

DAS KALORIMETER ALS MESSGERÄT
FÜR DIE AKTIVITÄT RADIOAKTIVER STOFFE⁺⁾

Heinz Ramthun

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig
Fed. Rep. Germany

Abstract

After explaining the concept of radioactivity, its quantitative description and its measurement the caloric determination of activity is exemplified in detail. Distinction is made between the simple case of pure particle emitters and those which also emit photons. In the latter case the heat power related to activity depends on the calorimeter used and can only be estimated if the energy-dependent fraction of absorbed photons is known. As an example the substantially differing heat output measured under strongly varied absorption conditions is quoted for three highly active sources (Co-60, Cs-137 and Ir-192). The fact that for one source all heating powers result in nearly the same activity value verifies well the usefulness of this method. Further applications are the measurement of half-lives and the caloric burn-up determination at spent nuclear fuels.

⁺⁾ nach einem Vortrag anlässlich der 3. Ulmer Kalorimetrietage am 17. und 18. September 1979.

Zusammenfassung

Nach allgemeinen Betrachtungen über die Radioaktivität, ihre quantitative Beschreibung und ihre Messung wird die kalorische Aktivitätsbestimmung näher erläutert. Es wird zwischen dem einfachen Fall der reinen Teilchenstrahler und solchen unterschieden, die auch Photonen emittieren. Bei letzteren hängt die aktivitätsbezogene Wärmeleistung von dem jeweils benutzten Kalorimeter ab und kann nur berechnet werden, wenn die energieabhängige Absorption der Photonen bekannt ist. Als Beispiel wird die Messung von drei starken Radionuklidquellen (^{60}Co , ^{137}Cs und ^{192}Ir) bei sehr unterschiedlichen Absorptionsverhältnissen angeführt. Die für jeweils eine Quelle erhaltenen Aktivitätswerte stimmen innerhalb der Meß- und Datenunsicherheiten so gut überein, daß sie eine wichtige Rechtfertigung für diese Methode liefern. Andere Anwendungen sind die Bestimmung von Halbwertszeiten und die kalorische Abbrandbestimmung an bestrahlten Kernbrennstoffen.

Man bezeichnet eine Atomart als radioaktiv, wenn sich ihre Atome spontan umwandeln ("zerfallen") und dabei Strahlen aussenden. Abhängig von der Art der emittierten Strahlen (α -, β - oder γ -Strahlen) ändern sich dabei die Ordnungszahl, die Massenzahl und/oder nur ihr Energiezustand⁺).

Für das Verhalten eines einzelnen Atoms kann man nur aus einem großen Kollektiv gewonnene Wahrscheinlichkeitsaussagen machen, etwa derart "die Wahrscheinlichkeit, sich in dem Zeitintervall Δt radioaktiv umzuwandeln, hat den Wert p ". Mit Hilfe der folgenden aus Beobachtungen abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten

- die Wahrscheinlichkeit p ist unabhängig von der Vorgeschichte und von den gegenwärtigen Umständen (Druck, Temperatur, Bindung an andere Atome, Aggregatzustand usw.)
und
- p hängt nur von der Länge des Zeitintervalls Δt ab und ist für genügend kleine Δt diesem proportional ($p = \lambda \cdot \Delta t$)

⁺) ausführliche Definition z.B. in DIN 6814, Blatt 4

hat von Schweidler ¹⁾ schon 1905 das Gesetz für den radioaktiven Zerfall abgeleitet. Es lautet

$$A = - \frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N_0 \quad (1)$$

darin sind λ die Zerfallskonstante und N_0 die Atomanzahl der radioaktiven Atomart. Da mit der radioaktiven Umwandlung eine Abnahme von N_0 verbunden ist, wird auch A laufend kleiner. Das Gesetz für die Zeitabhängigkeit der Aktivität A

$$A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (2)$$

erhält man durch Integration von Gl.(1). Führt man noch die häufig zur Charakterisierung und auch zur Identifizierung benutzte Halbwertszeit T ein, so liefert Gl.(2) ihren Zusammenhang mit der Zerfallskonstanten λ :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T}$$

T kann Werte annehmen, die zwischen Bruchteilen einer Sekunde und vielen Jahrmillionen liegen (die Halbwertszeit von ^{238}U beträgt z.B. $4,5 \cdot 10^9$ Jahre).

Die Aktivität hat die Dimension einer reziproken Zeit und ihre SI-Einheit ist daher 1/Sekunde. Seit 1977 trägt sie den Namen des Entdeckers der Radioaktivität, Becquerel (Kurzname Bq). Mit der alten Aktivitätseinheit Curie (Ci), die noch bis 1985 benutzt werden darf, steht sie in der Beziehung

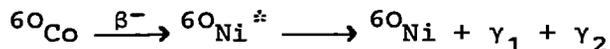
$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

Bei der üblichen Art der Aktivitätsbestimmung werden über eine hinreichend lange Zeit t die in der vorgelegten Probe ablaufenden Kernumwandlungen gezählt. Hierzu dienen Detektoren, die auf die emittierte Strahlung durch Abgabe eines elektrischen Impulses reagieren. Diese Impulse werden anschließend verstärkt und in einer geeigneten Anordnung gezählt (heute meist auf elektronischem Wege gespeichert). Meist sind danach komplizierte Überlegungen und zusätzliche Messungen anzustellen, um das Verhältnis $V = n/N_0$ aus der registrierten Impulsanzahl n und der Anzahl radioaktiver Umwandlungen N_0 zu ermitteln. Durch Totzeiteinfluß und durch Selbstabsorption der Strahlung wird V von der Impulsrate und vom Aufbau der Quelle abhängig.

Wenn V bekannt ist, ergibt sich die gesuchte Aktivität A aus

$$A = \frac{n}{V \cdot t}$$

Ein sehr wirkungsvolles Verfahren der absoluten Aktivitätsbestimmung ist die Koinzidenzmessung. Sie ist dann anwendbar, wenn bei der radioaktiven Umwandlung zwei Teilchen gleichzeitig emittiert werden. Häufig ist die Aussendung eines β -Teilchens mit einem γ -Quant verknüpft, das die Anregungsenergie des bei der Umwandlung neu entstandenen Atomkerns abführt. Ein Beispiel ist das in Medizin und Technik häufig angewandte ^{60}Co



Hier wird die Anregungsenergie des aus dem Kobalt entstandenen Nickelatoms in zwei aufeinander folgenden Schritten, nämlich γ -Quanten von 1,17 MeV und 1,33 MeV abgegeben.

Bei der Koinzidenzzählung wirkt die Strahlung auf zwei Detektoren, von denen in unserem Beispiel der eine mit der Nachweiswahrscheinlichkeit w_β auf die β -Teilchen und der andere mit w_γ auf die γ -Quanten ansprechen möge. Neben den Zählkanälen für die β - und für die γ -Teilchen gibt es noch einen dritten, der sich von der zwischen beiden liegenden Koinzidenzstufe ableitet. Diese elektronische Schaltung gibt immer dann einen elektrischen Impuls in das nachgeschaltete Zählwerk, wenn der β - und γ -Kanal zugleich auf dieselbe Umwandlung angesprochen haben. Nach dem Multiplikationssatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist die Wahrscheinlichkeit für den gleichzeitigen Nachweis der Kernumwandlung in beiden Zählern gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten. Somit können wir formal aufschreiben, welche Impulsanzahlen in den drei oben beschriebenen Zählkanälen zu erwarten sind

$$N_\beta = w_\beta \cdot N_0$$

$$N_\gamma = w_\gamma \cdot N_0$$

$$N_c = w_\beta \cdot w_\gamma \cdot N_0$$

Wie man leicht erkennt, ergibt sich die gesuchte Aktivität $A = N_0/t$ mit Hilfe des Quotienten

$$N_0 = N_\beta \cdot N_\gamma / N_c$$

aus den drei Zählerinhalten N_β , N_γ und N_c .

Eine ganz andere Art der Aktivitätsbestimmung bietet die Kalorime-

trie. Sie eignet sich vorzugsweise zur Bestimmung mittelgroßer und großer Aktivitäten, die mit Zählverfahren ohnehin nicht erfaßt werden können; sie ist die einzig mögliche Meßmethode, wenn die zu messenden radioaktiven Quellen "umschlossen", d.h. allseits dicht gekapselt sind. Dies ist in der Regel bei allen kommerziellen Anwendungen der Fall. Grundgedanke dieses Meßverfahrens ist, daß die Strahlung in der Kalorimeterwand absorbiert wird, ihre kinetische Energie sich darin vollständig in Wärme umwandelt und die gemessene "Energierate" (= Wärmeleistung) P nach

$$A = P/\bar{E}$$

in die Umwandlungsrate A (= Aktivität) umgerechnet werden kann, wenn man die im Mittel bei einer radioaktiven Umwandlung freiwerdende Energie \bar{E} kennt. Vollständige Absorption tritt bei Teilchenstrahlung schon in wenige Millimeter dicken Metallwänden ein und die praktisch vollständige Umwandlung in Wärme ist experimentell sichergestellt. Bei energiereicher β -Strahlung sind ggf. geringfügige Korrekturen für die Energie notwendig, die als Bremsstrahlung das System verläßt ²⁾. Bei α -Strahlern erhält man \bar{E} aus der meist sehr gut bekannten Energie E_α des α -Teilchens nach

$$\bar{E} = \frac{A_r}{A_r - 4} \cdot E_\alpha$$

wo die auf den Restkern übertragene Rückstoßenergie berücksichtigt wird. A_r ist die relative Atommasse vor Emission des α -Teilchens. Bei β -Strahlern ist für \bar{E} die mittlere β -Energie einzusetzen, die man aus Tabellen ³⁾ entnehmen oder mit Hilfe von Rechenprogrammen erhalten kann. Die Zahlenwertgleichung für die Berechnung der Wärmeleistung P in Watt aus \bar{E} in MeV und der Aktivität A in Curie lautet

$$P = 5,928 \cdot 10^{-3} \cdot A \cdot \bar{E}$$

Tabelle 1 gibt für einige reine Teilchenstrahler Werte für die aktivitätsbezogene Wärmeleistung und damit eine Vorstellung von der kalorisch meßbaren Mindestaktivität.

Radionuklid	P/A in mW/Ci	
^3H	0,033	Tabelle 1. Aktivitätsbezogene Wärmeleistungen für einige Teilchenstrahler
^{14}C	0,290	
^{32}P	4,12	
($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$)	6,74	Man sieht, daß man 3 Ci Tritium, bzw. 0,003 Ci ^{241}Am benötigt, um etwa 0,1 mW als primäre Meßgröße zu erhalten.
^{141}Ce	0,93	
^{147}Pm	0,38	
^{210}Po (α)	32,7	
^{241}Am (α)	33,4	

Kompliziertere Überlegungen muß man anstellen, wenn die betrachtete radioaktive Quelle ein Gemischtstrahler ist, d.h. wenn neben einer Teilchenstrahlung auch Photonenstrahlung auftritt. Man kann hier zwei Grenzfälle konstruieren, die beide nur eine begrenzte Genauigkeit in Bezug auf die angestrebte Aktivität zulassen. Der eine Grenzfall entsteht dann, wenn man die Wandstärke so dünn macht, daß gerade die Teilchenstrahlung vollständig absorbiert wird, der Anteil der absorbierten Photonenenergie jedoch vernachlässigbar klein ist. Diese Näherungsmethode ist speziell für solche γ -Strahler geeignet, die hochenergetisch sind, also nur in geringem Maße absorbiert werden. Der andere Grenzfall strebt eine möglichst vollständige Absorption der γ -Strahlung an. Die hierzu notwendige Wandstärke macht jedoch das Kalorimeter meist recht unempfindlich und träge. Geeignet ist sie für niederenergetische γ -Strahlung.

Die gebräuchlichsten Radionuklide emittieren jedoch Photonenstrahlung im mittleren Energiebereich und erfordern zur genauen Berechnung der Aktivität die Kenntnis des absorbierten Bruchteils der Photonenenergie in der Kalorimeteranordnung. Am besten wird er mit Hilfe der Monte-Carlo-Rechnung bestimmt. Sie hat den Vorteil, daß auch relativ komplizierte Anordnungen der Berechnung zugänglich sind und daß Mehrfachstreuungen, wie sie beim Compton-Prozeß auftreten, berücksichtigt werden können. Da für ausreichende statistische Sicherheit viele tausend Photonenschicksale "durchgespielt" werden müssen, sind

solche Rechnungen sehr rechenzeitintensiv und können sinnvoll nur auf entsprechend großen und schnellen Anlagen durchgeführt werden. Für kalorische Aktivitätsbestimmungen stehen in der PTB Zwillings-Mikrokalorimeter, Wärmestrom-Kalorimeter, Isotherm-Kalorimeter, adiabatische Kalorimeter und ein Großkalorimeter (für bestrahlte MTR-Kernbrennstoffelemente) zur Verfügung. Über ihre charakteristischen Daten gibt die Zusammenstellung am Ende dieses Berichts Aufschluß. Unter den Anwendungen seien neben der reinen Aktivitätsbestimmung noch die Messung der Halbwertszeiten von Radionukliden und die Bestimmung des Abbrandwertes von gebrauchten Kernbrennstoffelementen erwähnt.

Halbwertszeiten erhält man nach

$$T = \frac{(t_j - t_0) \cdot \ln 2}{\ln P_0 - \ln P_j}$$

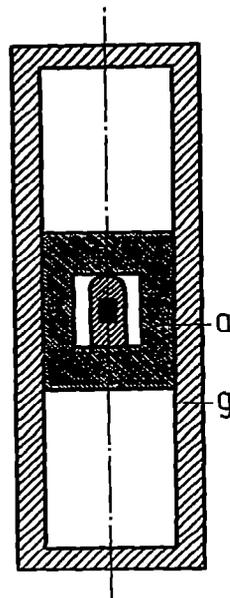
durch wiederholte Messung der Wärmeleistung, wobei i.a. ein Ausgleichsverfahren benutzt wird, wenn mehr als zwei Messungen vorliegen. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der Zählmethode liegt in der Konstanz der Wärmeausbeute (bezogen auf die Aktivität). Die Konstanz der Zählausbeute kann über lange Zeiten in den meisten Fällen nicht gewährleistet werden. Wenn die gesuchte Halbwertszeit so groß ist, daß in der zur Verfügung stehenden Zeit keine nennenswerte Abnahme der Wärmeleistung erfolgt, kann sie aus der spezifischen Aktivität $a = A/m$ nach

$$T = \frac{N_A \cdot \ln 2}{a \cdot A_r}$$

ermittelt werden. Darin sind m - Masse des Radionuklids, N_A - Avogadro-Konstante und A_r - relative Atommasse. Ein Beispiel für den zweiten Weg ist die kalorische Halbwertszeitbestimmung von ^{241}Am ⁴⁾, die auf einen Wert von $(432,0 \pm 0,2)$ Jahren führte.

Ein gut durchschaubares Beispiel für die Aktivitätsbestimmung bei Gemischtstrahlern und die Wirksamkeit der Energieabsorptionsrechnungen für Photonen bieten drei Messungen, die in der PTB in einem Wärmestromkalorimeter mit unterschiedlichen Absorbern ausgeführt wurden ⁵⁾. Hierbei reichte die Wandstärke des Kalorimetergehäuses allein aus, um die vollständige Absorption der immer vorhandenen Teilchenstrahlung auch bei den Messungen ohne zusätzlichen Absorber sicherzustellen.

Bild 1 zeigt einen schematischen Längsschnitt durch das Kalorimetergehäuse (g) mit der radioaktiven Quelle und dem auswechselbaren Absorber (a). Die Vereinfachungen in der Darstellung entsprechen denen, die für die Geometrieingabe bei der Monte-Carlo-Rechnung benutzt wurden.



Die nachfolgende Tabelle enthält die gemessenen Wärmeleistungen P in mW, die daraus berechneten Aktivitätswerte A , deren Mittelwert \bar{A} für eine Quelle und die zugehörigen Standardabweichungen s .

Tabelle 2.

Absorber	Co-60		Cs-137		Ir-192	
	P mW	A TBq	P mW	A TBq	P mW	A TBq
ohne	231,7	3,82	22,44	0,4103	43,08	0,563
Pb ⁺	431,9	4,02	-	-	-	-
Al	-	-	24,30	0,4116	45,89	0,559
Fe	451,3	3,82	27,70	0,4102	54,27	0,552
Cu	508,5	3,91	28,49	0,4106	56,46	0,549
Pb	654,8	3,74	37,26	0,4097	82,22	0,531
Au	-	-	-	-	87,52	0,547
	$\bar{A} =$	3,86		0,4103		0,550
	$s = \pm$	0,05		\pm 0,0005		\pm 0,005

Für die Aktivitätsberechnung wurden folgende Beziehungen benutzt:

$$\text{Co-60: } A = 10^{11} \cdot P / (1,546 + \beta_1 \cdot 18,77 + \beta_2 \cdot 21,34)$$

$$\text{Cs-137: } A = 10^{11} \cdot P / (4,142 + \beta \cdot 8,851)$$

$$\text{Ir-192: } A = 10^{11} \cdot P / (3,677 + 0,01602 \cdot \sum \beta_i \cdot h_i \cdot E_i)$$

darin ist β jeweils der Bruchteil der absorbierten γ -Strahlenenergie

⁺ bei geringerer Wandstärke

Ganz kurz soll noch auf die kalorische Abbrandbestimmung eingegangen werden. Sie wurde in der PTB entwickelt ^{6) 7)} und bietet ein zerstörungsfreies Verfahren, um in relativ kurzer Zeit den Abbrandzustand, die Spaltproduktaktivitäten, das erbrütete Plutonium und die Dosisleistung in der Umgebung des Brennstoffelementes abzuschätzen. Beladen, Messen und Entladen finden unter Wasser im Abklingbecken des Reaktors statt; die Auswertung der Eingabe- und Meßdaten übernimmt ein Rechenprogramm. Bild 2 zeigt den schematischen Aufbau des zylindrischen Kalorimeters, das an einem Stativ auf- und abbewegt werden kann. Die Lage des Brennstoffelementes ist gestrichelt angedeutet. Bild 3 zeigt den Verlauf der γ -Strahlenabsorption als Funktion der Photonenenergie für diese Meßgeometrie.

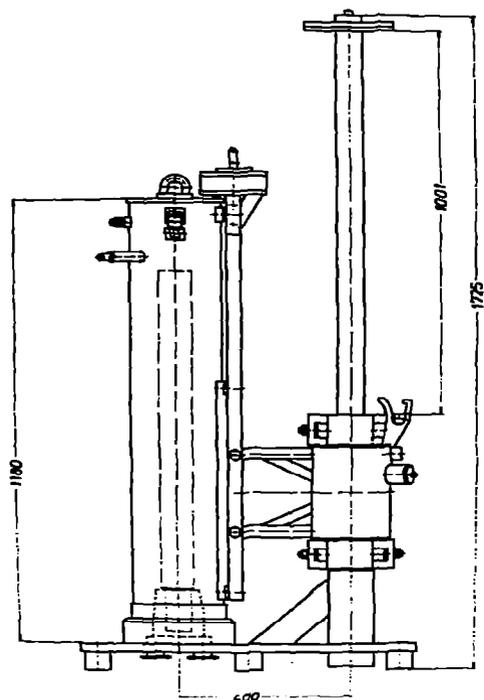


Bild 2. Schema des Großkalorimeters für bestrahlte MTR-Brennelemente

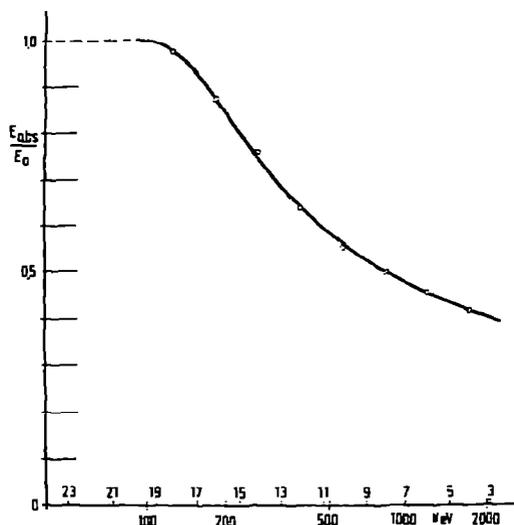


Bild 3. Verlauf der relativen γ -Strahlenabsorption im Großkalorimeter als Funktion der Energie

Man erkennt, daß γ -Quanten mit Energien unter 100 keV total absorbiert werden. Diese Information wird neben anderen Daten über die Bestrahlungsgeschichte, über Masse und Isotopenanteile des Kernbrennstoffes, über Wirkungsquerschnitte und Spaltprodukt Daten von dem Rechenprogramm für die Auswertung benötigt.

Die Ergebnisse wurden mit der ebenfalls zerstörungsfreien Abbrandbestimmung durch γ -Strahlenspektroskopie verglichen und stimmten im Rahmen der Meß- und Datenunsicherheiten gut überein. In einigen Fällen, in denen mit kleineren Proben gearbeitet wurde, konnten diese aufgelöst und es konnte mit Hilfe der Massenspektroskopie die Änderung der Isotopenzusammensetzung untersucht werden. Diese direkte Bestimmung der Meßgröße ist die Hauptstütze für die Brauchbarkeit des neuen Verfahrens.

Literatur

1. von Schweidler, E.; Comptes Rendus du Premier Congrès International Pour l'Etude de la Radiologie et de l'Ionisation, Liège (1905), S.1
2. Ramthun, H.; Microcalorimetric determination of the mean β -energy of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$; Standardization of radionuclides, IAEA Proceedings, Wien (1967) S. 589
3. Nuclear Data Tables, Academic Press New York und London, fortl.
4. Ramthun, H.; Müller, W.; Kalorimetrische Neubestimmung der Halbwertszeit des ^{241}Am , Int. J. Appl. Rad. Isotopes 26 (1975), S. 589
5. Ramthun, H.; PTB-Jahresbericht (1975), S. 256
6. Ramthun, H.; Debertin, K.; Burn-up determination of irradiated fuels by means of their heat output. Teil I, Atomkernenergie 19 (1972), S. 17
7. Debertin, K.; Ramthun, H.; dass., TeilIII, Atomkernenergie 21 (1973), S. 119

KALORIMETER ZUR AKTIVITÄTSBESTIMMUNG RADIOAKTIVER QUELLEN

Lfd. Nr.	Typ und Funktionscharakteristika	Meßraum Angaben in mm	Wand in mm	Ansprechwert in mW S = 95 %	Empfindlichkeit $\mu\text{V/mW}$	Meßdauer	Rel. Stand.-Abweichung %
1	Zwillingskal./Substitutionsprinzip/52 Cu-Konstantan-Thermopaare	16 \emptyset x 48	3, Cu	0,0002	118	3d - 8d	0,03 - 0,1
2	Wärme Strommessung, 1093 Chromel-Alumel-Thermopaare	23 \emptyset x 92	4, Al	0,1	18	1h - 2h	0,3
3	Isothermmantel, Cu-Temp.-Meßbrücke, 2,5 mm Luftspalt	25 \emptyset x 95	2,5Cu	0,1	14,6	2h	0,5 - 1
4a	Adiabatisches Kal. mit doppelter automat. Temp.-Regelung, Temp.-Registrierung durch Pt-Widerstandsthermometer, 40 l Wasserbad, Peltier-Kühlung bei kleiner Wärmeleistung	70x40x5	2, Cu	0,1	97 h ⁻¹⁺)	2h - 8h	0,1 - 0,3
4b		"	3, Cu				
4c		40 \emptyset x 16	2,5Cu				
5	Isothermmantel, Temp.-Meßbrücke mit 4 NTC-Widerständen à 5 k Ω , 13 mm He-Spalt	45 \emptyset x 120	2,5Cu	0,2	128	3h	1 - 2
6	Großkal. für MTR-Kernbrennstoffelemente, Isothermmantel für Unterwasser-Betrieb, 6 mm He-Spalt, Temp.-Meßbrücke aus Cu-Draht	120 \emptyset x 900	9, Cu	10	0,92	3h - 5h	1

+) Änderung der Brückenspannung pro Stunde