Filters wird erneut in eine Filtriereinrichtung überführt und die Lösung im Vakuum abgesaugt. Mit dest. Wasser wird solange gewaschen bis der pH-Wert des Waschwassers neutral ist. Der Carbonatniederschlag wird in 5 ml Salpetersäure ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst (Zeitpunkt  $t_1$ ) und mindestens 30 Stunden zur Nachbildung von Ac-228 stehengelassen.

**8.3.3.4** Eine mit 0,7 g RE-Resin™ gefüllte Säule (2 ml Säulenbettvolumen) wird mit 5 ml Salpetersäure ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) konditioniert; der Durchlauf wird verworfen. Zum Auffangen der folgenden Lösungen wird ein 50-ml-Maßkolben unter den Säulenauslauf gestellt und die radiumhaltige Lösung aus Schritt **8.3.3.3** aufgetragen. Das Becherglas wird mit 5 ml Salpetersäure ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) nachgewaschen und das Waschwasser ebenfalls über die Säule gegeben (Zeitpunkt  $t_2$ ). Anschließend werden restliche Barium-, Radium- und Blei-Ionen mit 15 ml Salpetersäure ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) ausgewaschen. Der Maßkolben wird bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt; 25 ml dieser Lösung werden zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-226 verwendet und ein Aliquot (1 ml bis 5 ml) dient der Bestimmung chemischen Ausbeute der Analyse.

**8.3.3.5** Die Actiniumionen werden mit 15 ml Salpetersäure ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) von der Säule eluiert.

**8.3.3.6** Nach Zusatz von 0,2 ml Cer-Träger (200 µg Cer) und 1 ml 40%iger Fluorwasserstoffsäure ( $23 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zum Actinium-Eluat wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Eine sichtbare Niederschlagsbildung tritt bei der Mikrofällung nicht auf, die Lösung bleibt klar. Sie wird in einer Absaugvorrichtung über ein säurebeständiges Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 µm filtriert. Der Fluoridniederschlag wird mit dest. Wasser gewaschen und durch Spülen mit Aceton getrocknet. Das getrocknete Filter wird mit doppelseitigem Klebestreifen auf ein gekennzeichnetes Stahlplättchen geklebt und unmittelbar im Anschluss die Aktivität gemessen (Zeitpunkt  $t_3$ ).

**8.3.3.7** 25 ml der radiumhaltigen Lösung aus Schritt **8.3.3.4** (die Hälfte des Gesamtvolumens) werden in ein Emaniergefäß überführt und entemaniert, d. h. etwa 20 Minuten wird ein gleichmäßiger Luftstrom durch die Lösung geleitet, um vorhandenes Rn-222 zu entfernen. Das dicht verschlossene Emaniergefäß wird anschließend zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen Ra-226 und dem Tochternuklid Rn-222 (Halbwertszeit 3,8 Tage) ca. 14 Tage stehen gelassen.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 187 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**8.3.3.8** Die vollständige Überführung des nachgebildeten Rn-222 in eine Messkammer und die Vorbereitung der Messung (Wartezeit zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Rn-222 und Folgeprodukten) erfolgt nach den in H-Ra-226-TWASS-01 [1] detailliert beschriebenen Schritten; auf eine Wiederholung wird an dieser Stelle verzichtet.

## 8.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Zur Messung der Aktivität des Ac-228 wird auf H-Ra-228-TWASS-01 [1] verwiesen. Die Messung der  $\alpha$ -Aktivität von Rn-222 und seinen Folgeprodukten ist in H-Ra-226-TWASS-01 [1] beschrieben.

### 8.4.1 Kalibrierung

Für die Kalibrierung der Messanordnungen wird ebenfalls auf die oben genannten Messanleitungen in [1] verwiesen.

### 8.4.2 Messung

Auch die Messungen sind in den bereits zitierten Messanleitungen beschrieben. Die Messzeiten der Ac-228-Messpräparate betragen in der Regel 57600 Sekunden (16 Stunden), die der  $\alpha$ -Aktivitätsmessung (Rn-222 + Folgeprodukte) 60000 Sekunden.

## 8.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

### 8.5.1 Berechnung der Aktivitätskonzentrationen des Ra-228

Die Aktivitätskonzentration des Ra-228  $c_{\text{Ra-228}}$  in der Probe wird nach Gleichung (8-1) berechnet.

$$c_{\text{Ra-228}} = \frac{\varphi_{i,\text{Ac-228}} \cdot (R_{\text{b,Ac-228}} - R_{0,\text{Ac-228}})}{V \cdot \eta} \cdot \frac{\lambda_{\text{Ac-228}} \cdot t_{\text{m}}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Ac-228}} \cdot t_{\text{m}}}} \cdot \frac{e^{\lambda_{\text{Ac-228}} \cdot (t_3 - t_2)}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Ac-228}} \cdot (t_2 - t_1)}} \quad (8-1)$$

Darin bedeuten:

$c_{\text{Ra-228}}$	Aktivitätskonzentration des Ra-228 in Bq·l <sup>-1</sup> ;
$R_{\text{b,Ac-228}}$	Bruttozählrate der Messprobe in s <sup>-1</sup> ;
$R_{0,\text{Ac-228}}$	Nulleffekt-Zählrate der Messanordnung in s <sup>-1</sup> ;
$V$	Probenvolumen in l;
$\varphi_{i,\text{Ac-228}}$	Kalibrierfaktor für die jeweilige Messkammer in Bq·s;
$\eta$	chemische Ausbeute;
$\lambda_{\text{Ac-228}}$	Zerfallskonstante des Ac-228 in s <sup>-1</sup> ;
$t_2 - t_1$	Zeitspanne der Nachbildung des Ac-228 in s; ( $t_1$ = Lösung des Carbonates, $t_2$ = Beginn der Elution des Ac);
$t_3 - t_2$	Zeitintervall des Abklingens von Ac-228 in s; ( $t_3$ = Beginn der $\beta$ -Messung);
$t_{\text{m}}$	Messdauer des Präparates in s.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 188 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Anmerkung

Werden die Wasserproben eine längere Zeit als 3 Monate gelagert, ist das Abklingen von Ra-228, das nicht mit Th-232 im radioaktiven Gleichgewicht steht, zu berücksichtigen und Gleichung (8-1) entsprechend zu ergänzen. Etwa 3 % der ursprünglichen Ra-228-Aktivität sind nach 3 Monaten abgeklungen.

Die chemische Ausbeute  $\eta$  der Analyse erhält man nach Gleichung (8-2):

$$\eta = \frac{m_E}{m_P} \quad (8-2)$$

Neben den bereits erläuterten Symbolen bedeuten:

- $m_E$  Masse des Elementes Barium im Ba(Ra)-Eluat in mg;  
 $m_P$  Masse des als Träger zugefügten Bariums zur Probe in mg.

Zur Berechnung der relativen Standardabweichung der Aktivitätskonzentration wird auf H-Ra-228-TWASS-01 in [1] verwiesen.

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors ergibt sich aus der Unsicherheit der Aktivität des eingesetzten Kalibrierpräparates und der relativen Standardabweichung der entsprechenden Nettozählrate sowie aus der Unsicherheit durch Verwendung eines mit Ac-228 nicht identischen Radionuklids; sie wird mit etwa 10 % geschätzt. Die relative Unsicherheit der chemischen Ausbeute wird mit 10 % bis 20 % geschätzt, da die beiden letzten Schritte der Analyse, die Elution des Actiniums und die Mitfällung an Cerfluorid, bei der Ausbeutebestimmung nicht erfasst werden. Pipettierfehler bzw. Unsicherheiten bei der Wägung sind dagegen von untergeordneter Bedeutung.

### 8.5.2 Berechnung der Aktivitätskonzentrationen des Ra-226

Die Aktivitätskonzentration des Ra-226  $c_{\text{Ra-226}}$  wird nach Gleichung (8-3) berechnet.

$$c_{\text{Ra-226}} = \frac{\varphi_{i,\text{Rn-222}} \cdot (R_{b,\text{Rn-222}} - R_{0,\text{Rn-222}})}{0,5 \cdot V \cdot \eta} \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \quad (8-3)$$

Neben den in Gleichungen (8-1) und (8-2) verwendeten Symbolen bedeuten:

- $R_{0,\text{Rn-222}}$  Nulleffekt-Zählrate in  $\text{s}^{-1}$ ;  
 $R_{b,\text{Rn-222}}$  Brutto-Zählrate der Probe in  $\text{s}^{-1}$ ;  
 $\varphi_{i,\text{Rn-222}}$  Kalibrierfaktor der Kammer  $i$  in  $\text{Bq} \cdot \text{s}$ .

Für die Korrekturfaktoren  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  gelten die Gleichungen (8-4), (8-5) und (8-6)

$$f_1 = \left[ 1 - \exp\left(-\ln 2 \frac{t_4}{t_{\text{Rn-222}}}\right) \right]^{-1} \quad (8-4)$$

mit

- $t_4$  Zeitdifferenz zwischen Beginn der Radonbildung und Überführung in die Lucas-Kammer in s;  
 $t_{\text{Rn-222}}$  Halbwertszeit des Rn-222 in s.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 189 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Der Korrekturfaktor  $f_2$  berücksichtigt den Zerfall des Rn-222 in der Lucas-Kammer zwischen Überführung und Beginn der Messung. Es gilt Gleichung (8-5)

$$f_2 = \exp\left(\ln 2 \frac{t_5}{t_{\text{Rn-222}}}\right) \quad (8-5)$$

mit

$t_5$  Zeitspanne zwischen Ende der Überführung und Beginn der Messung in s.

Der Faktor  $f_3$  berücksichtigt den Zerfall des Rn-222 während der Messung selbst. Es gilt Gleichung (8-6) mit der jeweiligen Messzeit  $t_m$  (in s):

$$f_3 = \ln 2 \frac{t_m}{t_{\text{Rn-222}}} \left[ 1 - \exp\left(-\ln 2 \frac{t_m}{t_{\text{Rn-222}}}\right) \right]^{-1} \quad (8-6)$$

### Anmerkung

Bei Messzeiten unter 21600 s (6 h) kann  $f_3 = 1$  angenommen werden.

Zur Berechnung der relativen Standardabweichung der Ra-226-Aktivitätskonzentration wird auf H-Ra-226-TWASS-01 [1] verwiesen.

## 8.5.3 Rechenbeispiel

Mit den folgenden Analysenwerten zur Probenbehandlung, zur Messung der Aktivität des Ac-228 und zur  $\alpha$ -Aktivitätsmessung (Rn-222 und Folgeprodukte) werden die Aktivitätskonzentrationen der Radium-Isotope Ra-228 und Ra-226 berechnet.

$$\begin{aligned} V &= 1 \text{ l;} \\ m_P &= 60 \text{ mg;} \\ m_E &= 48 \text{ mg.} \end{aligned}$$

### $\beta$ -Aktivitätsmessung

$$\begin{aligned} t_2 - t_1 &= 115200 \text{ s (32 h);} \\ t_3 - t_2 &= 7200 \text{ s;} \\ \lambda_{\text{Ac-228}} &= 3,13 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \\ \varphi_{i,\text{Ac-228}} &= 2,8 \text{ Bq} \cdot \text{s;} \\ t_0 &= 240000 \text{ s;} \\ t_m &= 57600 \text{ s;} \\ R_{0,\text{Ac-228}} &= 0,0045 \text{ s}^{-1}; \\ R_{b,\text{Ac-228}} &= 0,025 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

### $\alpha$ -Aktivitätsmessung

$$\begin{aligned} t_4 &= 1,21 \cdot 10^6 \text{ s (14 d)} \\ t_{\text{Rn-222}} &= 3,305 \cdot 10^5 \text{ s (3,825 d)}; \quad f_1 = 1,09; \\ t_5 &= 1,08 \cdot 10^4 \text{ s (3 h)}; \quad f_2 = 1,02; \\ t_m &= 1,44 \cdot 10^4 \text{ s (4 h)}; \quad f_3 = 1,02; \\ t_0 &= 1,44 \cdot 10^4 \text{ s;} \end{aligned}$$



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 190 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

$$\begin{aligned} \varphi_{i,Rn-222} &= 0,6 \text{ Bq}\cdot\text{s}; \\ R_{b,Rn-222} &= 0,010 \text{ s}^{-1}; \\ R_{0,Rn-222} &= 0,003 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\eta = \frac{48}{60} = 0,8$$

$$\begin{aligned} C_{Ra-228} &= \frac{2,8 \cdot (0,025 - 0,0045)}{1,08} \cdot \frac{3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600}{1 - e^{-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600}} \cdot \frac{e^{3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 7200}}{1 - e^{-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 115200}} \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1} \dots \\ &\dots = 0,072 \cdot \frac{1,803}{1 - 0,164} \cdot \frac{1,253}{1 - 0,0271} \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1} = 0,2 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1} \end{aligned}$$

$$C_{Ra-226} = \frac{0,6 \cdot (0,01 - 0,003)}{0,5 \cdot 1,08} \cdot 1,09 \cdot 1,02 \cdot 1,02 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

## 8.5.4 Ergebnisunsicherheiten

Bei der Berechnung der relativen kombinierten Standardabweichungen der Ra-226- und Ra-228-Aktivitätskonzentrationen werden Messunsicherheiten, Kalibrierfehler und Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute als Hauptbestandteile berücksichtigt. Die chemische Ausbeute der Analyse wird bis zur Abtrennung der Radiumisotope von der Probenmatrix mit Hilfe des Barium-Trägers kontrolliert, weitere Schritte wie die Überführung des nachgebildeten Rn-222 in die Messkammer oder die Mitfällung von Ac-228 an CeF<sub>3</sub> werden nicht erfasst. Bei sorgfältiger Arbeit können diese Schritte als verlustfrei angenommen werden.

Während die Radon-Emanationsmethode zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration des Ra-226 außerordentlich selektiv ist, können bei einzelnen Ra-228-Analysen infolge unvollständiger Abtrennung von Matrixbestandteilen oder infolge von störenden Radionukliden im Ac-228-Messpräparat zusätzliche Beiträge zur Unsicherheit der Ergebnisse auftreten. Anzeichen dafür sind geringe Ausbeuten und/oder gemessene Zählraten, die nicht mit dem Abklingen der erwarteten Ac-228-Aktivität während der Messzeit übereinstimmen. In der Praxis ist es meist nicht möglich, derartige Störungen zu quantifizieren; die Analyse wird in solchen Fällen mit einem geringeren Ausgangsvolumen wiederholt.

## 8.6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

### 8.6.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Nachweisgrenze der Ra-228-Aktivitätskonzentration  $g_{Ra-228}$  wird nach Gleichung (8-7) berechnet.

$$g_{Ra-228} = \frac{\varphi_{i,Ac-228} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{V \cdot \eta} \cdot \frac{\lambda_{Ac-228} \cdot t_m}{1 - e^{(-\lambda_{Ac-228} \cdot t_m)}} \cdot \frac{e^{\lambda_{Ac-228} \cdot (t_3 - t_2)}}{1 - e^{-\lambda_{Ac-228} \cdot (t_2 - t_1)}} \cdot \sqrt{\frac{R_0}{t_0} + \frac{R_0}{t_m}} \quad (8-7)$$

Dabei sind:

- $g_{Ra-228}$  Nachweisgrenze der Ra-228-Aktivitätskonzentration in Bq·l<sup>-1</sup>;
- $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$  Quantile der Standardnormalverteilung für Fehler 1. und 2. Art.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 191 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Die Nachweisgrenze der Ra-226-Aktivitätskonzentration  $g_{\text{Ra-226}}$  wird nach Gleichung (8-8) berechnet.

$$g_{\text{Ra-226}} = \frac{\varphi_{i,\text{Rn-222}} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{0,5 \cdot V \cdot \eta} \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot \sqrt{\frac{R_0}{t_0} + \frac{R_0}{t_m}} \quad (8-8)$$

## 8.6.2 Rechenbeispiel

Mit den Werten des Rechenbeispiels aus Abschnitt 8.5.3 und  $k_{1-\alpha} = 3,0$ ,  $k_{1-\beta} = 1,645$  ergibt sich nach Gleichung (8-7) folgende Nachweisgrenze der Ra-228-Aktivitätskonzentration:

$$g_{\text{Ra-228}} = \frac{2,8 \cdot 4,645 \cdot 3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600}{1 \cdot 0,8} \cdot \frac{e^{3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 7200}}{1 - e^{-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 115200}} \cdot \sqrt{\frac{0,0045}{240000} + \frac{0,0045}{57600}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \dots$$

$$\dots = 16,26 \cdot \frac{1,8}{1 - 0,164} \cdot \frac{1,269}{1 - 0,0271} \cdot \sqrt{9,675 \cdot 10^{-8}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 1,42 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Nachweisgrenze der Ra-226-Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (8-8) mit den Parametern aus Abschnitt 7.5.3 und  $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$  wie folgt berechnet:

$$g_{\text{Ra-226}} = \frac{0,6 \cdot 4,645 \cdot 1,09 \cdot 1,02 \cdot 1,02}{0,5 \cdot 1 \cdot 0,8} \cdot \sqrt{\frac{0,003 \cdot 2}{1,44 \cdot 10^4}} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 8.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

### 8.7.1 Chemikalien

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen bzw. loses Harz benötigt, die unter der Bezeichnung RE Resin™ erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.).

Für alle Arbeitsschritte sind möglichst analysenreine Chemikalien zu verwenden.

- Barium-Trägerlösung,  $30 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Ba}^{2+}$ :  $5,31 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $100 \text{ ml H}_2\text{O}$  lösen
- konz. Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ :  $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , weiterhin verdünnte Salpetersäure-Lösungen:  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- verdünnte Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- 40%ige Fluorwasserstoffsäure, HF:  $23 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- 25%ige Ammoniak-Lösung,  $\text{NH}_3$ :  $13,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Citronensäure-Lösung,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ :  $210,15 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $1 \text{ l H}_2\text{O}$  lösen
- 0,1%ige Methylrot-Lösung
- Kaliumcarbonat,  $\text{K}_2\text{CO}_3$
- Cer-Trägerlösung für die Mikrofällung mit  $\text{CeF}_3$ :  $155 \text{ mg Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in  $100 \text{ ml HNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) lösen



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 192 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- Ra-226-Lösung bekannter Aktivität (etwa 1 Bq·ml<sup>-1</sup>)

### 8.7.2 Materialien und Geräte

Neben der üblichen Ausrüstung eines radiochemischen Labors werden benötigt:

- 3-l- bis 5-l-Bechergläser mit Uhrgläsern entsprechender Größe
- Sandbad
- Heizrührer
- Zubehör für die Extraktionschromatographie (Ständer für Säulen, Trichter, Verschlusskappen)
- Vakuumabsaugvorrichtung und säurebeständige Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 µm
- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, Ø 25 mm, Dicke 0,3 mm)
- Low-Level-Gasdurchflusszähler mit Antikoinzidenz-Einrichtung
- Atomabsorptionsspektrometer (oder andere Geräte zur Messung der Konzentration der Ba<sup>2+</sup>-Ionen)
- Pumpstand zur Rn-222 Überführung ([www.tracerlab.com](http://www.tracerlab.com))
- Lucas-Kammern ([www.tracerlab.com](http://www.tracerlab.com))
- Radon-Bubbler ([www.tracerlab.com](http://www.tracerlab.com))
- Messplatz, bestehend aus: Photomultiplier, Verstärker, Hochspannungsversorgung, Zählgerät, Registrier-einrichtung.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 193 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 9 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATIONEN VON THORIUM-228 (TH-228), THORIUM-230 (TH-230) UND THORIUM-232 (TH-232) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN

### 9.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene Analyseverfahren für die Bestimmung der Thorium-Isotope in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachanlage Asse. Dazu gehören Zutrittswässer und möglicherweise kontaminierte Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen, die im Rahmen von Freigabeverfahren oder Bestandsanalysen zu charakterisieren sind. Das hier beschriebene Verfahren lässt sich auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen.

### 9.2 PROBEENTNAHME

Die Art der Probeentnahme richtet sich nach den konkreten betrieblichen Gegebenheiten und der Zielstellung der Untersuchungen, sie wird durch spezifische betriebliche Anweisungen geregelt und ist nicht Gegenstand dieser Verfahrensbeschreibung. Es ist jedoch empfehlenswert, entnommene Proben anzusäuern (auf einen pH-Wert < 2), um Adsorptionseffekte an den Gefäßwänden während der Lagerung der Proben zu vermeiden.

### 9.3 ANALYTIK

#### 9.3.1 Prinzip der Methode

Das beschriebene Verfahren beinhaltet einen Anreicherungsschritt durch Mitfällung von Thorium an Calciumphosphat, eine extraktionschromatographische Abtrennung von der restlichen Probenmatrix und die anschließende alphaspektrometrische Messung der Th-232-, Th-230- und Th-228-Aktivitäten. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 9-1 dargestellt. Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser zumindest auf das zweifache Volumen ist unerlässlich.

Die chemische Ausbeute der Analyse wird durch Zusatz einer Th-234-Tracerlösung bestimmt. Der Tracer wird unmittelbar vor der Analyse hergestellt, das entsprechende Verfahren ist im Anhang beschrieben. Bei Verwendung von Probenvolumina bis etwa 100 ml werden chemische Ausbeuten von ca. 80 % erreicht.

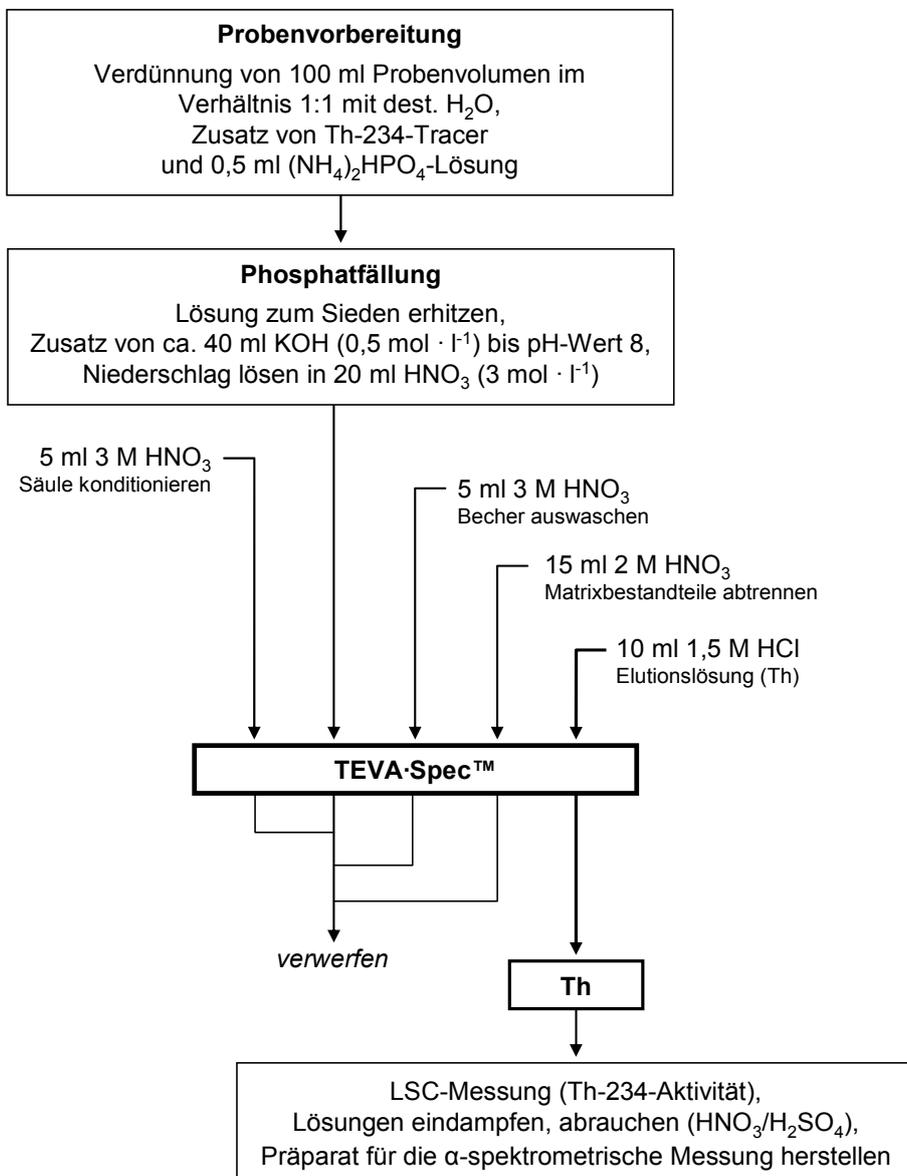
Zur Anreicherung und Abtrennung von Thoriumionen werden aus der Probenlösung zunächst Phosphate (Ca, Ra, Actinide) gefällt. Eine Trennung der Thoriumisotope von störenden Radionukliden wie Radium- oder Uranisotopen erfolgt anschließend mit Hilfe der Extraktionschromatographie an TEVA-Spec™. Dieser Schritt bewirkt auch eine Abtrennung von Americium-, Curium-, Plutonium- und Neptuniumionen.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 194 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Das Thorium enthaltende Eluat wird zunächst im Flüssigszintillationszähler gemessen, anschließend eingedampft, der Rückstand nassverascht und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Aus dieser Lösung werden die Thoriumisotope elektrochemisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden. Die anschließende alphaspektrometrische Aktivitätsmessung erfolgt über einen Zeitraum von mindestens 70000 Sekunden.

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen, der Ergebnisunsicherheiten und Nachweisgrenzen erfolgt in Analogie zur Messanleitung H-Th-AWASS [1]. Bei üblichen Analyseparametern (Ausgangsvolumen, chemische Ausbeute, Messzeit) werden mit diesem Verfahren Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen der Thoriumisotope von etwa  $0,01 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  erreicht.



**Abbildung 9-1: Schematische Darstellung des Analyseverfahrens zur Bestimmung der Thoriumisotope Th-232, Th-230 und Th-228 in salinaren Wässern**



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 195 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 9.3.2 Probenvorbereitung

**9.3.2.1** Eine 100-ml-Probe des zu untersuchenden Grubenwassers wird mit etwa 1 ml verdünnter Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt und auf das doppelte Volumen mit deionisiertem Wasser verdünnt.

#### Anmerkung

Liegen klare, nicht gefärbte Proben vor, können einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung (Indikatorumschlag von farblos nach rot bei pH 8) zur einfachen späteren pH-Wert-Kontrolle zugesetzt werden.

**9.3.2.2** Die Th-234 enthaltende Lösung wird ohne Zusatz eines Szintillators im Flüssigszintillationszähler gemessen und die durch Čerenkov-Strahlung verursachte Nettoimpulsrate wird zur späteren Bestimmung der chemischen Ausbeute herangezogen.

**9.3.2.3** Die Th-234-Tracerlösung wird anschließend zur Probenlösung gegeben. Das Messfläschchen wird mit dest. Wasser ausgespült und das Spülwasser ebenfalls der Probenlösung zugesetzt. Nach Zusatz von 0,5 ml einer Ammoniumhydrogenphosphat-Lösung ( $3,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) wird die Probenlösung unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Wenn sich bereits ausgefallenes Phosphat in der Wärme nicht vollständig löst, werden einige Tropfen verdünnte Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zugesetzt.

### 9.3.3 Radiochemische Trennungen

**9.3.3.1** Die Probenlösung wird in der Siedehitze portionsweise mit verdünnter Kaliumhydroxid-Lösung ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt, bis ein pH-Wert von etwa 8 erreicht ist. Nach Entfernen des Rührstäbchens lässt man das mit einem Uhrglas abgedeckte Becherglas 2 bis 3 Stunden bei Raumtemperatur stehen, damit sich der Niederschlag absetzt.

**9.3.3.2** Der Phosphatniederschlag wird in einer Vakuumfiltriereinrichtung über ein Membranfilter abfiltriert und mit dest. Wasser gründlich gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird anschließend in ein 100-ml-Becherglas überführt und die Phosphate werden in ca. 20 ml verdünnter Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst. Die an den Wandungen der Filtriereinrichtung haftenden Reste des Niederschlages werden ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) in das Becherglas gespült.

**9.3.3.3** Eine TEVA<sup>TM</sup>-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) konditioniert, anschließend wird die Probenlösung aus Schritt **9.3.3.2** auf die Säule aufgetragen. Das Probengefäß wird mit 5 ml Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) nachgewaschen und das Waschwasser anschließend (nach dem Durchlaufen der Probenlösung) ebenfalls über die Säule gegeben. Vierwertige Th-, Pu- und Np-Ionen werden dabei aus der Probenlösung extrahiert und am Träger zurückgehalten; Probendurchlauf und Waschwasser werden verworfen.

**9.3.3.4** Das Harz in der Säule wird dann mit 15 ml verdünnter Salpetersäure ( $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gewaschen, um weitere Matrixbestandteile der Probe zu entfernen. Dabei werden auch Uranisotope und Am-Ionen abgetrennt. Das Waschwasser wird verworfen.

**9.3.3.5** Nachdem ein LSC-Messfläschchen unter dem Säulenauslauf positioniert wurde, werden die Thoriumionen mit 10 ml verdünnter Salzsäure ( $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) von der Säule eluiert. Am Träger gebundene Plutonium- und Neptuniumionen werden unter diesen Bedingungen nicht in die wässrige Phase extrahiert.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 196 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Anmerkung

Die TEVA™-Säule kann mehrfach verwendet werden; falls gebundene Pu- und Np-Ionen entfernt werden sollen, wird das Harz nacheinander mit 20 ml verdünnter Salzsäure ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und 5 ml verdünnter Salpetersäure ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gewaschen. Die Säule wird mit wenig Lösungsmittelüberstand auf der oberen Fritte verschlossen und aufbewahrt.

**9.3.3.6.** Um die chemische Ausbeute der Thoriumabtrennung sofort einzuschätzen, wird das Eluat aus Schritt **9.3.3.5** mit einem Flüssigszintillationszähler gemessen. Innerhalb von wenigen Minuten stellt sich das radioaktive Gleichgewicht zwischen Th-234 und dem kurzlebigen Tochternuklid Pa-234m (Halbwertszeit 1,17 Minuten) ein. Der hochenergetische Betastrahler Pa-234m mit einer maximalen  $\beta$ -Energie von 2,28 MeV verursacht im lichtdurchlässigen wässrigen Medium Čerenkov-Strahlung, die ohne Zusatz eines Szintillators gemessen werden kann. Nach der Messung wird die Lösung in ein Becherglas überführt und zur Herstellung eines Messpräparates weiterverarbeitet.

### Anmerkung

Als Alternative zu der im Folgenden beschriebenen Elektrodeposition kann Thoriumfluorid unmittelbar aus dem Eluat zusammen mit  $\text{CeF}_3$  gefällt werden und nach der Abtrennung über ein Membranfilter zur alpha-spektrometrischen Messung eingesetzt werden.

**9.3.3.7** Die Lösung aus Schritt **9.3.3.6** wird auf dem Sandbad bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 10 ml konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und 5 ml konz. Schwefelsäure ( $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) abgeraucht. Dabei werden organische Substanzen zersetzt, die evtl. von der Säule gewaschen wurden.

**9.3.3.8** Der Trockenrückstand wird in der Wärme mit 10 ml Schwefelsäure ( $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst, die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in eine Elektrolysezelle überführt. Das Becherglas wird zweimal mit je 2 ml Schwefelsäure ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) ausgespült und die Spülwässer ebenfalls in die Zelle gegeben. Nach Zusatz von 1 ml Ammoniumoxalat-Lösung ( $0,16 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und einem Tropfen Methylrot-Lösung werden einige Tropfen konz. Ammoniak-Lösung ( $13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bis zum Farbumschlag nach gelb zugesetzt. Der pH-Wert wird anschließend durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure ( $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf 2,4 bis 2,5 eingestellt (Farbumschlag nach rot). Die Thoriumisotope werden 3 Stunden bei 1000 mA an dem als Kathode wirkenden Edelstahlplättchen elektrochemisch abgeschieden. Etwa 1 Minute vor Beendigung der Elektrolyse werden etwa 0,5 ml konz. Ammoniak-Lösung zugesetzt. Die Zelle wird demontiert; das Stahlplättchen wird mit dest. Wasser abgespült und anschließend durch Abspülen mit Aceton getrocknet. Das Messpräparat wird gekennzeichnet und zur alphaspektrometrischen Aktivitätsmessung eingesetzt.

## 9.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Zur  $\alpha$ -Aktivitätsmessung werden Si-Halbleiterdetektoren eingesetzt. Grundlegende Ausführungen zur  $\alpha$ -Spektrometrie sind dem Kapitel IV.2 „Alpha-Spektrometrie“ der Messanleitungen zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt [1] zu entnehmen.

Messkammer und Detektor sollten regelmäßig auf Kontaminationen geprüft werden, z. B. durch Nulleffektmessungen mit entsprechenden Blindproben.

### 9.4.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgt mit Hilfe von Kalibrierpräparaten (z. B. U-233 und Am-241) bekannter Aktivität und vernachlässigbar kleiner Schichtdicke. Wichtig ist, dass die Durchmesser der aktiven



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 197 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Schichten des Kalibrier- und Messpräparates identisch sind. Der Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  als Quotient der Aktivität (bei 100%iger Emissionswahrscheinlichkeit) und der gemessenen Impulsrate ist innerhalb des relevanten Energiebereiches von 4 MeV bis 7 MeV konstant.

Die Energiekalibrierung wird regelmäßig überprüft, z. B. mit Standardpräparaten, die mehrere Alphastrahler enthalten.

### 9.4.2 Messung

Die Messung der Elektrolysepräparate erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der kalibriert wurde. Die Messzeiten betragen in der Regel mindestens 70000 Sekunden.

Beispielhaft ist ein resultierendes Alphaspektrum in Abbildung 9-2 dargestellt.

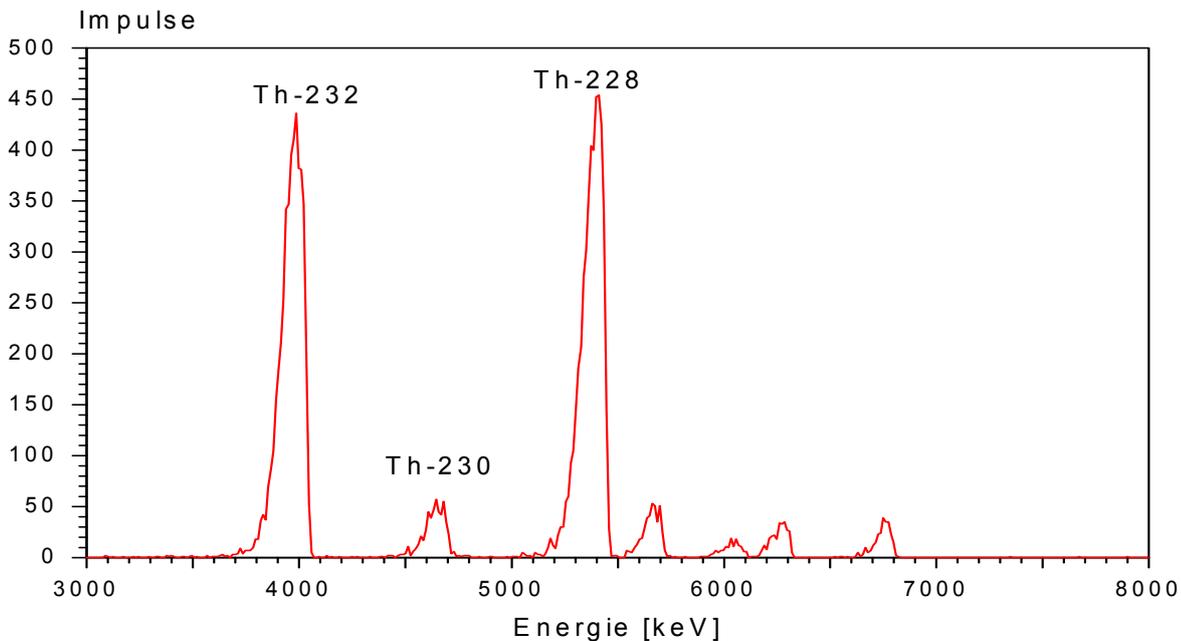


Abbildung 9-2: Spektrum der Alpha-Aktivitäten der Thoriumisotope in einer gesättigten Salzlösung

## 9.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen der Th-Isotope  $c_r$  in der Wasserprobe erfolgt nach Gleichung (9-1):

$$c_r = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{V \cdot \eta \cdot \rho_\alpha} \cdot e^{\lambda_r \cdot t_A} \quad (9-1)$$

Dabei wird die chemische Ausbeute  $\eta$  nach Gleichung (9-2) bestimmt.

$$\eta = \frac{R_{n,Tr,t2}}{R_{n,Tr,t1} \cdot e^{-\lambda_{Th-234} \cdot (t2-t1)}} \quad (9-2)$$



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 198 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Darin bedeuten:

- $c_r$  Aktivitätskonzentration des Isotopes  $r$  in  $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ ;
- $\varphi_A$  Kalibrierfaktor für eine bestimmte Messgeometrie in  $\text{Bq}\cdot\text{s}$ ;
- $p_\alpha$  Emissionswahrscheinlichkeit für die  $\alpha$ -Strahlung der betrachteten Energie des Radionuklids;
- $R_{br}$  Bruttozählrate bei der Hauptenergie der  $\alpha$ -Strahlung des Radionuklids  $r$  in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{or}$  Nulleffektzählrate im Bereich der Linienfußbreite bei  $E_\alpha$  in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $V$  eingesetztes Probenvolumen in l;
- $\lambda_r$  Zerfallskonstante des Th-Isotopes in  $\text{s}^{-1}$  (nur relevant für Th-228);
- $t_A$  Zeitspanne zwischen der Messung und dem Bezugsdatum der Probe in s;
- $\eta$  chemische Ausbeute der Thoriumabtrennung;
- $R_{n,Tr,t1}$  Nettozählrate der als Tracer zugesetzten Th-234-Aktivität in  $\text{s}^{-1}$  (erste Messung);
- $R_{n,Tr,t2}$  Nettozählrate der Th-234-Aktivität nach Abschluss der Analyse in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $\lambda_{\text{Th-234}}$  Zerfallskonstante des Th-234 in  $\text{s}^{-1}$  ( $3,33\cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ );
- $t_2-t_1$  Zeitspanne zwischen der ersten und zweiten Messung der Traceraktivität in s.

Die relativen Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen der Th-232-, Th-230- und Th-228-Isotope werden nach Gleichung (9-3) berechnet.

$$\frac{s(c_r)}{c_r} = \sqrt{\left(\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (9-3)$$

mit

- $s(c_r)/c_r$  relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration des Radionuklids  $r$ ;
- $s(R_{nr})/R_{nr}$  relative Standardabweichung der Nettozählrate  $R_{nr}$ ;
- $s(\varphi_A)/\varphi_A$  relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors  $\varphi_A$ ;
- $s(\eta)/\eta$  relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute  $\eta$ .

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird nach Gleichung (9-4) berechnet:

$$\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}} = \frac{1}{R_{nr}} \cdot \sqrt{\frac{R_{br}}{t_m} + \frac{R_{or}}{t_o}} \quad (9-4)$$

Neben den bereits definierten Symbolen sind:

- $R_{nr}$  Nettozählrate des Radionuklids  $r$  in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $t_m$  Messzeit des Elektrolysepräparates in s;
- $t_o$  Messzeit des Nulleffektes in s.

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors liegt erfahrungsgemäß bei 5 bis 10 %, die der chemischen Ausbeute bei etwa 10 %.

### 9.5.1 Rechenbeispiel

Mit den folgenden Analysenwerten werden die Aktivitätskonzentrationen der zu bestimmenden Th-Isotope und die entsprechenden Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen berechnet:

- $V$  = 0,1 l;
- $\varphi_A$  = 3,67  $\text{Bq}\cdot\text{s}$ ;



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 199 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

$$\begin{aligned}
s(\varphi_A)/\varphi_A &= 0,1; \\
\eta &= 0,766; \\
s(\eta)/\eta &= 0,1; \\
t_o &= 300000 \text{ s}; \\
t_m &= 70000 \text{ s}; \\
R_{o \text{ Th-232}} &= 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \\
R_{o \text{ Th-230}} &= 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \\
R_{o \text{ Th-228}} &= 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \\
R_{b \text{ Th-232}} &= 2,36 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}; \\
R_{b \text{ Th-230}} &= 5,91 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \\
R_{b \text{ Th-228}} &= 2,57 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}.
\end{aligned}$$

Mit  $p_\alpha = 1$  für die drei zu bestimmenden Thoriumisotope werden nach den Gleichungen (9-1), (9-3) und (9-4) folgende Aktivitätskonzentrationen und Standardabweichungen berechnet:

$$c_{\text{Th-232}} = \frac{3,67 \cdot (2,36 \cdot 10^{-2} - 3,3 \cdot 10^{-5})}{0,1 \cdot 0,766} = 1,13 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\frac{s(R_{n, \text{Th-232}})}{R_{n, \text{Th-232}}} = \frac{1}{2,36 \cdot 10^{-1} - 3,3 \cdot 10^{-5}} \cdot \sqrt{\frac{2,36 \cdot 10^{-2}}{70000} + \frac{3,3 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^5}} = 0,023$$

$$\frac{s(c_{\text{Th-232}})}{c_{\text{Th-232}}} = \sqrt{0,023^2 + 0,1^2 + 0,1^2} = 0,143$$

$$c_{\text{Th-232}} = (1,13 \pm 0,162) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{Th-230}} = (0,282 \pm 0,042) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{Th-228}} = (1,34 \pm 0,192) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

## 9.5.2 Fehlerbetrachtung

Bei der Berechnung der Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen werden Messunsicherheiten, Kalibrierfehler und Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute als Hauptbestandteile der Gesamtunsicherheit berücksichtigt. Zusätzliche Fehlerquellen bei einzelnen Analysen, z. B. infolge unvollständiger Abtrennung von Matrixbestandteilen oder von störenden Radionukliden, liefern u. U. einen wesentlich höheren Beitrag zur Unsicherheit der Ergebnisse. Anzeichen dafür sind geringe Ausbeuten und/oder kaum auswertbare Spektren bedingt durch dicke Schichten oder Linienüberlagerungen. In der Praxis ist es meist nicht möglich, derartige Störungen zu quantifizieren; die Analyse wird in solchen Fällen mit einem geringeren Ausgangsvolumen wiederholt.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 200 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 9.6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

Die Berechnung der Nachweisgrenzen der Th-232-, Th-230- und Th-228-Aktivitäten erfolgt bei Zeitvorwahl, kleinen Impulszahlen des Untergrundes und unterschiedlichen Messzeiten der Proben-Messpräparate und der Nulleffekte nach Gleichung (9-5).

$$G_r = \frac{\varphi_A}{\rho_\alpha} \cdot \left[ (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{R_{or} \cdot \left( \frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left( \frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (9-5)$$

Dabei sind neben den bereits verwendeten Symbolen:

$G_r$  Nachweisgrenze der Aktivität des jeweiligen Radionuklids in Bq;  
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$  Quantile der Standardnormalverteilung.

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen  $g_r$  (Bq·l<sup>-1</sup>) werden nach Gleichung (9-6) berechnet.

$$g_r = \frac{G_r}{V \cdot \eta} \quad (9-6)$$

Mit den unter Abschnitt 9.5.1 genannten Werten und  $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$  erhält man folgende Nachweisgrenzen:

$$G_{Th-232} = 3,67 \left[ 4,645 \cdot \sqrt{\frac{3,3 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^5} + \frac{3,3 \cdot 10^{-5}}{7 \cdot 10^4}} + \frac{1}{4} \cdot 4,645^2 \cdot \left( \frac{1}{3 \cdot 10^5} + \frac{1}{7 \cdot 10^4} \right) \right] = 0,76 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$$

$$g_{Th-232} = \frac{0,76 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 0,77} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{Th-232} = 0,76 \text{ mBq} \quad g_{Th-232} = 9,8 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{Th-230} = 0,81 \text{ mBq} \quad g_{Th-230} = 11 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{Th-228} = 0,85 \text{ mBq} \quad g_{Th-228} = 12 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 9.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

### 9.7.1 Chemikalien

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen bzw. loses Harz benötigt, die unter der Bezeichnung TEVA™ Resin erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.).

Weiterhin sind für alle Arbeitsschritte analysenreine Chemikalien zu verwenden:

- konz. Salpetersäure, HNO<sub>3</sub> (14 mol·l<sup>-1</sup>)  
und HNO<sub>3</sub>-Lösungen der Konzentrationen:
  - **3 mol·l<sup>-1</sup>** (210 ml konz. HNO<sub>3</sub> pro Liter)
  - **2 mol·l<sup>-1</sup>** (140 ml konz. HNO<sub>3</sub> pro Liter)



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 201 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- konz. Salzsäure, HCl ( $10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )  
und HCl-Lösungen der Konzentrationen:
  - $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (590 ml konz. HCl pro Liter),
  - $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (144 ml konz. HCl pro Liter),
- konz. Schwefelsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )  
und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen der Konzentrationen:
  - $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (83 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro Liter),
  - $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (28 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro Liter)
- Kaliumhydroxid-Lösung, KOH ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )
- 25%ige Ammoniaklösung, NH<sub>3</sub> ( $13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )
- Natriumhydrogensulfat-Lösung, NaHSO<sub>4</sub> ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ): 12 g NaHSO<sub>4</sub> auf 1 l H<sub>2</sub>O
- Methylrot-Lösung (0,5%ig in Ethanol)
- Ammoniumoxalat - Lösung ( $0,16 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ):  
5 g Ammoniumoxalatmonohydrat [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O] in 250 ml H<sub>2</sub>O lösen

### 9.7.2 Materialien und Geräte

- Magnetrührer mit Heizplatte
- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, Ø 25 mm, Dicke 0,3 mm)
- Elektrolysezelle
- Messplatz für die Alphaspektrometrie
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen  und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 202 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 9.7.3 Verfahren zur Herstellung und Aktivitätsbestimmung des Th-234-Tracers

#### 9.7.3.1 Extraktionschromatographie zur Gewinnung von Th-234-Aktivitäten bis ca. 300 Bq

Die Tracerherstellung ist in Abbildung 9-3 veranschaulicht. Eine Lösung mit 5 bis 20 mg Uran wird bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in 10 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst. Diese Lösung wird über eine mit 5 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) konditionierte TEVA-Säule gegeben, wobei Uran in Form eines Chlorokomplexes auf der Säule zurückgehalten wird und die in der Lösung enthaltenen Thoriumionen mit der durchlaufenden Salzsäure abgetrennt werden. Anschließend wird mit 10 ml Salzsäure ( $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gewaschen. Nach dem Durchlaufen der Waschlösung (Säule dabei nicht trockenlaufen lassen) wird die Säule verschlossen und zur Nachbildung von Th-234 stehengelassen (Säule kennzeichnen und Datum notieren). Die vereinigten salzsaurigen Lösungen werden verworfen; sie enthalten neben Th-234 auch Th-230 und weitere Radionuklide der U-238-Zerfallsreihe.

Von der mit Uran beladenen Säule kann Th-234 in regelmäßigen Abständen (nach Wartezeit für die Nachbildung der jeweils notwendigen Aktivität) eluiert werden. Dazu werden 6 bis 10 ml Salzsäure ( $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) über die Säule gegeben, das Datum wird notiert und die Säule erneut stehengelassen. Das Harz bleibt über einen Zeitraum von mehreren Jahren stabil.

Die nach dem extraktionschromatographischen Verfahren gewonnenen Th-234-Lösungen sind in der Regel nicht mit Th-230 verunreinigt, eine Überprüfung des ersten Eluates ist jedoch empfehlenswert. Verunreinigungen der Th-234-Eluate mit U-238 und U-234 (Aktivitäten im mBq-Bereich) sind dagegen möglich. Sie stören die beschriebene Th-Bestimmung nicht, da auch die U-Isotope aus der Probe bei der Analyse abgetrennt werden.

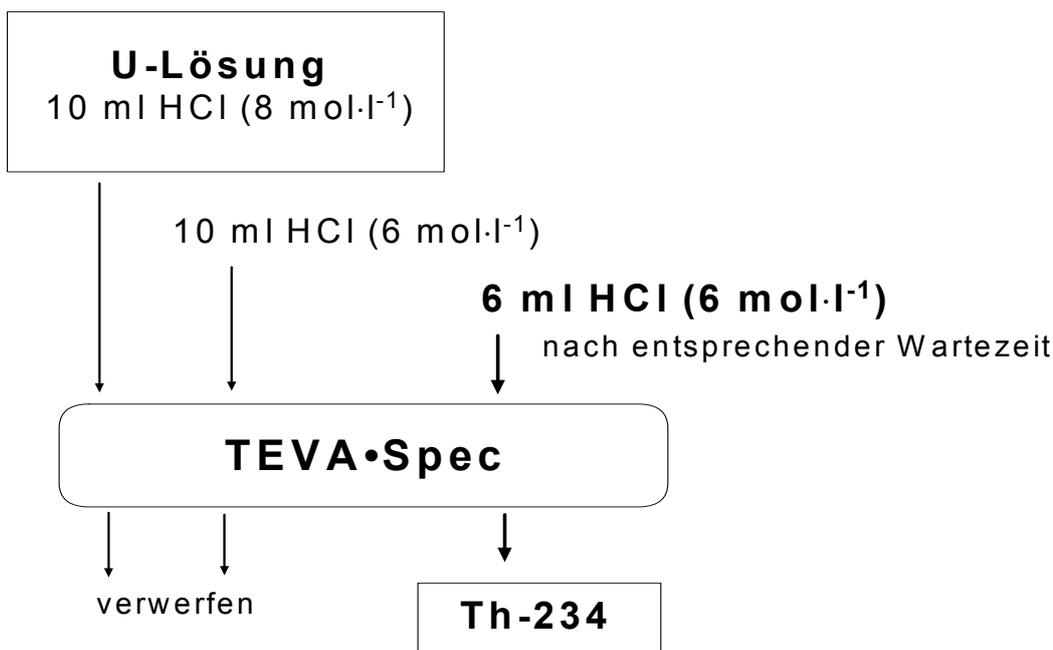


Abbildung 9-3: Schematische Darstellung der Th-234-Herstellung über TEVA-Spec™



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 203 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Die Th-234-Aktivität des Eluates wird entweder  $\gamma$ -spektrometrisch oder durch Messung der Čerenkov-Strahlung im Flüssigszintillationszähler bestimmt. Je nach abgewarteter Nachbildungszeit (siehe Tabelle 9-1) können Th-234-Tracer mit Aktivitäten von 50 Bq bis 250 Bq hergestellt werden.

**Tabelle 9-1: Ausgewählte Werte der rel. Th-234-Aktivität in Abhängigkeit von der Wartezeit nach der letzten Th-Abtrennung, berechnet nach  $A_{Th-234} = (1 - e^{-\lambda_{Th-234} \cdot \Delta t}) \cdot A_{U-238}$**

Wartezeit in Tagen	Relative Th-234-Aktivität
10	0,2499
20	0,4374
30	0,5780
40	0,6835
50	0,7626
60	0,8219
70	0,8664
80	0,8998
90	0,9249
100	0,9436

### 9.7.3.2 Aktivitätsbestimmung durch $\gamma$ -spektrometrische Messung

Zur Messung der Th-234-Aktivität ist ein n-Type-Germaniumdetektor (Nachweiswahrscheinlichkeit > 30 %) geeignet. Ausgewertet wird die Linie bei 63 keV, die mit Ausnahme von Th-232 nicht durch andere Radionuklide gestört wird. Eine Störung durch Th-232 ist aufgrund der auftretenden Aktivitätsverhältnisse ( $Th-234/Th-232 \geq 1000$ ) nicht relevant.

Die Kalibrierung erfolgt mit einer Uran-Lösung bekannter Aktivitätskonzentration von U-238 im radioaktiven Gleichgewicht mit Th-234 für zwei verschiedene Messgeometrien. Ein Messfläschchen (z. B. 20 ml Volumen) ist geeignet, um die Aktivitätskonzentration der Th-234-Tracerlösung zu bestimmen, während eine „Filtergeometrie“ für die Bestimmung der chemischen Ausbeuten erforderlich ist. Dazu wird ein Filter mit einer bekannten U-238-Aktivität (im rad. Gleichgewicht mit Th-234) beaufschlagt, wobei die Größe der aktiven Fläche derjenigen der späteren Messpräparate entsprechen muss. Das Filter wird auf ein Stahlplättchen geklebt und das Stahlplättchen in definiertem Abstand zentriert über dem Detektor befestigt. Als Halterung kann z. B. ein Plastikring verwendet werden. Weitere Hinweise zur Kalibrierung und Spektrenauswertung sind dem Kapitel IV.I dieser Messanleitungen [1] zu entnehmen.

### 9.7.3.3 Aktivitätsbestimmung durch Messung der Čerenkov-Strahlung

Die bei energiereicher  $\beta$ -Strahlung im lichtdurchlässigen Medium auftretende Čerenkov-Strahlung wird ohne Zusatz von Szintillatorcocktail im Flüssigszintillationsspektrometer gemessen. Bei Verwendung von 20-ml-PE-Fläschchen, einem Lösungsmittelvolumen von 10 bis 15 ml und einer Messbereichseinstellung von 0 bis max. 50 keV beträgt die Nachweiswahrscheinlichkeit für Pa-234m mit einer maximalen  $\beta$ -Energie von 2,28 MeV etwa 65 %. Die  $\beta$ -Strahlung des Th-234 mit einer maximalen Energie von 193 keV trägt nicht zur Čerenkov-Strahlung bei. Für die Messung von Aktivitäten von ca. 10 Bq Pa-234m sind Messzeiten von 30 Minuten ausreichend (zweifache rel. Standardabweichung der Nettozählrate < 5 %). Quench- und Lumineszenzeffekte treten in diesem Fall nicht auf.



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 204 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Die Kalibrierung erfolgt mit einer Th-234-Lösung, deren Aktivitätskonzentration zuvor  $\gamma$ -spektrometrisch bestimmt wurde. Uran-Lösungen bekannter U-238-Aktivität sind zur Ermittlung des Kalibrierfaktors nicht geeignet, da neben Pa-234m weitere Radionuklide der U-238-Zerfallsreihe (Bi-214, Bi-210) Čerenkov-Strahlung verursachen.

Der Nulleffekt wird durch Messung von 10 ml Salzsäure ( $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), dem Elutionsmittel für Th-234, im 20-ml-PE-Messfläschchen bestimmt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 205 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

# 10 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATIONEN VON URAN-234 (U-234), URAN-235 (U-235) UND URAN-238 (U-238) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

## 10.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene Messverfahren für die Bestimmung der Uran-Isotope U-234, U-235 und U-238 in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachtanlage Asse. Dazu gehören kontinuierlich auftretende Zutrittswässer und Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen. Dieses Verfahren lässt sich auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen. Weiterführende Angaben zum chemischen Trennungsgang sind [12] zu entnehmen.

## 10.2 PROBEENTNAHME

Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind nicht Gegenstand der vorliegenden Messanleitung.

## 10.3 ANALYTIK

### 10.3.1 Prinzip der Methode

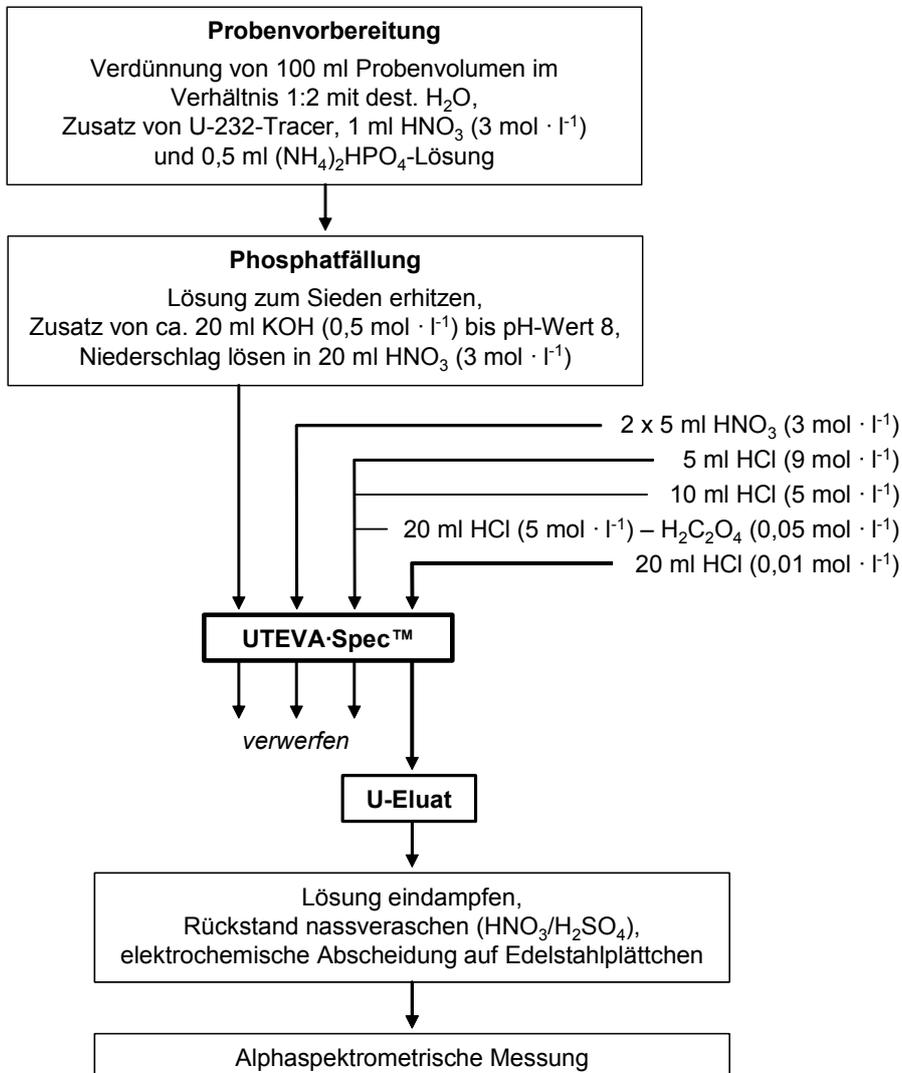
Das beschriebene Verfahren beinhaltet eine Anreicherung durch Mitfällung von Uran an Calciumphosphat, eine extraktionschromatographische Abtrennung des Urans von der restlichen Probenmatrix und die anschließende alphaspektrometrische Aktivitätsbestimmung von U-234, U-235 und U-238. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 10-1 dargestellt. Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser zumindest auf das zweifache Volumen ist unerlässlich.

Die chemische Ausbeute der Analyse wird durch Zusatz einer definierten Aktivität von U-232-Tracerlösung bestimmt. Bei Verwendung von Probenvolumina bis maximal 200 ml werden in der Regel chemische Ausbeuten von 70 % bis 90 % erreicht.

Zur Anreicherung und Abtrennung von Uran werden aus der Probenlösung zunächst Phosphate (Ca, Ra, Actinide) gefällt. Eine Trennung der Uranisotope von störenden Radionukliden wie Radium- oder Thoriumisotopen erfolgt anschließend mit Hilfe der Extraktionschromatographie an UTEVA-Spec™. Dieser Schritt bewirkt auch eine Abtrennung von Americium-, Curium-, Plutonium- und Neptuniumionen.

Das Uran enthaltende Eluat wird eingedampft, der Rückstand nassverascht und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Aus dieser Lösung werden die Uranisotope elektrochemisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden. Die anschließende alphaspektrometrische Aktivitätsmessung erfolgt über einen Zeitraum von mindestens 8000 Sekunden.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen  und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 206 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		



**Abbildung 10-1: Schematische Darstellung des Analyseverfahrens zur Bestimmung der Uranisotope U-234, U-235 und U-238 in salinaren Wässern**

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen, der Ergebnisunsicherheiten und Nachweisgrenzen erfolgt in Analogie zur Messanleitung H-U/Pu/Am-AWASS in [1]. Bei üblichen Analyseparametern (Ausgangsvolumen, chemische Ausbeute, Messzeit) werden mit diesem Verfahren Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen der Uranisotope von etwa 0,01 Bq·l<sup>-1</sup> erreicht.

### 10.3.2 Probenvorbereitung

**10.3.2.1** Eine 100- bis 200-ml-Probe des zu untersuchenden Grubenwassers wird mit etwa 1 ml verdünnter Salpetersäure (3 mol·l<sup>-1</sup>) versetzt und auf das doppelte Volumen mit deionisiertem Wasser verdünnt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 207 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Anmerkung

Liegen klare, nicht gefärbte Proben vor, können einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung (Indikatorumschlag bei pH 8 von farblos nach rot) zur einfachen späteren pH-Wert-Kontrolle zugesetzt werden.

**10.3.2.2** Nach Zusatz von U-232-Tracer sowie 0,5 ml einer Ammoniumhydrogenphosphat-Lösung ( $3,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) wird die Probenlösung unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Wenn sich bereits ausgefallenes Phosphat in der Wärme nicht vollständig löst, werden noch einige Tropfen verdünnte Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zugesetzt.

### 10.3.3 Radiochemische Trennungen

**10.3.3.1** Die Probenlösung wird in der Siedehitze portionsweise mit verdünnter Kaliumhydroxid-Lösung ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt bis ein pH-Wert von etwa 8 erreicht ist. Nach Entfernen des Rührstäbchens lässt man das mit einem Uhrglas abgedeckte Becherglas 2 bis 3 Stunden bei Raumtemperatur stehen, damit sich der Niederschlag absetzt.

**10.3.3.2** Der Phosphatniederschlag wird in einer Vakuumfiltriereinrichtung über ein Membranfilter abfiltriert und mit dest. Wasser gründlich gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird anschließend in ein 100-ml-Becherglas überführt und die Phosphate werden in ca. 20 ml verdünnter Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst. Die an den Wandungen der Filtriereinrichtung haftenden Reste des Niederschlages werden ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) in das Becherglas gespült.

**10.3.3.3** Eine UTEVA<sup>TM</sup>-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) konditioniert, anschließend wird die Probenlösung auf die Säule aufgetragen. Das Probengefäß wird zweimal mit 5 ml Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) nachgewaschen und die Waschwässer werden ebenfalls über die Säule gegeben.

**10.3.3.4** Die UTEVA-Säule wird dann mit folgenden Lösungen nacheinander gewaschen:

- 5 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),
- 10 ml Salzsäure ( $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und
- 20 ml einer Lösung von Salzsäure ( $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) – Oxalsäure ( $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

Dabei werden Th-, Np- und Pu-Ionen abgetrennt. Alle Waschwässer werden verworfen.

**10.3.3.5** Die Uranyl-Ionen werden mit 20 ml Salzsäure ( $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) von der UTEVA-Säule eluiert; das Eluat wird zur Herstellung des Messpräparates weiterverarbeitet.

**10.3.3.6** Die Lösung (Uran enthaltendes Eluat) wird auf dem Sandbad bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 10 ml konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und 5 ml konz. Schwefelsäure ( $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) abgeraucht. Dabei werden organische Substanzen zersetzt, die evtl. von der Säule gewaschen wurden.

**10.3.3.7** Der Trockenrückstand wird in der Wärme mit 10 ml Schwefelsäure ( $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst, die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in eine Elektrolysezelle überführt. Das Becherglas wird zweimal mit je 2 ml Schwefelsäure ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) ausgespült und die Spülwässer ebenfalls in die Zelle gegeben. Nach Zusatz von einem Tropfen Methylrot-Lösung werden einige Tropfen konz. Ammoniak-Lösung ( $13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bis zum Farbumschlag nach gelb zugesetzt. Der pH-Wert wird anschließend durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure ( $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf 2,4 bis 2,5 eingestellt (Farbumschlag nach rot). Die Uranisotope werden 4 Stunden bei 300 mA an dem als Kathode wirkenden Edelstahlplättchen elektrochemisch abgeschieden. Etwa 1 Minute vor Beendigung der Elektrolyse werden etwa 0,5 ml konz. Ammoniak-Lösung zugesetzt. Die Zelle wird demontiert; das Stahlplättchen wird mit dest. Wasser abgespült und anschließend durch Abspülen

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Beprobung und Analyse von Salzlösungen  und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 208 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

mit Aceton getrocknet. Das Messpräparat wird gekennzeichnet und zur alphaspektrometrischen Aktivitätsmessung eingesetzt.

## 10.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Zur  $\alpha$ -Aktivitätsmessung werden Si-Halbleiterdetektoren eingesetzt. Grundlegende Ausführungen zur  $\alpha$ -Spektrometrie sind dem Kapitel IV.2 „Alpha-Spektrometrie“ der Messanleitungen zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt [1] zu entnehmen.

### 10.4.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgt mit Hilfe von Kalibrierpräparaten (z. B. U-233 und Am-241) bekannter Aktivität und vernachlässigbar kleiner Schichtdicke. Wichtig ist, dass die Durchmesser der aktiven Schichten des Kalibrier- und Messpräparates identisch sind. Der Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  als Quotient der Aktivität (bei 100%iger Emissionswahrscheinlichkeit) und der gemessenen Impulsrate ist innerhalb des relevanten Energiebereiches von 4 MeV bis 7 MeV konstant.

Die Energiekalibrierung wird regelmäßig überprüft, z. B. mit Standardpräparaten, die mehrere Alphastrahler enthalten.

#### Anmerkung

Die Berücksichtigung der Emissionswahrscheinlichkeit  $p_\alpha$  zur Berechnung der Aktivität bzw. der Aktivitätskonzentration ist nur beim Uranisotop U-235 von Bedeutung. Von den zahlreichen  $\alpha$ -Energienlinien des U-235 liegen ca. 25 % außerhalb des betrachteten Energiebereiches der Hauptlinien ( $p_{\alpha \text{ U-235}} = 0,75$ ).

### 10.4.2 Messung

Die Messung der Elektrolysepräparate erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der kalibriert wurde. Die Messzeiten betragen in der Regel mindestens 80000 Sekunden.

## 10.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen der U-Isotope  $c_r$  in der Wasserprobe erfolgt nach Gleichung (10-1):

$$c_r = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{V \cdot \eta \cdot p_\alpha} \quad (10-1)$$

Dabei wird die chemische Ausbeute  $\eta$  nach Gleichung (10-2) bestimmt.

$$\eta = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{A_{Tr}} \quad (10-2)$$

Darin bedeuten:

- $c_r$  Aktivitätskonzentration des Isotopes  $r$  in Bq·l<sup>-1</sup>;
- $\varphi_A$  Kalibrierfaktor für eine bestimmte Messgeometrie in Bq·s;
- $p_\alpha$  Emissionswahrscheinlichkeit für die  $\alpha$ -Strahlung der betrachteten Energie des Radionuklids;



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 209 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- $R_{br}$  Bruttozählrate bei der Hauptenergie der  $\alpha$ -Strahlung des Radionuklids  $r$  in  $s^{-1}$ ;  
 $R_{or}$  Nulleffektzählrate im Bereich der Linienfußbreite bei  $E_\alpha$  in  $s^{-1}$ ;  
 $V$  eingesetztes Probenvolumen in l;  
 $\eta$  chemische Ausbeute der Uranabtrennung;  
 $A_{Tr}$  als Tracer zugesetzte Aktivität in Bq.

Die relativen Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen der U-234-, U-235- und U-238-Isotope werden nach Formel (10-3) berechnet

$$\frac{s(c_r)}{c_r} = \sqrt{\left(\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (10-3)$$

Mit

- $s(c_r)/c_r$  relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration des Radionuklids  $r$ ;  
 $s(R_{nr})/R_{nr}$  relative Standardabweichung der Nettozählrate  $R_{nr}$ ;  
 $s(\varphi_A)/\varphi_A$  relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors  $\varphi_A$ ;  
 $s(\eta)/\eta$  relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute  $\eta$ .

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird nach Gleichung (10-4) berechnet:

$$\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}} = \frac{1}{R_{nr}} \cdot \sqrt{\frac{R_{br}}{t_m} + \frac{R_{or}}{t_o}} \quad (10-4)$$

Neben den bereits definierten Symbolen sind:

- $R_{nr}$  Nettozählrate des Radionuklids  $r$  in  $s^{-1}$ ;  
 $t_m$  Messzeit des Elektrolysepräparates in s;  
 $t_o$  Messzeit des Nulleffektes in s.

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors liegt erfahrungsgemäß bei 5 % bis 10 %, die der chemischen Ausbeute bei etwa 10 %.

### 10.5.1 Rechenbeispiel

Mit den folgenden Analysenwerten der Wasserprobe eines Laugensumpfes werden die Aktivitätskonzentrationen der U-Isotope und die entsprechenden Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen berechnet:

Traceraktivitäten: 0,28 Bq U-232;

- $V = 0,1$  l;  
 $\varphi_A = 3,67$  Bq·s;  
 $s(\varphi_A)/\varphi_A = 0,1$ ;  
 $s(\eta)/\eta = 0,1$ ;  
 $t_o = 500000$  s;  
 $t_m = 80000$  s;  
 $R_{o \text{ U-232}} = 1,8 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ ;  
 $R_{o \text{ U-234}} = 8,0 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ ;  
 $R_{o \text{ U-235}} = 2,0 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ ;  
 $R_{o \text{ U-238}} = 8,0 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ ;



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 210 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

$$R_{b \text{ U-232}} = 5,748 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1};$$

$$R_{b \text{ U-234}} = 1,291 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1};$$

$$R_{b \text{ U-235}} = 9,84 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1};$$

$$R_{b \text{ U-238}} = 2,165 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Die chemische Ausbeute der Uranbestimmung  $\eta_{\text{Uran}}$  ergibt sich aus dem Quotienten der gemessenen und der als Tracer zugesetzten U-232-Aktivität nach Gleichung (10-2).

$$\eta = \frac{3,67 \cdot (5,748 \cdot 10^{-2} - 1,8 \cdot 10^{-5})}{0,28} = 0,75$$

Für die drei Uranisotope werden nach den Gleichungen (10-1), (10-3) und (10-4) folgende Aktivitätskonzentrationen und Standardabweichungen berechnet:

$$c_{\text{U-234}} = \frac{3,67 \cdot (1,291 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-6})}{0,1 \cdot 0,75} = 6,32 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\frac{s(R_{n,\text{U-234}})}{R_{n,\text{U-234}}} = \frac{1}{1,291 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-6}} \cdot \sqrt{\frac{0,1291 + 0,000008}{80000} + \frac{8 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^5}} = 9,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{s(c_{\text{U-234}})}{c_{\text{U-234}}} = \sqrt{0,01^2 + 0,1^2 + 0,1^2} = 0,14$$

$$c_{\text{U-234}} = (6,32 \pm 0,872) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{U-235}} = (0,048 \pm 0,009) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{U-238}} = (1,06 \pm 0,148) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

## 10.5.2 Fehlerbetrachtung

Bei der Berechnung der Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen werden Messunsicherheiten, Kalibrierfehler und Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute als Hauptbestandteile der Gesamtunsicherheit berücksichtigt. Zusätzliche Fehlerquellen bei einzelnen Analysen, z. B. infolge unvollständiger Abtrennung von Matrixbestandteilen oder von störenden Radionukliden, liefern u. U. einen wesentlich höheren Beitrag zur Unsicherheit der Ergebnisse. Anzeichen dafür sind geringe Ausbeuten und/oder kaum auswertbare Spektren bedingt durch dicke Schichten oder Linienüberlagerungen. In der Praxis ist es meist nicht möglich, derartige Störungen zu quantifizieren; die Analyse wird in solchen Fällen mit einem geringeren Ausgangsvolumen wiederholt.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 211 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

## 10.6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

Die Berechnung der Nachweisgrenzen der U-234-, U-235- und U-238-Aktivitäten erfolgt bei Zeitvorwahl, kleinen Impulszahlen des Untergrundes und unterschiedlichen Messzeiten der Proben-Messpräparate und der Nulleffekte nach Gleichung (10-5):

$$G_r = \frac{\varphi_A}{\rho_\alpha} \cdot \left[ (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{R_{or} \cdot \left( \frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left( \frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (10-5)$$

mit  $\rho_\alpha = 1$  für alle betrachteten Radionuklide außer U-235 ( $\rho_\alpha = 0,75$ ).

Dabei sind neben den bereits verwendeten Symbolen:

$G_r$  Nachweisgrenze der Aktivität des jeweiligen Radionuklids in Bq;

$k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$  Quantile der Standardnormalverteilung.

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen  $g_r$  ( $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ ) werden nach Gleichung (10-6) berechnet.

$$g_r = \frac{G_r}{V \cdot \eta} \quad (10-6)$$

Mit den unter Abschnitt 10.5.1 genannten Werten und  $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$  erhält man folgende Nachweisgrenzen:

$$G_{U-234} = 3,67 \left[ 4,645 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^5} + \frac{8 \cdot 10^{-6}}{8 \cdot 10^4}} + \frac{1}{4} \cdot 4,645^2 \cdot \left( \frac{1}{5 \cdot 10^5} + \frac{1}{8 \cdot 10^4} \right) \right] = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ Bq}$$

$$g_{U-234} = \frac{4,69 \cdot 10^{-4}}{0,1 \cdot 0,75} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$G_{U-234} = 0,47 \text{ mBq}; \quad g_{U-234} = 6,3 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$G_{U-235} = 0,51 \text{ mBq}; \quad g_{U-235} = 6,8 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$G_{U-238} = 0,47 \text{ mBq}; \quad g_{U-238} = 6,3 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$$

## 10.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

### 10.7.1 Chemikalien

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen bzw. loses Harz benötigt, die unter der Bezeichnung UTEVA™ erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.).

Weiterhin sind für alle Arbeitsschritte analysenreine Chemikalien zu verwenden:

- konz. Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$  ( $14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )  
und  $\text{HNO}_3$ -Lösung der Konzentration:
  - **3 mol·l<sup>-1</sup>** (210 ml konz.  $\text{HNO}_3$  pro Liter)



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 212 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- konz. Salzsäure, HCl ( $10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )  
und HCl-Lösungen der Konzentrationen:
  - **9 mol·l<sup>-1</sup>** (880 ml konz. HCl pro Liter),
  - **5 mol·l<sup>-1</sup>** (490 ml konz. HCl pro Liter),
  - **0,01 mol·l<sup>-1</sup>** (1 ml konz. HCl pro Liter)
- konz. Schwefelsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )  
und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen der Konzentrationen:
  - **1,5 mol·l<sup>-1</sup>** (83 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro Liter),
  - **0,5 mol·l<sup>-1</sup>** (28 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro Liter)
- Kaliumhydroxid-Lösung, KOH ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )
- 25%ige Ammoniak-Lösung, NH<sub>3</sub> ( $13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )
- Natriumhydrogensulfat-Lösung, NaHSO<sub>4</sub> ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ): 12 g NaHSO<sub>4</sub> auf 1 l H<sub>2</sub>O
- Methylrot-Lösung (0,5%ig in Ethanol)
- HCl ( $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) – 0,05 M Oxalsäure ( $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ):  
3,15 g Oxalsäuredihydrat (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) in 500 ml HCl ( $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) lösen

### 10.7.2 Materialien und Geräte

- Magnetrührer mit Heizplatte
- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, Ø 25 mm, Dicke 0,3 mm)
- Elektrolysezelle
- Messplatz für die Alphaspektrometrie
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 213 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

# 11 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATIONEN VON PLUTONIUM-238 (PU-238), PLUTONIUM-239/PLUTONIUM-240 (PU-239/240) UND AMERICIUM-241 (AM-241) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

## 11.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene Messverfahren für die Bestimmung der Plutonium-Isotope Pu-238 und Pu-239/240 sowie von Am-241 in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachtanlage Asse. Es lässt sich auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen.

## 11.2 PROBEENTNAHME

Zur Probeentnahme sind je nach Aufgabenstellung betriebsinterne Regelungen zu beachten, die nicht in diese Messanleitung aufgenommen werden können.

## 11.3 ANALYTIK

### 11.3.1 Prinzip der Methode

Das beschriebene Verfahren beinhaltet eine Anreicherung durch Mitfällung von Plutonium- und Americium-Ionen an Eisenhydroxid, eine extraktionschromatographische Abtrennung von der restlichen Probenmatrix und die anschließende alphaspektrometrische Messung der Pu-238-, Pu-239/240- und Am-241-Aktivitäten. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 11-1 dargestellt. Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser zumindest auf das zweifache Volumen ist unerlässlich.

Die chemischen Ausbeuten der Plutonium- und Americiumabtrennung werden durch Zusatz definierter Aktivitäten von Pu-242- und Am-243-Tracerlösung bestimmt. Bei Verwendung von Probenvolumina bis maximal 200 ml werden in der Regel chemische Ausbeuten von 70 % bis 100 % erreicht.

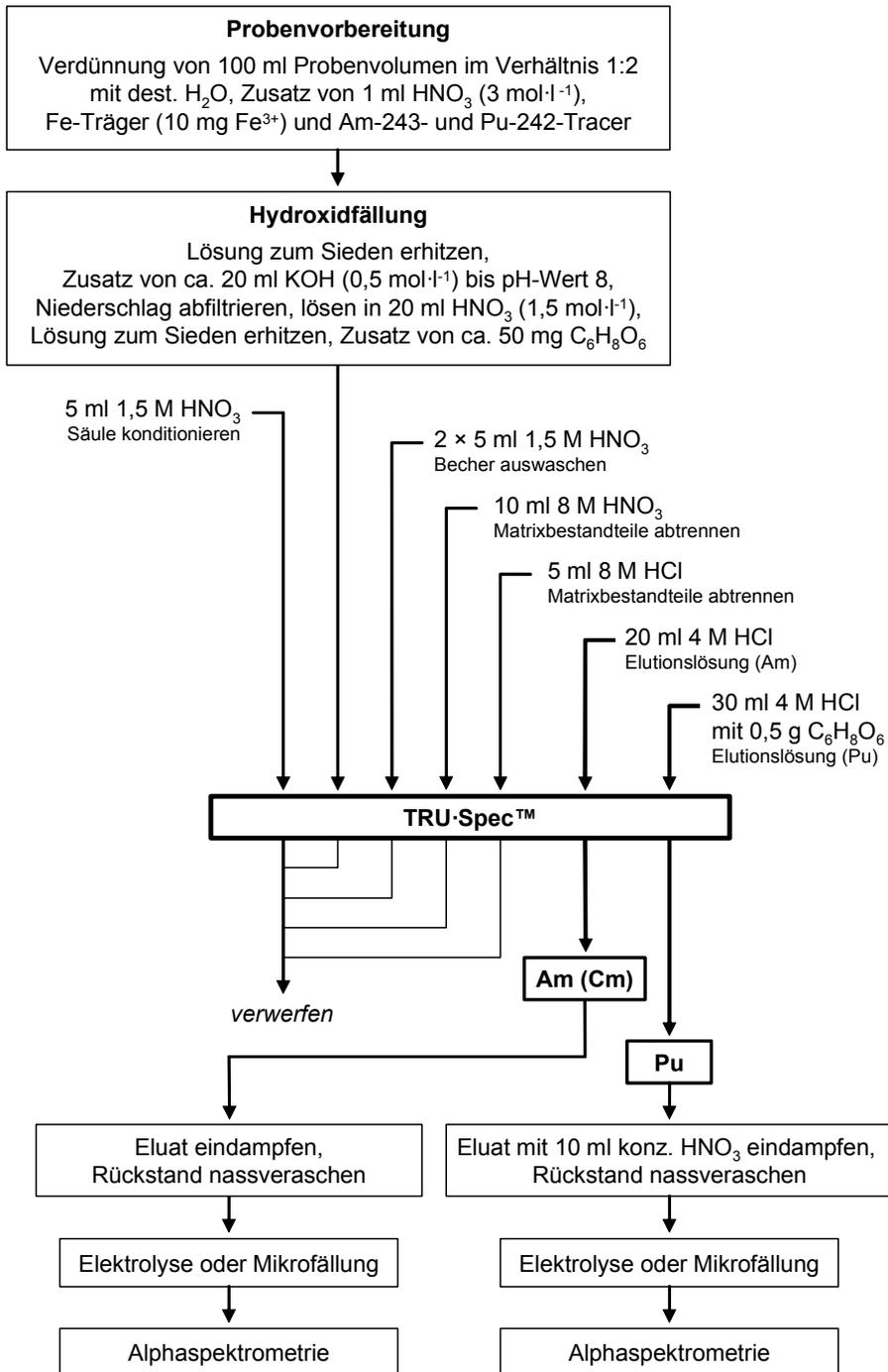
Zur Anreicherung der Pu- und Am-Ionen aus der Probenlösung erfolgt zunächst eine Mitfällung an Eisenhydroxid. Anschließend werden mit Hilfe der Extraktionschromatographie an TRU-Spec™ störende Radionuklide wie Radium-, Blei- oder Thoriumisotope abgetrennt.

Die Pu-238, Pu-239/240 bzw. Am-241 enthaltenden Eluate werden eingedampft, der jeweilige Rückstand nassverascht und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Aus dieser Lösung werden die zu bestimmenden Isotope elektrochemisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden. Die anschließende alphaspektrometrische Aktivitätsmessung erfolgt über einen Zeitraum von mindestens 80000 Sekunden.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 214 von 255	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAA	AA	NNNN	NN		<b>B2332116</b>	Seite: 214 von 255
9A	65161000	LE	RB	0014	00			Stand: 13.11.2015

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen, der Ergebnisunsicherheiten und Nachweisgrenzen erfolgt in Analogie zur Messanleitung H-U/Pu/Am-AWASS [1]. Bei üblichen Analyseparametern (Ausgangsvolumen, chemische Ausbeute, Messzeit) werden mit diesem Verfahren Nachweisgrenzen der Pu-238-, Pu-239/240- und Am-241-Aktivitätskonzentrationen von etwa 0,01 Bq·l<sup>-1</sup> erreicht.



**Abbildung 11-1: Schematische Darstellung des Analyseverfahrens zur Bestimmung von Pu-238, Pu-239/240 und Am-241 in salinaren Wässern**



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 215 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### 11.3.2 Probenvorbereitung

**11.3.2.1** Eine 100- bis 200-ml-Probe des zu untersuchenden Grubenwassers wird mit 1 ml Fe-Trägerlösung ( $0,18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt und auf das doppelte Volumen mit deionisiertem Wasser verdünnt.

#### Anmerkung

Liegen klare, nicht gefärbte Proben vor, können einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung (Indikatorumschlag von farblos nach rot bei pH 8) zur einfachen späteren pH-Wert-Kontrolle zugesetzt werden.

**11.3.2.2** Nach Zusatz von Pu-242- und Am-243-Tracerlösungen wird mit 1 ml verdünnter Salpetersäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt und die Probe anschließend unter Rühren bis zum Sieden erhitzt.

### 11.3.3 Radiochemische Trennungen

**11.3.3.1** Die Probenlösung wird in der Siedehitze portionsweise mit verdünnter Kaliumhydroxid-Lösung ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt bis ein pH-Wert von etwa 8 erreicht ist. Nach Entfernen des Rührstäbchens lässt man das mit einem Uhrglas abgedeckte Becherglas für kurze Zeit (etwa 30 Minuten) bei Raumtemperatur stehen, damit sich der Niederschlag absetzt.

**11.3.3.2** Der Hydroxidniederschlag wird in einer Vakuumfiltriereinrichtung über ein Membranfilter abfiltriert und mit dest. Wasser gründlich gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird anschließend in ein 100-ml-Becherglas überführt und das Eisenhydroxid in ca. 20 ml bis 30 ml verdünnter Salpetersäure ( $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst. Die an den Wandungen der Filtriereinrichtung haftenden Reste des Niederschlages werden ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure ( $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) in das Becherglas gespült.

**11.3.3.3** Die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt und mit ca. 50 mg Ascorbinsäure versetzt, um dreiwertige Fe-Ionen zu reduzieren.

**11.3.3.4** Eine TRU™-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ( $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) konditioniert, anschließend wird die Probenlösung auf die Säule aufgetragen. Das Probengefäß wird zweimal mit 5 ml Salpetersäure ( $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) nachgewaschen und die Waschwässer werden ebenfalls über die Säule gegeben.

**11.3.3.5** Die TRU™-Säule wird dann mit folgenden Lösungen nacheinander gewaschen:

- 10 ml Salpetersäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und
- 5 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

Dabei werden ein- und zweiwertige Kationen abgetrennt. Alle Waschwässer werden verworfen.

**11.3.3.6** Die Americium-Ionen werden mit 20 ml Salzsäure ( $4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) von der TRU™-Säule eluiert; das Eluat wird zur Herstellung eines Messpräparates (Am-241, Am-243) weiterverarbeitet.

**11.3.3.7** Die Plutoniumionen werden mit einem frisch zubereiteten Elutionsmittel, bestehend aus 30 ml Salzsäure ( $4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und 0,5 g Ascorbinsäure von der Säule gelöst. Das Eluat wird ebenfalls zur Herstellung eines Messpräparates (Pu-238, Pu-239/240, Pu-242) verwendet.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 216 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### Anmerkung

Bei beabsichtigter Wiederverwendung der TRU™-Säule können verbliebene Thoriumisotope durch aufeinander folgendes Waschen mit 15 ml Ammoniumoxalat-Lösung ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und 10 ml dest. Wasser entfernt werden.

**11.3.3.8** Die Lösung (Americium-Eluat bzw. Plutonium-Eluat nach Zusatz von 10 ml konz. Salpetersäure) wird auf dem Sandbad bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 10 ml konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und 5 ml konz. Schwefelsäure ( $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) abgeraucht. Dabei werden organische Substanzen zersetzt, die evtl. von der Säule gewaschen wurden. Der Rückstand des Plutonium-Eluates wird ggf. nach Zusatz der oben genannten Säure nochmals abgeraucht, um verbliebene Ascorbinsäure vollständig zu zerstören.

**11.3.3.9** Der Trockenrückstand wird in der Wärme mit 10 ml Schwefelsäure ( $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst, die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in eine Elektrolysezelle überführt. Das Becherglas wird zweimal mit je 2 ml Schwefelsäure ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) ausgespült und die Spülwässer ebenfalls in die Zelle gegeben. Nach Zusatz von einem Tropfen Methylrot-Lösung werden einige Tropfen konz. Ammoniak-Lösung ( $13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bis zum Farbumschlag nach gelb zugesetzt. Der pH-Wert wird anschließend durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure ( $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf 2,4 bis 2,5 eingestellt (Farbumschlag nach rot). Die Uranisotope werden 4 Stunden bei 300 mA an dem als Kathode wirkenden Edelstahlplättchen elektrochemisch abgeschieden. Etwa 1 Minute vor Beendigung der Elektrolyse werden etwa 0,5 ml konz. Ammoniak-Lösung zugesetzt. Die Zelle wird demontiert; das Stahlplättchen wird mit dest. Wasser abgespült und anschließend durch Abspülen mit Aceton getrocknet. Das Messpräparat wird gekennzeichnet und zur alphaspektrometrischen Aktivitätsmessung eingesetzt.

## 11.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Zur  $\alpha$ -Aktivitätsmessung werden Si-Halbleiterdetektoren eingesetzt. Grundlegende Ausführungen zur  $\alpha$ -Spektrometrie sind dem Kapitel IV.2 „Alpha-Spektrometrie“ der Messanleitungen zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt [1] zu entnehmen.

### 11.4.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgt mit Hilfe von Kalibrierpräparaten (z. B. U-233 und Am-241) bekannter Aktivität und vernachlässigbar kleiner Schichtdicke. Wichtig ist, dass die Durchmesser der aktiven Schichten des Kalibrier- und Messpräparates identisch sind. Der Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  als Quotient der Aktivität (bei 100%iger Emissionswahrscheinlichkeit) und der gemessenen Impulsrate ist innerhalb des relevanten Energiebereiches von 4 MeV bis 7 MeV konstant.

Die Energiekalibrierung wird regelmäßig überprüft, z. B. mit Standardpräparaten, die mehrere Alphastrahler enthalten.

### 11.4.2 Messung

Die Messung der Elektrolysepräparate erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der kalibriert wurde. Die Messzeiten betragen in der Regel mindestens 80000 Sekunden.

In der folgenden Tabelle sind die relevanten Energielinien der ggf. zu messenden  $\alpha$ -Strahler angegeben.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 217 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

**Tabelle 11-1: Kernphysikalische Daten ausgewählter Alphastrahler nach D. C. Kocher: Radioactive decay tables, DOE/TIC-11026, 1981**

Nuklid	Relevante Alphalinien		Halbwertszeit
	Energie [keV]	$p_\alpha$	
Pu-238	5456,5	0,283	87,75 a
	5499,2	0,716	
Pu-239	5104,6	0,115	2,413 E+04 a
	5142,9	0,151	
	5155,4	0,733	
Pu-240	5123,4	0,2639	6,537 E+03 a
	5168,3	0,7350	
Pu-242	4856,3	0,224	3,755 E+05 a
	4900,6	0,780	
Am-241	5443,0	0,128	432,2 a
	5485,7	0,852	
Am-243	5233,5	0,106	7,38 E+03 a
	5275,4	0,879	
Cm-242	6069,6	0,259	163,2 d
	6112,9	0,741	
Cm-244	5762,8	0,236	18,11 a
	5805,0	0,764	

$p_\alpha$ : Emissionswahrscheinlichkeit

### 11.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen der zu bestimmenden Isotope  $c_r$  in der Wasserprobe erfolgt nach Gleichung (11-1):

$$c_r = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{V \cdot \eta_r \cdot p_\alpha} \quad (11-1)$$

Dabei wird die chemische Ausbeute  $\eta$  nach Gleichung (11-2) bestimmt.

$$\eta_r = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{A_{Tr}} \quad (11-2)$$

Darin bedeuten:

- $c_r$  Aktivitätskonzentration des Isotopes  $r$  in Bq·l<sup>-1</sup>;
- $\varphi_A$  Kalibrierfaktor für eine bestimmte Messgeometrie in Bq·s;
- $p_\alpha$  Emissionswahrscheinlichkeit für die  $\alpha$ -Strahlung der betrachteten Energie des Radionuklids;
- $R_{br}$  Bruttozählrate bei der Hauptenergie der  $\alpha$ -Strahlung des Radionuklids  $r$  in s<sup>-1</sup>;
- $R_{or}$  Nulleffektzählrate im Bereich der Linienfußbreite bei  $E_\alpha$  in s<sup>-1</sup>;
- $V$  eingesetztes Probenvolumen in l;
- $\eta_r$  chemische Ausbeute der Abtrennung des zu bestimmenden Radionuklids;
- $A_{Tr}$  als Tracer zugesetzte Aktivität in Bq.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 218 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Die relativen Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen der Pu-238-, Pu-239/240- und Am-241-Isotope werden nach Formel (11-3) berechnet

$$\frac{s(c_r)}{c_r} = \sqrt{\left(\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta_r)}{\eta_r}\right)^2} \quad (11-3)$$

mit

- $s(c_r)/c_r$  relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration des Radionuklids  $r$ ;  
 $s(R_{nr})/R_{nr}$  relative Standardabweichung der Nettozählrate  $R_{nr}$ ;  
 $s(\varphi_A)/\varphi_A$  relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors  $\varphi_A$ ;  
 $s(\eta)/\eta$  relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute  $\eta$ .

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird nach Gleichung (11-4) berechnet:

$$\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}} = \frac{1}{R_{nr}} \cdot \sqrt{\frac{R_{br}}{t_m} + \frac{R_{or}}{t_o}} \quad (11-4)$$

Neben den bereits definierten Symbolen sind:

- $R_{nr}$  Nettozählrate des Radionuklids  $r$  in  $s^{-1}$ ;  
 $t_m$  Messzeit des j Elektrolysepräparates in s;  
 $t_o$  Messzeit des Nulleffektes in s.

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors liegt erfahrungsgemäß bei 5 bis 10 %, die der chemischen Ausbeuten bei etwa 10 %.

### 11.5.1 Rechenbeispiel

Mit den folgenden Analysenwerten der Wasserprobe eines Laugensumpfes werden die Aktivitätskonzentrationen der Pu-Isotope und die entsprechenden Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen berechnet:

Traceraktivität: 0,28 Bq Pu-242

- $V$  = 0,1 l ;  
 $\varphi_A$  = 3,67 Bq·s;  
 $s(\varphi_A)/\varphi_A$  = 0,1;  
 $s(\eta)/\eta$  = 0,1;  
 $t_o$  = 500000 s;  
 $t_m$  = 80000 s;  
 $R_o$  Pu-242 =  $1,8 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ ;  
 $R_o$  Pu-238 =  $8,0 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ ;  
 $R_o$  Pu-239/240 =  $8,0 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ ;  
 $R_b$  Pu-242 =  $5,748 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ ;  
 $R_b$  Pu-238 =  $1,291 \cdot 10^{-1} s^{-1}$ ;  
 $R_b$  Pu-239/240 =  $2,165 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ .



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 219 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Die chemische Ausbeute der Plutoniumbestimmung  $\eta_{Pu}$  ergibt sich aus dem Quotienten der gemessenen und der als Tracer zugesetzten Pu-242-Aktivität nach Gleichung (11-2).

$$\eta_{Pu} = \frac{3,67 \cdot (5,748 \cdot 10^{-2} - 1,8 \cdot 10^{-5})}{0,28} = 0,75$$

Für die zu bestimmenden Plutoniumisotope werden nach den Gleichungen (11-1), (11-3) und (11-4) folgende Aktivitätskonzentrationen und Standardabweichungen berechnet:

$$c_{Pu-238} = \frac{3,67 \cdot (1,291 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-6})}{0,1 \cdot 0,75} = 6,32 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\frac{s(R_{n,Pu-238})}{R_{n,Pu-238}} = \frac{1}{1,291 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-6}} \cdot \sqrt{\frac{0,1291 + 0,000008}{80000} + \frac{8 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^5}} = 9,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{s(c_{Pu-238})}{c_{Pu-238}} = \sqrt{0,01^2 + 0,1^2 + 0,1^2} = 0,14$$

$$c_{Pu-238} = (6,32 \pm 0,872) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{Pu-239/240} = (1,06 \pm 0,148) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

### 11.5.2 Fehlerbetrachtung

Bei der Berechnung der Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen werden Messunsicherheiten, Kalibrierfehler und Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute als Hauptbestandteile der Gesamtunsicherheit berücksichtigt. Zusätzliche Fehlerquellen bei einzelnen Analysen, z. B. infolge unvollständiger Abtrennung von Matrixbestandteilen oder von störenden Radionukliden, liefern u. U. einen wesentlich höheren Beitrag zur Unsicherheit der Ergebnisse. Anzeichen dafür sind geringe Ausbeuten und/oder kaum auswertbare Spektren bedingt durch dicke Schichten oder Linienüberlagerungen. In der Praxis ist es meist nicht möglich, derartige Störungen zu quantifizieren; die Analyse wird in solchen Fällen mit einem geringeren Ausgangsvolumen und ggf. stärkerer Verdünnung der Probe wiederholt.

### 11.6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

Die Berechnung der Nachweisgrenzen der Pu-238-, Pu-239/240- und Am-241-Aktivitäten erfolgt bei Zeitvorwahl, kleinen Impulszahlen des Untergrundes und unterschiedlichen Messzeiten der Proben-Messpräparate und der Nulleffekte nach Gleichung (11-5):

$$G_r = \frac{\varphi_A}{\rho_\alpha} \cdot \left[ (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{R_{or} \cdot \left( \frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left( \frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (11-5)$$

mit  $\rho_\alpha = 1$  für alle betrachteten Radionuklide.

Dabei sind neben den bereits verwendeten Symbolen:

- $G_r$  Nachweisgrenze der Aktivität des jeweiligen Radionuklids in Bq;
- $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$  Quantile der Standardnormalverteilung.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 220 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen  $g_r$  ( $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ ) werden nach Gleichung (11-6) berechnet.

$$g_r = \frac{G_r}{V \cdot \eta} \quad (11-6)$$

Mit den unter Abschnitt 11.5.1 genannten Werten und  $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$  erhält man folgende Nachweisgrenzen:

$$G_{\text{Pu-238}} = 3,67 \left[ 4,645 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^5} + \frac{8 \cdot 10^{-6}}{8 \cdot 10^4}} + \frac{1}{4} \cdot 4,645^2 \cdot \left( \frac{1}{5 \cdot 10^5} + \frac{1}{8 \cdot 10^4} \right) \right] = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ Bq}$$

$$g_{\text{Pu-238}} = \frac{4,69 \cdot 10^{-4}}{0,1 \cdot 0,75} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$G_{\text{Pu-238}} = 0,47 \text{ mBq} \quad g_{\text{Pu-238}} = 6,3 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$G_{\text{Pu-239/240}} = 0,47 \text{ mBq} \quad g_{\text{Pu-239/240}} = 6,3 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$$

## 11.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

### 11.7.1 Chemikalien

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen bzw. loses Harz benötigt, die unter der Bezeichnung TRU™ Resin erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.).

Weiterhin sind für alle Arbeitsschritte analysenreine Chemikalien zu verwenden:

- konz. Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$  ( $14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )  
und  $\text{HNO}_3$ -Lösungen der Konzentrationen:
  - **8 mol·l<sup>-1</sup>** (560 ml konz.  $\text{HNO}_3$  pro Liter)
  - **1,5 mol·l<sup>-1</sup>** (105 ml konz.  $\text{HNO}_3$  pro Liter)
- konz. Salzsäure,  $\text{HCl}$  ( $10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )  
und  $\text{HCl}$ -Lösungen der Konzentrationen:
  - **8 mol·l<sup>-1</sup>** (780 ml konz.  $\text{HCl}$  pro Liter),
  - **4 mol·l<sup>-1</sup>** (390 ml konz.  $\text{HCl}$  pro Liter),
- konz. Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )  
und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen der Konzentrationen:
  - **1,5 mol·l<sup>-1</sup>** (83 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro Liter),
  - **0,5 mol·l<sup>-1</sup>** (28 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro Liter)
- Kaliumhydroxid-Lösung,  $\text{KOH}$  ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )
- 25%ige Ammoniak-Lösung,  $\text{NH}_3$  ( $13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )
- Natriumhydrogensulfat-Lösung,  $\text{NaHSO}_4$  ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ): 12 g  $\text{NaHSO}_4$  auf 1 l  $\text{H}_2\text{O}$



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	<b>B2332116</b>	Seite: 221 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

- Methylrot-Lösung (0,5%ig in Ethanol)
- 0,18 mol·l<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub>-Lösung (12,1 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O auf 250 ml H<sub>2</sub>O)
- Ascorbinsäure (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)

### 11.7.2 Materialien und Geräte

- Magnetrührer mit Heizplatte
- Zelluloseacetat Membranfilter (0,45µm)
- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, Ø 25 mm, Dicke 0,3 mm)
- Elektrolysezelle
- Messplatz für die Alphaspektrometrie
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 222 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### LITERATUR

- [1] DER BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ, BAU UND REAKTORSICHERHEIT: Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen. München : Elsevier Urban & Fischer – Loseblattsammlung, 1–7. Lieferung (1993–2006), 2006  
(<http://www.bmub.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/strahlenschutz/radioaktivitaet-in-der-umwelt/messanleitungen/>)
- [2] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Probeentnahmehandbuch für Charakterisierungsmessungen von salzhaltigen Lösungen und Feststoffen in der Schachanlage Asse II, Arbeitsanweisung Nr.: SW 1- 2012/01, Berlin, 13.01.2012
- [3] ASSE-GMBH: Arbeitsanweisung – Probenahme Salzlösungen, 9A-65250000-01STS/LE/DA/0001/00, 15.03.2013
- [4] ASSE-GMBH: Strahlenschutzfachanweisung STS-FAW-013 Probenahme, 9A-62530000-LRA, Rev. 01, 04.04.2012
- [5] FACHVERBAND FÜR STRAHLENSCHUTZ E. V.: Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung. Publikationsreihe Fortschritte im Strahlenschutz, Februar 2008 – ISSN 1013-4506
- [6] BUTTERWORTH, J. C. ; LIVENS, F. R. ; MAKINSON, P. R.: Development of a method for the determination of low levels of technetium-99. The Science of the Total Environment 173/174 (1995), S. 293–300
- [7] HARVEY, B. R. ; WILLIAMS, K. J. ; LOVETT, M. B. ; IBBETT, R. D.: Determination of technetium-99 in environmental material with rhenium as a yield monitor. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 158, No. 2 (1992), S. 417–436
- [8] JOHANSSON, L. Y.: Determination of Pb-210 and Po-210 in aqueous environmental samples. Dissertation, Gottfried-Wilhelm-Leibnitz-Universität Hannover, 2008
- [9] BATEMAN, H.: The solution of a system of differential equations occurring in the series of radioactive transformations. In: Proc. Cambridge Phil. Soc. 15 (1919), pp. 423–427
- [10] BURNETT, W. C. ; CABLE, P. H. ; MOSER, R.: Determination of radium-228 in natural waters using extraction chromatographic resins. Radioactivity and Radiochemistry 6, Vol. 3, S. 36–44, 1995
- [11] LUCAS, H. F.: Improved low-level alpha-scintillation Counter for Radon. Rev. Scient. Instr. 28 (1957), S. 680–683
- [12] HORWITZ, E. P. ; DIETZ, M. L. ; CHIARIZIA, R. ; DIAMOND, H. ; ESSLING, A. M. ; GRACZYK, D.: Separation and Preconcentration of Uranium from Acidic Media by Extraction Chromatography. Analytica Chimica Acta 266 (1992), 25 ff



Bundesanmt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 223 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### ANHANG D

**ERGEBNISSE DER ANALYSE VON 14C IN SALZLÖSUNGSPROBEN  
AUS DER SCHACHTANLAGE ASSE II, ZENTRALES  
RADIONUKLIDLABORATORIUM UMWELT-RADIO-AKTIVITÄT-  
LABORATORIUM (URA), UNIVERSITÄT REGENSBURG, 11.08.2015**

**Ergebnisbericht:**  
**„Analyse von  $^{14}\text{C}$  in Salzlösungsproben aus der Schachtanlage ASSE II“**

von [REDACTED]  
unter Mitarbeit von [REDACTED]  
URA-Laboratorium der Universität Regensburg

- 1. Einleitung**
- 2. Probenvorbereitung**
- 3. Probenaufschluss**
  - 3.1  *$^{14}\text{C}$ -Gesamtbestimmung*
  - 3.2 *Bestimmung des anorganischen  $^{14}\text{C}$ -Anteils*
- 4. Qualitätssicherung**
  - 4.1 *Unabhängigkeit*
  - 4.2 *Erfüllung strenger Qualitätsmerkmale*
  - 4.3 *Staatliche Anerkennung*
  - 4.4 *Bestätigung der Eignung der Qualitätssicherung gemäß KTA 1401*
  - 4.5 *Qualitätssicherungskonzept*
    - 4.5.1 *Interne Qualitätssicherungsmaßnahmen*
      - 4.5.1.1 *Routinemäßige Maßnahmen*
      - 4.5.1.2 *Projektbezogene Maßnahmen*
    - 4.5.2 *Externe Qualitätssicherungsmaßnahmen*
- 5. Bestimmung der Aktivitätskonzentration des  $^{14}\text{C}$** 
  - 5.1 *Summe des als Karbonat und organisch gebundenen  $^{14}\text{C}$  ( $^{14}\text{C}$ -gesamt)*
  - 5.2 *Als Karbonat gebundenes  $^{14}\text{C}$  ( $^{14}\text{C}$ -anorganisch)*
- 6. Zusammenfassung der Ergebnisse  $^{14}\text{C}$ -gesamt und  $^{14}\text{C}$ -anorganisch**
- 7. Sachbearbeiterinnen**

## 1. Einleitung

Gemäß Ihrer Auftragserteilung BfS-Nr.: 0287/15 Lfd. 001-1616 54731 3 vom 12.06.2015 und unserem Angebot Nr. D12111331/015 vom 29.04.2015 wurde die Analyse von  $^{14}\text{C}$  in Salzlösungsproben aus der Schachtanlage ASSE II gemäß der Ihrem Schreiben vom 21.04.2013 (Ihr Zeichen: 9A 65140000 LE KR 0002 00) beiliegender Leistungsbeschreibung (Stand: 23.03.2015/Fassung: 1/Seite 2 - 4) durchgeführt. Es wurden die Bestimmungen der Aktivitätskonzentration von  $^{14}\text{C}$ -gesamt und  $^{14}\text{C}$ -anorganisch in neun Salzlösungsproben aus der Schachtanlage ASSE II vorgenommen. Dieser Bericht enthält die Dokumentation der Messergebnisse, der Probenaufbereitung und die Beschreibung der Bestimmungsverfahren. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in der Einheit Bq/L. Bei der Ermittlung der gesamten Bestimmungsunsicherheit werden die Unsicherheiten durch Zählstatistik, die Aktivitätsangabe des Kalibrierpräparats und Wägevorgängen berücksichtigt. Die Angabe geschieht mit dem Vertrauensniveau von 95%. Die Erkennungsgrenzen und die Nachweisgrenzen sind gemäß den KTA-Regeln berechnet. Bezugsdatum für die Angabe der Aktivitätskonzentrationen ist das angegebene Datum (siehe Tabelle 1).

## 2. Probenvorbereitung

Die Salzlösungsproben wurden dem URA-Laboratorium am 08.07.2015 zugestellt und von Herrn [REDACTED] übernommen. Es werden die in Tabelle 1 genannten Bezeichnungen und Angaben verwendet.

**Tabelle 1:** Probenparameter der Salzlösungsproben aus der Schachtanlage ASSE II zur Analyse von  $^{14}\text{C}$ -gesamt und  $^{14}\text{C}$ -anorganisch.

Probe Salzlösung	URA-Code#	Datum der Probe	Messstelle Asse	Dichte [kg/L]	Temperatur [°C]	Erhaltene Menge [L]
Farblose Lösung	1002123	30.06.2015	L658008	1,206	31,2	0,5
Orange-braune Lösung	1002124	02.07.2015	P750006/01	1,284	32,6	0,5
Gelb-orange Lösung	1002125	02.07.2015	P750006/02	1,268	32,4	0,5
Orange-braune Lösung	1002126	02.07.2015	P750041	1,335	33,5	0,5
Gelbe Lösung	1002127	02.07.2015	P750042	1,237	33,2	0,5
Gelb-orange Lösung	1002128	02.07.2015	P750043	1,262	33,0	0,5
Brauner Feststoff in orange-brauner Lösung	1002129	02.07.2015	P750044	1,276	33,4	0,5
Gelbe Lösung	1002130	02.07.2015	P750071	1,319	36,5	0,5
Dunkelbraune Flüssigkeit mit schwarzem Bodensatz	1002131	02.07.2015	P750084	1,318	32,0	0,5

Von den gelieferten Salzlösungsproben wurde jeweils eine Teilprobe für die Bestimmungen von  $^{14}\text{C}$ -gesamt und  $^{14}\text{C}$ -anorganisch eingewogen. Bei den Salzlösungsproben bildeten sich bei Raumtemperatur Salzniederschläge. Daher wurde jede Salzlösungsprobe vor Entnahme der Teilprobe auf etwas über  $30^\circ\text{C}$  solange erwärmt, bis sich die Niederschläge aufgelöst hatten. Eine vollständige Lösung ohne Bodensatz wurde bei den Salzlösungsproben mit den Bezeichnungen „P750042“ (URA-Code# 1002127), „P750043“ (URA-Code# 1002128) und „P750044“ (URA-Code# 1002129) erzielt, bei den anderen nicht. Danach wurden die Teilproben für die Analysen entnommen.

### 3. Probenaufschluss

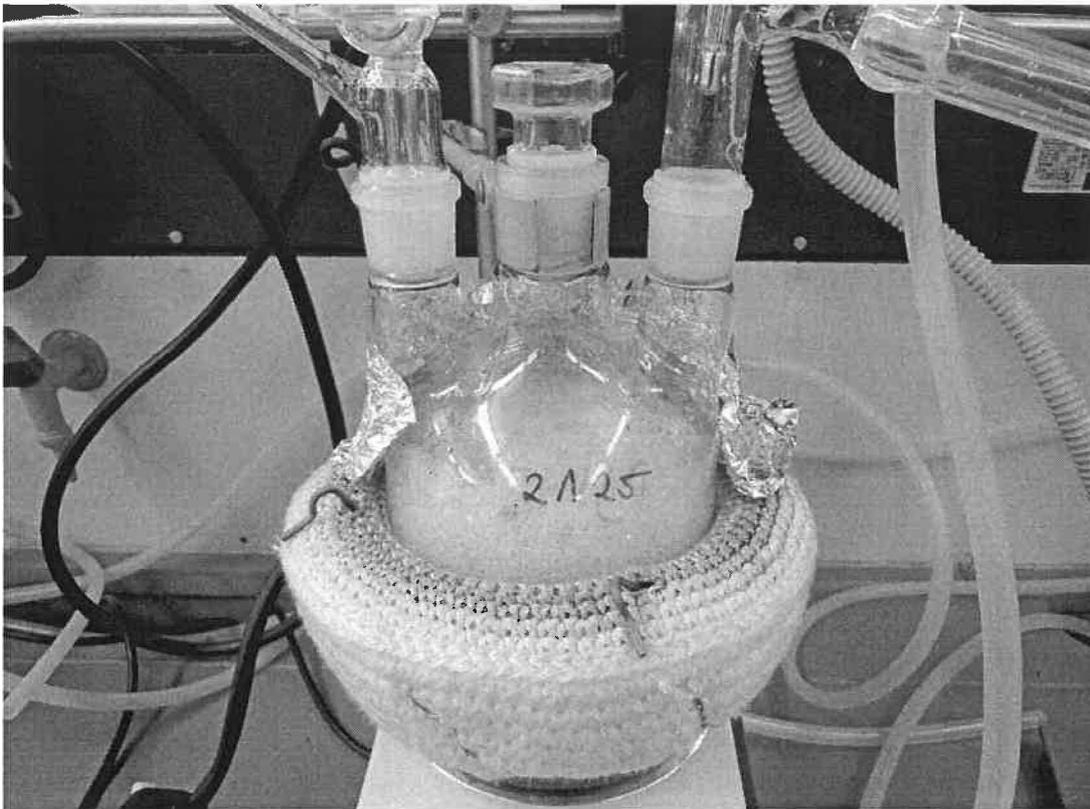
Zur Kontrolle der chemischen Ausbeute wurde zu jeder Teilprobe nach der Einwaage rund 0,3 g bzw. 0,4 g  $\text{NaHCO}_3$  zugegeben. Damit konnte festgestellt werden, dass keine signifikanten Verluste an Kohlenstoff auftreten. Falls doch, konnten diese Verluste quantitativ ermittelt und korrigiert werden. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 4.5.1.2 (projektbezogene Maßnahmen) gezeigt.

#### 3.1 $^{14}\text{C}$ -Gesamtbestimmung

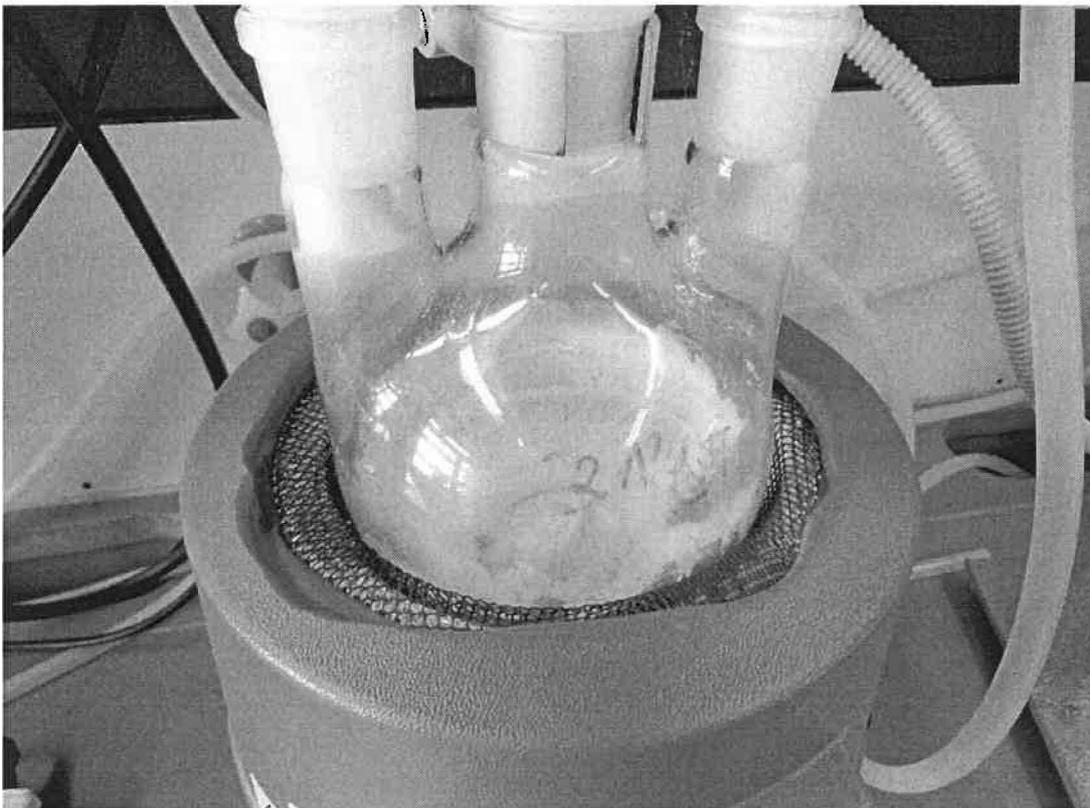
Ziel ist,  $^{14}\text{C}$  aus leichtflüchtigen organischen und anorganischen Kohlenstoffverbindungen weitestgehend vollständig freizusetzen, zu  $^{14}\text{CO}_2$  zu oxidieren und anschließend möglichst quantitativ für die Präparation der Messprobe zu fixieren. Zuerst wird in einer gäsdichten Apparatur die Laugenprobe erhitzt und bis zur Trockene eingedampft (siehe Abbildung 1a).



Abbildung 1a: Aufschlussapparatur (Aufnahme: [REDACTED], am 03.08.2015)



**Abbildung 1b:** Typische Reaktion (starke Schaumbildung) während des Aufschlusses bei ausgewählter Probe. Hier: „P750006/02“ (URA-Code# 1002125) (Aufnahme: [REDACTED]; 03.08.2015).



**Abbildung 1c:** Salzurückstand nach Aufschluss bei ausgewählter Probe. Hier: „P750006/02“ (URA-Code# 1002125) (Aufnahme: [REDACTED]; 03.08.2015).



**Abbildung 1d::** Probenlösung nach Zugabe von HCl zur Freisetzung von  $^{14}\text{CO}_2$  aus Karbonat bei ausgewählter Probe. Hier: „P750041“ (URA-Code# 1002126) (Aufnahme: [REDACTED], 02.07.2015).

Mittels eines Sauerstoff-Trägerstroms wird der dabei freiwerdende  $^{14}\text{C}$  haltige Probenanteil übertrieben, wobei möglicherweise tritiumhaltiges Wasser durch eine Destillationsbrücke auskondensiert wird. Nur leichtflüchtige Anteile gelangen zum anschließenden Katalysator und weiter in Waschflaschen mit NaOH-Lösung. Im Katalysator ( $\text{CuO}$ ) werden bei rund  $850^\circ\text{C}$  alle flüchtigen Kohlenstoffverbindungen zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. In der NaOH-Lösung wird das  $\text{CO}_2$  vollständig gelöst. Sollten sich in der zur Trockene eingegangenen Restprobe noch nicht flüchtige Karbonate befinden, werden diese im folgenden Schritt freigesetzt und ebenfalls in die NaOH-Lösung übertrieben: Zum trockenen Probenrückstand wird mittels eines Tropftrichters HCl zugegeben. Ist der Rückstand vollkommen mit HCl durchfeuchtet und die Gasentwicklung abgeschlossen, kann der Kolben mit der Probensuspension von der gasdichten Apparatur entfernt werden.

### **3.2 Bestimmung des anorganischen $^{14}\text{C}$ -Anteils**

Die Lauge wird in einer gasdichten Apparatur tropfenweise mit HCl versetzt. Die dabei entstehenden Gase werden durch eine Waschflasche mit NaOH-Lösung geleitet. Nachdem keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden kann, wird die Apparatur noch für ca. 15 Min. mit einem Sauerstoffgasstrom gespült. Somit ergibt sich eine Gesamtversuchsdauer von ca. 1,5 Std. Nur anorganisch als Karbonat gebundenes  $^{14}\text{C}$  wird so erfasst.

## 4. Qualitätssicherung

### 4.1 *Unabhängigkeit*

Das URA-Laboratorium ist ein unabhängiges Laboratorium der Universität Regensburg, das sich mit der quantitativen Bestimmung praktisch aller relevanter Radionuklide beschäftigt.

### 4.2 *Erfüllung strenger Qualitätsmerkmale*

Hohe Anforderungen an Selektivität, Richtigkeit und Präzision der Analysen sowie niedrige Nachweisgrenzen auch in komplexen Probenmaterialien bei vertretbarem Zeit- und Kostenaufwand sind die Qualitätsmerkmale, die verbunden mit Verlässlichkeit, Verantwortungsbewusstsein und Unabhängigkeit belastbare Ergebnisse garantieren.

### 4.3 *Staatliche Anerkennung*

Durch die regelmäßige und erfolgreiche Teilnahme an allen amtlichen Ringanalysen ist das URA-Laboratorium als

- zugezogene Radioaktivitätsmessstelle
- unabhängige Messstelle zur Umgebungsüberwachung kerntechnischer Anlagen
- bestellte Inkorporationsmessstelle

staatlich anerkannt (IMIS).

### 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 *Qualitätssicherungskonzept*

Um die Qualität unserer Messergebnisse optimal zu gewährleisten, führt das URA-Laboratorium ständig interne und externe Qualitätssicherungsmaßnahmen mit in der Radioanalytik erfahrenem und hoch qualifiziertem Personal durch.

#### 4.5.1 Interne Qualitätssicherungsmaßnahmen (iQSM)

##### 4.5.1.1 *Routinemäßige Maßnahmen*

Sie werden gemäß den einschlägigen DIN Normen regelmäßig durchgeführt, dokumentiert, mit früheren Ergebnissen verglichen und umfassen Prüfungen der Funktionalität und Konstanz der Messgeräte, Nulleffektmessungen, Blindanalysen und Kalibrierungen mit Standardlösungen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig.

##### 4.5.1.2 *Projektbezogene Maßnahmen*

Zur Kontrolle von Aufschlussverlusten wurde wie in Abschnitt 3 (Probenaufschluss) beschrieben rund 0,4 g NaHCO<sub>3</sub> bei der Analyse des <sup>14</sup>C-anorganisch und rund 0,3 g NaHCO<sub>3</sub> bei der Analyse des <sup>14</sup>C-gesamt zugegeben. Zur Ermittlung von signifikanten Aufschlussverlusten wurde der Kohlenstoffanteil des aus der Probe gefällten BaCO<sub>3</sub> aus den Massenbestimmungen des BaCO<sub>3</sub>-Niederschlags durch Wägung ermittelt und mit dem bekannten Kohlenstoffanteil des zugegebenen NaHCO<sub>3</sub> verglichen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse gezeigt.

**Tabelle 2:** Aufschlussausbeute bestimmt durch Zugabe eines NaHCO<sub>3</sub> Trägers.

URA-Code#	Bezeichnung Probe	Bezugsdatum	pH-Wert	Aufschlussausbeute	
				<sup>14</sup> C-Gesamt	<sup>14</sup> C-anorganisch
1002123	L658008	30.06.2015	6,5	117%	107%
1002124	P750006/01	02.07.2015	6,0	258%	86,4% ± 0,2%
1002125	P750006/02	02.07.2015	6,0 - 6,5	454%	97,8% ± 0,3%
1002126	P750041	02.07.2015	5,0 - 6,0	527%	189%
1002127	P750042	02.07.2015	6,5 - 7,0	97,6% ± 0,4%	119%
1002128	P750043	02.07.2015	6,0 - 6,5	143%	102%
1002129	P750044	02.07.2015	5,5 - 6,0	277%	109%
1002130	P750071	02.07.2015	5,5	241%	112%
1002131	P750084	02.07.2015	5,0 - 5,5	514%	67,2% ± 0,2%

Ergeben sich Wert von >100% oder >> 100% so enthielt die analysierte Teilprobe schon signifikante Mengen an Kohlenstoff und zusätzliche Ausbeuteverluste konnten nicht festgestellt werden. In diesen Fällen wurde für die Aufschlussausbeute 100% eingesetzt. Ergeben sich Werte von < 100% so wird als Aufschlussausbeute der ermittelte Wert eingesetzt, und die Aktivitätskonzentration dadurch korrigiert.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen, routinemäßigen Qualitätssicherungsmaßnahmen und zur Kontrolle der Aufschlussverluste wurde die chemische Ausbeute aus früheren Untersuchungen (siehe Projekt 2013<sup>a</sup>) berücksichtigt. Diese Untersuchungen wurden wie folgt durchgeführt.

Die chemische Ausbeute für die Bestimmung von <sup>14</sup>C-anorganisch wurde intensiver untersucht. Als Testmatrix wurde eine Simulationslösung wie folgt hergestellt: Rund 77 g MgSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O und rund 269 g NaCl wurde auf 1 L mit bidestilliertem Wasser zu einer homogenen Lösung aufgefüllt. Es wurde ein pH-Wert von rund 6,0 festgestellt. Mit dieser Simulationslösung wurde die chemische Ausbeute an stabilem anorganisch gebundenem Kohlenstoff mittels Zugabe einer bekannten Menge an Karbonat bei verschiedenen Gesamtversuchsdauern ermittelt und mit der Testprobe verglichen, die für den Ergebnisbericht vom 17.10.2011 verwendet wurde. Die Versuche wurden wie unter Punkt 3.2 beschrieben durchgeführt, allerdings unter Variierung der Analysendauer. Insgesamt wurden zwei Versuche durchgeführt mit einer Analysendauer von rund 0,5 Stunden und 1,5 Stunden. Die Ergebnisse der jeweiligen chemischen Ausbeuten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Ergebnisse der chemischen Ausbeute in Abhängigkeit der Versuchsdauer. Die Messunsicherheiten beziehen sich auf ein Vertrauensniveau von 68,3%

Versuchsdauer (gerundet) [h]	Chemische Ausbeute [%]	
	Testprobe 2011	Simulationslösung 2013
0,5	entfällt	67,7 ± 2,5
0,75	75,6 ± 4,2	entfällt
1,5	78,1 ± 4,4	93,4 ± 3,8
6	85,5 ± 4,8	entfällt

<sup>a</sup> siehe Ergebnisbericht vom 13.08.2013

Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die Ausbeute mit längerer Analysendauer als rund 0,75 Std. zwar minimal anzusteigen scheint, diese Änderung aber nicht signifikant ist. Für die Proben wurde deshalb eine Gesamtanalysendauer von rund 1,5 Stunden gewählt. Die chemische Ausbeute für Karbonat liegt für die Simulationslösung 2013 im selben Größenbereich wie die Testlösung 2011. Die Auswertung der Aktivitätskonzentration des  $^{14}\text{C}$  erfolgt unter Verwendung einer chemischen Ausbeute von  $(93,4 \pm 3,8)\%$  bei einer Versuchsdauer von rund 1,5 Stunden.

#### 4.5.2 Externe Qualitätssicherungsmaßnahmen

Das URA-Laboratorium nimmt regelmäßig mit Erfolg an Vergleichsmessungen und Ringanalysen des Bundesamtes für Strahlenschutz teil.

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. Bestimmung der Aktivitätskonzentration des $^{14}\text{C}$

$^{14}\text{C}$  (Halbwertszeit: 5730 Jahre) ist ein reiner  $\beta$ -Strahler (mittlere Energie der  $\beta$ -Teilchen: 49,45 keV, maximale Energie rund 0,2 MeV), dessen Aktivität sehr empfindlich mit dem Quantulus 1220 bestimmt werden kann. Zur Unterscheidung von anderen  $\beta$ -Strahlern wird  $^{14}\text{C}$  vor der Messung in Form von  $^{14}\text{CO}_2$  aus den NaOH-Sammellösungen mittels ammoniakalischer Bariumchlorid-Lösung als  $\text{BaCO}_3$  gefällt. Die Freisetzung und anschließende Bindung erfolgt quantitativ und extrem selektiv.

### 5.1 Summe des als Karbonat und organisch gebundenes $^{14}\text{C}$ ( $^{14}\text{C}$ -gesamt)

#### Radiochemische Abtrennung von $^{14}\text{C}$ -gesamt:

Vorlage der Originalprobe in einem geschlossenen System, Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$  als Träger, Destillation der Probe bis zur Trockene und anschließendes Ausheizen des Rückstands, mittels Sauerstoffträgerstrom werden die entstehenden Gase über einen Katalysator in eine Gaswaschflasche mit 1 M NaOH geleitet, Zutropfen von Säure auf die Probe, das entstehende  $^{14}\text{CO}_2$  wird durch 1 M NaOH-Lösung geleitet, aus der 1 M NaOH Lösung wird nach Zugabe von 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Lösung  $\text{BaCO}_3$  mittels 1 M  $\text{BaCl}_2$  Lösung ausgefällt.

Aliquotentnahme und Vermischen mit bidest.  $\text{H}_2\text{O}$  und dem Szintillationscocktail QSA, Messen der Cocktails am LSC Quantulus 1220 im Kontrollbereich.

Die Messzeiten betragen in der Regel rund 750 Minuten pro Probe bei 1 g  $\text{BaCO}_3$  und rund 1973 Minuten pro Probe bei 2 g  $\text{BaCO}_3$ .

In der folgenden Tabelle 4a sind die Analysen- und Messparameter bei der radiochemischen Analyse von  $^{14}\text{C}$ -gesamt in neun Salzlösungsproben aus der Schachanlage ASSE II gezeigt.

**Tabelle 4a:** Analysen- und Messparameter bei der radiochemischen Analyse von  $^{14}\text{C}$ -gesamt in neun Salzlösungsproben aus der Schachanlage ASSE II (Probenanlieferung: 08.07.2015).

URA-Code#	Datum der Probe	Messstelle Asse	Proben-vo-lumen [L]	$\eta_{\text{chem}} [\%]^1$		SQP (E) <sup>2)</sup>
				Träger (gerundet)	Vorversuch	
1002123	30.06.2015	L658008	$0,173 \pm 0,001$	> 100	93,4 ± 3,7	925,02
1002124	02.07.2015	P750006/01	$0,160 \pm 0,001$	>> 100		912,17
1002125	02.07.2015	P750006/02	$0,121 \pm 0,001$	>>100 <sup>3)</sup>		885,61
1002126	02.07.2015	P750041	$0,101 \pm 0,001$	>>100 <sup>3)</sup>		911,42
1002127	02.07.2015	P750042	$0,020 \pm 0,001$	97,6		908,41
1002128	02.07.2015	P750043	$0,052 \pm 0,001$	> 100		883,22
1002129	02.07.2015	P750044	$0,163 \pm 0,001$	>>100		934,40
1002130	02.07.2015	P750071	$0,158 \pm 0,001$	>>100		920,88
1002131	02.07.2015	P750084	$0,103 \pm 0,001$	>>100		819,11

<sup>1)</sup> Da der Karbonatgehalt der einzelnen Salzprobenlösungen nicht genau bekannt ist, wurde der Wert der chemischen Ausbeute des Vorversuchs zur Aktivitätsbestimmung verwendet. Damit ist sichergestellt, dass keine wesentlichen Ausbeuteverluste stattgefunden haben und die Aktivitätskonzentration nicht unterschätzt wird.

<sup>2)</sup> SQP(E): Quenchparameter des LSC vom Typ Quantulus 1220

Der physikalische Wirkungsgrad für  $^{14}\text{C}$  wurde für 1 g  $\text{BaCO}_3$  und für 2 g  $\text{BaCO}_3$  bestimmt.

Es ergeben sich:

für 1 g  $\text{BaCO}_3$  und ein SQP(E) von rund 928:  $\eta_{\text{phys}} = (0,633 \pm 0,013)$  cps/Bq bei ROI<sup>b</sup> 50-500

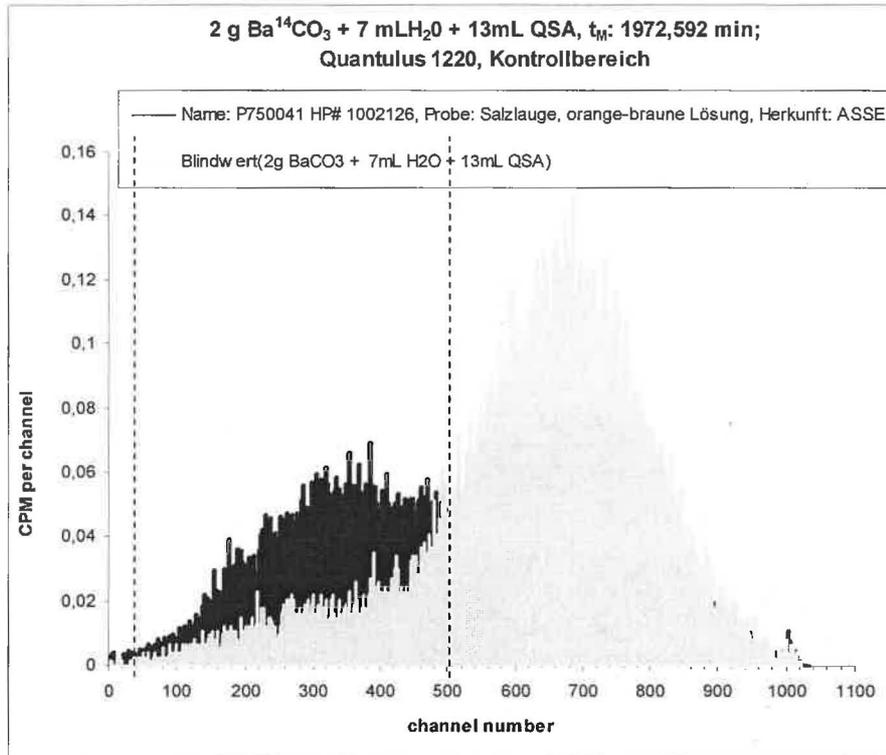
für 2 g  $\text{BaCO}_3$  und ein SQP(E) von rund 919:  $\eta_{\text{phys}} = (0,565 \pm 0,011)$  cps/Bq bei ROI 50-500

Ebenso wurden die Blindwerte für 1 g  $\text{BaCO}_3$  und für 2 g  $\text{BaCO}_3$  ermittelt und von der Bruttozählrate subtrahiert.

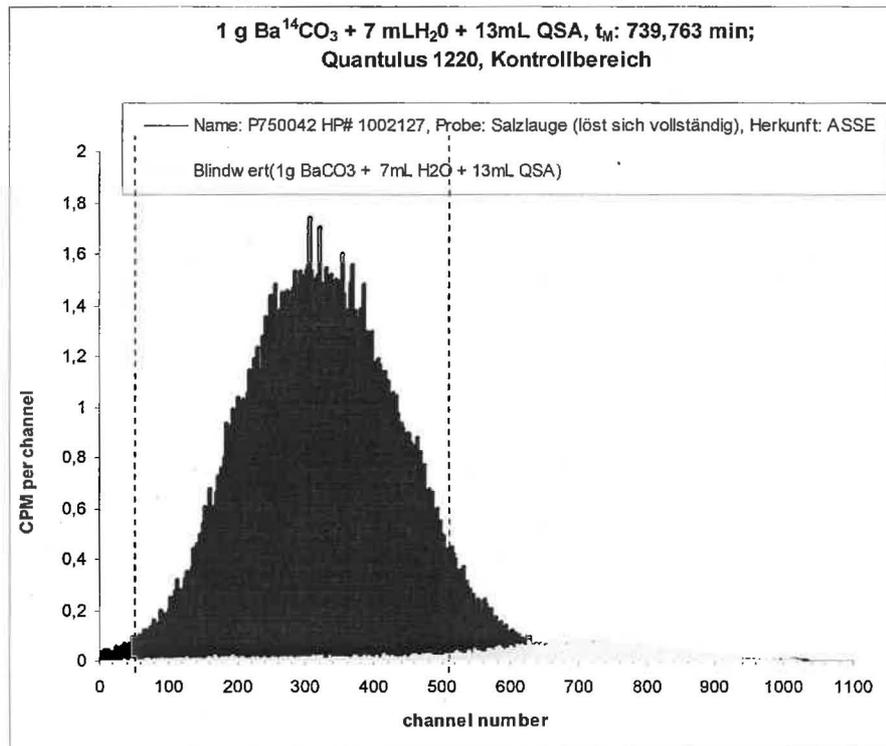
<sup>3)</sup> wegen Überschusses an Karbonatniederschlag wurde die Messung mit Einwaage von rund 2 g  $\text{BaCO}_3$  bei einer Messzeit von rund 1973 Minuten wiederholt.

<sup>b</sup> ROI: Region of Interest: Auswertungsbereich der channel numbers des LSC-Spektrums

In den folgenden Abbildungen 2a und 2b sind zwei Beispielspektren für <sup>14</sup>C abgebildet. Zum Vergleich enthält jede Abbildung auch den ermittelten Blindwert für <sup>14</sup>C.



**Abbildung 2a:** LSC-Spektrum des gesamten <sup>14</sup>C der Salzlösungsprobe mit der Bezeichnung „P750041“ (URA-Code# 1002126) im Vergleich zum Blindwert 2 g BaCO<sub>3</sub>. Ergebnis: Wert der Aktivitätskonzentration signifikant über der Nachweisgrenze.



**Abbildung 2b:** LSC-Spektrum des gesamten <sup>14</sup>C der Salzlösungsprobe mit der Bezeichnung „P750042“ (URA-Code# 1002127) im Vergleich zum Blindwert 1 g BaCO<sub>3</sub>. Ergebnis: Wert der Aktivitätskonzentration ist um den Faktor 830 über der Nachweisgrenze.

## 5.2 Als Karbonat gebundenes $^{14}\text{C}$ ( $^{14}\text{C}$ -anorganisch)

### Radiochemische Abtrennung von $^{14}\text{C}$ anorganisch:

Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$  als Träger, Zutropfen von Säure auf die Probe, das entstehende  $^{14}\text{CO}_2$  wird durch 1 M  $\text{NaOH}$ -Lösung geleitet, aus der 1 M  $\text{NaOH}$  Lösung wird nach Zugabe von 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Lösung  $\text{BaCO}_3$  mittels 1 M  $\text{BaCl}_2$  Lösung ausgefällt, Aliquotentnahme und Vermischen mit bidest.  $\text{H}_2\text{O}$  und dem Szintillationscocktail QSA, Messen der Cocktails am LSC Quantulus 1220 (Messzeit rund 750 Minuten pro Probe).

In der folgenden Tabelle 4b sind die Analysen- und Messparameter bei der radiochemischen Analyse von  $^{14}\text{C}$ -anorganisch in neun Salzlösungsproben aus der Schachtanlage ASSE II gezeigt.

**Tabelle 4b:** Analysen- und Messparameter bei der radiochemischen Analyse von  $^{14}\text{C}$ -anorganisch in neun Salzlösungsproben aus der Schachtanlage ASSE II (Probenanlieferung: 08.07.2015).

URA-Code#	Datum der Probe	Messstelle Asse	Proben-vo-lumen [L]	$\eta_{\text{chem}} [\%]^1$		SQP (E) <sup>2)</sup>
				Träger (gerundet)	Vorversuch	
1002123	30.06.2015	L658008	$0,190 \pm 0,001$	> 100	93,4 ± 3,7	924,85
1002124	02.07.2015	P750006/01	$0,180 \pm 0,001$	86,4		926,35
1002125	02.07.2015	P750006/02	$0,182 \pm 0,001$	97,8		925,26
1002126	02.07.2015	P750041	$0,097 \pm 0,001$	>>100 <sup>3)</sup>		926,20
1002127	02.07.2015	P750042	$0,185 \pm 0,001$	> 100		922,78
1002128	02.07.2015	P750043	$0,181 \pm 0,001$	≈ 100		927,72
1002129	02.07.2015	P750044	$0,180 \pm 0,001$	>100		929,93
1002130	02.07.2015	P750071	$0,175 \pm 0,001$	>100		929,68
1002131	02.07.2015	P750084	$0,174 \pm 0,001$	67,2		921,09

<sup>1)</sup> Da der Karbonatgehalt der einzelnen Salzprobenlösungen nicht genau bekannt ist, wurde der Wert der chemischen Ausbeute des Vorversuchs zur Aktivitätsbestimmung verwendet. Damit ist sichergestellt, dass keine wesentlichen Ausbeuteverluste stattgefunden haben und die Aktivitätskonzentration nicht unterschätzt wird.

<sup>2)</sup> SQP(E): Quenchparameter des LSC vom Typ Quantulus 1220

Der physikalische Wirkungsgrad für  $^{14}\text{C}$  wurde für 1 g  $\text{BaCO}_3$  und für 2 g  $\text{BaCO}_3$  bestimmt.

Es ergeben sich:

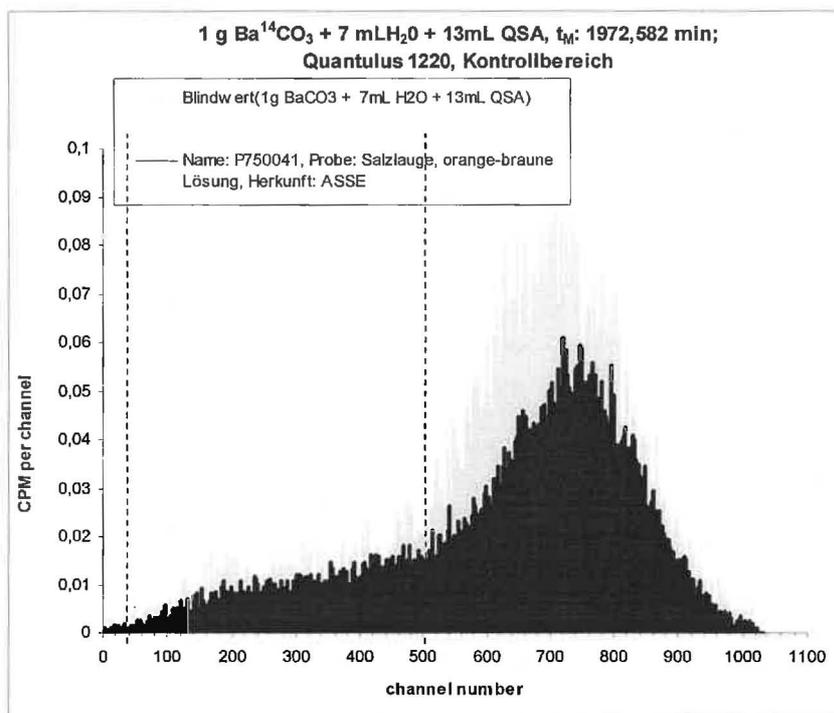
für 1 g  $\text{BaCO}_3$  und ein SQP(E) von rund 928:  $\eta_{\text{phys}} = (0,633 \pm 0,013)$  cps/Bq bei ROI<sup>c</sup> 50-500

für 2 g  $\text{BaCO}_3$  und ein SQP(E) von rund 919:  $\eta_{\text{phys}} = (0,565 \pm 0,011)$  cps/Bq bei ROI 50-500

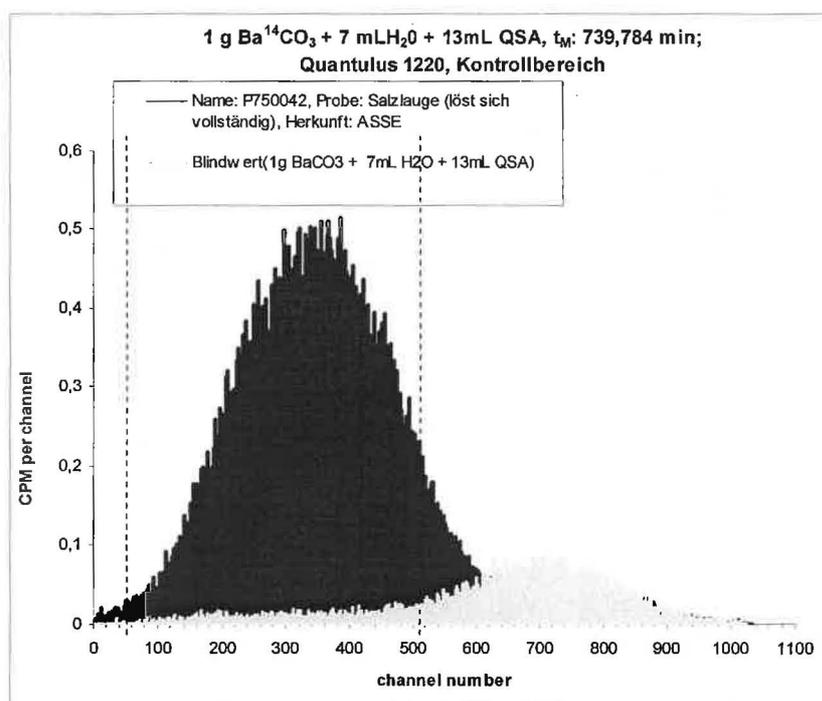
Ebenso wurden die Blindwerte für 1 g  $\text{BaCO}_3$  und für 2 g  $\text{BaCO}_3$  ermittelt und von der Bruttozählrate subtrahiert.

<sup>3)</sup> wegen Überschusses an Karbonatniederschlag wurde die Messung mit Einwaage von rund 2 g  $\text{BaCO}_3$  bei einer Messzeit von rund 1973 Minuten wiederholt.

<sup>c</sup> ROI: Region of Interest: Auswertungsbereich der channel numbers des LSC-Spektrums



**Abbildung 3a:** LSC-Spektrum des <sup>14</sup>C-anorganisch der Salzlösungsprobe mit der Bezeichnung „P750041“ (URA-Code# 1002126) im Vergleich zum Blindwert 2 g BaCO<sub>3</sub>. Ergebnis: Wert der Aktivitätskonzentration ist unter der Erkennungs- und der Nachweisgrenze.



**Abbildung 3b:** LSC-Spektrum des anorganischen <sup>14</sup>C der Salzlösungsprobe mit der Bezeichnung „P750042“ (URA-Code# 1002127) im Vergleich zum Blindwert 1 g BaCO<sub>3</sub>. Ergebnis: Wert der Aktivitätskonzentration ist um den Faktor 330 über der Nachweisgrenze.

### 6. Zusammenfassung der Ergebnisse <sup>14</sup>C-gesamt und <sup>14</sup>C-anorganisch

Die Ergebnisse der Analysen sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tabelle 5:** Ergebnisse der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von <sup>14</sup>C-gesamt und <sup>14</sup>C-anorganisch in neun Salzlösungen. Die Angabe der Aktivität ist auf das angegebene Datum bezogen. Die Messunsicherheiten beziehen sich auf ein Vertrauensniveau von 95 %. Die Erkennungs- (EKG) bzw. die Nachweisgrenzen (NWG) sind nach den KTA-Regeln berechnet.

URA-Code#	Bezeichnung Probe	Bezugsdatum	Messwerte <sup>14</sup> C-gesamt [Bq/L] <sup>1)2)</sup>					Messwerte <sup>14</sup> C-anorganisch [Bq/L] <sup>1)2)</sup>				
			EKG	NWG	<EKG	<NWG	Wert; 2-sig	EKG	NWG	<EKG	<NWG	Wert; 2-sig
1002123	L658008	30.06.2015	0,04	0,07	X	X						
1002124	P750006/01	02.07.2015	0,06	0,10	X	X						
1002125	P750006/02	02.07.2015	0,06	0,09	X	X						
1002126	P750041	17.07.2015	0,06	0,10			2,9	0,3	0,05	0,08	X	X
1002127	P750042	02.07.2015	0,4	0,7			560	50	0,04	0,06		18,5 1,7
1002128	P750043	02.07.2015	0,17	0,26			180	20	0,04	0,06		11,9 1,1
1002129	P750044	02.07.2015	0,04	0,07			68	7	0,04	0,06		0,27 0,04
1002130	P750071	02.07.2015	0,06	0,09			0,9	0,1	0,04	0,06	X	X
1002131	P750084	02.07.2015	0,13	0,20			4,3	0,5	0,06	0,09		0,10 0,05

<sup>1)</sup> statist. Kenngrößen (EKG, NWG) gemäß KTA-Regeln

<sup>2)</sup> "< EKG" oder "< NWG" ggf. ankreuzen

### 7. Sachbearbeiter/innen

Analytik	Sachbearbeiter/in	Unterschrift
<sup>14</sup> C	[Redacted]	[Redacted]
	Chemielaborantin [Redacted]	[Redacted]
	Chemielaborantin [Redacted]	[Redacted]
Auswertung	[Redacted]	[Redacted]



Bundesamt für Strahlenschutz

## Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2015 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2332116	Seite: 237 von 255
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2015
9A	65161000	LE	RB	0014	00		

### ANHANG E

**ERGEBNISSE DER CHEMISCH-PHYSIKALISCHEN ANALYTIK,  
VEREIN FÜR KERNVERFAHRENSTECHNIK UND ANALYTIK  
ROSSENDORF E.V., PRÜFBERICHT 2405.17, 10.11.2015**

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<h1>Prüfbericht</h1>	Seite	1 von 18
		Revision	1
	<h2>2405.17</h2>		vom

**Anschrift des Labors:** VKTA – Strahlenschutz, Analytik & Entsorgung Rossendorf e. V.  
 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik  
 PF 510119, 01314 Dresden  
 Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden  
 Tel.: 0351 / 260 3489, Fax: 0351 / 260 3190

**Auftraggeber:** Ercosplan Ingenieurgesellschaft-Geotechnik und Bergbau mbH  
 [REDACTED]  
 Arnstädter Str. 28  
 99096 Erfurt  
 [REDACTED]@ercosplan.com

**Auftragsnummer:**

**Auftragsdatum:** 08.07.2015

**Auftragsgegenstand:** saline Lösungen

**Probenzahl:** 31

**Probenahme durch:** Asse GmbH

**Probeneingang:** 08.07.2015

**Prüfzeitraum:** 08.07.2015 – 30.07.2015

**Analysenverfahren:** siehe Analysenergebnisse

**Bemerkungen:** siehe Ende des Prüfberichts

Der Prüfbericht ersetzt den Prüfbericht 2405.17 Revision 0 vom 03.08.15. Geändert wurden die Ammonium-Konzentrationen für die Proben 7, 8, 21, 22,24, 41. Die Änderungen sind grau hinterlegt.

**freigegeben:**

**Name:** [REDACTED]  
**Funktion:** Projektverantwortliche  
**Unterschrift:**

<sup>1)</sup> nicht akkreditiertes Verfahren    <sup>2)</sup> vom Nachauftragnehmer durchgeführt

Die Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die Prüfgegenstände.

Ohne Genehmigung des Labors darf der Prüfbericht nicht auszugsweise vervielfältigt werden.

Durch die DAkkS nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiertes Prüflaboratorium.  
 Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren.



 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	2 von 18
	<b>2405.17</b>			Revision	1
				vom	10.11.2015

## Analysenergebnisse:

		L658008/20150630/01			2405.17		Probe 1	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,205				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	31,2					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			114	9,46%	102	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			2,89	0,240%	1,52	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,815	0,068%	0,417	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			8,54	0,709%	7,20	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,050
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,0
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,90
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,089
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						17,3
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,92
Blei		DIN 38406 E 16						0,022
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						< 0,021
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			192	15,9%	111	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						42,5
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			8,27	0,686%	1,77	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			0,405	0,034%	0,104	336
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						42,5

		P725004/20150701/01			2405.17		Probe 2	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,217				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,9					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			94,4	7,76%	83,3	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			8,39	0,689%	4,35	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,448	0,037%	0,227	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			19,1	1,57%	15,9	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,049
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,86
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,24
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						11,8
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						5,15
Blei		DIN 38406 E 16						0,305
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,025
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			188	15,4%	107	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						120
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			18,2	1,50%	3,84	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			0,94	0,077%	0,239	775
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						120

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	3 von 18
	<b>2405.17</b>			Revision	1
				vom	10.11.2015

		L725005/20150701/01			2405.17		Probe 3	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,302				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	34,2					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			16,0	1,23%	14,3	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			30,9	2,37%	16,2	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,048	0,004%	0,025	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			82,3	6,32%	69,6	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,200
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,023
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,44
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						5,72
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,020
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						28,3
Blei		DIN 38406 E 16						0,003
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,535
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			238	18,3%	138	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						276
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			55,7	4,28%	11,9	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			2,81	0,216%	0,723	2158
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						276

		P725010/20150701/01			2405.17		Probe 4	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,301				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	34,1					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			9,97	0,77%	8,99	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			18,0	1,38%	9,54	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,038	0,003%	0,020	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			95,3	7,33%	81,3	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,69
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						9,53
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						8,15
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						21,9
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,008
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						17,9
Blei		DIN 38406 E 16						0,131
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,784
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			270	20,7%	158	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						408
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			34,2	2,63%	7,38	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,46	0,343%	1,16	3428
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						408

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>				Seite	4 von 18
					Revision	1
	<b>2405.17</b>				vom	10.11.2015

		L725006/20150701/01			2405.17		Probe 5	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,212				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,5					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			104	8,58%	91,9	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			5,99	0,494%	3,11	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,560	0,046%	0,284	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			12,7	1,05%	10,6	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,033
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,78
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,72
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						13,7
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,05
Blei		DIN 38406 E 16						0,023
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,161
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			188	15,5%	108	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						54,9
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			13,7	1,13%	2,90	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			0,664	0,055%	0,169	548
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						54,9

		P725007/20150701/01			2405.17		Probe 6	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,235				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,9					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			81,0	6,56%	72,4	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			14,9	1,21%	7,83	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,260	0,021%	0,133	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			27,8	2,25%	23,5	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,202
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						2,23
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						5,11
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						13,8
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,91
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						6,70
Blei		DIN 38406 E 16						0,001
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,128
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			198	16,1%	115	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						148
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			35,2	2,85%	7,54	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			1,42	0,115%	0,365	1150
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						148

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	5 von 18
	<b>2405.17</b>			Revision	1
				vom	10.11.2015

		P750006/20150702/01			2405.17		Probe 7	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,284				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,6					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			16,2	1,26%	14,0	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			16,9	1,32%	8,60	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,073	0,006%	0,036	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			78,1	6,08%	63,9	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						8,8
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						11,0
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						7,73
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						20,0
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,049
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						19,3
Blei		DIN 38406 E 16						11,37
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,19
Ammonium		DIN 38406 E 5-1			0,116	0,009%		90,3
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			228	17,8%	128	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						186
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			35,9	2,80%	7,43	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			3,50	0,273%	0,871	2726
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						186

		P750006/20150702/02			2405.17		Probe 8	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,268				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,4					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			23,5	1,85%	20,5	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			16,1	1,27%	8,27	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,084	0,007%	0,042	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			70,3	5,54%	58,1	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						3,12
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						1,59
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						7,37
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						16,6
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,063
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						18,2
Blei		DIN 38406 E 16						12,1
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,57
Ammonium		DIN 38406 E 5-1			0,063	0,005%		49,4
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			229	18,0%	130	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						188
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			30,3	2,39%	6,35	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			2,96	0,233%	0,744	2334
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						188

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>				Seite	6 von 18
	<b>2405.17</b>				Revision	1
					vom	10.11.2015

		P750023/20150702/01			2405.17		Probe 9	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,307				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,4					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			7,18	0,549%	6,38	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			11,6	0,888%	6,06	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,038	0,003%	0,020	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			94,3	7,21%	79,2	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,34
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,252
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						10,2
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						14,6
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,138
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						8,11
Blei		DIN 38406 E 16						5,70
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,82
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			278	21,3%	160	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						279
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			29,2	2,23%	6,21	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,75	0,363%	1,21	3634
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						279

		P750009/20150701/01			2405.17		Probe 10	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,354				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,4					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			2,34	0,173%	2,11	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,50	0,111%	0,793	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,037	0,003%	0,019	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			122	9,01%	104	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,06
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						5,02
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						27,3
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,250
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,901
Blei		DIN 38406 E 16						0,476
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,008
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			320	23,6%	187	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						1064
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			31,2	2,31%	6,72	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,98	0,368%	1,29	3678
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						1064

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	7 von 18
				Revision	1
	<b>2405.17</b>			vom	10.11.2015

		P750010/20150701/01			2405.17		Probe 11	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,326				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,8					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			4,78	0,360%	4,30	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			4,92	0,371%	2,60	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,032	0,002%	0,017	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			111	8,37%	94,5	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						2,55
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,090
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						18,0
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						11,5
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,550
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,20
Blei		DIN 38406 E 16						5,48
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,148
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			296	22,3%	173	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						703
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			33,0	2,49%	7,12	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			5,02	0,379%	1,30	3786
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						703

		P750061/20150701/01			2405.17		Probe 12	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,336				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,2					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			5,07	0,379%	4,48	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			6,08	0,455%	3,16	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,031	0,002%	0,016	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			108	8,08%	90,4	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						43,2
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						5,68
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						22,3
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						27,5
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,440
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						9,36
Blei		DIN 38406 E 16						0,656
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,04
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			271	20,3%	155	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						786
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			55,2	4,13%	11,68	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,50	0,337%	1,15	3368
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						786

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	8 von 18
	<b>2405.17</b>			Revision	1
				vom	10.11.2015

		P750064/20150701/01			2405.17		Probe 13	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,316				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	31,9					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			5,39	0,410%	4,83	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			6,32	0,480%	3,33	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,085	0,006%	0,043	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			107	8,13%	90,8	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,479
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,52
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,02
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,564
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						6,63
Blei		DIN 38406 E 16						0,403
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,024
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			291	22,1%	169	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						1033
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			26,9	2,04%	5,78	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,69	0,356%	1,21	3564
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						1033

		P750040/20150701/01			2405.17		Probe 14	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,317				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	29,1					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			5,57	0,423%	4,91	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			6,59	0,500%	3,41	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,023	0,002%	0,012	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			102	7,74%	85,0	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,88
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,129
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,39
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						6,20
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,177
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						8,88
Blei		DIN 38406 E 16						3,55
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,413
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			277	21,0%	158	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						532
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			32,5	2,47%	6,85	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			3,90	0,296%	0,99	2961
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						532

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	9 von 18
	<b>2405.17</b>			Revision	1
				vom	10.11.2015

		P750039/20150701/01			2405.17		Probe 15	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,349				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	28,9					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			2,41	0,179%	2,14	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,45	0,107%	0,755	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,029	0,002%	0,014	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			117	8,67%	98,1	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,71
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,104
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,08
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						33,8
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,278
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,02
Blei		DIN 38406 E 16						1,62
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,294
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			307	22,7%	176	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						912
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			31,9	2,36%	6,76	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,76	0,353%	1,21	3529
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						912

		P750049/20150701/01			2405.17		Probe 16	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,3				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	30,7					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			9,32	0,717%	8,30	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			14,3	1,100%	7,49	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,083	0,006%	0,042	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			94,4	7,26%	79,6	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,09
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,038
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,79
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						7,77
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,915
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						25,2
Blei		DIN 38406 E 16						1,06
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,189
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			273	21,0%	158	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						1046
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			25,8	1,98%	5,50	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			3,37	0,259%	0,86	2592
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						1046

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	10 von 18
	<b>2405.17</b>			Revision	1
				vom	10.11.2015

		P750041/20150702/01			2405.17		Probe 21	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,335				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,5					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			3,39	0,25%	2,99	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			2,85	0,21%	1,48	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,043	0,003%	0,022	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			111	8,31%	92,7	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						2,01
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,052
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						12,0
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						21,8
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,309
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,15
Blei		DIN 38406 E 16						4,22
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,74
Ammonium		DIN 38406 E 5-1			0,124	0,009%		92,9
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			293	21,9%	168	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						739
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			31,3	2,34%	6,60	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			5,55	0,416%	1,409	4157
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						739

		P750042/20150702/01			2405.17		Probe 22	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> bzw. µg g <sup>-1</sup>
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,237				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,2					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			73,5	5,94%	64,4	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			12,5	1,011%	6,44	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,239	0,019%	0,120	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			32,5	2,63%	27,0	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,72
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,897
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						7,72
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						46,3
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,5
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						10,9
Blei		DIN 38406 E 16						0,023
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,582
Ammonium		DIN 38406 E 5-1			1,010	0,082%		816
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			185	14,9%	105	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						263
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			37,9	3,07%	7,96	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			2,30	0,186%	0,580	1859
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						263

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	11 von 18
	<b>2405.17</b>			Revision	1
				vom	10.11.2015

		P750043/20150702/01			2405.17		Probe 23	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,262				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,0					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			41,1	3,26%	36,3	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			23,1	1,83%	12,0	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,097	0,008%	0,049	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			56,9	4,51%	47,5	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						6,03
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						2,77
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						5,70
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						41,9
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,043
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						16,7
Blei		DIN 38406 E 16						1,70
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,69
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			204	16,2%	117	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						243
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			46,9	3,71%	9,90	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			2,43	0,193%	0,617	1926
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						243

		P750044/20150702/01			2405.17		Probe 24	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,276				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,4					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			20,7	1,62%	18,5	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			22,2	1,74%	11,6	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,118	0,009%	0,06	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			73,8	5,78%	62,3	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						34,1
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						23,8
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,10
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						176
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,029
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						22,1
Blei		DIN 38406 E 16						5,66
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,65
Ammonium		DIN 38406 E 5-1			3,06	0,239%		2394
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			245	19,2%	142	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						109
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			32,9	2,57%	7,01	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			2,93	0,230%	0,752	2296
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						109

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>		Seite	12 von 18
	<b>2405.17</b>		Revision	1
			vom	10.11.2015

		P750045/20150702/01			2405.17		Probe 25	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,349				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,8					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			2,48	0,184%	2,23	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,58	0,117%	0,836	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,029	0,002%	0,015	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			120	8,90%	102	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						23,9
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						6,86
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						12,8
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						19,3
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,107
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,561
Blei		DIN 38406 E 16						2,20
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,22
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			319	23,6%	186	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						346
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			29,2	2,17%	6,29	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			6,42	0,476%	1,66	4759
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						346

		P750071/20150630/01			2405.17		Probe 26	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,333				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	36,5					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			3,94	0,296%	3,53	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			3,54	0,266%	1,86	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,084	0,006%	0,043	
Magnesium	(2)	DIN 38406 E 14			114	8,55%	96,6	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,998
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,045
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						13,7
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						11,4
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,335
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,878
Blei		DIN 38406 E 16						2,74
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,33
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			316	23,7%	183	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						878
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			13,4	1,00%	2,86	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			6,54	0,491%	1,68	4906
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						878

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	13 von 18
	<b>2405.17</b>			Revision	1
				vom	10.11.2015

		L553007/20150630/01			2405.17		Probe 28	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> bzw. µg g <sup>-1</sup>
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,282				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	34,2					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			88,0	6,86%	79,3	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			35,6	2,78%	18,9	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,077	0,006%	0,040	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			27,1	2,11%	23,1	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,367
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,460
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,28
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,350
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,068
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						6,55
Blei		DIN 38406 E 16						0,015
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						< 0,006
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			174	13,6%	102	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						212
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			87,1	6,79%	18,8	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			0,730	0,057%	0,189	569
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						212

		L574006/20150630/01			2405.17		Probe 29	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,29				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	34,5					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			76,2	5,91%	69,2	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			39,0	3,02%	20,8	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,062	0,005%	0,032	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			34,2	2,65%	29,4	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,093
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,90
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,23
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,020
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						9,22
Blei		DIN 38406 E 16						0,002
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						< 0,014
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			179	13,8%	105	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						222
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			98,8	7,66%	21,5	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			1,05	0,081%	0,274	814
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						222

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	14 von 18
	<b>2405.17</b>			Revision	1
				vom	10.11.2015

		P725020/20150701/01			2405.17		Probe 30	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,231				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	34,3					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			74,0	6,01%	64,9	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			12,0	0,97%	6,19	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,230	0,019%	0,116	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			32,4	2,63%	26,9	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,114
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,658
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						7,29
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						28,4
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,43
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						5,61
Blei		DIN 38406 E 16						0,034
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,435
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			187	15,2%	107	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						930
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			29,6	2,41%	6,22	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			1,57	0,128%	0,396	1275
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						930

		P750153/20150701/01			2405.17		Probe 37	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,308				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	30,9					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			7,79	0,596%	6,92	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			14,2	1,09%	7,42	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,022	0,002%	0,011	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			95,9	7,33%	80,6	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,07
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,130
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,21
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,50
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,427
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						33,4
Blei		DIN 38406 E 16						1,51
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,223
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			270	20,6%	155	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						628
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			35,1	2,68%	7,46	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			3,31	0,253%	0,846	2531
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						628

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	15 von 18
	<b>2405.17</b>			Revision	1
				vom	10.11.2015

		P750154/20150701/01		2405.17		Probe 38		
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,31				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	31,0					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			8,18	0,624%	7,30	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			15,7	1,20%	8,24	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,022	0,002%	0,011	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			97,2	7,42%	82,1	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,504
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,069
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,06
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,79
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,407
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						33,8
Blei		DIN 38406 E 16						1,23
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,211
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			274	20,9%	158	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						666
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			35,0	2,67%	7,47	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			2,08	0,159%	0,534	1588
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						666

		P750084/20150702/01		2405.17		Probe 41		
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,318				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,0					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			5,29	0,401%	4,61	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			6,1	0,46%	3,13	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,05	0,004%	0,024	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			99,8	7,57%	82,3	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						27,238
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						21,472
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						12,14
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						71,78
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,416
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,9
Blei		DIN 38406 E 16						6,70
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,904
Ammonium		DIN 38406 E 5-1			0,194	0,015%		147
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			274	20,8%	155	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						168
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			29,2	2,21%	6,08	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,88	0,370%	1,223	3703
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						168

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>			Seite	16 von 18
	<b>2405.17</b>			Revision	1
				vom	10.11.2015

		P750161/20150702/01		2405.17		Probe 42		
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,305				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	34,3					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			7,90	0,605%	7,09	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			13,5	1,03%	7,13	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,035	0,003%	0,018	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			99,2	7,60%	84,3	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,34
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,01
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,95
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,595
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						22,7
Blei		DIN 38406 E 16						0,51
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						<0,01
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			282	21,6%	164	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						747
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			25,4	1,95%	5,46	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			3,66	0,280%	0,946	2805
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						747

		P725019/20150701/01		2405.17		Probe 43		
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,219				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,9					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			87,5	7,18%	77,2	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			9,84	0,807%	5,10	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,383	0,031%	0,194	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			23,4	1,92%	19,5	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,041
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,131
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,59
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,82
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						10,6
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						6,51
Blei		DIN 38406 E 16						0,237
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,047
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			189	15,5%	108	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						178
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			19,8	1,63%	4,19	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			1,09	0,089%	0,277	894
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						178

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>		Seite	17 von 18
	<b>2405.17</b>		Revision	1
			vom	10.11.2015

		P750162/20150702/01					2405.17	Probe 44		
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm <sup>-3</sup>	g L <sup>-1</sup>	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg <sup>-1</sup> Lösung		
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,307						
Temperatur		vor-Ort-Parameter	34,2							
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			7,36	0,563%	6,50			
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			12,6	0,96%	6,54			
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,04	0,003%	0,019			
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			97,3	7,44%	81,3			
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						4,45		
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,061		
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,56		
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,30		
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,559		
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						17,7		
Blei		DIN 38406 E 16						0,796		
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,010		
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			270	20,7%	155			
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						707		
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8								
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			27,7	2,12%	5,85			
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			3,70	0,283%	0,940	2831		
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						707		

 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>		Seite	18 von 18
	<b>2405.17</b>		Revision	1
			vom	10.11.2015

				Ionenbilanz = (Anionkonz.-Kationkonz.)*2/(Anionkonz.+Kationkonz.) Konz. in mmol/L eq
Auftrag	SNr	PrNr	Externe Kenn.	IB-Fehler (%)
2405	17	1	L658008/20150630/01	3,2
2405	17	2	P725004/20150701/01	3,9
2405	17	3	L725005/20150701/01	4,3
2405	17	4	P725010/20150701/01	4,2
2405	17	5	L725006/20150701/01	2,7
2405	17	6	P725007/20150701/01	-2,3
2405	17	7	P750006/20150702/01	4,7
2405	17	8	P750006/20150702/02	1,5
2405	17	9	P750023/20150702/01	-1,6
2405	17	10	P750009/20150701/01	4,2
2405	17	11	P750010/20150107	3,8
2405	17	12	P750061/20150701/01	4,5
2405	17	13	P750064/20150701/01	3,9
2405	17	14	P750040/20150701/01	3,0
2405	17	15	P750039/20150701/01	4,0
2405	17	16	P750049/20150701/01	3,0
2405	17	21	P750041/20150702/01	4,0
2405	17	22	P750042/20150702/01	3,8
2405	17	23	P750043/20150702/01	4,4
2405	17	24	P750044/20150702/01	1,1
2405	17	25	P750045/20150702/01	3,4
2405	17	26	P750071/20150630/01	3,8
2405	17	28	L553007/20150630/01	3,3
2405	17	29	L574006/20150630/01	0,2
2405	17	30	L574006/20150701/06	4,4
2405	17	37	P750153/20150701/01	2,5
2405	17	38	P750154/20150701/01	3,2
2405	17	41	P750084/20150702/01	2,7
2405	17	42	P750161/20150702/01	3,5
2405	17	43	P725019/20150701/01	4,1
2405	17	44	P750162/20150702/01	4,6

**Bemerkungen:** Die Ionenbilanzfehler liegen unter 5%.

---- Ende des Prüfberichtes ----