

RAMEBÄCK HENRIK, ÅGREN GÖRAN, NYGREN ULRIKA, TOVEDAL ANNIKA,  
LIDSTRÖM KENNETH, SKARNEMARK GUNNAR



FOI är en huvudsakligen uppdragsfinansierad myndighet under Försvarsdepartementet. Kärnverksamheten är forskning, metod- och teknikutveckling till nytta för försvar och säkerhet. Organisationen har cirka 1250 anställda varav ungefär 900 är forskare. Detta gör organisationen till Sveriges största forskningsinstitut. FOI ger kunderna tillgång till ledande expertis inom ett stort antal tillämpningsområden såsom säkerhetspolitiska studier och analyser inom försvar och säkerhet, bedömning av olika typer av hot, system för ledning och hantering av kriser, skydd mot och hantering av farliga ämnen, IT-säkerhet och nya sensorers möjligheter.

Ramebäck Henrik, Ågren Göran, Nygren Ulrika, Tovedal Annika, Lidström  
Kenneth, Skarnemark Gunnar

## Gammaspektrometrisk analys av plutonium: isotopsammansättning och ålder

<b>Utgivare</b> FOI - Totalförsvarets forskningsinstitut NBC-skydd 901 82 Umeå	<b>Rapportnummer, ISRN</b> FOI-R--2223--SE	<b>Klassificering</b> Vetenskaplig rapport
	<b>Forskningsområde</b> 3. Skydd mot NBC och andra farliga ämnen	
	<b>Månad, år</b> Maj 2007	<b>Projektnummer</b> A416
	<b>Delområde</b> 31 N-forskning	
	<b>Delområde 2</b>	
<b>Författare/redaktör</b> Ramebäck Henrik Ågren Göran Nygren Ulrika Tovedal Annika Lidström Kenneth Skarnemark Gunnar, Chalmers Tekniska Högskola ( Kärnkemi)	<b>Projektledare</b> Henrik Ramebäck	
	<b>Godkänd av</b>	
	<b>Uppdragsgivare/kundbeteckning</b> Statens strålskyddsinstitut, SSI	
	<b>Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig</b> Henrik Ramebäck	
<b>Rapportens titel</b> Gammaspektrometrisk analys av plutonium: isotopsammansättning och ålder		
<b>Sammanfattning</b> <p>Isotopsammansättning av plutonium kan mätas antingen med masspektrometri eller med <math>\gamma</math>-spektrometri. Masspektrometri erbjuder flera storleksordningar högre känslighet än vad <math>\gamma</math>-spektrometri gör, men kan vara problematisk att utnyttja i fält. Masspektrometri förutsätter också, till viss del, kemisk separation. Med <math>\gamma</math>-spektrometri kan däremot mätningar göras på plats. Den stora begränsningen med <math>\gamma</math>-spektrometri är dock känsligheten p.g.a. låga fotonutbyten för alla plutoniumisotoper.</p> <p>Denna rapport beskriver en metodik för att bestämma isotopsammansättning och ålder på plutonium med <math>\gamma</math>-spektrometri. Dessa mätningar har jämförts med analyser gjorda med ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) och visar på tillfredsställande överensstämmelser, dels mellan metoderna, dels med referensvärden. Metodiken för <math>\gamma</math>-spektrometrisk analys ger fullt acceptabel noggrannhet och precision för att man skall kunna göra riskbedömningar vid exempelvis beslag av illegalt hanterat material.</p> <p>Med Monte Carlo-teknik har möjligheten att uppskatta mängden plutonium med <math>\gamma</math>-spektrometri utretts. För en källa bestående av plutoniumdioxid med densitet 11.4 g/cm<sup>3</sup> så är det möjligt att se skillnader i effektiviteten för de testade detektorerna upp till ca. 100 g, d.v.s. den största mängd PuO<sub>2</sub> som går att massbestämma från effektivitetskurvans form är ca. 100 g. För en plutoniumsfär med densitet 19.8 g/cm<sup>3</sup> blir motsvarande massa i storleksordningen 1 g.</p>		
<b>Nyckelord</b> Plutonium, Pu, Isotopsammansättning, ålder, gammaspektrometri		
<b>Övriga bibliografiska uppgifter</b>	<b>Språk</b> Svenska	
<b>ISSN</b> 1650-1942	<b>Antal sidor:</b> 32 s.	
<b>Distribution enligt missiv</b>	<b>Pris:</b> Enligt prislista	

<b>Issuing organization</b> FOI – Swedish Defence Research Agency NBC Defence SE-901 82 Umeå	<b>Report number, ISRN</b> FOI-R--2223--SE	<b>Report type</b> Scientific report
	<b>Programme Areas</b> 3. NBC Defence and other hazardous substances	
	<b>Month year</b> May 2007	<b>Project no.</b> A416
	<b>Subcategories</b> 31 Nuclear Defence Research	
	<b>Subcategories 2</b>	
<b>Author/s (editor/s)</b> Ramebäck Henrik Ågren Göran Nygren Ulrika Tovedal Annika Lidström Kenneth Skarnemark Gunnar, Chalmers University of Technology (Nuclear Chemistry)	<b>Project manager</b> Henrik Ramebäck	
	<b>Approved by</b>	
	<b>Sponsoring agency</b> The Swedish Radiation Protection Authority, SSI	
	<b>Scientifically and technically responsible</b>  Henrik Ramebäck	
<b>Report title (In translation)</b> Gamma Spectrometric Determination of Plutonium: Isotopic Composition and Age		
<b>Abstract</b> <p>The isotopic composition of plutonium can either be measured using mass- or <math>\gamma</math>-spectrometry. Mass spectrometry offers many orders of magnitude higher sensitivity as compared to that of <math>\gamma</math>-spectrometry. However, it can not easily be used in field applications. Chemical separation is also a prerequisite for MS. <math>\gamma</math>-spectrometric analysis can be performed on site, but has its limitations when it comes to sensitivity due to low photon yields of all plutonium isotopes.</p> <p>This report describes a method for determination of the isotopic composition and the age of plutonium using <math>\gamma</math>-spectrometry. Results are compared with ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) measurements and good agreement is obtained between the methods and reference values. The <math>\gamma</math>-spectrometric method offers acceptable accuracy and precision when performing early risk assessments at an incident site.</p> <p>The possibility to estimate the amount of plutonium using <math>\gamma</math>-spectrometry was investigated by using Monte Carlo simulations. For a source of <math>\text{PuO}_2</math> (<math>\rho=11.4</math> g/mL) differences in efficiency are possible to observe for masses up to approx. 100 g, <i>i.e.</i> the maximum mass that can be determined with respect to mass is approx. 100 g. For a metallic plutonium sphere (<math>\rho=19.8</math> g/mL) this mass will be approx. 1 g.</p>		
<b>Keywords</b> Plutonium, Pu, Isotopic Composition, Age, Gamma Spectrometry		
<b>Further bibliographic information</b>	<b>Language</b> Swedish	
<b>ISSN</b> 1650-1942	<b>Pages</b> 32 p.	
	<b>Price acc. to pricelist</b>	

## Innehållsförteckning

<b>1</b>	<b>INLEDNING</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAL OCH METODER</b>	<b>5</b>
2.1	Plutoniummaterial	5
2.2	HPGe-detektorsystem	6
2.3	Masspektrometriska analyser	7
2.4	Monte Carlo simulering	7
2.4.1	Detektor	7
2.4.2	Källa	8
2.5	Beräkning av isotopsammansättning	9
2.5.1	Kombination av ICP-SFMS och $\alpha$ -spektrometri för bestämning av $^{238}\text{Pu}$	10
2.6	Detektoreffektivitet	10
2.7	Åldersbestämning	11
2.8	$\gamma$ -energier	12
2.8.1	$^{238}\text{Pu}$	12
2.8.2	$^{239}\text{Pu}$	13
2.8.3	$^{240}\text{Pu}$	13
2.8.4	$^{241}\text{Pu}$	13
2.8.5	$^{242}\text{Pu}$	13
2.8.6	$^{241}\text{Am}$	14
2.9	Interferenser	14
2.10	Utvärderingsmetod	14
2.11	Mätosäkerhetsberäkningar	15
<b>3</b>	<b>RESULTAT OCH DISKUSSION</b>	<b>15</b>
3.1	Isotopsammansättning	15
3.1.1	Isotopsammansättning: IRMM-081	15
3.1.2	Isotopsammansättning: WGPu och FGPu	19
3.2	Åldersbestämning: IRMM-081	21
3.2.1	Åldersbestämning: WGPu	21
3.3	Möjligheter till kvantifiering	21
3.4	Kemisk form på WGPu	25
<b>4</b>	<b>SLUTSATSER</b>	<b>26</b>
<b>5</b>	<b>FÖRSLAG TILL FORTSATT VERKSAMHET</b>	<b>27</b>
<b>6</b>	<b>REFERENSER</b>	<b>28</b>
	APPENDIX 1	A1

## 1 Inledning

En viktig förmåga inom nationell och internationell säkerhet är att förhindra illegal hantering och spridning av radioaktivt material och kärnämne. Som ett led i detta har en nationell förstärkning av förmågan att detektera joniserande strålning skett bland annat hos Tullverket, Försvarmakten och de Nationella beredskapslaboratorierna. Kopplat till denna förmåga bör det finnas en nationell expertkompetens tillgänglig när det finns indikationer på att radioaktivt material har beslagtogs. Denna expertkompetens bör kunna genomföra en första kategorisering av ett beslagttaget material, dvs bestämma typ av radioaktivt material, för att bistå berörda myndigheter<sup>1</sup> vid en första riskbedömning.

Om det finns indikationer på att ett beslagttaget material innehåller plutonium skulle detta kunna verifieras genom  $\gamma$ -spektrometrisk analys. Bestämning av isotopsammansättningen av plutonium är viktig eftersom den pekar på potentiell användning av materialet. Plutonium med mycket hög andel  $^{239}\text{Pu}$ , >93%, kan exempelvis användas som kärnladdningsmaterial, medan plutonium med lägre andel av isotopen  $^{239}\text{Pu}$  är mindre lämpat för sådana ändamål. Dock är det inte uteslutet att även sådant material skulle kunna användas som laddningsmaterial [Mar 93]. Vidare talar en åldersbestämning av plutonium om när materialet senast separerades, vilket kan vara viktig information vid en första riskbedömningen. Utöver den första kategoriseringen och karaktäriseringen<sup>2</sup> av ett beslagttaget material är det viktigt att få en tidig uppfattning om hur stor mängd det rör sig om.

Syftet med detta arbete har varit att bygga upp kompetens och metodik för att kunna analysera isotopsammansättning av plutonium med  $\gamma$ -spektrometri. Vidare har en metod för åldersbestämning av plutonium utarbetats. Till sist har möjligheten att kvantifiera plutonium med  $\gamma$ -spektrometri utretts.

## 2 Material och metoder

### 2.1 Plutoniummaterial

Tre stycken olika plutoniummaterial användes. IRMM-081 (Institute for reference material and measurements, Geel, Belgien) innehållande ca 1 mg plutonium i lösning med en plutoniumsammansättning motsvarande vapenkvalitet (WGPu<sup>3</sup>: *Weapons-Grade Plutonium*); ett prov i gram-kvantiteter motsvarande WGPu; samt ett prov i gram-kvantiteter motsvarande FGpu (*Fuel-Grade Plutonium*, 84% nominell andel  $^{239}\text{Pu}$ ). De båda senare materialen var i fast form (metalliskt plutonium och  $\text{PuO}_2$ ). De tre olika materialen benämns i rapporten som IRMM-081, WGPu och FGpu.

<sup>1</sup> Primärt SKI och SSI. Övriga berörda myndigheter beror på scenarie och var/vem som gör den första upptäckten.

<sup>2</sup> Karaktärisering av exempelvis plutonium inbegriper bland annat bestämning av isotopsammansättningen.

<sup>3</sup> Plutonium delas in i olika kategorier beroende på mängd  $^{240}\text{Pu}$ : **WGPu** (*Weapons-Grade Plutonium*):  $^{240}\text{Pu} < 7\%$ , **FGPu** (*Fuel-Grade plutonium*):  $7\% < ^{240}\text{Pu} < 19\%$ , **RGPu** (*Reactor-Grade plutonium*):  $^{240}\text{Pu} > 19\%$ . Utöver dessa pratar man om ”**MOX-grade**” som innehåller  $>30\%$   $^{240}\text{Pu}$ , samt en underkategori inom WGPu som kallas **SGPu** (*Super-Grade plutonium*) där  $^{240}\text{Pu} < 3\%$ .

## 2.2 HPGe-detektorsystem

Följande detektorsystem (Ortec, USA) har använts:

**1. HPGe för lågenergi- $\gamma$ -spektrometri: LO-AX (benämnd: LOAX/Pb eller LOAX/no Pb)**

*Effektivitet:* 15% vid 60 keV

*FWHM:* ca 0.65 keV vid 60 keV

Portabel detektor, mätningar gjorda med och utan blyskydd.

**2. 55% HPGe (benämnd Det2/Pb eller Det2/Pb Mättid=2 h)**

*Effektivitet:* 55% vid 1332 keV

*FWHM:* 1.81 keV vid 1332 keV

Fix detektoruppställning, mätningar gjorda bara i blyskydd. Dessutom en analys med mättiden 2 h (IRMM-081).

**3. 80% HPGe (benämnd Det3/Pb)**

*Effektivitet:* 80% vid 1332 keV

*FWHM:* 1.92 keV vid 1332 keV

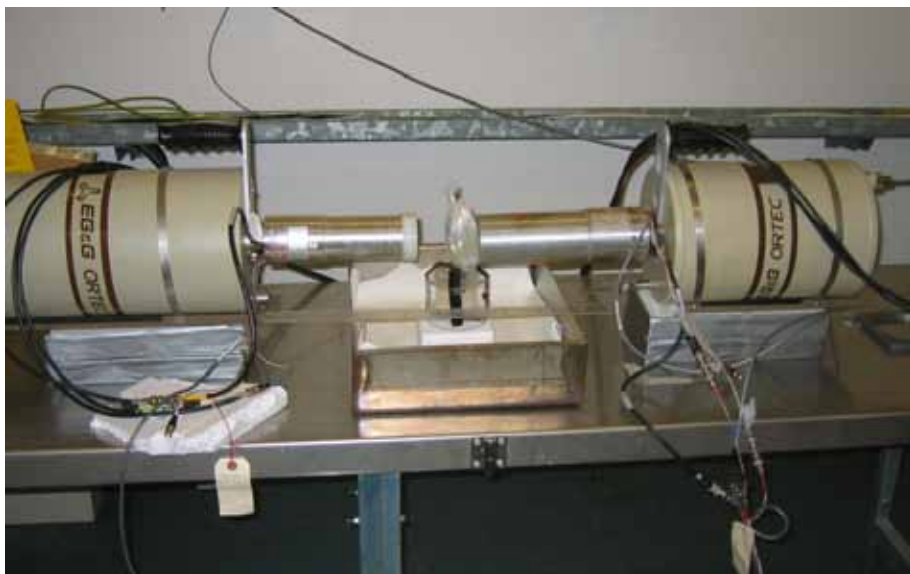
Fix detektoruppställning, mätningar gjorda bara i blyskydd.

**4. 50% HPGe (benämnd WBC/no Pb)**

*Effektivitet:* 55% vid 1332 keV

*FWHM:* 1.71 keV vid 1332 keV

Portabel detektor, mätningar gjorda utan blyskydd.



**Figur 2.1** Detektoruppställning för mätningar gjorda utan blyskydd. Detektor LOAX till vänster, WBC till höger.

Elektronik som användes var Ortec Dart, DigiDart eller NIM-elektronik (Ortec, USA). Mättider för IRMM-081 var 3-4 dygn, utom i ett fall då mättiden var 2 h. Mätningar gjordes för två detektorsystem utan blyskydd för att se på mätbarheten då bakgrunden är högre än den normalt är under kontrollerade former på laboratorium, d.v.s. i syfte att efterlikna fältmässiga förhållanden. Uppställningen för mätningar av IRMM-081 utan blyskydd visas i Fig. 2.1. För de båda plutoniummaterialen i gram-

kvantiteter var mättiden 50 min (WGPu) respektive 20 min (FGPu). Båda dessa material mättes utan blyskydd.

## 2.3 Masspektrometriska analyser

För mätning av isotopsammansättning och ålder på plutonium med ICP-SFMS (Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry) användes en Element2 (Thermo-Finnigan, Bremen, Tyskland)<sup>4</sup>. Plutonium och americium analyserades via isotoputspädningsanalys där <sup>244</sup>Pu och <sup>243</sup>Am användes som isotopspikar. Mängden plutonium i dessa analyser var ca 0.2-5 ng. Detaljer rörande dessa analyser finns beskrivet i detalj av Nygren *et al.* [Nyg 05]. I ett fall (WGPu) gjordes även en  $\alpha$ -spektrometrisk analys av plutonium<sup>5</sup>. I den analysen togs en delmängd av plutoniumfraktionen ut efter den kemiska separationen och elektrodeponerades på stålplanchett före mätning med en PIPS-detektor (Passivated Implanted Planar Silicon, Ortec, USA).

## 2.4 Monte Carlo simulering

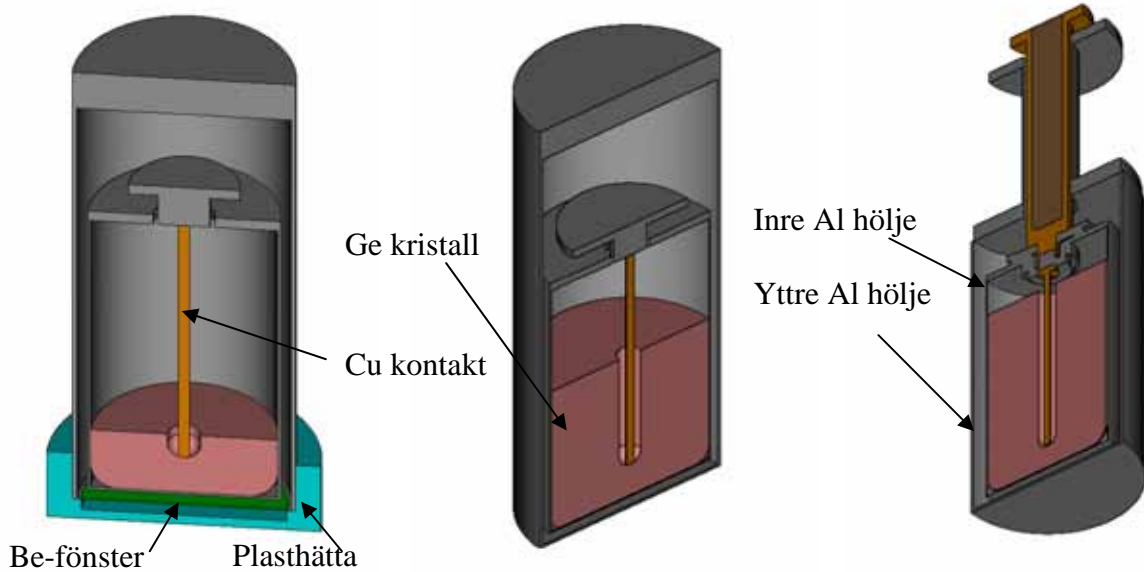
### 2.4.1 Detektor

För att undersöka om det finns någon avgörande skillnad i möjligheten att detektera plutonium med de använda detektorerna har Monte Carlo-simuleringar med samma källa och geometri som vid de praktiska försöken genomförts för några detektorer. Monte Carlo-simuleringarna av detektor och plutoniummaterial genomfördes med koden MCNP 5 [Mcn 03]. MCNP är en generell kod för neutroner, fotoner och elektroner i en värld som beskrivs av valfria material i en tredimensionell konfiguration begränsad av celler uppbyggda av valfria ytor. Tre av de använda detektorerna har beskrivits i MCNP (Figur 2.2, 2.3, 2.4). Vid beskrivningen av detektorerna har de delar av detektorn som ligger bakom kristallen ej beskrivits då alla mätningar görs med källan framför detektorn och i dessa simuleringar är endast pulser som registreras i fototoppen av intresse. Detektorerna är beskrivna enligt respektive produktblads geometriska specifikation för allt som ligger på sidan och framför respektive kristall. Detta innebär att för LOAX så är dess Be-fönster samt plathätta med i koden (Figur 2.2). LOAX-detektorn är av n-typ och har en litiumkontakt med 1 mm tjocklek på insidan av kristallen och en 0.3  $\mu\text{m}$  tunn kontakt på utsidan. WBC och Detektor 3 är av p-typ och har därför den tjocka litiumkontakten (700  $\mu\text{m}$ ) på utsidan av kristallen. Den effektivitet som erhålls, när den av tillverkare givna dimensioner används, är högre än den empiriskt uppmätta effektiviteten. I detta arbete har ingen hänsyn tagits till detta då den absoluta effektiviteten inte har varit av intresse.

<sup>4</sup> Båda WGPu-materialen analyserades med ICP-SFMS, dock har inte materialet motsvarande FGPu analyserats med masspektrometri.

<sup>5</sup> <sup>238</sup>Pu är svår att analysera med mass-spektrometri eftersom risk finns för kontamination av <sup>238</sup>U, som förekommer naturligt och alltid som en bakgrundskomponent i masspektrometri. I den  $\alpha$ -spektrometriska analysen erhåller man *aktivitetskvoten* <sup>239+240</sup>Pu/<sup>238</sup>Pu. Se vidare avsnitt 2.5.1.





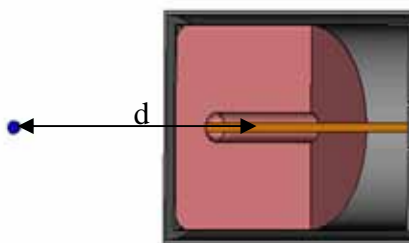
Figur 2.2. MCNP beskrivning av LOAX. Detektorn är av n-typ med tunt Be-fönster och en plasthätta framför som skydd. I bilden indikeras också Cu kontakten till kristallen. Modellen är förenklad för all konstruktion bakom kristallen.

Figur 2.3. MCNP beskrivning av WBC. Detektorn är av p-typ. I bilden indikeras Ge-kristallen. Modellen är förenklad för all konstruktion bakom kristallen.

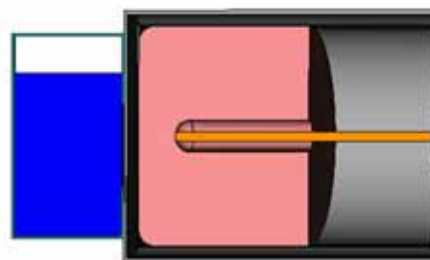
Figur 2.4. MCNP beskrivning av Detektor 3. Detektorn är av p-typ. I bilden indikeras inre- samt yttre Al-hölje. Denna modell inkluderar även Cu-kylstav.

## 2.4.2 Källa

Källor i MCNP kan beskrivas som punktkällor eller källor med utbredning, där fotoner, elektroner eller neutroner kan användas som startpartiklar. Registrering av träffar görs med tallies (poängräknare). I alla simuleringar i denna rapport har energideponering i HPGe detektorns aktiva del av kristallen använts som tally.



Figur 2.5. Pu-punktkälla. I figuren är  $d$  avståndet mellan centrum av Pu sfären och centrum av germanium kristallen.



Figur 2.6. Pu-källa som lösning i 100 ml behållare.

MCNP simuleringar gjordes för två geometriskt olika typer av källor, sfäriska källor samt en 100 ml behållare. Avståndet,  $d$ , angivet vid simuleringarna (Figur 2.5) är avståndet mellan centrum av den sfäriska källan och centrum av Ge-kristallen. Varje simulering gjordes med ett antal energier för att undersöka vid vilken energi det så kallade knäet, dvs den energi där respektive detektor har sin högsta effektivitet, hamnade. De använda energierna var: 0.06, 0.08, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0 samt 2.0 MeV. Energierna är valda för att ge en god bild av effektivitetens beroende av

fotonenergi, och är alltså inte verkliga  $\gamma$ -energier för plutonium. För alla energier har viktfaaktorn 1, motsvarande fotonutbyte, använts. Totalt har 17 olika simuleringar gjorts med de 3 detektorerna (Tabell 2.1).

**Tabell 2.1** Genomförda simuleringar (#1-17) för de i MCNP-kod beskrivna detektorerna. Den punktformade strålkällan beskrivs i respektive simulering av avståndet ( $d$ ) mellan centrum källa och centrum kristall, massa samt densitet. För 100 ml behållare har avståndet  $d$  inte angivits. Behållaren var placerad med ena sidan direkt mot detektorns hölje.

Simulering #	Detektor	$d$ (cm)	Massa (g)	Densitet <sup>#</sup> (g/cm <sup>3</sup> )
1	WBC	30	Ideal punktkälla	19.8
2	WBC	30	$1 \cdot 10^{-6}$	19.8
3	WBC	30	$1 \cdot 10^{-3}$	19.8
4	WBC	30	0.5	19.8
5	WBC	30	1	19.8
6	WBC	30	2	19.8
7	LOAX	30	$1 \cdot 10^{-3}$	19.8
8	3	30	$1 \cdot 10^{-3}$	19.8
9	WBC	Mot detektor	100 ml behållare	1.0
10	LOAX	Mot detektor	100 ml behållare	1.0
11	WBC	30	1	11.4
12	WBC	30	0.1	11.4
13	WBC	30	10	11.4
14	WBC	30	40	11.4
15	WBC	30	100	11.4
16	WBC	30	200	11.4
17	WBC	30	300	11.4

<sup>#</sup> Densitet 19.8 g/cm<sup>3</sup> motsvarar metalliskt plutonium ( $\alpha$ -fas); 11.4 g/cm<sup>3</sup> motsvarar sintrad PuO<sub>2</sub>; densitet 1.0 g/cm<sup>3</sup> motsvarar vattenlösning.

## 2.5 Beräkning av isotopsammansättning

Antal atomer av en radioaktiv nuklid kan beräknas enligt

$$N = \frac{A}{\lambda} = \frac{A \cdot t_{1/2}}{\ln 2} \quad (2.1)$$

För en mätning, i detta fall en  $\gamma$ -spektrometrisk mätning, och för plutoniumisotop  $i$  får vi

$$N_{\text{Pu-}i} = \frac{1}{\ln 2} C_{\text{Pu-}i, E_{\gamma-j}} \cdot t_{1/2, \text{Pu-}i} \cdot \frac{1}{\gamma_{\text{Pu-}i, E_{\gamma-j}} \cdot \Psi_{E_{\gamma-j}}} \quad (2.2)$$

där  $C_{\text{Pu-}i, E_{\gamma-j}}$  är räknehastigheten för isotop  $i$  vid  $\gamma$ -energin  $E_{\gamma-j}$ ,  $t_{1/2, \text{Pu-}i}$  är halveringstiden för isotop  $i$ ,  $\gamma_{\text{Pu-}i, E_{\gamma-j}}$  är fotonutbytet för isotop  $i$  vid  $E_{\gamma-j}$ , och  $\Psi_{E_{\gamma-j}}$  är detektoreffektiviteten vid  $E_{\gamma-j}$ . Isotopkvoten  $R$  för  $N(^{240}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})$  kan då skrivas

$$R_{240/239} = \frac{N_{\text{Pu-}240}}{N_{\text{Pu-}239}} = \frac{C_{\text{Pu-}240, E_{\gamma-240}} \cdot t_{1/2, \text{Pu-}240} \cdot \gamma_{\text{Pu-}239, E_{\gamma-239}} \cdot \Psi_{E_{\gamma-239}}}{C_{\text{Pu-}239, E_{\gamma-239}} \cdot t_{1/2, \text{Pu-}239} \cdot \gamma_{\text{Pu-}240, E_{\gamma-240}} \cdot \Psi_{E_{\gamma-240}}} \quad (2.3)$$

Vidare kan man visa att andelen  $f$  av en isotop  $i$  blir

$$f_{Pu-i} = \frac{R_{Pu-i}}{\Sigma R_{Pu-i}} \quad (2.4)$$

Observera att  $R_{239/239}=1$ , dvs att  $\Sigma R_{Pu-i}=(R_{238/239}+1+R_{240/239}+R_{241/239}+\dots)$ .

### 2.5.1 Kombination av ICP-SFMS och $\alpha$ -spektrometri för bestämning av $^{238}\text{Pu}$

I detta arbete har mass- och  $\alpha$ -spektrometrisk använts som en referensmetod för isotopkvotmätningar.  $^{238}\text{Pu}$  är svårt att analysera med masspektrometri eftersom risk finns för kontamination av  $^{238}\text{U}$ . Detta problem kan övervinnas om man analyserar  $^{238}\text{Pu}$  med  $\alpha$ -spektrometri. I en sådan analys erhåller man  $^{239+240}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}$  som en aktivitetskvot. Man kan visa att isotopkvoten  $R_{238/239}$  från en kombination av  $\alpha$ -spektrometri och masspektrometri kan tecknas som

$$R_{238/239} = \frac{\frac{t_{1/2, Pu-238}}{t_{1/2, Pu-239}} \left[ 1 + R_{240/239} \cdot \frac{t_{1/2, Pu-239}}{t_{1/2, Pu-240}} \right]}{R_{(239+240)/238, aktivitet}} \quad (2.5)$$

där  $R_{240/239}$  är isotopkvoten  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  från den masspektrometriska analysen och  $R_{(239+240)/238, aktivitet}$  är aktivitetskvoten  $^{239+240}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}$  från  $\alpha$ -spektrometri.

## 2.6 Detektoreffektivitet

För att göra en analys av isotopsammansättningen med  $\gamma$ -spektrometri måste man korrigera för variationen i detektoreffektivitet mellan olika energier. Under förutsättning att det finns ett flertal  $\gamma$ -energier av en isotop utspridda över det energiintervall man är intresserad av kan en internkalibrering göras för varje enskilt prov. Detta är fallet för  $^{239}\text{Pu}$  som har ett antal  $\gamma$ -energier i intervallet 100-500 keV. En förutsättning är dock att materialet är "isotophomogent", d.v.s. allt plutonium som finns i provet måste ha samma isotopsammansättning. Alternativt finns all information som behövs inom ett tillräckligt snävt energiintervall så att felet p.g.a. skillnader i detektoreffektivitet inom intervallet kan försummas för den precision som anses tillräcklig i analysen<sup>6</sup>. Korrektion för variation i detektoreffektivitet som funktion av  $\gamma$ -energi kan göras om man ansätter en responsfunktion.

$$\Psi = fkn(E_\gamma) \quad (2.6)$$

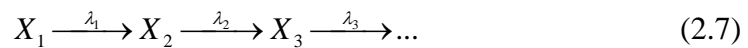
Responsfunktion kan vara fysikalisk eller empirisk. I detta arbete har två modeller använts. Den första är en enkel första ordningens effektivitetsmodell ( $\Psi = e^{k \ln E_\gamma + m}$ ). Denna modell gäller dock inte på båda sidor av ett knä (maximum för detektorresponsen). I de fall där provet befinner sig i lösning fungerar dock denna modell oftast tillfredsställande. I detta arbete användes denna responsfunktion för

<sup>6</sup> Vi kan också känna till responsfunktionen för en specifik detektor och för den matris provet befinner sig i. Detta kan dock vara svårt om man inte vet densitet på matrisen och eventuella absorbatörer som finns mellan prov och detektor. Det bästa sättet är alltså att göra en internkalibrering utifrån toppar som finns i det aktuella provet.

materialet IRMM-081 som befinner sig i en syralösning. För de HPGe-detektorer som använts i detta arbete fungerar denna enkla modell bra för att beskriva detektorresponserna över 140 keV. För de fall då självabsorptionen i ett prov är påtaglig har GammaVisions responsmodell ansatts (empirisk modell med ett högre ordningens polynom i exponent [Gam 6.01]). Denna modell kan beskriva detektorresponserna på båda sidor om maximum. I detta arbete användes denna responsfunktion för de två materialen i fast form (WGPu och FGpu) p.g.a. självabsorptionen i proven. Koefficienterna för denna responsmodell beräknades i Microsoft Excel med minsta kvadratmetoden.

## 2.7 Åldersbestämning

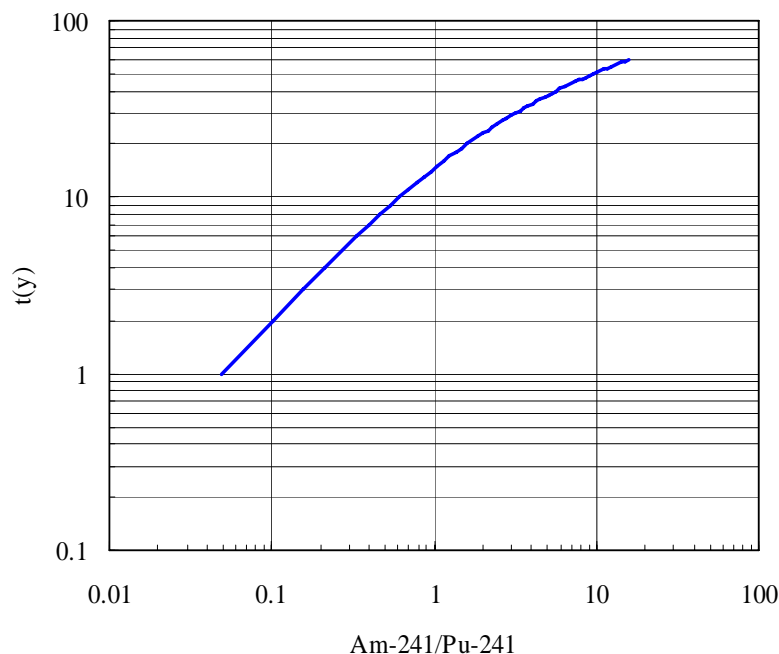
För ett radioaktivt sönderfall gäller



där antalet atomer  $N$ , eller aktiviteten  $A$ , för de olika komponenterna är en funktion av tiden  $t$ . För början av sönderfallskedjan,  $X_1$  och  $X_2$ , kan man visa att tiden  $t$ , som vi här definierar som åldern<sup>7</sup> på materialet, kan tecknas

$$t = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot \ln \left[ 1 - \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} - 1 \right) \frac{N_2}{N_1} \right] \quad (2.8)$$

dvs åldern  $t$  på materialet är en funktion av sönderfallskonstanterna  $\lambda_1$  och  $\lambda_2$  och isotopkvoten  $N_1/N_2$ . Sambandet i Ekv. (2.8) illustreras i Fig. 2.7 för fallet  $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ .



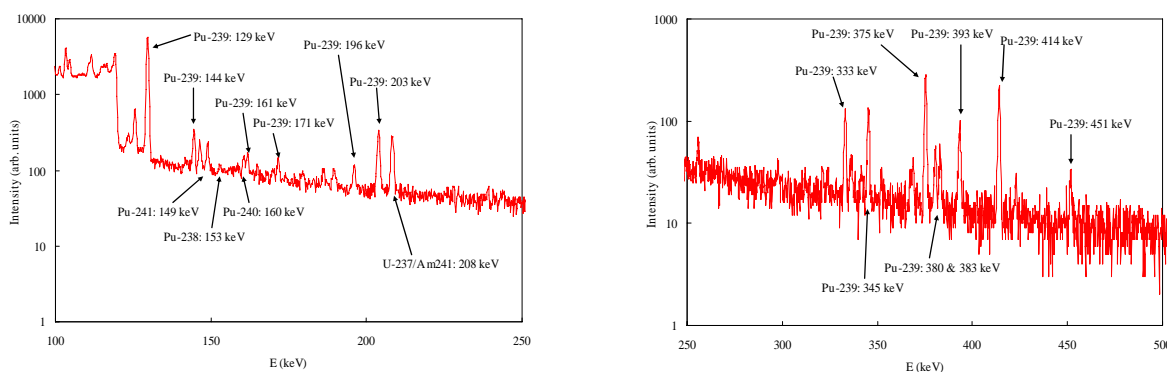
**Figur 2.7** Plutoniumåldern som funktion av kvoten  $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ .

<sup>7</sup> Med åldern menas tiden sedan senaste kemiska separation, eller upparbetning, gjordes på materialet.

I detta arbetet har kvoten  $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$  använts för åldersbestämning av plutonium med  $\gamma$ -spektrometri. Med masspektrometri användes i ett fall även  $^{236}\text{U}/^{240}\text{Pu}$ -kvoten. Denna kvot går dock inte att bestämma med  $\gamma$ -spektrometri eftersom  $^{236}\text{U}$  inte har någon mätbar  $\gamma$ -linje. Ett alternativ skulle kunna vara att analysera kvoten  $^{235}\text{U}/^{239}\text{Pu}$ . Mättekniskt är då problemet att det inte hinner växa in tillräckligt med  $^{235}\text{U}$  i proverna p.g.a. den långa halveringstiden för  $^{239}\text{Pu}$ .

## 2.8 $\gamma$ -energier

De plutoniumisotoper som är av primärt intresse att analysera är  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  och  $^{242}\text{Pu}$ <sup>8</sup>. Dessutom innehåller i princip alla plutoniummaterial  $^{241}\text{Am}$  och  $^{237}\text{U}$ , vilka är sönderfallsprodukter från  $^{241}\text{Pu}$ .  $^{237}\text{U}$  kommer, i stort sett, att vara i radioaktiv jämvikt med  $^{241}\text{Pu}$  ca 1.5 månad efter kemisk separation. Fig. 2.8 visar ett HPGe-spektrum på WGPu mellan 100 och 500 keV. Gammaenergier, fotonutbyten och halveringstider för beräkning av isotopkvoter med Ekv. (2.3) är tagna från ENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data File) via [www.radiochemistry.org](http://www.radiochemistry.org) [Rad 03].



Figur 2.8  $\gamma$ -spektrum på IRMM-081 (~95%  $^{239}\text{Pu}$ ).

### 2.8.1 $^{238}\text{Pu}$

Det finns bara två användbara  $\gamma$ -energier över 150 keV för att analysera  $^{238}\text{Pu}$ : 152.7 och 766.4 keV. I det här arbetet har 152.7 keV-toppen använts eftersom 766.4 keV-toppen i det analyserade materialet är för svag för en tillförlitlig analys. I vissa situationer, exempelvis då ett prov är skärmat, måste dock den högre energin användas.

<sup>8</sup> För att i fält kunna göra en första riskbedömning vid ett beslag torde dock kvoten  $R_{239/240}$  vara tillräcklig att analysera. Dock är de andra isotoperna intressanta ur ett vidare perspektiv, bl.a. för att kunna göra åldersbestämning och för en mer komplett bild av isotopsammansättningen på plutoniummaterialet.

### 2.8.2 $^{239}\text{Pu}$

$^{239}\text{Pu}$  är den plutoniumisotop som har flest användbara  $\gamma$ -energier. Det gör att den kan användas för att etablera en responsfunktion. De  $\gamma$ -energier från  $^{239}\text{Pu}$  som använts i detta arbete återfinns i Tab. 2.2.

**Tabell 2.2 Några  $\gamma$ -energier från olika plutoniumisotoper.**

Pu-isotop	$E_\gamma$ (keV)	Fotonutbyte: (fotoner/sönderfall)
239	129.296	0.0000631
239	144.201	0.00000283
239	146.094	0.00000119
241	148.57	0.000001855
238	152.72	0.00000937
241	159.955	0.000000654
240	160.308	0.00000402
239	161.45	0.00000123
241	169.56	0.00000173
239	195.679	0.00000107
239	203.55	0.00000569
239	345.013	0.00000556
239	375.054	0.00001554
239	413.713	0.00001466
239	451.481	0.00000189
240	642.35	0.00000013
239	645.94	0.000000152
238	766.39	0.00000022

### 2.8.3 $^{240}\text{Pu}$

Det finns bara två användbara  $\gamma$ -energier över 150 keV för att analysera  $^{240}\text{Pu}$ : 160.3 och 642.3 keV. I det här arbetet har 160.3 keV-toppen använts.

### 2.8.4 $^{241}\text{Pu}$

$^{241}\text{Pu}$  har bara en mätbar  $\gamma$ -energi, 148.6 keV, men med antagandet att  $^{237}\text{U}$  föreligger i jämvikt med  $^{241}\text{Pu}$  skulle  $^{241}\text{Pu}$  kunna bestämmas utifrån en analys av  $^{237}\text{U}$ . Man bör då dock vara medveten om att korrektion av bidrag från  $^{241}\text{Am}$  måste göras eftersom dessa ger upphov till samma  $\gamma$ -energier, dock i olika proportion. Denna proportion ändras dessutom med tiden. För plutoniummaterial äldre än ca 30 år kommer bidraget till alla  $^{237}\text{U}$   $\gamma$ -linjer alltid att vara >10% [Sam 91].

### 2.8.5 $^{242}\text{Pu}$

$^{242}\text{Pu}$  kan inte bestämmas med  $\gamma$ -spektrometri [Gun 80]. Om man ändå vill ha en uppskattning av andelen  $^{242}\text{Pu}$  i ett prov använder man sig av s.k. isotopkorrelationer [Gun 80]. Osäkerheten i sådana isotopkorrelationer kan uppgå till flera tiotalet procent [Mor 04]. Andelen  $^{242}\text{Pu}$  är dock inte nödvändig för den första bedömningen av ett material utan får anses vara en del av en karaktärisering som kan göras i ett senare skede. Om möjlighet finns är då masspektrometri att föredra.

### 2.8.6 $^{241}\text{Am}$

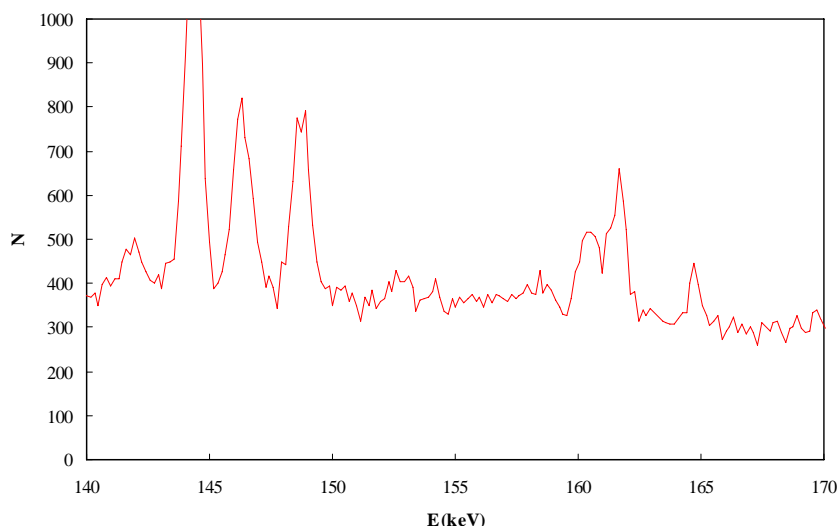
För åldersbestämning av plutonium med  $\gamma$ -spektrometri har  $^{241}\text{Am}$ -toppen på 169.5 keV använts. Trots att den starkaste  $^{241}\text{Am}$ -toppen är på 59.5 keV har inte denna använts eftersom man hamnar i svårigheter att konstruera den relativa effektivitetskurvan i detta energiområde.

## 2.9 Interferenser

Inga svårartade interferenser från andra gammastrålande radionuklider förekommer på de  $\gamma$ -energier som analyserats. Dock kan man få summationstoppar i energiintervallet 150-165 keV, främst från  $^{241}\text{Am}$  (59.54 keV) och röntgentoppar runt 100 keV [Sam 82]. Problemet kan begränsas genom att använda absorbatofilter mellan prov och detektor [Abo 96].

## 2.10 Utvärderingsmetod

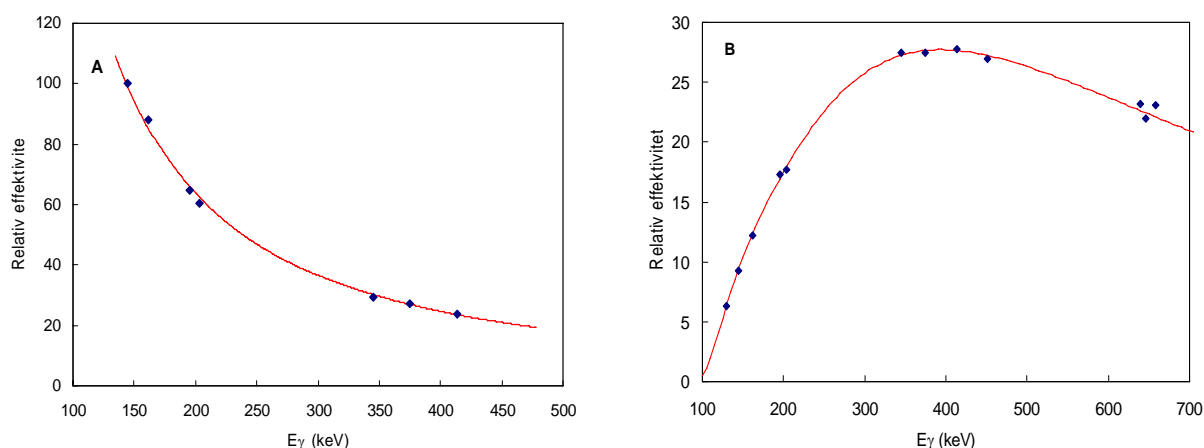
För att erhålla nettoareorna på de toppar som togs med i analysen utvärderades spektra med GammaVision 6.01 (Ortec, USA). Exempelvis måste 160.3 keV-toppen från  $^{240}\text{Pu}$  lösas upp från närliggande  $^{239}\text{Pu}$ -topp på 161.5 keV, se Fig. 2.9. Sedan konstruerades en relativ effektivitetskurva utifrån  $^{239}\text{Pu}$ -toppar, se Fig. 2.10, för att kunna korrigera för detektoreffektivitetens variation över energiintervallet. Observera att detta görs i varje enskild mätning, och att den exakta geometrin (eller provmatrisen) inte är viktig för en bestämning av isotopsammansättning eller ålder.



**Figur 2.9**  $\gamma$ -spektrum i energiintervallet 140-170 keV på IRMM-081 (~95%  $^{239}\text{Pu}$ ). Se Tabell 2.2 för identifiering av toppar.

Notera skillnaden mellan Fig. 2.10 (A) och (B): Provet i (A) befinner sig i en lösning med en densitet nära 1 g/mL medan provet i (B) är i fast form och i större mängd. Mätningarna är visserligen gjorda med olika typer av detektorer men den stora

skillnaden kommer från självabsorption i provet. På 160.3 keV för bestämning av  $^{240}\text{Pu}$  föreligger två interferenser:  $^{241}\text{Pu}$  på 160.0 keV och  $^{239}\text{Pu}$  på 160.2 keV.  $^{239}\text{Pu}$ -korrektionen baserades på 161.5 keV-toppen och  $^{241}\text{Pu}$  på 148.6 keV-toppen.  $^{238}\text{Pu}$  analyserades utifrån 152.7 keV-toppen. För att erhålla en bättre precision i analysen togs flera  $^{239}\text{Pu}$ -toppar med, se Tab. 2.2. Andelen  $^{239}\text{Pu}$  beräknades sedan som ett viktat medelvärde utifrån dessa toppar. Isotopkvoter beräknades enligt Ekv. (2.3) och andel enligt Ekv. (2.4) summerat över  $^{238-241}\text{Pu}$ . Alla dessa beräkningar gjordes i Excel.



**Figur 2.10** Relativ effektivitetskurva för LOAX/IRMM-081 (A: Plutonium i lösning) och WBC/WG $\text{Pu}$  (B: Plutonium i fast form). Observera att mät punkterna kommer från  $^{239}\text{Pu}$ -toppar som finns inherent i provet, dvs metodiken för bestämning av isotopsammansättning är inte beroende av någon absolutkalibrering.

## 2.11 Mätosäkerhetsberäkningar

Kombinerad mätosäkerhet beräknades med programvaran GUM Workbench Pro (Version 2.3, Metrodata GmbH, Tyskland) enligt ISO/GUM [ISO 95]. Osäkerhetsbudgetar visade att för alla genomförda  $\gamma$ -spektrometriska mätningar dominerades mätosäkerheten av räknestatistiken. I denna rapport redovisas den kombinerade osäkerheten med en täckningsfaktor  $k=2$ , vilket motsvarar ett ungefärligt konfidensintervall på 95%, om inget annat anges.

## 3 Resultat och diskussion

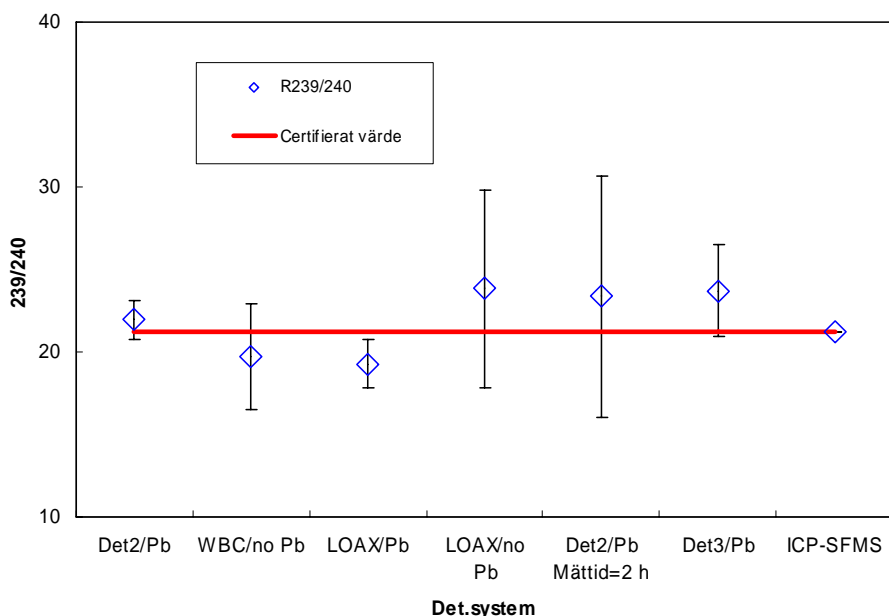
### 3.1 Isotopsammansättning

#### 3.1.1 Isotopsammansättning: IRMM-081

De isotoper som är viktiga för en första riskbedömning vid ett beslag av plutonium är  $^{239}\text{Pu}$  och  $^{240}\text{Pu}$ . Kvoten  $R_{239/240}$  är i princip en funktion av utbränningen av bränslet i en reaktor [Tof 06]. I kraftproducerande reaktorer ligger  $R_{239/240}$  mellan 1.5 och 4, beroende på reaktortyp och utbränning [Car 97], medan den för WG $\text{Pu}$  (>93%  $^{239}\text{Pu}$ ) är större än 14. Dock kan man i kraftproducerande reaktorer oavsiktligt erhålla



plutonium med en sammansättning motsvarande WGPu [Car 97]<sup>9</sup>. Fig. 3.1 visar uppmätt  $R_{239/240}$  i IRMM-081 med de olika detektoruppställningarna<sup>10</sup>, samt med ICP-SFMS. Som figuren visar ger  $\gamma$ -mätningarna tillräcklig noggrannhet och precision för en bestämning av  $R_{239/240}$ , åtminstone för en första bedömning.



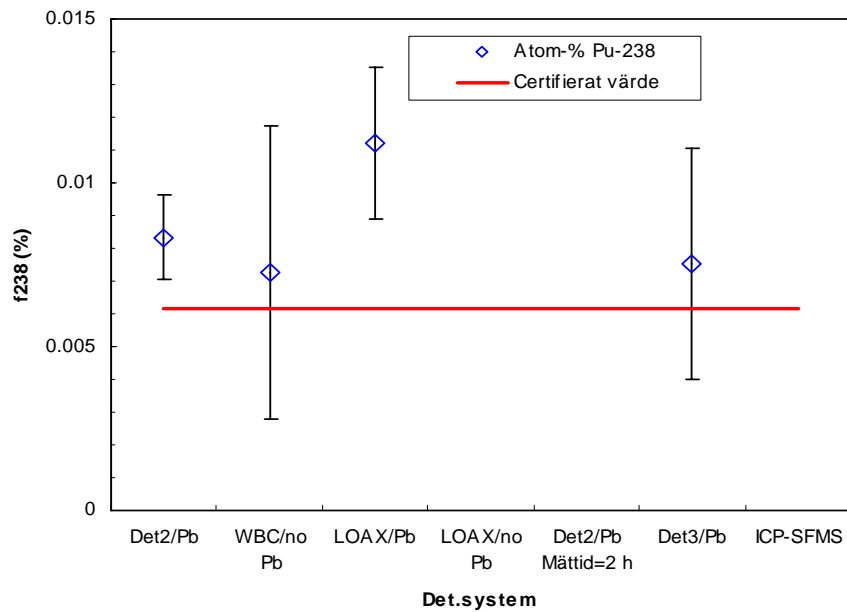
**Figur 3.1** Uppmätt  $R_{239/240}$  i IRMM-081 för de olika mätningarna. (Osäkerheten för certifierat värde ligger inom linjens tjocklek. Osäkerheten för analysen med ICP-MS ligger inom markörens storlek.)

Som syns i Fig. 2.8 skulle en bestämning av  $R_{239/240}$  i princip kunna baseras enbart på energierna 160.3 keV ( $^{240}\text{Pu}$ ) och 161.5 keV ( $^{239}\text{Pu}$ ). Om ett prov skulle vara skärmat kan det dock vara svårt att se dessa gammaenergierna. I ett sådant fall skulle man kunna analysera  $R_{239/240}$  via gammaenergierna 642.3 keV ( $^{240}\text{Pu}$ ) och 645.9 keV ( $^{239}\text{Pu}$ ) [Kou 02].

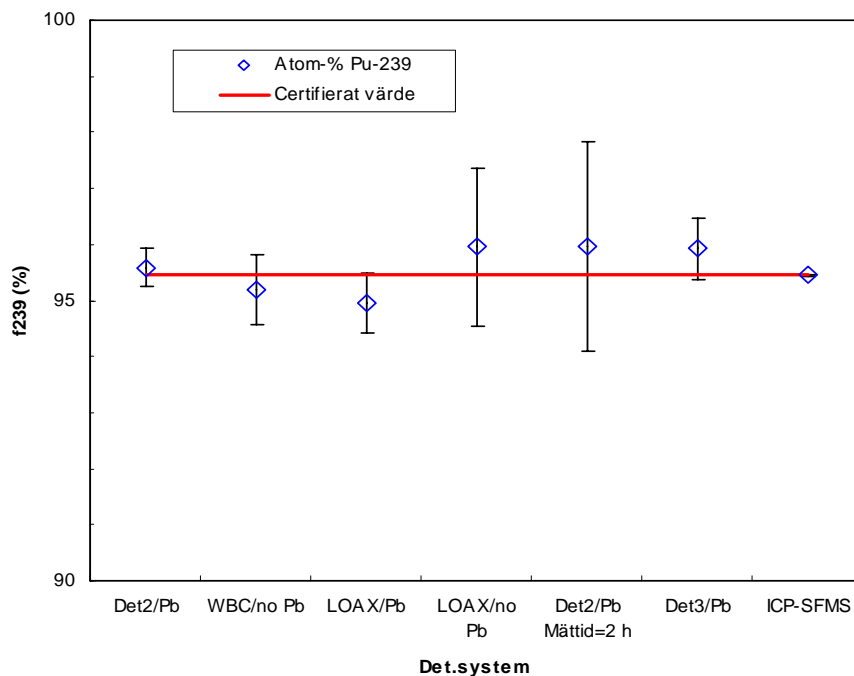
Fig. 3.2-3.5 visar den uppmätta andelen av  $^{238-241}\text{Pu}$  i IRMM-081. För  $^{238}\text{Pu}$  ligger alla mätresultat över det certifierade värdet, dock signifikant enbart för två av dessa. Troligtvis överskattas andelen  $^{238}\text{Pu}$  p.g.a. interferens från en summationstopp på 154.1 keV ( $^{241}\text{Am}$ @59.5+röntgentopp@94.6 keV). Interferensen skulle kunna minskas genom att skärma detektorerna med någon typ av filter [Abo 96]. Den största överskattningen av  $^{238}\text{Pu}$  görs för LOAX-detektorn, vilket sannolikt beror på att denna detektor har ett Be-fönster, medan de övriga detektorerna har Al-fönster. Ett Al-fönster skärmar komponenterna för den interfererande summationstoppen bättre. Det kan bildas ett antal summationstoppar i energiområdet 150-165 keV [Sam 82]. Bland annat förekommer en topp på ca 158 keV, vilket är summan av 59.5 keV och 98.8 keV.

<sup>9</sup> Detta inträffade på 1970-talet i den amerikanska reaktorn Dresden-2 då stora bränsleskador medförde att hela härden fick bytas ut innan någon större utbränning uppnåts [Car 97].

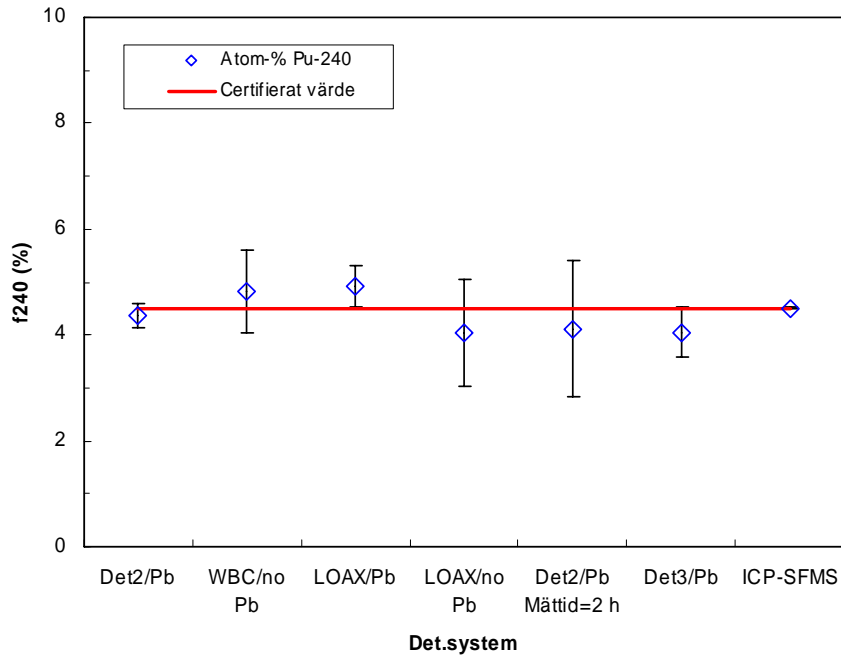
<sup>10</sup> De olika detektorsystemen i Fig. 3.1-3.5 är beskrivna i avsnitt 2.2.



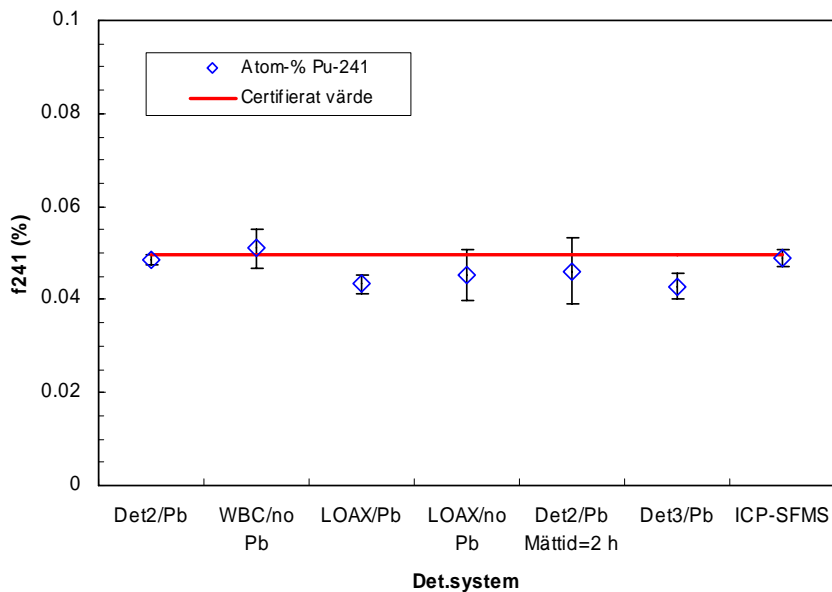
**Figur 3.2** Uppmätt andel  $^{238}\text{Pu}$ ,  $f(^{238}\text{Pu})$ , i IRMM-081 för de olika mätningarna. För *LOAX/no Pb* och *Det2/Pb Mättid=2 h* var detektionsgränsen inte tillräcklig för att detektera  $^{238}\text{Pu}$ . Med ICP-MS är det generellt svårt att analysera  $^{238}\text{Pu}$ . (Osäkerheten för certifierat värde ligger inom linjens tjocklek.)



**Figur 3.3** Uppmätt andel  $^{239}\text{Pu}$ ,  $f(^{239}\text{Pu})$ , i IRMM-081 för de olika mätningarna. (Osäkerheten för certifierat värde ligger inom linjens tjocklek. Osäkerheten för analysen med ICP-MS ligger inom markörens storlek.)



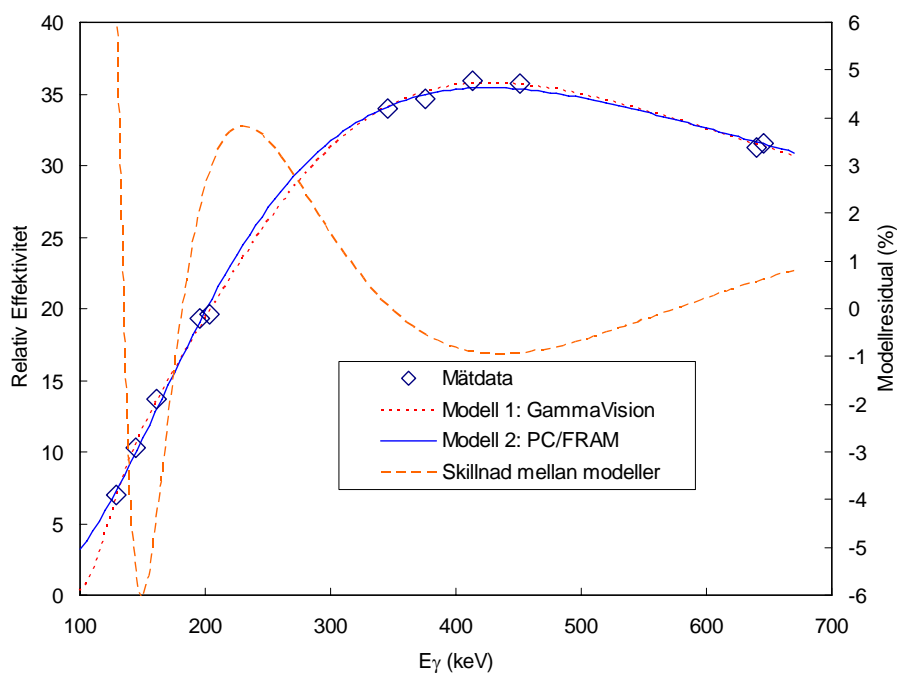
**Figur 3.4** Uppmätt andel  $^{240}\text{Pu}$ ,  $f(^{240}\text{Pu})$ , i IRMM-081 för de olika mätningarna. (Osäkerheten för certifierat värde ligger inom linjens tjocklek. Osäkerheten för analysen med ICP-MS ligger inom markörens storlek.)



**Figur 3.5** Uppmätt andel  $^{241}\text{Pu}$ ,  $f(^{241}\text{Pu})$ , i IRMM-081 för de olika mätningarna. (Osäkerheten för certifierat värde ligger inom linjens tjocklek.)

Osäkerheterna för  $^{238}\text{Pu}$ -analysen kan förefalla stora. Man skall då beakta att andelen av denna isotop i det uppmätta materialet enbart är 0.0061%. Enligt Morel *et al.* [Mor 04] kan man förvänta sig osäkerheter för  $^{238}\text{Pu}$  på mellan 3-20% när andelen varierar mellan 1.5-0.005%.

För andelen  $^{239}\text{Pu}$  och  $^{240}\text{Pu}$  är resultaten tillfredsställande m.a.p. noggrannhet och precision, se Fig. 3.3 och 3.4. För  $^{241}\text{Pu}$  blir det en liten residualbias i två av mätningarna, se Fig. 3.5. Fig. 3.1-3.5 finns också redovisade i Appendix 1, men där som den relativa avvikelsen från certifierade värden. I fallet  $^{238}\text{Pu}$  överskattades andelen, medan för  $^{241}\text{Pu}$  blir det i några fall en liten underskattning. En möjlig orsak till detta skulle kunna vara att toppanpassningen i GammaVision inte är tillräckligt bra. Morel *et al.* [Mor 04] konstaterade att för denna typ av mätningar finns det en risk att mätosäkerheten underskattas med en faktor 1.5-3. En faktor tre större mätosäkerhet skulle då inbegripa det certifierade värdet på andelen  $^{241}\text{Pu}$  för alla mätningar i detta arbete. Orsaken till en underskattad mätosäkerhet kan exempelvis vara att man inte har fullständig kontroll över sin mätmodell, d.v.s. man har inte lyckats ta med alla osäkerhetsbidrag (eller inte korrekt skattat de olika bidragen). En komponent som kan vara svår att uppskatta är giltigheten i en empirisk responsfunktion, d.v.s. vilket analysfel som implementeras p.g.a. den responsfunktion man väljer att använda. Fig. 3.6 visar två olika responsmodeller anpassade till samma mätdata. Som framgår av figuren skiljer sig modellerna åt med upp till 6% i det energiintervall där man exempelvis kan analysera  $^{240}\text{Pu}$  och  $^{241}\text{Pu}$ .



**Figur 3.6** Två olika empiriska modeller för detektorrespons samt den relativa skillnaden mellan dessa modeller. De responsfunktioner som anpassats till mätdata i detta exempel är dels den funktion som används av GammaVision för att beskriva detektoreffektivitet, dels den modell som används av PC/FRAM [Sam 03]. Båda dessa modeller är empiriska.

### 3.1.2 Isotopsammansättning: WGPu och FGPu

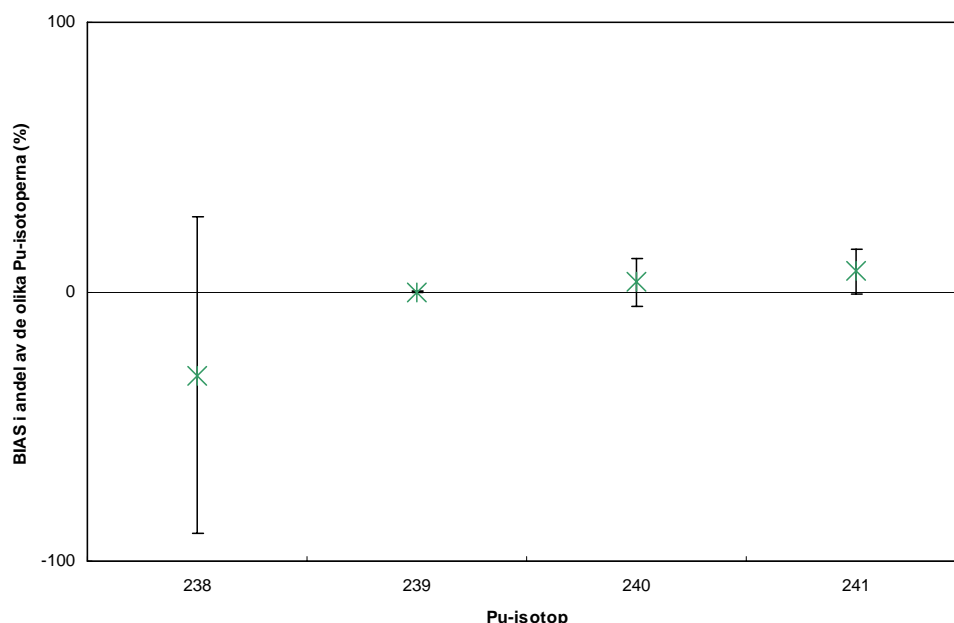
Tabell 3.1 visar resultaten för de båda plutoniumproverna i fast form (WGPu och FGPu). Av dessa analyserades WGPu med både  $\gamma$ -spektrometri och ICP-SFMS+ $\alpha$ -spektrometri, medan FGPu enbart analyserades med  $\gamma$ -spektrometri.

**Tabell 3.1 Resultat för WGPu och FGPu. Resultaten som andel (atom-%) vid referensdatum 2006-09-15.**

Isotop	WGPu $\gamma$ -spektrometri	WGPu ICP-SFMS+ $\alpha$ - spektrometri	FGPu <sup>#</sup> $\gamma$ -spektrometri
238	0.0087±0.0039	0.00668±0.00020	0.039±0.010
239	94.68±0.21	94.483±0.021	85.84±0.21
240	5.26±0.50	5.541±0.021	13.8±1.3
241	0.055±0.003	0.05952±0.00060	0.319±0.010

<sup>#</sup> Nominell andel <sup>239</sup>Pu: 84%.

Som framgår av tabellen ovan överskattas andelen <sup>238</sup>Pu med  $\gamma$ -spektrometri relativt  $\alpha$ -spektrometri. Samma observation gjordes för materialet IRMM-081. Den troliga orsaken är interferens från en summationstopp (se 3.1.1). För den  $\gamma$ -spektrometriska bestämningen av WGPu-materialet blev  $R_{240/239}=0.0555\pm 0.0053$ . Mättiden för analysen var 50 min, och mätosäkerheten dominerades helt av det statistiska bidraget från bestämningen av <sup>240</sup>Pu. Eftersom den relativa mätosäkerheten i denna analys låg på ca. 10% kan man förvänta sig att en faktor tio kortare mättid borde öka mätosäkerheten med ungefär en faktor tre. Alltså skulle man med en mättid på enbart 5 min fortfarande kunna analysera detta material med en tillräcklig noggrannhet för att göra bedömningen att det rör sig om ett material av vapenkvalitet.



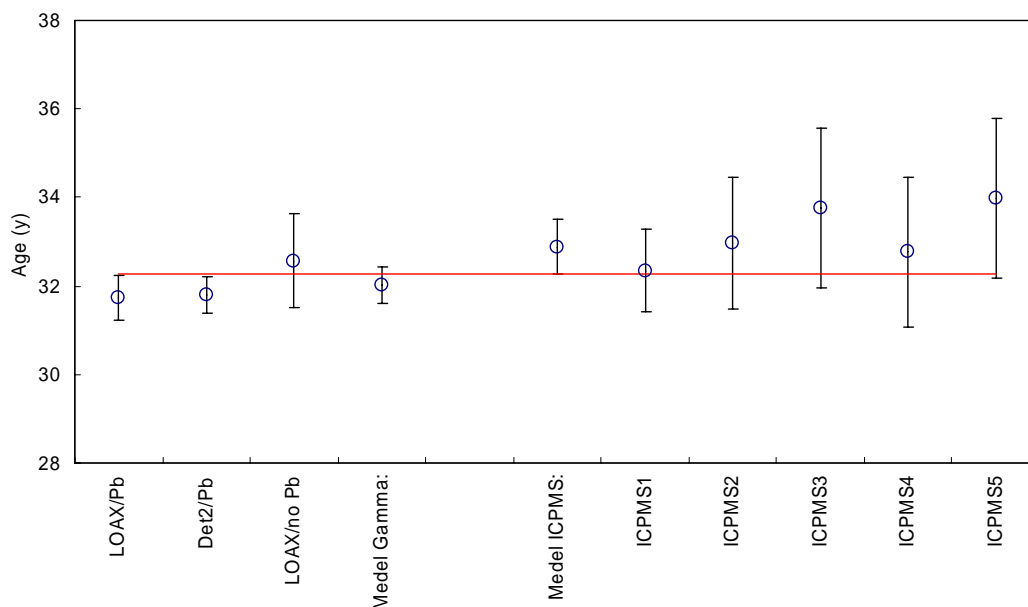
**Figur 3.7 Relativa avvikelsen för WGPu mellan analys med  $\gamma$ -spektrometri och kombinationen ICP-SFMS och  $\alpha$ -spektrometri. (För <sup>239</sup>Pu var avvikelsen  $-(0.21\pm 0.23)\%$ .)**

Fig. 3.7 visar avvikelsen för WGPu mellan analys med dels  $\gamma$ -spektrometri, dels analys med en kombination av ICP-SFMS och  $\alpha$ -spektrometri. Som framgår av figuren var det god överensstämmelse mellan de båda metoderna, d.v.s. ingen signifikant nettoavvikelse förelåg.

### 3.2 Åldersbestämning: IRMM-081

Åldersbestämning av plutonium är viktigt bland annat inom nukleär forensisk analys. Exempelvis kan man begränsa antalet möjliga reaktorer för ett plutoniummaterial genom att kombinera en åldersbestämning med isotopsammansättningen. Utöver den forensiska aspekten av en åldersbestämning skulle den vid ett beslag av plutonium kunna ge värdefull information beträffande möjliga scenarier, och därmed bidra till den första riskbedömningen.

Fig. 3.8 visar resultaten på ett antal åldersbestämningar av IRMM-081 med dels  $\gamma$ -spektrometri, dels med kemisk separation av americium och plutonium följt av masspektrometrisk analys (ICP-SFMS). Som figuren visar är samtliga analyser i stort sett i överensstämmelse med känd referensålder [Ber 05].



Figur 3.8 Uppmätt ålder (2005-04-01) på IRMM-081. Linjen är känd referensålder.

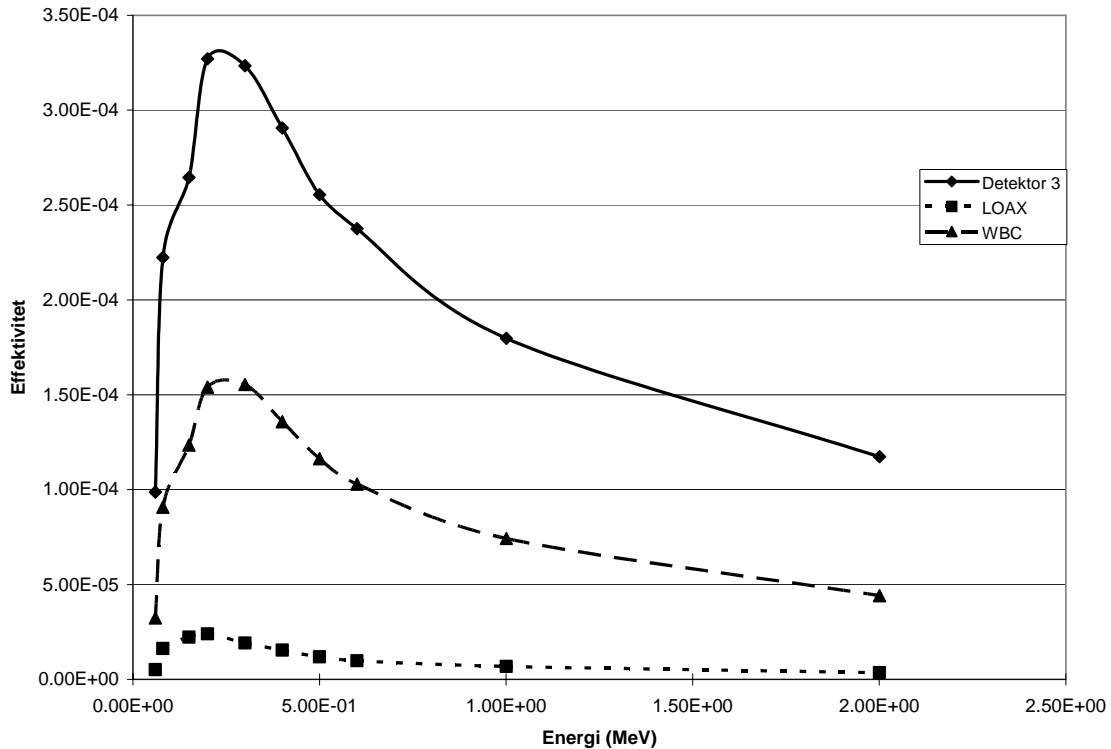
#### 3.2.1 Åldersbestämning: WGPu

Den analyserade åldern på detta material blev  $35.2 \pm 0.2$  år med  $\gamma$ -spektrometri. Med ICP-SFMS analyserades åldern utifrån två sönderfallskedjor: dels sönderfallet från  $^{241}\text{Pu}$  till  $^{241}\text{Am}$ , dels sönderfallet från  $^{240}\text{Pu}$  till  $^{236}\text{U}$ . I det första fallet blev åldern  $35.0 \pm 0.3$  år och i det andra  $38.2 \pm 3.0$  år (referensdatum för analyserna: 2006-09-15).

### 3.3 Möjligheter till kvantifiering

För att jämföra om det finns någon avgörande skillnad i möjligheten att detektera plutoniummaterial med de olika detektorerna så genomfördes Monte Carlo-simuleringar med de 3 detektorerna med motsvarande källa-detektor geometri. Källan var en 1 mg plutonium sfär på avståndet 30 cm (simulering 3, 7 och 8, Figur 3.9). Simuleringarna visar att detektor 3 har ungefär 13 gånger högre effektivitet än LOAX detektorn och 6 gånger högre effektivitet än WBC. LOAX har sin högsta effektivitet

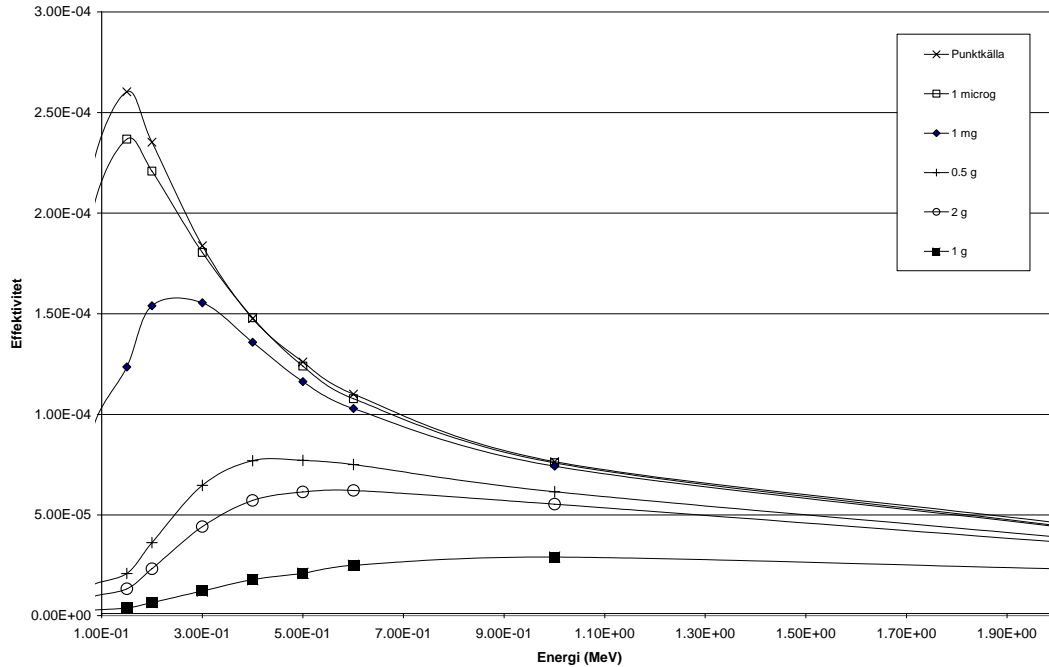
vid en något lägre energi än för WBC och Detektor 3. Skillnaden är dock liten; LOAX har sitt knä just under 200 keV och WBC just över 200 keV. Ingen avgörande praktisk skillnad, när det gäller utseendet på effektivitetskurvan, kunde därför påvisas i möjligheten att detektera plutoniummaterial med de testade detektorerna.



**Figur 3.9** Simulering av detektoreffektivitet för en 1 mg, densitet 19.8 kg/cm<sup>3</sup>, plutoniumsfär på 30 cm avstånd.

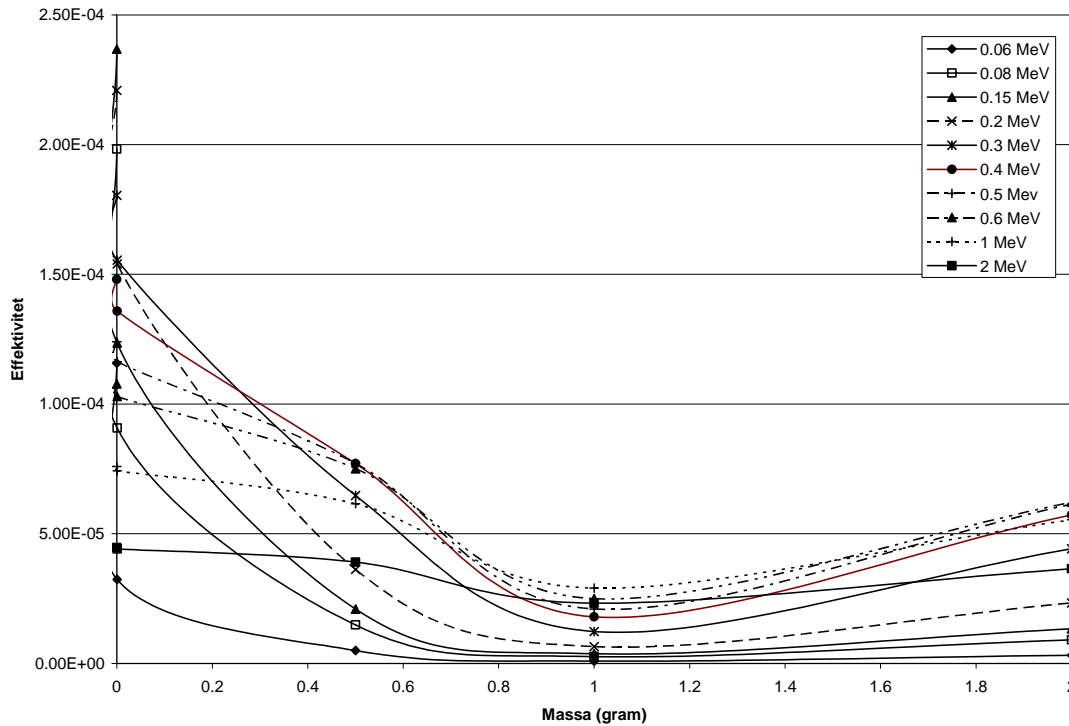
Effektivitetens beroende av massan har undersöks för en av detektorerna, WBC (simulering 1-6) i syfte att avgöra ifall en kvantifiering av plutonium kan göras baserat på effektivitetskurvans form. Dessa simuleringar är gjorda för en sfärisk källa med densiteten 19.8 g/cm<sup>2</sup>. För de massor som är simulerade mellan ideal punktkälla, det vill säga en källa utan massa och utbredning, och massa upp till 2 g (Figur 3.10), kan en tydlig förskjutning av knät ses. För en punktkälla ligger knäet ungefär vid 150 keV medan den för 1 g ligger vid 1 MeV. Problemet är att knäet för högre massor än 1 g återigen går mot att ligga vid lägre energier. Orsaken till denna effekt är att effektiviteten för lägre energier påverkas mer av egenabsorption i källan än vad högre energier gör (Figur 3.11). När massan ökar kommer då effektiviteten att minska snabbare hos dessa lägre energier. När sedan det minskade avståndet (vid ökad massa ökar även radien vilket gör att källan kommer närmare detektorn) samt den ökade mantelytan gör att effektiviteten ökar igen kommer återigen de lägre energierna att påverkas mest. Detta reducerar möjligheten att bestämma massan hos källan genom att enbart titta på effektivitetskurvans form, åtminstone för rena plutoniumkällor med massa högre än 1 g. För att undersöka vilken påverkan en lägre densitet har genomfördes motsvarande simuleringar för PuO<sub>2</sub> med densiteten 11.4 g/cm<sup>3</sup> (simulering 11) (Figur 3.12). Här är det klart att den lägre densiteten får en tydlig inverkan på effektivitetskurvan. Knäet för PuO<sub>2</sub> hamnar vid ungefär 300 keV jämfört med 1 MeV för ett metalliskt plutoniummaterial. För PuO<sub>2</sub> är därför möjligheten att

bestämma massan via effektivitetskurvan mycket bättre på grund av den lägre densiteten och därmed mindre egenabsorption. Den största mängd PuO<sub>2</sub> som det är möjligt att uppskatta massan på är ungefär 100 g. Då provet är i lösning i en 100 ml behållare placerad framför detektorn är egenabsorption ett mindre problem (Simulering 9-10) (Figur 3.13). Här finns en möjlighet att bestämma mängden med hjälp av simulerade effektivitetskurvor då geometrin är känd.

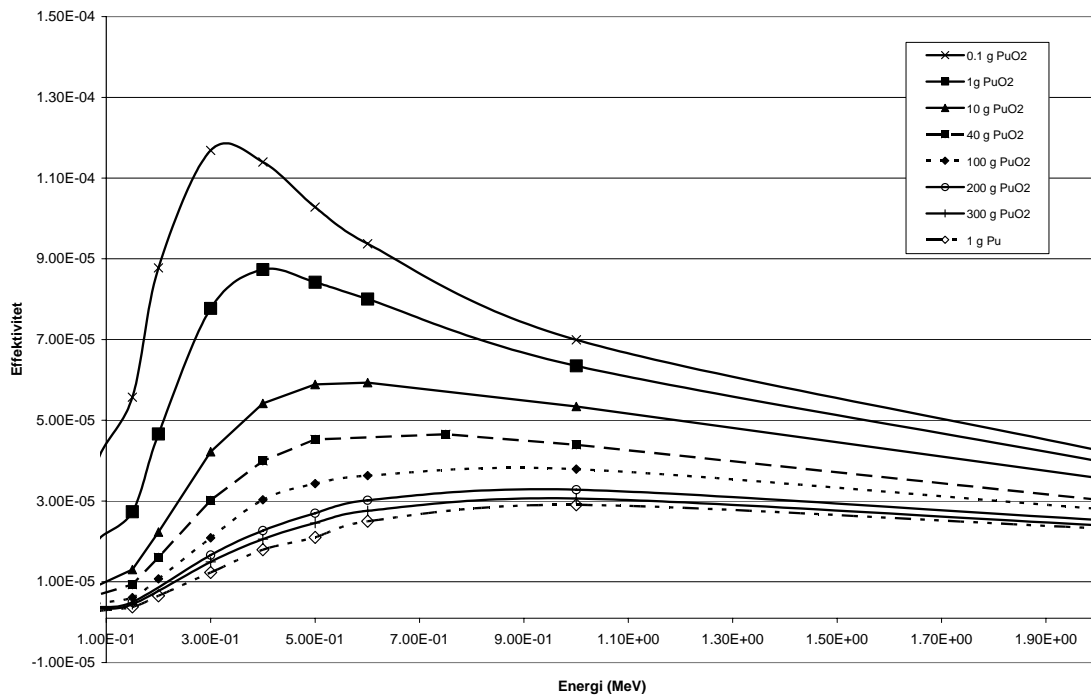


**Figur 3.10** Simulering av effektiviteten hos detektor WBC för plutoniumfär med densitet 19.8 g/cm<sup>3</sup> på avståndet 30 cm mellan detektor och källa. Simulering #1-6.

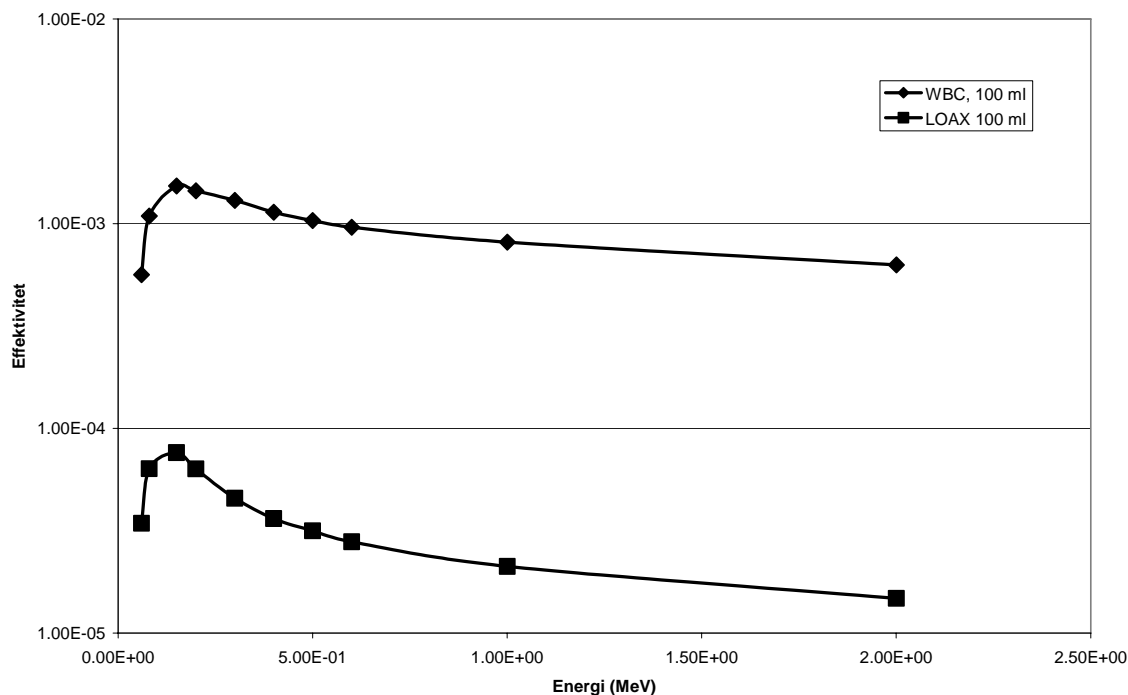




Figur 3.11 Simulering av effektiviteten hos detektor WBC för plutoniumsfär med densitet  $19.8 \text{ g/cm}^3$  på avståndet 30 cm mellan detektor och källa. Simulering #1-6.



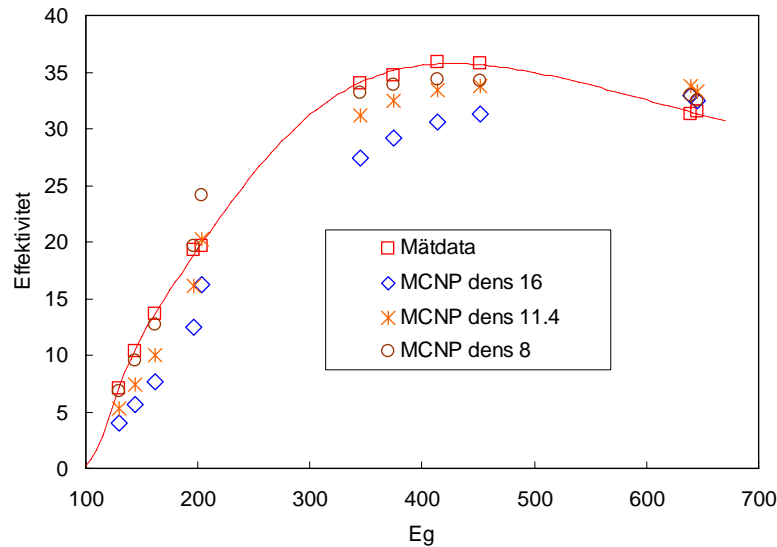
Figur 3.12 Simulering av effektiviteten hos detektor WBC för en sfär med densitet  $19.8 \text{ g/cm}^3$  (Simulering 5) respektive  $11.4 \text{ g/cm}^3$  (Simulering 10-17) på avståndet 30 cm mellan detektor och källa.



**Figur 3.13** Simulering av effektiviteten hos detektor WBC respektive LOAX för en behållare med 100 ml lösning innehållande plutonium.

### 3.4 Kemisk form på WGPu

Detta prov befann sig i en stålcyllinder med ca 2 mm tjocka väggar. Ursprungligen var materialet i metalliskt form. Metalliskt plutonium oxiderar dock vid närvaro av luft. Därför var cylindern från början fylld med kvävgas. Denna behållare öppnades dock för några år sedan i handskbox med vanlig luft som atmosfär, d.v.s. vid återförslutningen av cylindern försvann inertatmosfären. Fig. 3.14 visar MCNP-simuleringar för plutonium med olika densitet i en stålbehållare med 2 mm tjocka väggar. Som framgår av figuren verkar materialet idag åtminstone inte vara helt i metalliskt form ( $\rho=16$  g/mL). Det går heller inte att förklara avvikelserna med att materialet är sintrad  $\text{PuO}_2$  med densitet 11.4 g/mL (ett faktum som i sig skulle vara högst förvånande). Vid ytterligare simuleringar där densiteten hos materialet sänktes till 8 g/mL så erhöles en till stora delar liknande effektivitet som för empiriska data. Det är dock svårt att fysikaliskt förklara varför densiteten skulle sjunka till 8 g/mL. Bulkdensiteten för okompakterad  $\text{PuO}_2$  är 3-4 g/mL vilket innebär en ytterligare förskjutning av effektivitetskurvan mot lägre energier. Förklaringen skulle kunna vara att provet består av en intakt kärna av metalliskt plutonium med ett yttre lager av oxid. Eventuellt så kan en del av plutoniumoxiden hamnat på botten eller väggarna inne i stålcyllindern.



**Figur 3.14** MCNP-simulering av WGPu (fast plutonium i en stålcylinder) för en detektor. Densiteterna motsvarar metalliskt plutonium ( $\delta$ -fas): 16 g/mL; sintrad  $\text{PuO}_2$ : 11.4 g/mL samt en densitet som sammanfaller med mätdata: 8 g/mL.

## 4 Slutsatser

Vi har i detta arbete visat på möjligheten att med  $\gamma$ -spektrometri analysera isotopkvoter och ålder på plutonium. Resultaten visar på god överensstämmelse mellan dels olika analystekniker ( $\gamma$ -spektrometri och ICP-SFMS) dels mellan analysresultat och kända data för ett referensmaterial. Vidare visar resultaten på att det är fullt möjligt att bestämma sammansättningen av gram-kvantiteter WGPu och FGpu med enbart några minuters mättid (med tillräcklig precision för en första hotbedömning).

Antagandet att det går att bestämma massan hos ett okänt prov innehållande plutonium genom att studera formen hos effektivitetskurvan har undersökts teoretiskt genom att titta på resultat av MCNP simuleringar. Beroende på den höga egenabsorptionen kan man inte korrekt kvantifiera sfäriska källor av metalliskt plutonium som har en massa överstigande storleksordningen 1g. Situationen är något bättre om källan består av  $\text{PuO}_2$ , då den lägre densiteten gör att det är möjligt att bestämma massor upp till ca 100 g. Har källan en känd geometri och dessutom lägre densitet, till exempel om provet är en lösning, är det klart möjligt att bestämma mängden.

## 5 Förslag till fortsatt verksamhet

Detta projekt har främst varit inriktat på kompetens- och förmågeuppbyggnad. Förslag till fortsatta aktiviteter inom området är:

- *Kompetensuppbyggnad för isotopkvotsmätningar av uran med  $\gamma$ -spektrometri.* Detta kan då senare generera en metod för den nationella strålskyddsberedskapen.
- *Implementera metodik för plutonium, och senare för uran.*
- *Validera MCNP-modellen med ett fast plutonium- eller uranmaterial med känd kemisk form och dimension.*

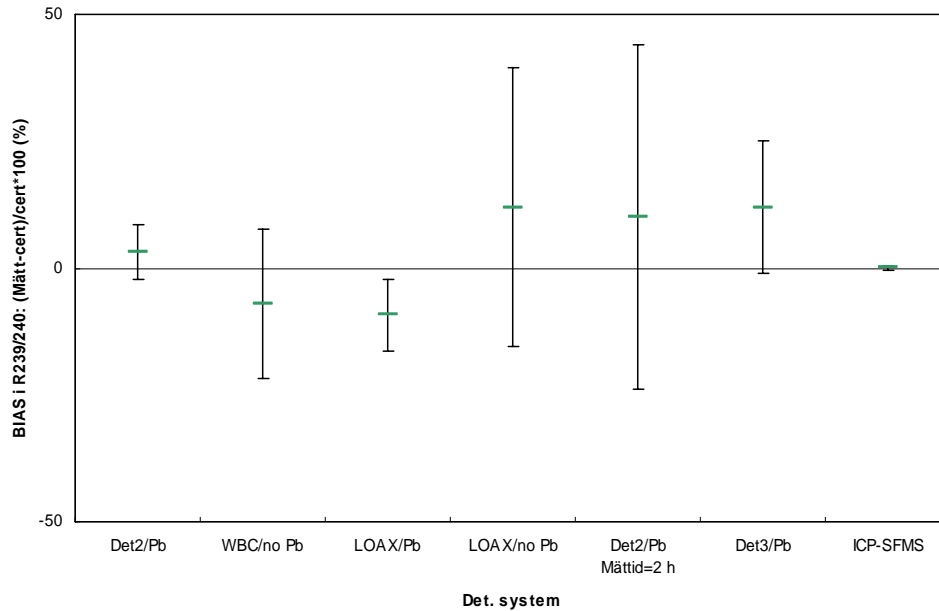
## 6 Referenser

- Abo 96 S. Abousahl, A. Michiels, M. Bickel, R. Gunnink, J. Verplancke: *The MGA code for the determination of the isotopic composition of plutonium by gamma spectrometry- A performance study*, Nucl. Instr. Meth., A368, 449, 1996
- Ber 05 M. Berglund: *Personlig kommunikation*, Institute for Reference Material and Measurements, Geel, Belgien, 2005
- Big 98 G. Bignan, W. Ruhter, H. Ottmar, A. Schubert, C. Zimmerman: *Plutonium isotopic determination by gamma spectrometry: Recommendations for the <sup>242</sup>Pu content evaluation using a new algorithm*, Esarda Bulletin, No.28, January 1998
- Car 97 J. Carlson, J. Bardsley, V. Bragin, J. Hill: *Plutonium isotopics-non-proliferation and safeguards issues*, IAEA-SM-351/64, 1997
- ISO 95 *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, International Organisation for Standardisation, ISO-GUM, Geneva, Switzerland, 1995, ISBN 92-67-10188-9
- Gam 6.01 GammaVision-32, Gamma-ray spectrum analysis and MCA emulator for Microsoft Windows 95, 98, and NT, Software users's manual, Ortec, USA
- Gun 80 R. Gunnink: *Use of isotope correlation techniques to determine <sup>242</sup>Pu abundance*, Nucl. Mat. Man., 9, 83, 1980
- Kou 02 R. Kouzes, B. Geelhood: *Composite signatures of nuclear and non-nuclear technologies for weapons material and component measurements*, PNNL-13861, 2002
- Mar 93 J. Carson Mark: *Explosive properties of reactor-grade plutonium*, Sci. Global Sec., 4, 111, 1993
- Mor 04 J. Morel, M. Bickel, C. Hill, A. Verbruggen, ESARDA NDA-WG Members: *Results of the international Pu-2000 exercise for plutonium isotopic composition measurements*, Appl. Radiat. Isot., 60, 607, 2004
- Mcn 03 MCNP, *Monte-Carlo N-Particle Transport System*, Version 5, Los Alamos National Laboratory, LA-13709-M (2003).
- Nyg 05 U. Nygren, H. Ramebäck, C. Nilsson: *Age determination of plutonium using inductively coupled plasma mass spectrometry*, Accepterad för publikation i J. Radioanal. Nucl. Chem., 2006 (Kommer i aprilnummret 2007)
- Rad 03 [http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma\\_spectra/pdf/pu238.pdf](http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma_spectra/pdf/pu238.pdf)  
[http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma\\_spectra/pdf/pu239.pdf](http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma_spectra/pdf/pu239.pdf)  
[http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma\\_spectra/pdf/pu240.pdf](http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma_spectra/pdf/pu240.pdf)  
[http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma\\_spectra/pdf/pu241.pdf](http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma_spectra/pdf/pu241.pdf)  
[http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma\\_spectra/pdf/am241.pdf](http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma_spectra/pdf/am241.pdf)
- Sam 82 T.E. Sampson, S-T. Hsue, J.L. Parker, S.S. Johnson, D.F. Bowersox: *The determination of plutonium isotopic composition by gamma-ray spectroscopy*, Nucl. Instr. Meth., 193, 177, 1982

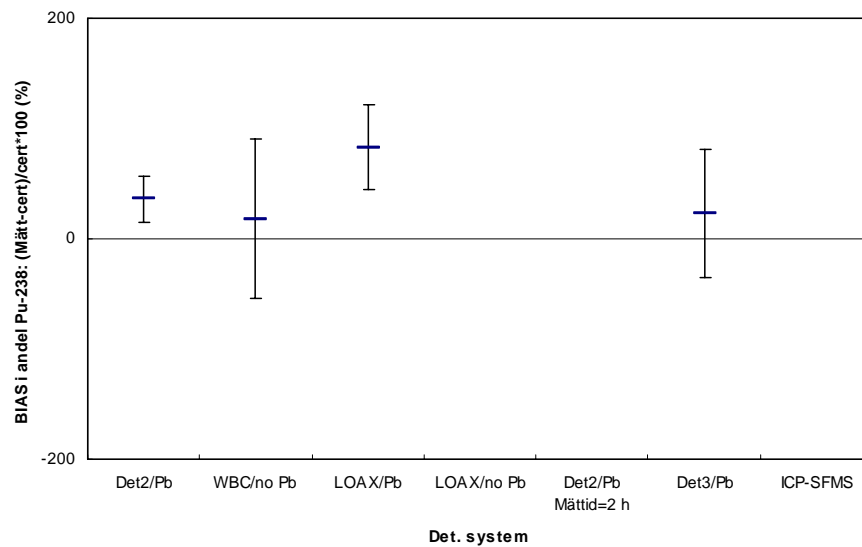
- Sam 91 T.E. Sampson: *Plutonium isotopic composition by gamma-ray spectroscopy*, In: D. Reilly, N. Ensslin, H. Smith *Passive nondestructive assay of nuclear materials*, NUREG/CR-5550, ISBN 0-16-032724-5
- Sam 03 T.E. Sampson, T.A. Kelley, D.T. Vo: *Application guide to gamma-ray isotopic analysis using the FRAM software*, LA-14018, Los Alamos 2003
- Tof 06 H.K. Toft, S. Bruvoll, S. Høibråten: *Plutoniumproduksjon i reaktorerer. Implementering og bruk av OrigenArp 2.00*, FFI-notat 2006/01910, 2006
- Vo 00 D.T. Vo, T.E. Sampson: *Improvement in the plutonium parameter files of the FRAM isotopic analysis code*, LA-13678-MS, Los Alamos 2000

## Appendix 1

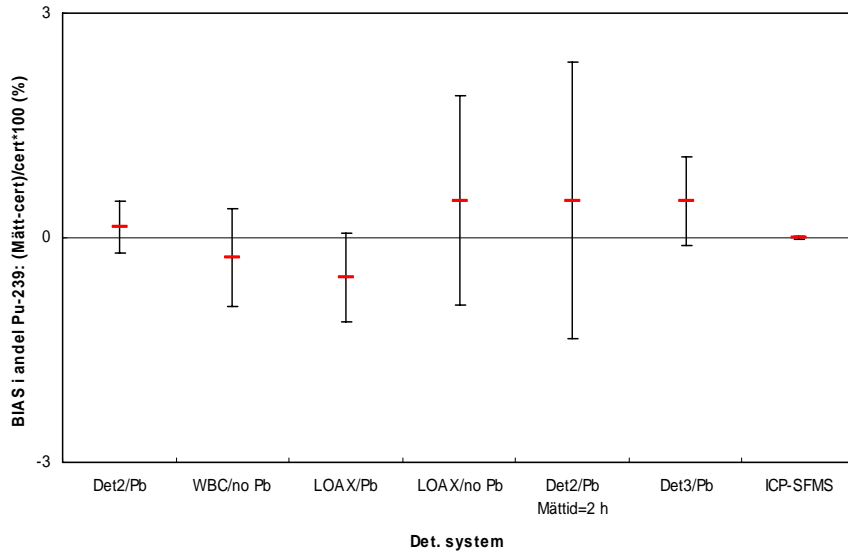
Relativ avvikelse,  $BIAS = (Mätt-certifierat\ värde) / Certifierat\ värde \cdot 100$ , från certifierat värde på IRMM-081 för isotopkvoten  $R_{239/240}$  samt för andel  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  och  $^{241}\text{Pu}$  med de olika HPGe-mätuppställningarna och ICP-SFMS.



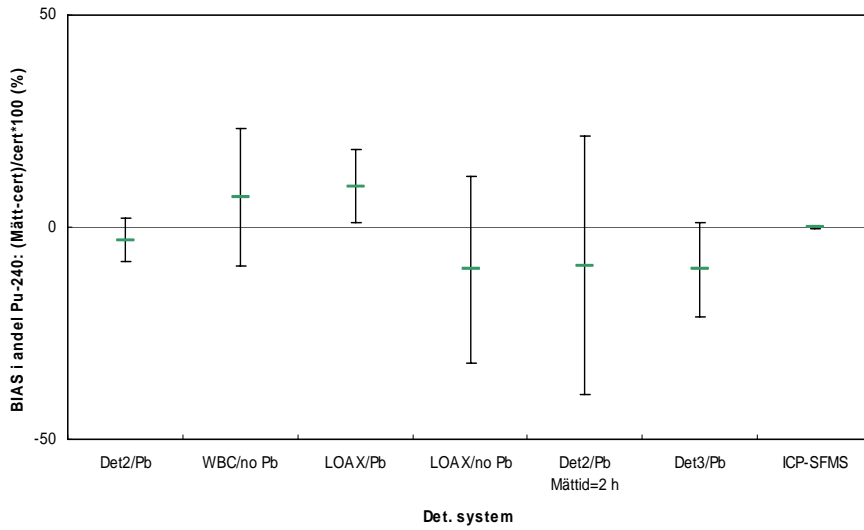
Figur A1-1 Relativ BIAS för isotopkvoten  $R_{239/240}$ .



Figur A1-2 Relativ BIAS för andel  $^{238}\text{Pu}$ ,  $f(^{238}\text{Pu})$ . För *LOAX/no Pb* och *Det2/Pb Mättid=2 h* var detektionsgränsen inte tillräcklig för att detektera  $^{238}\text{Pu}$ , och ICP-SFMS är det generellt svårt att analysera  $^{238}\text{Pu}$ .

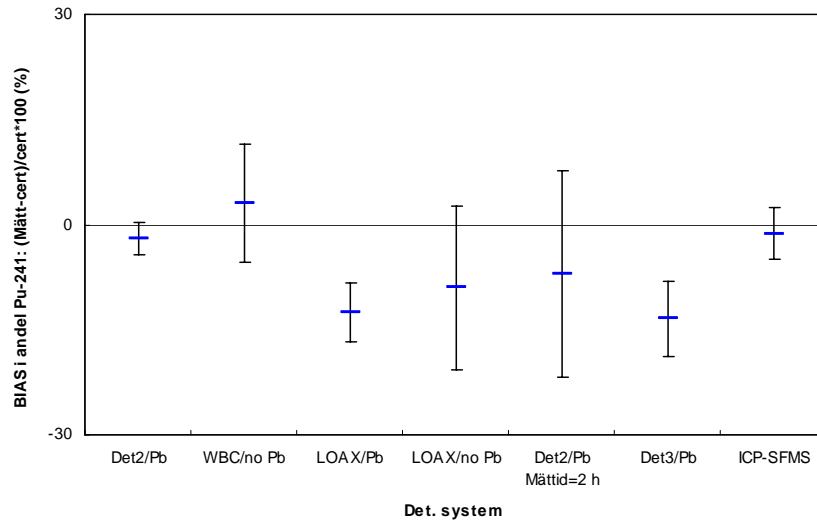


Figur A1-3 Relativ BIAS för andel <sup>239</sup>Pu,  $f(^{239}\text{Pu})$ .



Figur A1-4 Relativ BIAS för andel <sup>240</sup>Pu,  $f(^{240}\text{Pu})$ .





Figur A1-5 Relativ BIAS för andel  $^{241}\text{Pu}$ ,  $f(^{241}\text{Pu})$ .