



FFI-rapport 2014/01551

En studie av radioaktivt cesium i alikvoten for identifisering av kjemiske trusselstoffer i en blandet prøve



Christina Nøkleby og Hanne Breivik



En studie av radioaktivt cesium i alikvoten for identifisering av kjemiske trusselstoffer i en blandet prøve

Christina Nøkleby og Hanne Breivik

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

5. juni 2015

FFI-rapport 2014/01551

1256

P: ISBN 978-82-464-2538-2

E: ISBN 978-82-464-2539-9

Emneord

Gammaspektroskopi

Radioaktivitet

Cesium 137-Spektra

Filtrering

Godkjent av

Monica Endregard

Prosjektleder

Janet M. Blatny

Avdelingsjef

Sammendrag

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI) har samlokaliserte laboratorier for biologiske (B), kjemiske (C) og radioaktive (R) stoffer, og har etablert prosedyrer for mottak av prøver med en mulig blanding av CBR-trusselstoffer. I håndteringen av en slik blandet prøve er det viktig å beskytte laboratoriepersonellet og minimere eksponeringsrisikoen.

I FFIs gjeldende prosedyre splittes prøven for separate, parallelle tester. Alikvotene for identifisering av kjemiske og radioaktive stoffer renses for eventuelle aktive biologiske trusselstoffer før videre analyse. Dette kan gjøres ved ekstraksjon og filtrering, eller før videre radioaktivitetsanalyse også ved autoklaving. Radioaktivitet kan ikke ødelegges, men vil i noen tilfeller kunne fysisk fjernes. Fordi radioaktive isotoper har samme kjemiske egenskaper som de stabile isotopene av samme grunnstoff, vil man ikke kunne si noe generelt om hvordan radioaktivitet vil oppføre seg i prosedyren, men prosedyren kan testes for spesifikke stoffer. Formålet med denne studien var å undersøke hvordan FFIs prosedyre fram til kjemisk analyse påvirker én spesifikk radioaktiv nuklide, cesium-137. Cesium-137 ble valgt for nærmere undersøkelse fordi stoffet vurderes å være en sannsynlig kandidat i forbindelse med terrorisme med bruk av radioaktive stoffer.

Flere steg av renseprosedyren ble undersøkt: I ekstraksjon til organisk fase, både fra fast fase og vandig fase, ble cesium ikke medekstrahert, og organisk fase kan derfor regnes som *ikke radioaktiv*. I ekstraksjon fra fast fase til vandig løsning ble hovedandelen cesium-137 værende i den faste fasen. Ved videre filtrering av ekstraktet ble jordpartiklene stoppet i filteret. Målinger viste at filteret var mange ganger mer radioaktivt enn filtratet. Cesium bandt seg altså til jordpartikler, og den vandige fasen fra en fast prøve kan regnes som *reduisert radioaktiv sammenlignet med utgangsprøven*. For en ren vandig prøve som ble filtrert, passerte aktiviteten gjennom filteret, og fasen for videre analyse vil være omtrent *like radioaktiv som utgangsprøven*. I en simulert blandet prøve (vann tilsatt biologiske partikler og kjemiske forbindelser) som ble filtrert, ble noe radioaktivitet fanget i partikkelfilteret og andelen radioaktivitet i prøven for videre analyse vil være *reduisert radioaktiv sammenlignet med utgangsprøven*.

Resultatene viser at etter rense- og opparbeidelsesprosedyrene fram til analyse av den kjemiske alikvoten fra en blandet prøve kan den organiske fasen håndteres uten risiko for eksponering fra radioaktivt cesium. For en vandig fase vil eksponeringsrisikoen være redusert, men ikke eliminert.

English summary

The Norwegian Defence Research Establishment (FFI) has co-located laboratories for biological (B), chemical (C) and radiological (R) substances and has established procedures for accepting samples with possible content of CBR agents. In handling these samples it is important to protect the laboratory personnel and limit the potential exposure.

In the current procedure at FFI the unknown sample is split for separate and parallel testing. The sub-samples for chemical and radioactive analysis are cleansed of active biological components prior to further treatment. The removal can be done by extraction and filtration or for the sample for radioactivity analysis also by autoclaving. Radioactivity cannot be destroyed, but it may in some cases be physically removed. It is therefore of interest to test whether the radioactivity is removed by the procedure for biological cleansing of the sub-sample for chemical analysis. The purpose of this study is to investigate how the cleansing procedure affects one specific radioactive nuclide, cesium-137. The results will not necessarily be valid for other radioactive substances, as each nuclide has element specific properties. Cesium-137 was chosen for closer studies because this nuclide is considered a probable candidate for use in radiological terrorism.

Several steps in the procedure leading to chemical analysis were tested: It was shown that cesium-137 is not extracted to dichloromethane neither from solids nor polar liquids. The organic phase thus can be regarded as *non-radioactive* for further treatment. In the extraction from soil using ion exchanged water, the main fraction of cesium-137 remained in the solid. When filtering the extract the soil particles were retained in the filter, and thus the filter was many times more radioactive than the filtrate. The aquatic phase from extraction from a solid can be regarded as *reduced in radioactivity compared to the original sample*. Aquatic samples without particles were filtered. The measurements showed that the fraction of cesium-137 was many times larger in the filtrate than in the filter. For an aquatic sample that is only filtered, the filtrate will be roughly *as radioactive as the original sample*. An aquatic sample spiked with biological particles and chemicals was filtered. Some activity was retained in the first filter. The sample will be *reduced in radioactivity compared to the original sample*.

The results show that after the procedure for cleansing and preparing the sub-sample for chemical analysis the organic phase can be handled without risk of exposure to radioactive cesium. For an aquatic phase, however, the risk will be reduced but not eliminated.

Innhold

	Forord	7
1	Introduksjon	9
2	Metode	11
2.1	Cesium-137	11
2.2	Ekstraksjon og filtrering for fjerning av biologiske partikler fra alikvot for kjemisk analyse	12
2.3	Gammaspektrometri	14
2.4	Distribusjonsratio og forholdstall	15
3	Eksperimentelt	15
3.1	Kjemikalier	15
3.2	Simulanter for kjemiske stridsmidler og biologiske partikler	16
3.3	Utstyr	16
3.3.1	Filtrering	16
3.3.2	Forbruksutstyr	17
3.3.3	Gammaspektrometer	17
3.4	Fremgangsmåte	19
3.4.1	Klargjøring av stamløsning	19
3.4.2	Ekstraksjon, væskeprøve	19
3.4.3	Filtrering, væskeprøve	20
3.4.4	Ekstraksjon og filtrering, fast stoff	21
3.5	Filtrering av simulert blandet prøve	23
4	Resultater	23
4.1	Ekstraksjon, væskeprøve	23
4.2	Filtrering, væskeprøve	24
4.2.1	Surgjort enkelt ionebyttet vann	24
4.2.2	Kranvann	25
4.2.3	Dobbelt ionebyttet vann	26
4.3	Ekstraksjon og filtrering, fast stoff	26
4.3.1	Ekstraksjon av jordprøve med DCM	26
4.3.2	Ekstraksjon og filtrering av jordprøve med dobbelt ionebyttet vann	27
4.4	Filtrering av simulert blandet prøve	29
5	Diskusjon	29
6	Konklusjon	32

	Forkortelser	34
	Referanser	35
	Vedlegg A Gammasppektroskopi	36
	Vedlegg B Usikkerhet	37
	Vedlegg C Tabeller	39
C.1	Ekstraksjon, væskeprøve	39
C.2	Filtrering, væskeprøve	39
C.2.1	Surgjort enkelt ionebyttet vann	39
C.2.2	Kranvann	40
C.2.3	Dobbelt ionebyttet vann	40
C.3	Ekstraksjon og filtrering, fast stoff	41
C.3.1	Ekstraksjon av jordprøve med DCM	41
C.3.2	Ekstraksjon og filtrering av jordprøve med dobbelt ionebyttet vann	42
C.4	Filtrering av simulert blandet prøve	43
	Vedlegg D Utvalgte spektre	44
D.1	Bakgrunnsspektre	44
D.1.1	Væskeprøver	44
D.1.2	Fast stoff	44
D.2	Ekstraksjon	45
	Vedlegg E Utvalgte rapporter	46
E.1	Ekstraksjon	46
	Vedlegg F Datablad	48
F.1	Cs-137	48
F.2	Jord	49

Forord

Dette arbeidet ble hovedsakelig utført av en sommerstudent ved FFI, i perioden juni-august 2014. I ettertid så man at forsøkene kunne understøtte EDA- prosjektet BFREE, som ser på fjerning av den biologiske komponenten fra blandede prøver, og det ble det besluttet å utføre en kompletterende forsøksserie. Forfatterne retter en takk til Tone Aarskaug og Ingjerd Thrane som utførte renseprosedyrene her. Disse resultatene ble deretter integrert i rapporten allerede skrevet av studenten. Takk også til Aase Marie Opstad og Bent Tore Røen for innføring i prosedyren for kjemisk identifikasjon.

Kjeller, 10. desember 2014

1 Introduksjon

Utslipp og spredning av giftige, smittsomme og/eller radioaktive materialer, for eksempel i en kombinasjon med eksplosiver, vil kunne utgjøre en trussel for Forsvaret og det sivile samfunn. Trusselstoffene kan deles inn i kjemiske (C), biologiske (B), radioaktive (R) og kjernefysiske (N). En *ukjent prøve* er en prøve som mistenkes å inneholde én av disse kategoriene trusselstoffer, eller en kombinasjon av disse[1]. Hvis man ikke kan utelukke en kombinasjon av stoffer, må materialet behandles som en såkalt blandet prøve. Ved flere anledninger har FFI mottatt prøver med ukjent innhold.

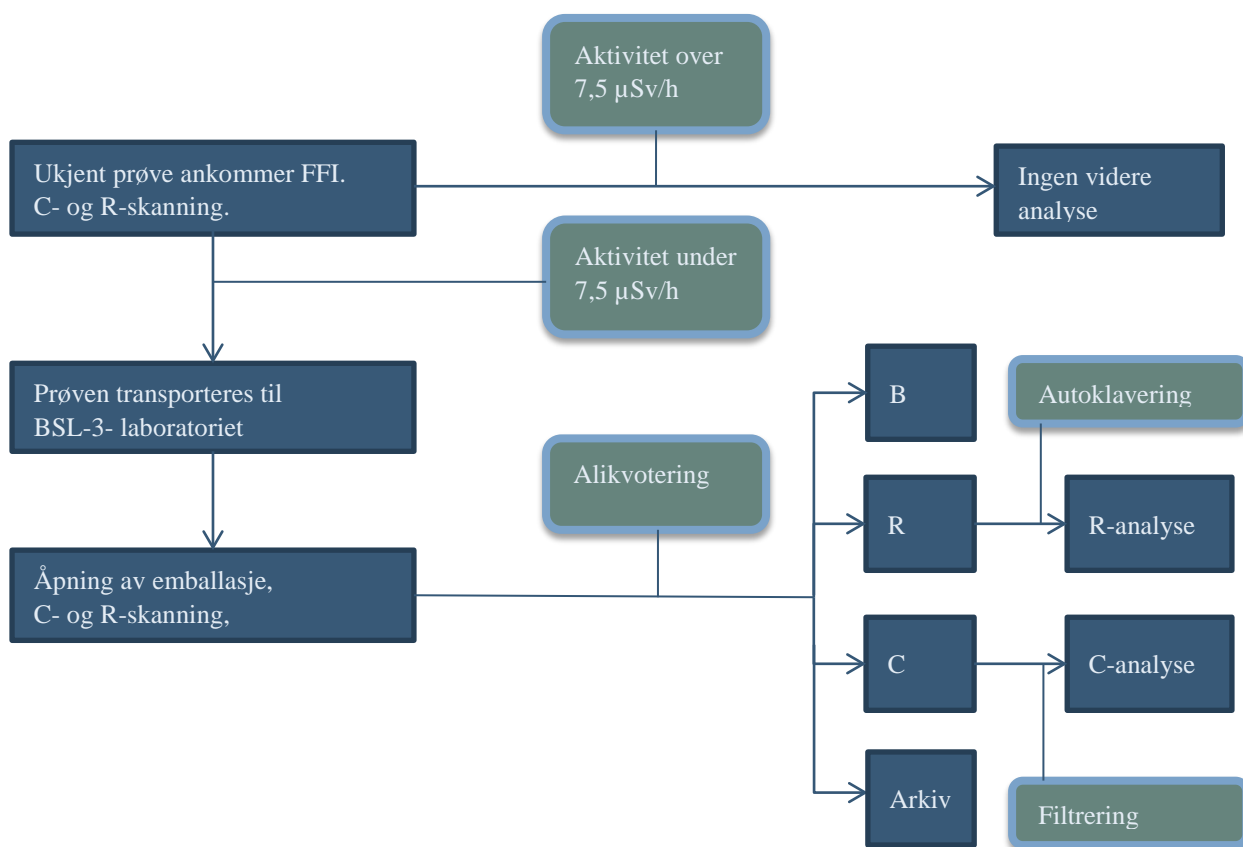
Forsvarets forskningsinstitutt (FFI) er det eneste laboratoriet i Norge som kan ta imot ukjente og dermed mulige blandede prøver. FFI har samlokaliserte laboratorier for B-, C- og R-stoffer, og har etablert prosedyrer for mottak av prøver med mulig innhold av én eller flere av disse stoffkategoriene. Det er i hovedsak to forskjellige måter å håndtere en ukjent prøve på: å utføre alle analyser sekvensielt på samme prøve eller dele opp den ukjente prøven for separate, parallelle tester. FFI benytter seg av den siste metoden blant annet fordi denne gir mulighet for raskere resultater [2-4]. Uansett analysetilnærming utgjør en ukjent prøve en risiko for personalet som håndterer denne, og bevissthet rundt beskyttelse er viktig.

Dagens prosedyre består av flere trinn, og er skissert i Figur 1.1. Først blir prøven undersøkt for innhold av R- og C-trusselstoffer med henholdsvis den håndholdte detektoren *Automess* med alfa- og betaprobe og de kjemiske detektorene CAM og AP4C. Hvis det påvises en doserate over 7,5 $\mu\text{Sv/h}$ i en avstand av én meter, analyseres ikke prøven videre på FFI. Hvis nivået er under dette, blir prøven brakt inn i BSL-3-laboratoriet.¹ Her blir prøven åpnet i en hanskeboks, en tett arbeidsbenk hvor prøver og utstyr manipuleres gjennom fastmonterte hansker. For hvert trinn blir pakken undersøkt med R- og C-detektorer og en helserisikovurdering gjennomført. Videre blir prøven delt i alikvoter for ytterligere analyse. Fordi det per dags dato ikke finnes noen passende detektor for rask påvisning av B-trusselstoffer, må alle alikvotene behandles som om de inneholder biologiske smittestoffer. Før kjemisk analyse og analyse av radioaktivitet må biologiske komponenter inaktiveres. Autoklaving, dvs. sterilisering med damp ved høyt trykk og temperatur, blir benyttet for prøver som skal analyseres for radioaktivitet.

Tidligere resultater fra FFI [2] der *Bacillus atrophaeus* (også kjent som *Bacillus globigii* (BG)) er brukt som modellorganisme for et B-trusselstoff, *Bacillus anthracis* (miltbrann), viser at 99,99 % av sporene ble fjernet i en filtrering med et 0,22 μm -filter av C-alikvoten. En annen rapport [3] oppgir at denne filtreringen gir noe konsentrasjonsavhengig tap av enkelte av C-stoffene. Til tross for noe tap, er filtrering en velegnet metode for rensing av B-trusselstoffer fra C-alikvoten, og blir benyttet i gjeldende prosedyre på FFI.

¹ Bio Safety Level 3, som er et laboratorie med blant annet karbonfiltre for tilfredsstillende beskyttelse for personalet.

Formålet i denne studien er å se på hvordan denne filtreringen påvirker én spesifikk radioaktiv nuklide, cesium-137 (Cs-137). Resultatene vil ikke nødvendigvis gjelde for andre radioaktive stoffer, da hvert stoff har sine egne grunnstoffspezifiske egenskaper. Grunnen til at Cs-137 ble valgt for nærmere undersøkelse, er at stoffet vurderes til å være en sannsynlig kandidat i forbindelse med terrorisme med bruk av radioaktive stoffer. Til bruk i en såkalt skitten bombe (RDD, *radiological dispersal device*), er Cs-137 er ett av de mer tilgjengelige og fysisk best egnede radioaktive materialene [5;6]. På sykehus brukes det i noen tilfeller Cs-137 i forbindelse med medisinsk strålebehandling av kreft og sterilisering av medisinsk utstyr, innen forskning brukes den radioaktive isotopen i tracerteknikk, og i matvareindustrien brukes den til bestråling for konservering. Til industrielle formål er Cs-137 en av de mest brukte radioaktive nuklidene og brukes blant annet som nivåkontroll i for eksempel en silo, for å følge væskeflyt i rør og i instrumenter som måler tykkelsen av materialer [5-7]. De sterke cesiumkildene som brukes består som regel av cesiumklorid i en stålkapsling. Cesiumklorid er et lett pulver som er enkelt å spre, og det er i tillegg meget lettøselig i vann. Tilgjengelighet og kjemiske og fysiske egenskaper gjør at Cs-137 er mer egnet enn mange andre stoffer, både for bruk og misbruk.



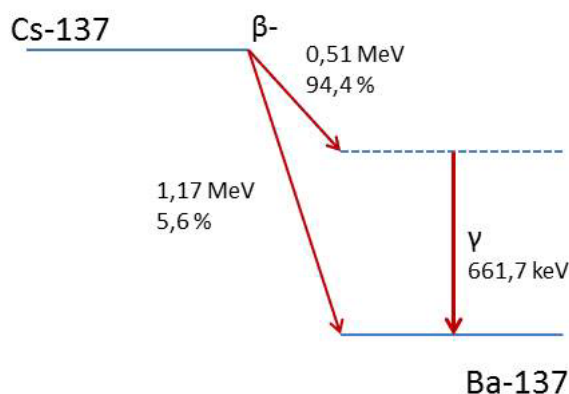
Figur 1.1 Flytskjema for behandling av ukjente prøver ved FFI.

2 Metode

2.1 Cesium-137

Cs-137 dannes som et av de viktigste tunge avfallsproduktene ved fisjon av uran. Stoffet er følgelig et avfallsprodukt fra kjernekraftindustrien, og kan gjenvinnes fra brukt brensel. Cs-137 er i dag til stede i naturen som følge av kjernevåpentester utført i perioden 1945-1982, i tillegg til uhell ved kjernekraftreaktorer i blant annet Tsjernobyl (1986) og Fukushima (2011).

Cs-137 er en radioaktiv isotop av cesium, grunnstoff nummer 55 i det periodiske system. Cs-137 er en av de ustabile isotopene av cesium med lengst halveringstid: 30,2 år [7], mens Cs-133 er den stabile isotopen som forekommer naturlig. Som man kan se av desintegrasjonsskjemaet for Cs-137 vist i Figur 2.1, har nukliden to mulige desintegrasjonsveier. I begge tilfeller blir den stabile nukliden barium-137 (Ba-137) dannet. Ved 5,6 % av desintegrasjonene sendes det kun ut en β -partikkel med en energi på 1,17 MeV. Ved de resterende 94,4 % av desintegrasjonene sendes det ut en β -partikkel med energi 0,51 MeV og det dannes en metastabil bariumisotop: Ba-137m. Ba-137m har en halveringstid på 153 sekunder [8], og desintegrerer ytterligere ved å sende ut γ -stråling med en energi 661,7 keV. Det er denne γ -strålingen som detekteres i et gammaspesktrometer og gjør det mulig å måle mengden av Cs-137.



Figur 2.1 Desintegrasjonsskjema for Cs-137.

Cesium er et alkalimetall og er énverdig i kjemiske forbindelser. Cesiumklorid er den viktigste cesiumforbindelsen, og er i likhet med de andre cesiumsaltene fargeløst i løsning [9]. Det er denne forbindelsen som benyttes i dette forsøket, men er her løst i 0,1 M saltsyre (HCl) for å unngå adsorpsjon av cesium på glassveggene. Saltkrystallen er termodynamisk stabil og har stor dispersjonsevne på fast form. I tillegg er stoffet svært løselig i vann. Dette er aspekter som bidrar til å klassifisere Cs-137 som en kandidat for misbruk med stort skadeomfang: kontaminering av omgivelser ved spredning av fast cesiumklorid kan føre til både ytre bestråling og indre kontaminering av personer. Hvis cesiumkloridpulver kommer i kontakt med vann vil det løses, og ionisk cesium binder seg godt til for eksempel asfalt og betong, og bli et stort renseproblem [6]. Spredningen kan være et faktum ved for eksempel detonerings av en RDD med innhold av Cs-137.

Et annet scenario er at stoff brukt til legale formål kommer på avveie og spres som følge av uforstand og ikke som en villet handling. Et eksempel på en slik hendelse er den radiologiske ulykken i Goiânia, Brasil i 1987, hvor en forlatt kilde ble åpnet og innholdet spredd, med kontaminering av mange personer og store områder som resultat [10].

2.2 Ekstraksjon og filtrering for fjerning av biologiske partikler fra alikvot for kjemisk analyse

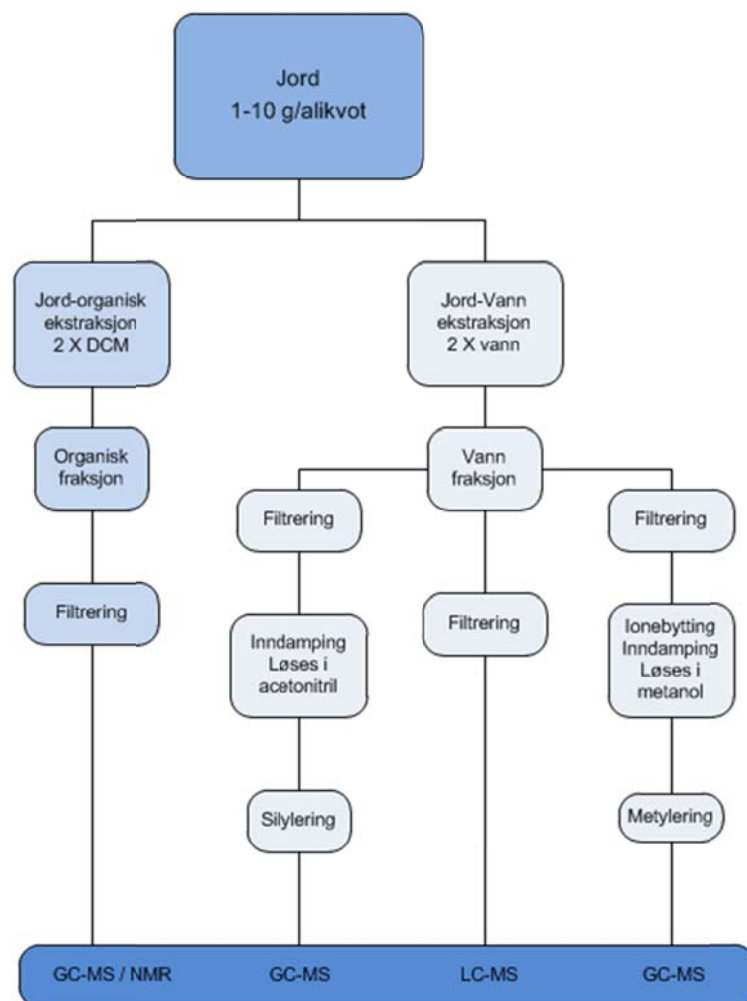
I den kjemiske analysen av den ukjente prøven er man interessert i kjemiske stridsmidler og deres nedbrytningsprodukter. Basert på fysiologisk virkemåte deles stridsmidlene i kategoriene nerve-, hud-, kvele-, blod- og inkapasiterende stridsmidler. Nervestridsmidlene er de mest dødelige og deles gjerne inn i G-type og V-type stridsmidler utfra strukturformel. Sarin (GB) er det mest kjente eksempelet på G-type-nervegass, mens VX er et eksempel på V-type-nervegass. Et annet kjent, mindre dødelig kjemisk stridsmiddel er hudstridsmiddelet sennepsgass (HD). Stoffet er i likhet med mange nervestridsmidler lite vannløselig [11].

Ved mottak av en ukjent prøve på væskeform blir den satt i kontakt med diklormetan (DCM) for ekstraksjon av stridsmidlene som er løselige i organiske løsemidler. Ekstraksjon er en separasjonsmetode der to ikke-blandbare faser settes i kontakt med hverandre. I tilfellet der den ukjente prøven er væske får vi væske-væske-ekstraksjon. Her inneholder utgangsløsningen et oppløst stoff som vil diffundere over i den andre fasen fordi løseligheten av det aktuelle stoffet er høyere her. Fasen som blir beriket med det oppløste stoffet kalles ekstrakt, mens restfasen kalles raffinat. Videre prosedyre for påvisning av kjemiske stridsmidler er å rense ekstraktet, DCM, for biologiske trusselstoffer ved sterilfiltrering (0,22 µm). Porene i filteret er tilstrekkelig små til å hindre bakterier, men ikke virus, i å passere gjennom filteret [2]. Filtratet blir deretter analysert for kjemiske komponenter. Filtreringsprosessen er sprøytetrevet, slik at væsken presses gjennom filteret når trykk utøves på sprøyten.

Nedbrytningsproduktene av de kjemiske trusselstoffene er løselige i vann. Det er derfor hensiktsmessig å ekstrahere den ukjente prøven med vann, hvis det ikke allerede er en vandig prøve. Påvisnings- og renseprosedyren er for øvrig lik som ved ekstraksjon med DCM.

Hvis den ukjente prøven er jord, benyttes prinsippet for ekstraksjon av faste stoffer. En av alikvotene av den ukjente prøven blir satt i kontakt med DCM for ekstraksjon av de kjemiske stridsmidlene som eventuelt er til stede. En annen alikvot blir ekstrahert med dobbelt ionebyttet vann for å analysere eventuelle nedbrytningsstoffer av stridsmidler. I begge alikvotene tilsettes et likt antall ml av løsemiddelet som antall gram av prøven (1:1-forhold). Prøven blir ristet og sentrifugert i 3 min ved 2000 rpm. Væskefasen på toppen av prøven blir pipettert ut. Denne prosedyren gjentas, slik at det endelige forholdet mellom antall milliliter av løsemiddelet og antall gram av prøven blir 2:1. Ved mye grums i væskefasen som er pipettert ut, kan en ny sentrifugering gjennomføres. Løsemiddelfasen filtreres først gjennom et filter med større porestørrelse (0,45 µm) for å fjerne større partikler fra jorda. For å fjerne bakterier renses filtratet deretter i et tilsvarende filter (0,22 µm) og blir videre kjemisk analysert på samme måte som i

tilfellet med prøve på væskeform. En skjematisk framstilling av trinnene som leder fram til den kjemiske analysen er gitt i Figur 2.2.



Figur 2.2 Skjematisk oversikt over trinnene som leder fram til en kjemisk analyse når utgangsprøven er jord.

I et prosjekt under European Defence Agency (EDA), kalt BFREE², har man testet prosedyrer for inaktivering og fjerning av biologiske trusselstoffer, som involverer en kombinasjon av filtrering og UV-bestråling. Det er mulig at denne justerte prosedyren vil erstatte eksisterende prosedyre på FFI.

I denne studien ønsket man å finne ut hvordan Cs-137 som eventuelt er til stede i den ukjente prøven oppfører seg under ekstraksjon og filtrering av prøve på væskeform og fast stoff. Dette ble gjort ved å benytte både en vandig løsning og jord med innhold av Cs-137 som utgangsprøve. Den vandige løsningen ble ekstrahert med DCM, mens det faste stoffet ble ekstrahert med både DCM og dobbelt ionebyttet vann. Begge faser fra ekstraksjonen ble analysert i et gammaspektrometer. Den vandige løsningen ble laget med ulike vanntyper for filtrering.

² “BFREE, Safe handling and preparation of CBRN mixed samples: Biological challenges and solutions”

Ved filtrering av væskefasen fra ekstraksjonen, samt de ulike vandige blandinger, ble både filtrat og filter analysert for å kunne bestemme mengde Cs-137. Resultatene ble sammenliknet ved hjelp av distribusjonsratio eller forholdstall for å kunne si noe om stoffets oppførsel i renseprosessen av C-alikvoten.

I forlengelse av disse forsøkene, ble det besluttet å utføre en test som lå tett opptil den foreslåtte prosedyren fra BFREE. Her ble det laget til en utgangsløsning med simulanter for både kjemiske stridsmidler, bakterier og virus, og utgangsprøven ble filtrert gjennom to ulike filtre. Prøven ble ikke UV-bestrålt, da det ikke vil ha noen innvirkning på de radioaktive stoffene.

2.3 Gammaspektrometri

γ -kvantet som sendes ut fra Cs-137 har en energi på 661,7 keV. Det er denne energien som absorberes i gammaspektrometeret og gir opphav til et γ -spekter. Energien som absorberes fullstendig ved fotoelektrisk effekt gir opphav til fototoppen, mens energien som absorberes delvis ved Comptonprosesser gir opphav til Comptonryggen i lavenergiområdet av spekteret. For ytterligere beskrivelse av gammaspektrometri som metode henvises det til Vedlegg A.

Den generelle likningen for beregning av aktivitet i en fototopp er gitt i Vedlegg A ligning (A.6). I dette forsøket er det arealet av Cs-137-toppen med en energi på 661,7 keV som er av interesse. Tilpasset forsøket blir likningen:

$$A_{Cs-137} = \frac{S_{korr} \cdot e^{-\lambda t} \cdot R \cdot s}{LT \cdot \epsilon_{661,7} \cdot P_{\gamma,661,7}} \quad (1.1)$$

A_{Cs-137} er aktiviteten til cesium, S_{korr} er netto toppareal korrigert for bakgrunn, $e^{-\lambda t}$ er korreksjonsfaktor for desintegrasjon, R er korreksjonsfaktor for tilfeldig summasjon, s er korreksjonsfaktor for selvabsorpsjon, LT er den reelle tiden prøven har blitt målt, ϵ er detektorens effektivitet og P_{γ} er sannsynligheten for gammastråling fra den aktuelle nukliden. E og P_{γ} er energiavhengige verdier.

Cs-137 er en velstudert nuklide og verdien for halveringstid er nøyaktig under normale betingelser. Vi ser derfor bort fra usikkerhet i halveringstid. Fordi halveringstiden for Cs-137 er 30,2 år, og alle forsøkene ble utført innenfor et tidsrom av fire uker, ser vi også bort fra korreksjonsfaktoren for desintegrasjon, $e^{-\lambda t}$. Fordi 661,7 keV er en sterk gammaenergi og prøvematriksene hadde liten tetthet, antar vi også at selvabsorpsjonen i prøven er minimal. $\epsilon_{661,7}$ og $P_{\gamma,661,7}$ er henholdsvis detektorens effektivitet og sannsynligheten for utsendelse fra Cs-137 av gammastråling ved 661,7 keV. De er begge parametere programvaren tar hensyn til i sin utregning av aktiviteten. Likningen for beregning av aktivitet blir dermed forenklet til:

$$A_{Cs-137} = \frac{S_{korr}}{LT} \quad (1.2)$$

Den reelle tiden prøvene blir målt i gammaspespektrometeret, live time (LT), er lik for alle målinger i denne studien. Som en følge av dette, rapporteres og sammenliknes resultatene for S_{korr} , netto areal av Cs-137-toppen korrigert for bakgrunnsstråling.

2.4 Distribusjonsratio og forholdstall

Distribusjonsratio er forholdet mellom aktivitet i to faser, og er et mål på hvor effektiv en separasjonsmetode er [12]. En verdi på 1 betyr at forbindelsen av interesse fordeler seg likt mellom to faser, en høy verdi betyr at det meste har blitt ekstrahert over, mens en verdi lavere enn 1 indikerer at det meste forblir i utgangsfasen. I mange tilfeller er det vanlig å se på aktivitet per masse- eller volumenhet, spesifikk aktivitet. Distribusjonsratioen, D , benyttet på de ulike resultatene er gitt ved (med referanse til likning (1.3)):

$$D = \frac{A_1}{A_2} = \frac{S_{ekstrat}}{S_{utgangsløsning}} = \frac{S_{ekstrat}}{S_{fast\ fase}} \quad (1.3)$$

Distribusjonsratio benyttes vanligvis bare for væske-væskesystemer, men i dette tilfellet gir samme ligning en god indikasjon på fordelingen også mellom fast utgangsstoff og væskefase. For fordelingen mellom filter og filtrat har et rent forholdstall blitt benyttet.

$$F = \frac{A_1}{A_2} = \frac{S_{filtrat}}{A_{filter}} \quad (1.4)$$

3 Eksperimentelt

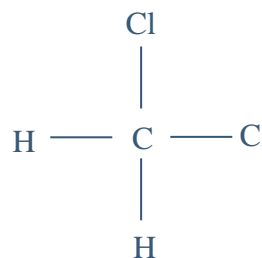
3.1 Kjemikalier

Følgende kjemikalier ble benyttet:

- Jorden er hentet fra en eng i Hanhofer, Tyskland. Batch no Sp 2.2 1912. Se seksjon F.2 i Vedlegg F for datablad.
- 0,1 M HCl. Fortynnet fra 4 M HCl med enkelt ionebyttet vann.
- Diklormetan (DCM) er et flyktig og fargeløst organisk løsemiddel. Utvalgte egenskaper for stoffet er satt opp i Tabell 3.1 og Figur 3.1. Produsert av J.T.Baker (Nederland), ultra resi-analysert > 99,7 %.

Tabell 3.1 Egenskaper for diklormetan.

Formel	CH ₂ Cl ₂
Kokepunkt	39,6°C
Molar masse	84,93 g/mol
Tetthet v/20°C	1,3266 g/cm ³
CAS-nummer	75-09-2



Figur 3.1 Strukturformel for diklormetan

- Cs-137 er som cesiumklorid(s) løst i 0,1 M HCl-løsning. Løsningen er tilsatt ikke-aktivt cesiumklorid som bærer. Stoffet er produsert av Eckert & Ziegler Isotope Products (USA), renhet > 99 % med total nominell aktivitet 370 kBq (± 15 %). Se seksjon F.1 i Vedlegg F for datablad. Utvalgte egenskaper for stoffet kan finnes i Tabell 3.2.

Tabell 3.2 Egenskaper for cesium-137.

Kjemisk symbol	Cs
Atomnummer	55
Antall nøytroner	82
Isotopmasse	136,907 u
Ioneradius	0.169 nm

3.2 Simulanter for kjemiske stridsmidler og biologiske partikler

Tiodiglykol (TDG) (Sigma, CAS 111-48-8), etyl metyl fosforsyring (EMPA) (Sigma, CAS 1832-53-7) og malation (Sigma, CAS 121-75-5) ble brukt som simulanter for kjemiske stridsmidler. Både TDG og EMPA er vannløselige, mens malation er uløselig i vann og krever organisk ekstraksjon med DCM. Disse forbindelsene ble tilsatt til en blandet prøve til en sluttkonsentrasjon på 20 ppm.

Sporer fra *Bacillus atrophaeus* (ATCC 9372) og MS2 RNA bakteriofager (ATCC 15597-B1) ble brukt som simulanter for biologiske trusselstoffer. Disse agensene ble tilsatt til den blandede prøven til en sluttkonsentrasjon på 1×10^7 CFU og PFU/ml.³

3.3 Utstyr

3.3.1 Filtrering

Løsningen med Cs-137 ble filtrert gjennom et 0,22 µm-sterilfilter av typen Millipore Milliex-GV med en hydrofil PVDF-membran (ref: SLGV033NB). Væskefasen fra ekstraksjon av jordprøvene ble i tillegg filtrert gjennom et 0,45 µm-filter av typen Millipore Milliex-HV med en hydrofil

³ Colony forming units (CFU) er et mål på antall bakterier til stede, og plaque forming units (PFU) er et mål på mengden virus.

PVDF-membran (ref: SLHV025NB). Figur 3.2 viser filtrene. Prøven som simulerte en blandet prøve ble i tillegg filtrert gjennom et 30 kilodalton (kD)-filter.



Figur 3.2 Filtrene benyttet til filtrering av prøvene. Til venstre i hvert bilde vises et 0,22 μm -sterilfilter (ref: SLGV033NB). Til høyre vises et 0,45 μm -filter(ref: SLHV025NB).

3.3.2 Forbruksutstyr

Da mange plastmaterialer er lite kjemisk resistente mot DCM [13], ble det satt krav til hvilke plastmaterialer utstyret benyttet i denne studien var laget av. Polypropylen (heretter referert til som PP) er relativt kjemisk resistent mot DCM, og denne plasten ble følgelig benyttet. Ved kjemisk analyse anbefales ikke dette plastmaterialet da det reagerer med DCM og gir uønskede produkter, men for det aktuelle studiets formål hadde det ingen innvirkning.

3.3.3 Gammaspesktrometer

Figur 3.3 viser utstyret FFI benytter til gammaspesktrometri, og som også er benyttet for analyse av prøver i denne studien. Spektrometrisystemet består av flere komponenter; en germaniumdetektor plassert i et kobberforet blyskap og en DSA-1000 mangekanalanalysator (MCA) med innebygget spektroskopiforsterker [14]. MCAen er koblet til en PC med Genie-2000 programvare (versjon 3.1) installert. Inni blyskapet finnes et stativ for nivåplassering av prøver. Germaniumdetektoren må operere ved lave temperaturer, og flytende nitrogen er brukt som kjølemiddel i FFIs utstyr. Prinsippet for gammaspesktrometri er beskrevet i Vedlegg A.



Figur 3.3 Det gammaspektrometriske utstyret ved FFI. Til venstre vises hele oppsettet med tilhørende mangekanalanalysator, til høyre innsiden av blyskapet med stativ og detektor.

3.3.3.1 Analysesekvens

En egen analysesekvens ble laget i programvaren Genie-2000 for analyse av spektrene generert fra de ulike prøvene i denne studien. Sekvensen bestod av tre analysesteg, i tillegg til et rapportsteg. Beregningsalgoritmene er beskrevet i brukerhåndboken fra produsenten [15].

- *Peak Locate – Unidentified Second Difference:* Dette analysetrinnet lokaliserer alle topper i spekteret som ligger over kontinuumet (som er en kombinasjon av bakgrunn i omgivelsene og comptonbakgrunn generert fra prøvens aktivitet). For å gjenkjennes som en reell topp, må stigningstallet for toppen over kontinuumet være høyere enn en terskelverdi. I dette forsøket ble denne verdien satt til 3,00. Toleransenivået ble satt til 1 keV.
- *Peak Area – Sum/Non-Linear Least Squares Fit Peak Area:* Denne analysealgoritmen er egnet for germaniumspektre, som i dette forsøket. Algoritmen beregner topparealene i det aktuelle spekteret med tilhørende usikkerhet. Det er formel (A.4) i Vedlegg A som benyttes. Kontinuumet i dette forsøket ble satt til 4 kanaler på hver side av toppen, mens maksimalt antall FWHM (Full Width at Half Maximum) mellom toppene var satt til 5,00.
- *Area Correction – Standard Background Subtract:* I dette trinnet blir netto toppareal korrigert med hensyn på topper i bakgrunnsstrålingen ved likning (A.5). Et éntimes bakgrunnsspekter tatt opp i omtrent samme tidsrom som den aktuelle prøven, ble benyttet som grunnlag for korreksjonen. De benyttede spektrene kan finnes i seksjon D.1 i Vedlegg D. Den forhåndsdefinerte analysesekvensen *Peak Analysis w/Report* inneholder de to trinnene nevnt ovenfor, og ble brukt som analysesekvens på bakgrunnsspekteret for å kunne bruke dette som grunnlag for arealkorreksjonen. R-verdien i likning (A.6) ble satt til 1 da toppene ikke ble korrigert mot en referansetopp.

For at forholdet mellom energien på et gammakvant og kanalnummer i detektoren skal være riktig, må det utføres energikalibrering. Én eller flere nuklider med kjent energi analyseres, og de definerte toppene i det genererte spekteret samkjøres med kanalnumrene fra detektoren. Resultatet er vanligvis en lineær sammenheng mellom kanalnummer og energi. I dette forsøket ble en eksisterende kalibrering fra 15. april 2014 benyttet.

Det er også hensiktsmessig å gjennomføre en effektivitetskalibrering av systemet. Denne sier noe om effektiviteten til detektoren, detektoren vil ikke kunne detektere alle gammakvantene som emitteres av den radioaktive kilden. Effektiviteten i detektoren vil variere med gammaenergi, og det må derfor produseres kurver som dekker hele området av interesse. Hver geometri, det vil si kombinasjon av prøvematrix og prøveboks samt boksens plassering relativt til detektoren, har sin egen effektivitetskurve, og for nøyaktig kvantifisering er det viktig å gjennomføre målingene med samme geometri som effektivitetskalibreringen er gjort. I denne studien var geometriene ulike; filtratene og fasene fra væske-væske-ekstraksjonen var på væskeform, filterkaken var forseglet i filteret og jorden var fast stoff. Fordi geometriene var såpass ulike, ble det valgt å benytte en tilfeldig eksisterende effektivitetskalibrering (utført 15. april 2014) for alle målingene. Fordi dette var en mulighetsstudie hvor man hovedsakelig var interessert i de store trendene, ble dette vurdert som godt nok, da det innenfor rammene av en sommerstudentoppgave ikke var mulig å utvikle en metode for kalibrering av filtergeometrien.

3.4 Fremgangsmåte

3.4.1 Klargjøring av stamløsning

Etter at ampullen med 2 ml Cs-137 ankom FFI ble den pakket ut og inspisert med den håndholdte detektoren *Automess* for hvert utpakkingstrinn. Utgangsløsningen ble fortynnet med 0,1 M HCl til 60 ml. Den tillagede løsningen er heretter kalt *R(stam)*. Spesifikk aktivitet i både opprinnelig løsning fra produsent og *R(stam)* er gitt i Tabell 3.3 under.

Tabell 3.3 Spesifikk aktivitet i utgangsløsning fra produsent og tillaget løsning.

	Spesifikk aktivitet [kBq/ml]
Utgangsløsning	185,00 ± 15 %
R(stam)	6,17 ± 15 %

3.4.2 Ekstraksjon, væskeprøve

For å undersøke om Cs-137 ville ekstraheres over i DCM fra 0,1 M HCl-løsningen, ble en ekstraksjon gjennomført. For både ekstraksjons- og filtreringsparallellelene var det ønskelig å ha en aktivitet i prøven som skulle analyseres på rundt 3 kBq. Som et resultat av dette ble 0,55 ml av *R(stam)* pipettert ut og blandet med 4,45 ml 0,1 M HCl. Denne løsningen kalles heretter *R(aq)*. 5 ml DCM ble blandet med *R(aq)* og blandingen ristet i ett minutt. Etter at fasene separerte seg (se Figur 3.4) ble 4,5 ml av det øverste laget, den vandige HCl-løsningen, pipettert ut i et

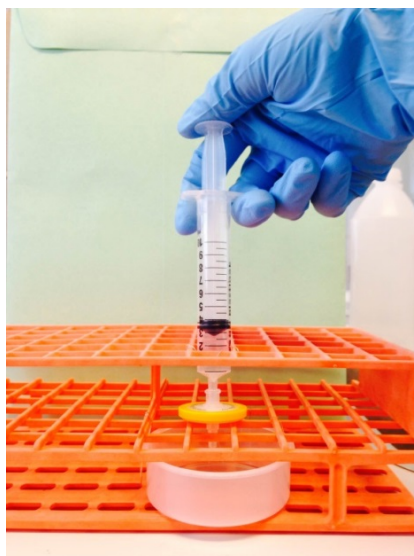
analysebeger (60 ml). 4,5 ml av DCM ble deretter pipettert ut i et annet merket analysebeger. Midtsjiktet ble kastet i en egnet avfallsdunk. Beregnet aktivitet i R(aq) er $3,39 \pm 15 \%$ kBq, og noe aktivitet ble kastet med midtsjiktet. Begge fasene fra ekstraksjonen ble analysert én time i gammaspektrometeret. Analysebegrene ble plassert rett på detektoren under analysen. Tre paralleller ble gjennomført.



Figur 3.4 Illustrasjon av ekstraksjonen mellom R(aq) (vandig fase) og DCM (organisk fase).

3.4.3 Filtrering, væskeprøve

Resultater fra ekstraksjonen beskrevet i avsnitt 3.4.2 viste at Cs-137 forble i den vandige løsningen. Det ble derfor ikke gjennomført filtrering av den organiske fasen (DCM). Det ble derimot gjennomført filtreringer av den vandige fasen i flere varianter. Filtreringen er illustrert i Figur 3.5.



Figur 3.5 Illustrasjon av filtreringen av vandig løsning.

3.4.3.1 Surgjort enkelt ionebyttet vann

R(aq) ble laget, blandingen ristet og 4,5 ml ble pipetert over i en gradert 10-ml-sprøyte koblet til et 0,22 µm sterilfilter. Press ble utøvet på sprøyten inntil all væsken var filtrert over i et analysebeger. Filteret ble plassert i en beskyttelsespose, analysebegeret lukket og begge prøver fraktet til gammaspektrometeret for én-timesanalyser. Både analysebegeret og posen med filtratet ble plassert rett på detektoren under analysen, posisjonene er vist i Figur 3.6.



Figur 3.6 Posisjoner under den gammaspektrometriske analysen. Til venstre: filtratet. Til høyre: filteret.

3.4.3.2 Kranvann

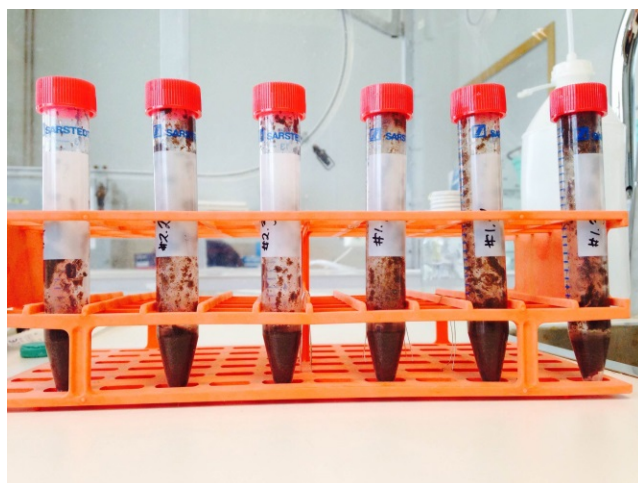
Prosedyren for filtrering av kranvann var identisk med den for surgjort enkelt ionebyttet vann på alle punkter, bortsett fra løsningen som ble tilsatt R(stam): I filtreringen av kranvann ble 4,45 ml 0,1 M HCl byttet ut med 4,45 ml kranvann tappet på FFI. Posisjon av prøvene er vist i Figur 3.6.

3.4.3.3 Dobbelt ionebyttet vann

Prosedyren var identisk med filtreringen av surgjort enkelt ionebyttet vann og kranvann, men her ble det benyttet 4,45 ml dobbelt ionebyttet vann istedenfor 0,1M HCl eller kranvann.

3.4.4 Ekstraksjon og filtrering, fast stoff

3,0 g jord ble målt ut og tilsatt 1,1 ml av R(stam), noe som tilsvarer $6,78 \pm 15 \%$ kBq. Prøven ble satt til tørking ute i sola. Den tørkede jorda ble analysert én time i gammaspektrometeret. I henhold til prosedyren for kjemisk analyse av fast stoff ble det utført to ekstraksjoner på jordprøvene: med DCM og med dobbelt ionebyttet vann. Det ble utført tre paralleller i begge tilfeller. De tørkede jordprøvene er avbildet i Figur 3.7



Figur 3.7 Jordprøvene tilsatt R(stam) og tørket i sola.

3.4.4.1 Ekstraksjon av jordprøve med DCM

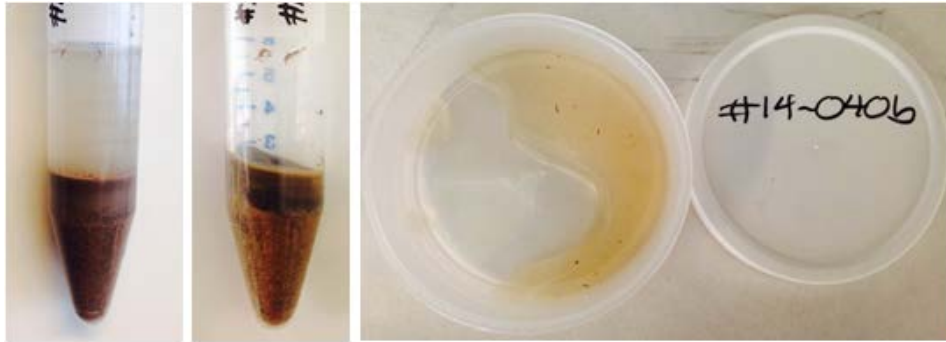
3 ml DCM ble tilsatt jordprøven, prøven ble ristet godt og sentrifugert i 3 minutter med en hastighet på 2000 rpm. Væskefasen ble tatt av, og prosedyren gjentatt én gang. 4,5 ml av den totale væskefasen ble pipettert over i et analysebeger og analysert én time i gammaspktrometeret. Posisjonen til analysebegeret var identisk med den til venstre i Figur 3.6. Den faste fasen ble også analysert i én time, posisjon og geometri som vist i til høyre i Figur 3.8. Resultatene fra den gammaspktrometriske analysen tilsa at Cs-137 ikke gikk over i DCM-fasen. Videre filtrering av DCM-fasen ble derfor ikke gjennomført.



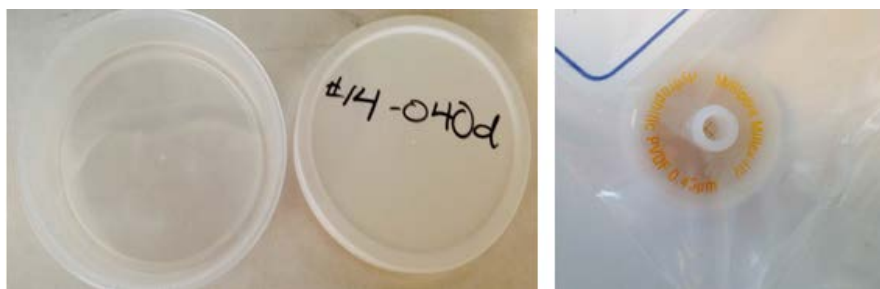
Figur 3.8 Til venstre: Prøvetuben med jord og DCM etter blanding og sentrifugering. I midten: Den faste fasen etter uttak av væskefasen. Til høyre: Posisjonen til den faste fasen (jorda) under gammaspktrometrisk analyse.

3.4.4.2 Ekstraksjon og filtrering av jordprøve med dobbelt ionebyttet vann

Prosedyren var i dette tilfellet identisk med den for ekstraksjon med DCM, sett bort fra at løsemiddelet var dobbelt ionebyttet vann. Væskefasen fra ekstraksjonen ble etter analyse i gammaspktrometeret først filtrert gjennom et 0,45 μm -filter, deretter gjennom 0,22 μm -filter. Det ble kjørt analyse på både filteret og filtratet i begge tilfeller, posisjon og geometri samsvarte med Figur 3.6.



Figur 3.9 Til venstre: Prøvetube med jord og dobbelt ionebyttet vann etter blanding og sentrifugering. I midten: Den faste fasen etter uttak av væskefasen. Til høyre: Væskefasen etter ekstraksjon og separasjon fra den faste fasen.



Figur 3.10 Resultatet etter filtrering av væskefasen fra ekstraksjonen med 0,45 μm -filter. Til venstre vises filtratet, til høyre filteret.

3.5 Filtrering av simulert blandet prøve

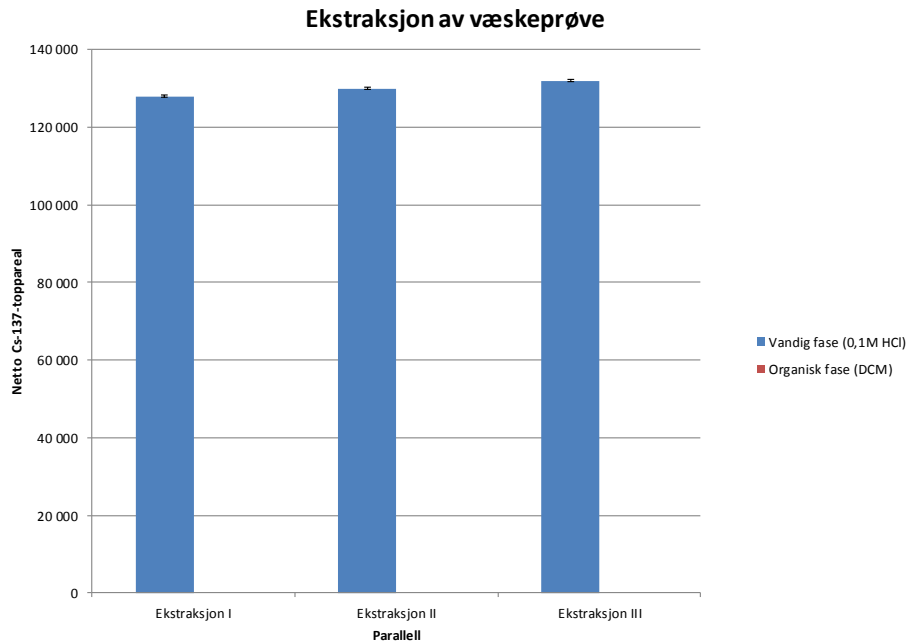
En blandet prøve ble tillaget med simulanter for kjemiske stridsmidler, bakterier og virus, se avsnitt 3.2 for konsentrasjoner. I tillegg var det en mindre mengde jordpartikler i løsningen. 1 ml R(stam) ble pipettert ut og tilsatt i 5 ml av denne blandingen. Den resulterende aktivitetskonsentrasjonen var 1,24 kBq/ml. Denne løsningen ble filtrert gjennom et 0,22 μm -filter (Anothop 25 - 0,2 μm , ref 6809-122). Filtratet ble deretter presset med sprøyte gjennom et 30 kD-filter. Det ble utført tre paralleller. Alle fraksjoner og filtre ble målt på gammaspespektrometeret.

4 Resultater

4.1 Ekstraksjon, væskeprøve

Resultatene fra den gammaspespektrometriske analysen av spektrene fra begge ekstraksjonsfasene er fremstilt i Figur 4.1. Verdiene som danner grunnlag for figuren er gitt i Tabell C.1 i Vedlegg C. Energi og netto toppareal av Cs-137-toppen med tilhørende usikkerhet er funnet fra rapporten generert av analysesekvensen i Genie-2000. De to spektrene fra ekstraksjonsparallell II er valgt som eksempelspektre og finnes i seksjon D.2 i Vedlegg D. De tilhørende rapportene er vist i seksjon E.1 i Vedlegg E. Som man kan se av figuren, tabellen, eksempelspektrene og –rapportene

er det ikke detektert noen Cs-137-topp i den organiske fasen i det hele tatt. Det gir derfor ingen mening å se på distribusjonsratioen i dette tilfellet, da all radioaktiviteten finnes i den vandige fasen.



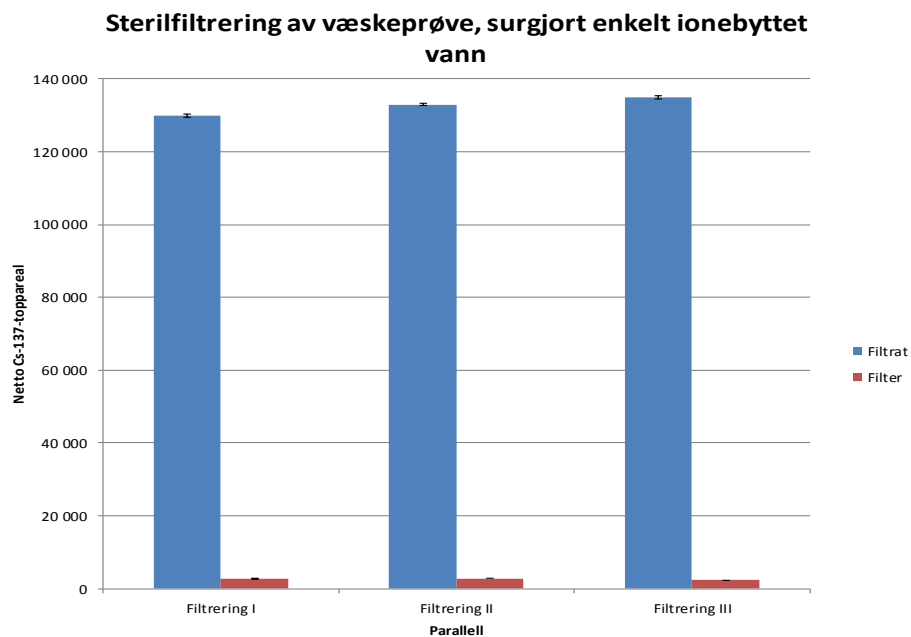
Figur 4.1 Grafisk fremstilling av netto cesium-137-toppareal med tilhørende usikkerhet for tre ulike ekstraksjonsparalleller der $R(aq)$ ble blandet med DCM.

4.2 Filtrering, væskeprøve

Filtreringen ble gjennomført med forskjellige væsker blandet med $R(stam)$. For usikkerhetsbudsjett og detaljer rundt utregning av usikkerheten henvises det til Vedlegg B.

4.2.1 Surgjort enkelt ionebyttet vann

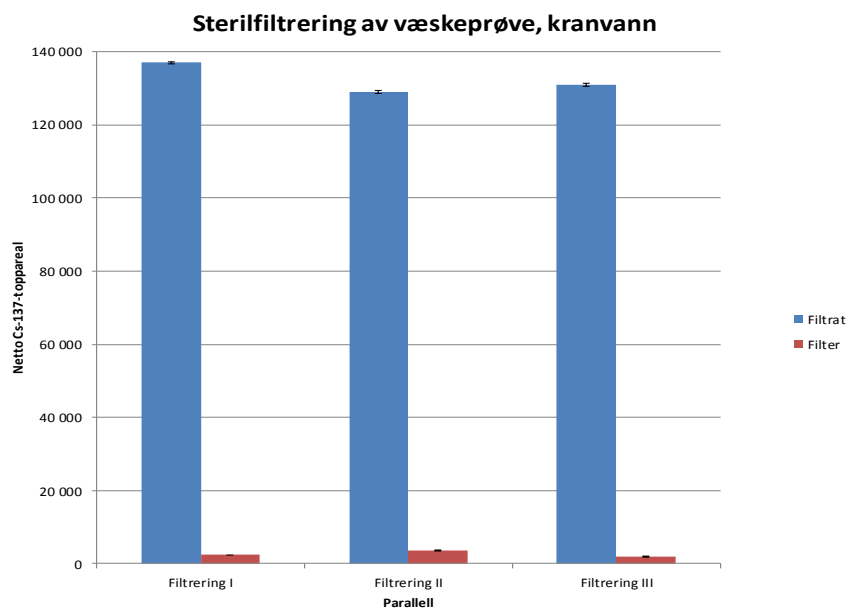
Tallverdiene fra filtreringsparallellene der surgjort enkelt ionebyttet vann ble sterilfiltrert, kan finnes i Tabell C.2 i Vedlegg C. Netto toppareal av Cs-137-toppen med tilhørende usikkerhet er grafisk fremstilt i Figur 4.2. Gjennomsnittsverdien for fordelingen (F) ble funnet til å være $F_{av,surgjort}=51,60\pm 0,64$.



Figur 4.2 Grafisk fremstilling av netto Cs-137-toppareal med tilhørende usikkerhet for tre ulike filtreringsparalleller der surgjort enkelt ionebyttet vann ble benyttet.

4.2.2 Kranvann

Resultatene fra filtreringen av kranvann er grafisk fremstilt i Figur 4.3, tallverdiene er tabulert i Tabell C.3. Gjennomsnittsverdien for fordelingen ble funnet til å være $F_{av,kranvann}=53,36\pm 0,73$.

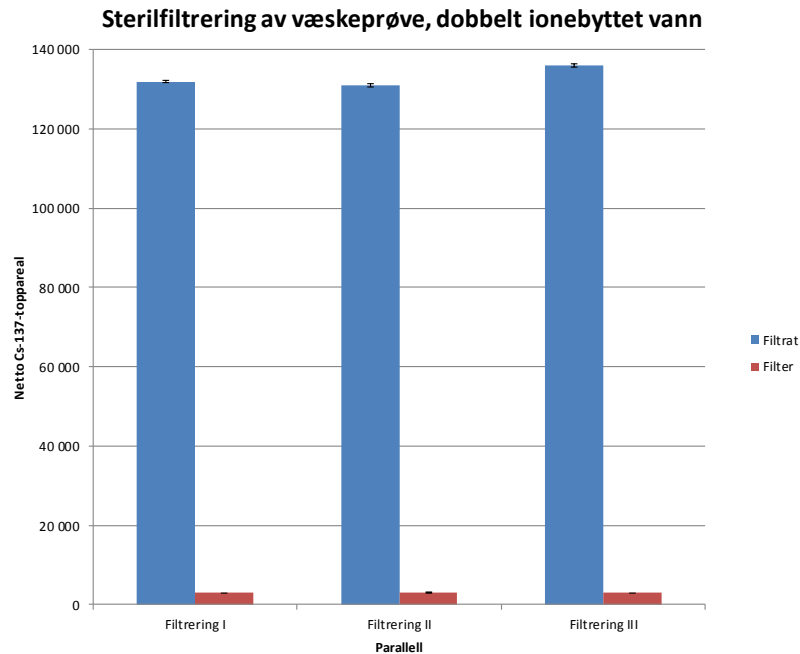


Figur 4.3 Grafisk fremstilling av netto Cs-137-toppareal med tilhørende usikkerhet for tre ulike filtreringsparalleller der kranvann ble benyttet.

4.2.3 Dobbelt ionebyttet vann

Tabell C.4 i Vedlegg C og Figur 4.4 viser resultatene fra filtreringsparallelene der dobbelt ionebyttet vann ble blandet med R(Stam). Gjennomsnittsverdien for fordelingen ble

$F_{av, \text{dobbelt ionebyttet vann}} = 44,61 \pm 0,51$.



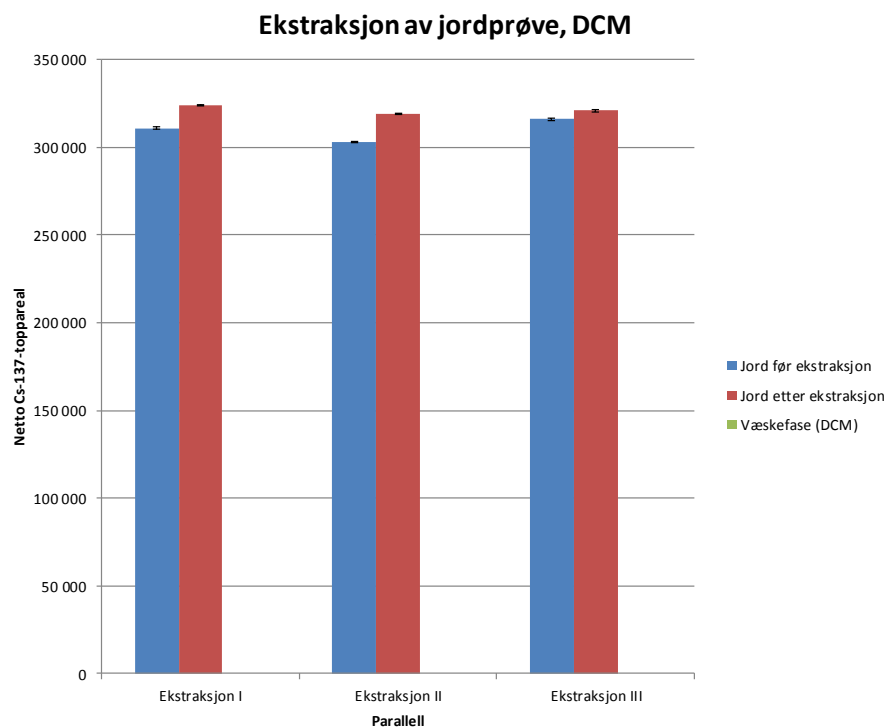
Figur 4.4 Grafisk fremstilling av netto Cs-137-toppareal med tilhørende usikkerhet for tre ulike filtreringsparallelener der dobbelt ionebyttet vann ble benyttet.

4.3 Ekstraksjon og filtrering, fast stoff

Det ble gjennomført ekstraksjon av jordprøvene med både DCM og dobbelt ionebyttet vann.

4.3.1 Ekstraksjon av jordprøve med DCM

Resultatene av opprinnelig aktivitet i jordprøven før ekstraksjon, aktivitet i den organiske fasen og den faste fasen er fremstilt i Figur 4.5 basert på verdier i Tabell C.5 i Vedlegg C. Det ble ikke detektert noe Cs-137 i den organiske fasen, all aktiviteten forble i jorda. Det er derfor ikke rapportert noen distribusjonsratio mellom den organiske fasen og jordfasen.

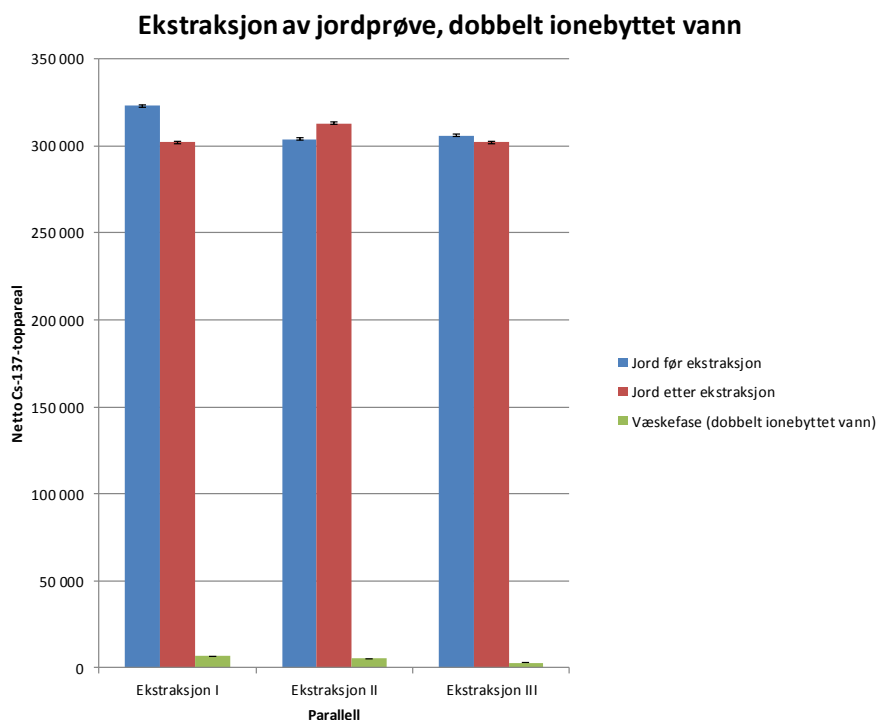


Figur 4.5 Grafisk fremstilling av netto Cs-137-topareal med tilhørende usikkerhet for tre ulike ekstraksjonsparalleller der DCM ble benyttet.

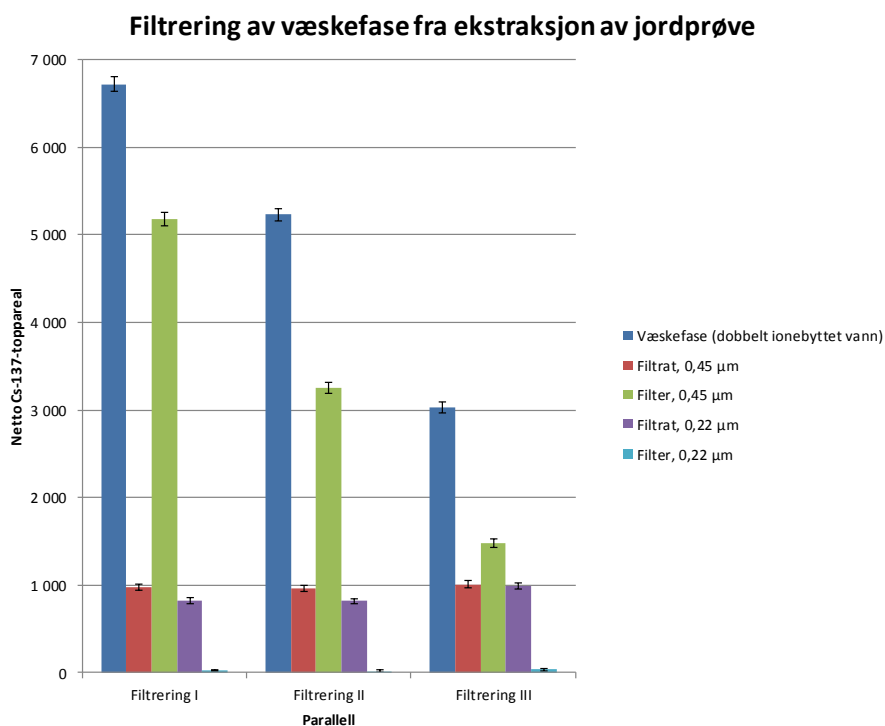
4.3.2 Ekstraksjon og filtrering av jordprøve med dobbelt ionebyttet vann

Figur 4.6 viser netto Cs-137-areal med tilhørende usikkerhet for væskefasen og den faste fasen fra ekstraksjonen av jordprøven med dobbelt ionebyttet vann. Væskefasen fra ekstraksjonen ble videre filtrert gjennom et 0,45 µm-filter, deretter et 0,22 µm-filter. Resultatene fra de gammaspektrometriske analysene av væskefasen (samme verdi som er benyttet i Figur 4.6), filtratet og filteret fra både 0,45 µm-filtreringen og fra 0,22 µm-filtreringen er presentert i Figur 4.7. Begge fremstillingene er basert på tallverdier i Tabell C.5 i Vedlegg C.

Gjennomsnittlig distribusjonsratio og fordeling for henholdsvis ekstraksjonen, filtreringen med 0,45 µm-filter og med 0,22 µm-filter ble funnet til å være; $D_{av, \text{dobbelt ionebyttet vann}}=68,15 \pm 0,73$, $F_{av, 0,45}=0,39 \pm 0,01$ og $F_{av, 0,22}=33,27 \pm 11,01$.



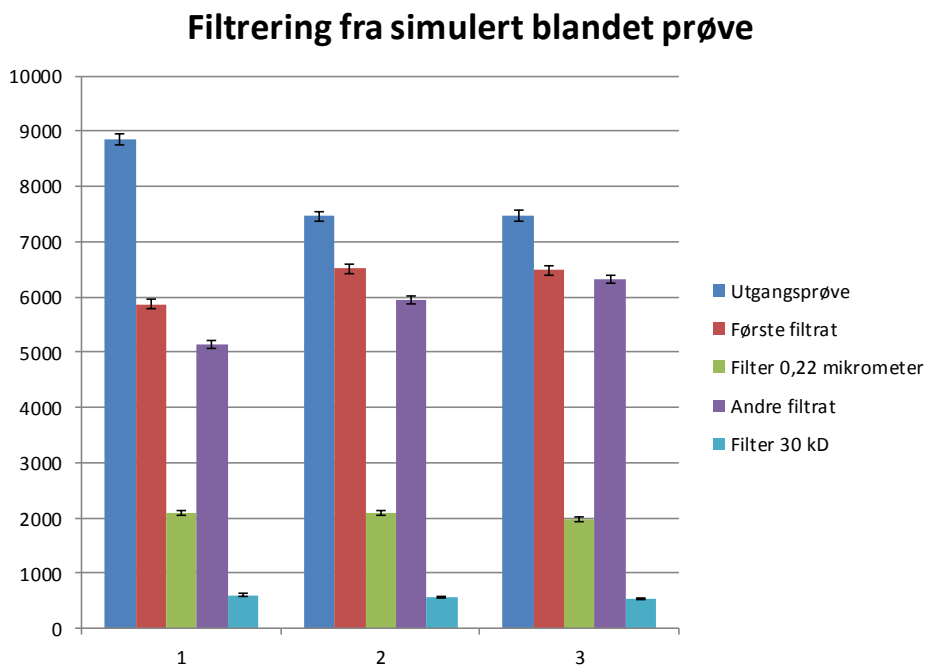
Figur 4.6 Grafisk fremstilling av netto toppareal av Cs-137 med tilhørende usikkerhet for tre ulike ekstraksjonsparalleller der dobbelt ionebyttet vann ble benyttet.



Figur 4.7 Grafisk fremstilling av netto toppareal av Cs-137 med tilhørende usikkerhet for tre ulike filtreringsparalleller. Det var væskefasen fra ekstraksjonen av jordprøven med dobbelt ionebyttet vann som ble filtrert.

4.4 Filtrering av simulert blandet prøve

Figur 4.8 viser brutto areal av Cs-137-toppene for alle målingene i den to-trinns sekvensielle filtreringen som ble utført på en simulert blandet prøve. Framstillingen er basert på verdiene i Tabell C.6 i Vedlegg C. Distribusjonsraten mellom utgangsløsning og første filtrat er $D_{av, 0,22}=1,27\pm 0,02$ og mellom første og andre filtrat er $D_{av, 30kD}=1,09\pm 0,02$. Fordelingen mellom første filtrat og 0,22 μm -filteret var $F_{av, 0,22}=3,07\pm 0,07$ og mellom andre filtrat og 30 kD-filteret var den $F_{av, 30kD}=10,3\pm 0,4$.



Figur 4.8 Grafisk fremstilling av brutto toppareal av Cs-137 med tilhørende absolutte usikkerhet for tre paralleller hvor uttak fra samme simulerte blandede prøve ble filtrert serielt gjennom to filtre med ulik porestørrelse.

5 Diskusjon

I denne studien er Cs-137 på énverdig ionisk form, Cs^+ . Dette ionet har en enkel løsningskjemi, den hydrolyseres ikke eller inngår i kompleksdannelser [17, 18]. Likevel er stoffet noe mer komplekst da det kan adsorbere og desorbere på materialer. Cs-137 adsorberes kraftig på leirematerialer. Adsorpsjon av cesium på organiske materialer er avhengig av materialets kapasitet til kationbytte (*cation exchange capacity*, CEC) og mengde cesium i forhold til andre tilstedeværende kationer. For organiske ligander er kompleksdannelsen neglisjerbar. På bakgrunn av dette var det lite trolig at Cs-137 i væskeprøven ville ekstraheres over i den organiske fasen (DCM). Resultatene fra ekstraksjonsparallellene bekreftet dette (se Figur 4.1). Det var derimot knyttet større usikkerhet til resultatene fra ekstraksjonen av jordprøven med DCM. Som man kan se av Figur 4.5 gikk ingenting av den aktiviteten som opprinnelig befant seg i jordprøven over i

væskefasen (DCM). Dette tyder på at Cs-137 ikke dannet DCM-løselige komplekser med komponenter fra jorda.

I Figur 4.5 ser man også at søylen for netto areal av Cs-137 i den faste fasen etter ekstraksjon er høyere enn søylen for jordprøven før ekstraksjon. Dette er ikke praktisk mulig da det ikke ble tilsatt noe aktivitet under ekstraksjonen. Prøvematriks og geometri har mye å si for den gammaspektrometriske analysen. En mulig grunn til resultatene er derfor at det, slik man ser av Figur 3.7, sitter deler av jordprøven oppover på veggene i prøvebeholderen, noe som senker deteksjonseffektiviteten. Fordi den faste fasen etter ekstraksjon ble sentrifugert, var den faste fasen mer samlet i bunnen. Dette resulterte sannsynligvis i høyere detektert aktivitet i den faste fasen etter sentrifugering.

All den vandige løsningen som ble tilsatt jordprøven før tørking var som nevnt ikke helt fordampet før ekstraksjon. Under sentrifugering av prøvetuben for adskillelse av fasene dannet det seg følgelig et faseskille med jord mellom DCM og den vandige løsningen (avbildet til venstre i Figur 3.8). Den faste fasen som ble analysert (midten i Figur 3.8) inneholdt noe vandig løsning og noe DCM, da dette var vanskelig å pipettere ut uten å medbringe noe av den faste fasen. Det er heller ikke prioritert i prosedyren for kjemisk analyse, som var den som skulle utprøves slik den er, å få ut *all* væsken. Resultatene viste at all aktivitet ble igjen i den faste fasen under ekstraksjonen av jordprøven, men utfra dette forsøket kan man ikke vite om aktiviteten i den faste fasen befant seg i den lille fraksjonen vandig løsning eller om Cs-137 var adsorbent i jorda.

Utfra resultatene fra ekstraksjonen av jordprøve med dobbelt ionebyttet vann, kan man derimot si noe om dette. Fra Figur 4.6 kan man se at hovedandelen av aktiviteten i en jordprøve forblir i den faste fasen etter ekstraksjonen. Distribusjonsratioen mellom den faste fasen og væskefasen var $68,15 \pm 0,73$. Dette resultatet indikerer at Cs-137 ble adsorbent på partikler i jorda. Som man kan se til høyre i Figur 3.10 fulgte det med noen jordpartikler i væskeprøve ved uttak fra den faste fasen etter ekstraksjon. Dette er sannsynligvis grunnen til at det ble detektert noe Cs-137 også i væskeprøven. Relativt til aktiviteten i jordfasen er det ubetydelige mengder.

Fordelingen mellom filtratet og filteret i filtreringen av væskeprøve med surgjort enkeltbyttet vann var $51,60 \pm 0,64$. Resultatet sier dermed at det er 51,6 ganger mer aktivitet i filtratet fra filtreringen enn filteret. Dette gir klare indikasjoner på at Cs-137 ikke blir stoppet av porene i filteret slik som de biologiske partiklene, men heller renner gjennom filteret sammen med den vandige fasen. Fordi Cs⁺ er et vannløselig ion (se også avsnitt 2.1), var dette i tråd med forventningene før forsøket. At det er detektert noe aktivitet i filteret var sannsynligvis en følge av at noe væske bløtgjorde filteret og ble igjen i filteret etter filtrering. Cs-137 var i væskefasen, og ga følgelig utslag på den gammaspektrometriske analysen av filteret.

Også i filtreringen av væskeprøve med henholdsvis kranvann og dobbelt ionebyttet vann, viser resultatene at Cs-137 ikke ble stoppet av filteret. Fordelingen var i de to tilfellene $53,36 \pm 0,73$ og $44,61 \pm 0,51$. Da alle de tre forholdstallene for filtrering er høye, kan man av resultatene trekke

konklusjonen at Cs-137 ikke reagerer med noen av stoffene i kranvannet, og dermed ikke blir stoppet i filteret. Ved behandling av en prøve med innhold av Cs-137 må man derfor behandle filtratet i tråd med prosedyrer for behandling av prøve med radioaktivt innhold. Filteret vil også kunne inneholde noe aktivitet, men i mye mindre grad.

For 0,45 µm-filtreringen av væskeprøven fra ekstraksjonen av jordprøven med dobbelt ionebyttet vann var den gjennomsnittlige fordelingen $0,39 \pm 0,01$. Altså har filteret et høyere innhold av Cs-137 enn filtratet. Dette er motsatt av resultatet fra filtreringen av væskeprøvene. Grunnen til dette er at jordpartiklene ble stoppet i 0,45 µm-filteret, som man også kan se av Figur 3.10. Som tidligere omtalt viser resultatene at Cs-137 ble adsorbert i jorda. Når jordpartiklene blir stoppet i filteret forklarer dette altså hvorfor hovedandelen av aktiviteten ikke går gjennom filteret.

Til tross for den relativt lave aktiviteten i filtratet fra 0,45 µm-filtreringen, ble dette videre filtrert gjennom det samme 0,22 µm-filteret som de øvrige væskeprøvene. De gammaspesmetriske resultatene fra denne filtreringen viser samme tendens som filtreringen av de øvrige væskeprøvene: Hovedandelen av aktiviteten befant seg i filtratet. Den gjennomsnittlige fordelingen i dette tilfellet var $33,27 \pm 11,01$. Dette forklares ved at det ikke er igjen noen jordpartikler i løsningen som blir filtrert, og den Cs-137 som finnes vil følge med den vandige løsningen. Verdien for forholdstallet var noe mindre enn for de andre filtreringsforsøkene. Dette kan begrunnes med at væskevolumet som ble filtrert i 0,22 µm-filteret var noe mindre i dette forsøket på grunn av tap av væske i 0,45 µm-filteret. Like mye væske vil sette seg i 0,22 µm-filteret i dette forsøket som i de andre filtreringsforsøkene, og ratioen mellom væske i filtratet og gjenværende væske i filteret vil derfor bli mindre. Dette resulterer i mindre forskjell mellom detektert Cs-137 i filtratet og filteret.

I forsøket med en to-steps filtrering av en simulert blandet prøve med jordforurensning var fordelingene jevnere. Når vi sammenligner de tre væskefasene, er det en målbar forskjell mellom utgangsløsning og første filtrat (distribusjonsratio $1,27 \pm 0,02$), mens det var bare en liten endring mellom første og andre filtrat (distribusjonsratio $1,09 \pm 0,02$). Sammenligning mellom væskefaser og filter bekrefter dette: Fordelingen mellom første filtrat og 0,22 µm-filteret var $3,07 \pm 0,07$, mens for andre filtrat og 30 kD-filteret var fordelingen $10,3 \pm 0,4$. Dette tyder på at Cs⁺-ionene binder seg til overflaten av bakteriene, som stanses i det første filteret, mens de i mindre grad adsorberer til viruspartikler som stanses i det tetteste filteret, og er små nok i seg selv til å passere gjennom 30 kD-filteret.

Ideelt sett burde nettoarealet av Cs-137-toppene samme type prøve i alle de tre ekstraksjons- eller filtreringsparallellelene vært identiske da de i utgangspunktet inneholdt lik aktivitet. At resultatene avviker noe fra hverandre var, som beskrevet i Vedlegg B, å forvente blant annet på grunn av geometriforskjeller: væskens posisjon i analysebeholderen, filterets posisjon på detektoren og jordas posisjon i prøvetuben. Det ble forsøkt å gjøre posisjonene i hvert tilfelle identiske, men dette var ikke fullstendig gjennomførbart. Noen av pipettene som ble benyttet i dette forsøket var ikke kalibrert på en stund. Følgelig må usikkerhet og forskjeller som følge av pipettering regnes som en årsak til forskjellige resultater for samme type prøve. I filtreringsparallellelene i samme forsøk

kan noe av grunnen til forskjellige toppareal i like typer prøver være varierende mengde væske som ble igjen i filteret. Søylen for nettoarealet for filteret blir høyere jo mer væske som blir igjen i filteret, mens søylen for filtratet blir ideelt sett tilsvarende lavere. I analysene av de tørkede jordprøvene før ekstraksjon kan forskjellig grad av tørking (til tross for like tørkebetingelser) hatt innvirkning. Resultatene av Cs-137-topparealet for samme type prøve i de tre parallellene er likevel ikke nevneverdig forskjellig i noen av forsøkene og påvirker ikke tolkningen av de store trendene.

Den numeriske usikkerheten i netto toppareal generert fra programvaren er som man kan se av de ulike figurene meget små sammenliknet med netto toppareal. Generelt for alle figurene er den prosentvise usikkerheten lavere for de høye søylene enn for de lavere søylene. Dette er en følge av at jo lavere aktiviteten som detekteres er, jo høyere blir telleusikkerheten. Dette gjelder inntil en viss grense for aktivitet: Blir aktiviteten for høy, går dødtiden til detektoren opp og gir større telleusikkerhet. Som det kan sees av tabellene i Vedlegg C er dødtiden for detektoren i alle tilfeller i denne studien under 0,68 %. Dette er en akseptabel verdi for dødtid.

6 Konklusjon

Ved mottak av en ukjent og mulig blandet prøve på FFI, blir prøven delt opp i alikvoter for identifisering av CBR trusselstoffer, i tillegg til en arkivprøve. Alikvoten for kjemisk identifisering må renses for eventuelle biologiske trusselstoffer før videre identifiseringsprosedyre. Resultatene fra denne studien beskriver hvor den radioaktive nukliden Cs-137 ender etter renseprosedyren fra henholdsvis en væskeprøve og en jordprøve.

Cs-137 ble ikke ekstrahert over i DCM verken fra væskeprøven eller jordprøven. Resultatene fra denne studien viser dermed at den organiske fasen som analyseres med tanke på kjemiske stridsmidler i en ukjent prøve, ikke vil ha innhold av Cs-137. Som en følge av dette kan fasen som har blitt filtrert for å fjerne eventuelle biologiske trusselstoffer regnes som *ikke radioaktiv*.

I ekstraksjonen fra jordprøve med dobbelt ionebyttet vann, ble hovedandelen cesium-137 værende i den faste fasen. Ved videre filtrering av ekstraktet med 0,45 µm-filter av væskefasen fra ekstraksjonen, ble jordpartiklene stoppet i filteret. Forekomsten av cesium-137 var som et resultat av dette mange ganger større i filteret enn filtratet. Den vandige fasen fra en fast prøve for videre kjemisk analyse kan altså regnes som *lite radioaktiv* for videre håndtering.

Vandige væskeprøver med innhold av cesium-137 ble filtrert med et 0,22 µm-filter. I alle tilfellene; med surgjort enkelt ionebyttet vann, kranvann og dobbelt ionebyttet vann, viste resultatene at forekomsten av cesium-137 var mange ganger høyere i filtratet enn filteret. For en vandig prøve som kun filtreres, vil altså fasen for videre analyse være omtrent *like radioaktiv som utgangsprøven*.

En simulert blandet prøve, hvor vann først ble ristet med jord og deretter tilsatt simulanter for kjemiske stridsmidler og bakterier og virus, ble filtrert først gjennom et filter som skal fange opp

bakterier og deretter ble filtratet herfra filtrert videre med et finere filter som skal holde igjen virus. Analysen tyder på at noe av radioaktiviteten bindes til bakterier og holdes igjen i det første filteret, men at neste filtreringssteg er lite effektivt for å fjerne ytterligere radioaktivitet.

Det er viktig å påpeke at alle resultater fra denne studien kun gjelder Cs-137. Cs-137 er en ikke usannsynlig nuklide i en ukjent prøve, men man må forutsette at det kan være innhold av flere nuklider. Dette må tas høyde for i behandlingen av prøven. Det finnes allikevel noe mer generell informasjon som kan trekkes ut: Cesium er et alkalimetall, og man kan forvente at de andre alkalimetallene (litium, natrium, kalium og rubidium) viser lignende kjemiske egenskaper. Kalium-40 og natrium-22 er to relativt vanlige radioaktive nuklider som man derfor kan anta vil vise samme oppførsel som cesium i denne prosedyren.

Da løsningen som ble benyttet som kilde til aktivitet i dette forsøket ble levert med en usikkerhet på $\pm 15\%$, var unøyaktigheten betydelig fra første stund i dette forsøket. I tillegg bidro blant annet de ulike prøvenes forskjellige geometri til at resultatene ikke var nøyaktig sammenliknbare. Formålet med dette eksperimentet var derimot å se på de store trendene for oppførselen til Cs-137, noe som var mulig selv med usikkerheten tatt i betraktning.

Forkortelser

Ba-137 / Ba-137m	Barium-137 / Metastabil barium-137
BSL-3	Bio Safety Laboratory, level 3
Bq	Becquerel. Enhet for aktivitet. 1 Bq tilsvarer 1 desintegrasjon per sekund
CBR	Chemical, biological, radiological
CEC	Cation exchange capacity
CFU	Colony forming units (måleenhet for bakterier)
Cs-137	Cesium-137
D	Distribusjonsratio
D_{av}	Gjennomsnittlig distribusjonsratio
DCM	Diklormetan
EDA	European Defence Agency
EMPA	Etyl metyl fosforsyrling
FWHM	Full Width at Half Maximum, bredden av en topp ved halve høyden.
GB	Sarin
HCl	Saltsyre
HD	Sennepegass
kBq	Kilobecquerel. 1 Bq tilsvarer 1 desintegrasjon per sekund
kD	Kilodalton, porestørrelse i filter. Dalton er et annet navn for amu, atomic mass unit
keV	Kiloelektrovolt. Energienhet som vanligvis brukes for gammastråling. 1 keV tilsvarer $1,602 \cdot 10^{-16}$ Joule
MCA	Multichannel Analyzer. Mangekanalanalysator
MeV	Megaelektrovolt. Tilsvarer $1,602 \cdot 10^{-13}$ Joule
$\mu\text{Sv/h}$	Mikrosievert per time. Enhet for doserate.
PFU	Plaque forming units (måleenhet for virus)
PP	Polypropylen
ppm	Parts per million
R(aq)	Fortynnet Cs-137-løsning.
R(stam)	Tillaget Cs-137-løsning. Brukt som kilde til radioaktivitet i alle forsøk.
RDD	Radiological Dispersal Device, innretning for spredning av radioaktivitet i terrorsammenheng
ROI	Region Of Interest, avgrenset område for en aktuell topp i et spekter
rpm	Rounds per minute, omdreiningshastighet
TDG	Tiodiglykol
u	Atommasseenhet, 1 u tilsvarer $1,660540 \cdot 10^{-27}$ kg

Referanser

- [1] M. Nygren, K. Arnoldsson, M. Byström, P. Lagerkvist, J. S. Olsen, and M. Griffith, "SLAM D4.2 A review of methods and protocols for reception and analysis of samples suspected to contain CBRN material or a mixture thereof," EU FP7,2013.
- [2] H. Teien, E.-M. Fykse, and J. M. Blatny, "Preparation of biological contaminated samples for chemical analysis,"FFI-rapport 2009/01946, 2009.
- [3] A. M. Opstad, "Recovery of chemical warfare agents and their degradation products after sterile filtration of mixed samples,"FFI-notat 2012/01096, 2013.
- [4] M. Nygren, A. Tovedal, M. Byström, J. S. Olsen, M. van der Schans, C. Rivier, M. Griffith, R. D. Davidson, and S. Stöven, "SLAM D4.1 Report on the concept of unknown samples," EU FP7,2013.
- [5] Environmental Protection Agency, USA, "Fate and transport of cesium RDD contamination - Implications for cleanup operations," 2013.
- [6] S. Lee, E. G. Snyder, A. Koenig, J. Barzyk, and J. McGee, "Experimental approaches to assessing the impact of cesium chloride radiological dispersal device," 2008.
- [7] Center for diseasecontrol, USA, "Radioisotope brief: Cesium-137," 2004.
- [8] J. E. Parks, "Radioactive half-life of Barium-137m," 2001.
- [9] P. Kofstad and B. Pedersen, "Cesium," Store norske leksikon, 2013.
- [10] International Atomic Energy Agency, "The radiological accident in Goiânia,"1988.
- [11] FFI, "Fakta om kjemiske våpen: Kjemivåpenkonvensjonen," 2013.
- [12] H. Breivik, "Utvikling av et selektivt kjemisk separasjonssystem for hassium i sentrifugesystemet SISAK." Hovedoppgave Univeristetet i Oslo, 2001.
- [13] VWR, "VWR Laboratoriekatalogen 2011-2013," 2011.
- [14] A. K. Engdahl, "Målinger av miljøprøver ved FFIs gammaspektrometrlaboratorium,"FFI-notat 2012/01382, Sept.2012.
- [15] Canberra Industries, "Genie2000 3.1 Customization Tools Manual," 2006.
- [16] G. Gilmore, *Practical gamma-ray spectrometry*, 2 ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd., 2008.

Vedlegg A Gammaspektroskopi

Gammaspektroskopi er en eksperimentell teknikk som detekterer fotoner med høy energi, gammastråler, som har sitt opphav fra radioaktive stoffer. Ulike stoffer sender ut fotoner med ulik energi, dette muliggjør identifisering av forskjellige radioaktive nuklider.

Mekanismen for deteksjon av gammastråling er basert på energioverføring fra gammastrålene til elektroner i detektormaterialet [16]. Disse elektronene har ladning og mister sin kinetiske energi ved å ionisere og eksitere atomer på sin ferd i detektormaterialet. Dette gir opphav til elektron-hull-par som “drives” mot polene i det elektriske feltet skapt av påsatt høyspenning. Parantallet er proporsjonalt med energien til gammafotonet, og elektron-hull-paret danner grunnlaget for detektorsignalet. En elektrisk puls registreres ved den aktuelle energien i spekteret. Jo flere gammakvanter med samme energi som treffer detektoren, jo høyere blir toppen i spekteret ved akkurat den energien. For informasjon om de ulike absorpsjonsmekanismene, henvises det til Engdahl [14].

Spekteret som genereres av gammaspektrometeret inneholder topper som svarer til den/de radioaktive stoffene som blir analysert. Høyden på hver topp angir mengde av hver nuklide. Det finnes forskjellige kommersielle programvarer for generering og analysering av spekteret. For Genie-2000 fra Canberra beregnes netto areal for en enkelt topp i spekteret, S_{ukorr} , slik:

$$S_{ukorr} = G - B \quad (A.4)$$

Der G er antall tellinger innenfor et avgrenset interesseområde for en aktuell topp (ROI) og B er beregnet kontinuum under toppen. Netto toppareal korrigert for bakgrunnsstråling, S_{korr} , er gitt ved:

$$S_{korr} = R \cdot (G - B) - I \quad (A.5)$$

Der R er korreksjonsfaktor for “random summing” og I er antall tellinger over kontinuumet som følger av bakgrunnsstrålingen. Aktivitet, A , beregnes så fra likning (A.6) [19]:

$$A = \frac{S_{korr} \cdot e^{-\lambda t} \cdot R \cdot s}{LT \cdot \varepsilon \cdot P_{\gamma}} \quad (A.6)$$

der $e^{-\lambda t}$ er korreksjon for halveringstiden, s er korreksjonsfaktor for selvabsorpsjon, LT er reell tid prøven har blitt målt, ε er detektorens effektivitet gitt ved likning (A.7) og P_{γ} er sannsynligheten for gammastråling fra den aktuelle nukliden. ε og P_{γ} er energiavhengige verdier.

$$\varepsilon = \frac{C}{K \cdot P_{\gamma}} \quad (A.7)$$

der C er antall tellinger for fullenergitoppen per sekund, K er radioaktiv kildestyrke i desintegrasjoner per sekund (Becquerel).

Vedlegg B Usikkerhet

I usikkerhetsbudsjettet for aktivitetsmålingene i denne studien var det flere faktorer som måtte tas i betraktning. Allerede ved starten av de ulike forsøkene, var usikkerheten betydelig, da løsningen fra produsenten inneholdt en utgangsaktivitet med et akseptert avvik på $\pm 15\%$. Det er den samme løsningen som ble benyttet som kilde til Cs-137 i alle parallellene. Følgelig gjelder usikkerheten i utgangsaktiviteten alle parallellene, og vil derfor kunne sees bort i fra ved sammenlikning av resultatene. I tillegg ble ytterligere usikkerhet introdusert ved fortykning av løsningen og pipettering i mange ulike trinn i prosedyrene.

Hvis hver unike geometri for gammaspektrometriske målinger er effektivitetskalibrert, kan aktivitetene funnet i de ulike målingene sammenlignes. Dette viste seg vanskelig i dette forsøket, da ingen passende geometrier var forhåndskalibrert, og det ikke var mulig å produsere dem innen den gitte tidsrammen for studentoppgaven. Fordi interessen lå i å se på de grove trendene i denne studien, ble det derimot vurdert at resultatene var tilstrekkelige for sammenlikning til tross for geometriforskjellene.

Et viktig aspekt ved måling av radioaktivitet er at prøvene er homogene. Det var også en antakelse som ble gjort i dette forsøket. Ved ekstraksjonen ble midtsjiktet forkastet for å unngå at aktivitet fra den aktive fasen ble pipettert ut med den mindre aktive prøven og påvirket analysen av denne. Antakelsen om homogenitet gjorde at forkastelsen av midtsjiktet var av liten betydning for de relative målingene og sammenlikningene. Også ved ekstraksjonen av jordprøvene ble noe av væsken igjen med den faste fasen. Grunnen til dette var at det er vanskelig å få ut all væsken, og at det i gjeldende prosedyre i den kjemiske analysen ikke er fokus på å få ut *all* væsken, men tilstrekkelig mengde til å påvise kjemiske trusselstoffer.

Likning (1.1) i seksjon 2.2 var grunnlaget for beregning av aktivitet i dette forsøket. Som nevnt der, var det grove trender som var av interesse i denne studien, noe som førte til at det kun var verdiene for $S_{korr.}$ som ble benyttet. Det er usikkerheten i $S_{korr.}$ som blir gjeldene for de ulike målingene. Denne verdien ble gitt av programvaren Genie-2000, og kan sees i en av eksempelrapportene i Vedlegg E.

Distribusjonsratioen er gitt ved likning (1.3) i seksjon 2.4 og usikkerheten i denne parameteren ble regnet ut fra Gauss' feilforplantningslov. For en generell funksjon $y = f(x_1, x_2, \dots, x_p)$ gir forplantningsloven at usikkerheten i y , σ_y , er gitt ved:

$$\sigma_y^2 \approx \sum_{i=1}^p \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2 \quad (\text{A.8})$$

Benyttet på distribusjonsratioen blir uttrykket:

$$\sigma_D^2 = \left(\frac{1}{S_{korr,2}} \right)^2 \cdot \sigma_{S_{korr,1}}^2 + \left(-\frac{S_{korr,1}}{S_{korr,2}^2} \right)^2 \cdot \sigma_{S_{korr,2}}^2 \quad (\text{A.9})$$

Gauss' feilforplantningslov ble også benyttet for å finne usikkerheten i D_{av} , gjennomsnittsverdien av distribusjonsratioen i de forskjellige tilfellene.

Vedlegg C Tabeller

Dette appendikset inneholder tabeller det er henvist til i hovedrapporten.

C.1 Ekstraksjon, væskeprøve

Tabell C.1 Netto toppareal av Cs-137 i den organiske og den vandige fasen i de ulike ekstraksjonsparallellelene. Dataene er grafisk fremstilt i Figur 4.1.

Parallell	Prøvenr.	Beskrivelse	Dødtid, %	Netto toppareal	Usikkerhet, ± ant tellinger
I	14-023a	Vandig fase	0,29	$1,28 \cdot 10^5$	362,67
	14-023b	Organisk fase	0,07	-	-
II	14-024a	Vandig fase	0,31	$1,30 \cdot 10^5$	366,76
	14-024b	Organisk fase	0,12	-	-
III	14-025a	Vandig fase	0,34	$1,32 \cdot 10^5$	353,99
	14-025b	Organisk fase	0,14	-	-

C.2 Filtrering, væskeprøve

C.2.1 Surgjort enkelt ionebyttet vann

Tabell C.2 Resultater fra spektrene tatt opp av filtratet og filteret i de ulike filtreringsparallellelene der surgjort enkelt ionebyttet vann ble benyttet. Dataene er grafisk fremstilt i Figur 4.2.

Parallell	Prøvenr.	Beskrivelse	Dødtid, %	Netto toppareal	Usikkerhet, ±	Distribusjonsratio, D	Usikkerhet, σ_D
I	14-026a	Filtrat	0,37	$1,30 \cdot 10^5$	365,72	48,51	1,00
	14-026b	Filter	0,17	$2,68 \cdot 10^3$	54,55		
II	14-027a	Filtrat	0,37	$1,33 \cdot 10^5$	370,38	48,36	1,00
	14-027b	Filter	0,17	$2,75 \cdot 10^3$	56,11		
III	14-028a	Filtrat	0,33	$1,35 \cdot 10^5$	372,33	57,94	1,32
	14-028b	Filter	0,16	$2,33 \cdot 10^3$	52,65		

C.2.2 Kranvann

Tabell C.3 Resultater fra spektrene tatt opp av filtratet og filteret i de ulike filtreringsparallellelene med kranvann. Dataene er grafisk fremstilt i Figur 4.3.

Parallell	Prøvenr.	Beskrivelse	Dødtid, %	Netto toppareal	Usikkerhet, ±	Distribusjonsratio, D	Usikkerhet, σ_D
I	14-029a	Filtrat	0,39	$1,37 \cdot 10^5$	376,08	58,05	1,29
	14-029b	Filter	0,18	$2,36 \cdot 10^3$	51,90		
II	14-030a	Filtrat	0,35	$1,29 \cdot 10^5$	364,68	35,54	0,64
	14-030b	Filter	0,16	$3,63 \cdot 10^3$	64,24		
III	14-031a	Filtrat	0,39	$1,31 \cdot 10^5$	367,21	66,50	1,67
	14-031b	Filter	0,17	$1,97 \cdot 10^3$	49,01		

C.2.3 Dobbelt ionebyttet vann

Tabell C.4 Resultater fra spektrene tatt opp av filtratet og filteret i de ulike filtreringsparallellelene der dobbelt ionebyttet vann ble benyttet. Dataene er grafisk fremstilt i Figur 4.4.

Parallell	Prøvenr.	Beskrivelse	Dødtid, %	Netto toppareal	Usikkerhet, ±	Distribusjonsratio, D	Usikkerhet, σ_D
I	14-032a	Filtrat	0,36	$1,32 \cdot 10^5$	369,40	44,90	0,88
	14-032b	Filter	0,16	$2,94 \cdot 10^3$	56,80		
II	14-033a	Filtrat	0,37	$1,31 \cdot 10^5$	367,40	42,67	0,84
	14-033b	Filter	0,16	$3,07 \cdot 10^3$	59,85		
III	14-034a	Filtrat	0,35	$1,36 \cdot 10^5$	374,74	46,26	0,91
	14-034b	Filter	0,13	$2,94 \cdot 10^3$	57,04		

C.3 Ekstraksjon og filtrering, fast stoff

C.3.1 Ekstraksjon av jordprøve med DCM

Tabell C.5 Netto toppareal i jordprøve før ekstraksjon og i de to fasene etter ekstraksjon med DCM. Resultatene er fremstilt grafisk i Figur 4.5.

Parallell	Prøvenr.	Beskrivelse	Dødtid, %	Netto toppareal	Usikkerhet, ±
I	14-036a	Jord før ekstr.	0,64	$3,11 \cdot 10^5$	565,71
	14-036b	Organisk fase	0,13	-	-
	14-036c	Fast fase	0,68	$3,24 \cdot 10^5$	577,91
II	14-037a	Jord før ekstr.	0,63	$3,03 \cdot 10^5$	558,56
	14-037b	Organisk fase	0,13	-	-
	14-037c	Fast fase	0,68	$3,19 \cdot 10^5$	573,79
III	14-038a	Jord før ekstr.	0,66	$3,16 \cdot 10^5$	570,67
	14-038b	Organisk fase	0,15	-	-
	14-038c	Fast fase	0,68	$3,21 \cdot 10^5$	575,45

C.3.2 Ekstraksjon og filtrering av jordprøve med dobbelt ionebyttet vann

Tabell C.6 Resultater fra ekstraksjon av jordprøve med dobbelt ionebyttet vann og filtrering av den vandige fasen med 0,45 µm og 0,22 µm-filter. Netto toppareal av Cs-137 med tilhørende usikkerhet er fremstilt grafisk i Figur 4.6 og Figur 4.7.

Parallell	Prøvenr.	Beskrivelse	Død-tid, %	Netto toppareal	Usikkerhet, ±	Distribusjons-ratio, D	Usikkerhet, σ_D	
I	Ekstraksjon	14-039a	Jord før ekstr.	0,66	$3,23 \cdot 10^5$	576,73	-	-
		14-039b	Vandig fase	0,14	$6,72 \cdot 10^3$	85,10	44,94	0,58
		14-039c	Fast fase	0,65	$3,02 \cdot 10^5$	558,74		
	Filtrering	14-039d	Filtrat 0,45 µm	0,14	$9,08 \cdot 10^2$	35,78	0,19	0,01
		14-039e	Filter 0,45 µm	0,14	$5,18 \cdot 10^3$	75,08		
		14-039f	Filtrat 0,22 µm	0,14	$8,27 \cdot 10^2$	33,43	29,02	11,26
		14-039g	Filter 0,22 µm	0,12	$2,85 \cdot 10^1$	11,00		
II	Ekstraksjon	14-040a	Jord før ekstr.	0,63	$3,04 \cdot 10^5$	559,75	-	-
		14-040b	Vandig fase	0,14	$5,23 \cdot 10^3$	74,56	59,85	0,86
		14-040c	Fast fase	0,65	$3,13 \cdot 10^5$	567,57		
	Filtrering	14-040d	Filtrat 0,45 µm	0,13	$9,56 \cdot 10^2$	34,88	0,29	0,01
		14-040e	Filter 0,45 µm	0,12	$3,25 \cdot 10^3$	60,44		
		14-040f	Filtrat 0,22 µm	0,11	$8,16 \cdot 10^2$	32,09	44,11	29,69
		14-040g	Filter 0,22 µm	0,11	$1,85 \cdot 10^1$	12,43		
III	Ekstraksjon	14-041a	Jord før ekstr.	0,64	$3,06 \cdot 10^5$	561,52	-	-
		14-041b	Vandig fase	0,11	$3,03 \cdot 10^3$	58,82	99,67	1,94
		14-041c	Fast fase	0,63	$3,02 \cdot 10^5$	557,78		
	Filtrering	14-040d	Filtrat 0,45 µm	0,12	$1,01 \cdot 10^3$	37,75	0,68	0,03
		14-041e	Filter 0,45 µm	0,12	$1,48 \cdot 10^3$	42,63		
		14-041f	Filtrat 0,22 µm	0,13	$9,93 \cdot 10^2$	35,70	26,69	9,08
		14-041g	Filter 0,22 µm	0,13	$3,72 \cdot 10^1$	12,58		

C.4 Filtrering av simulert blandet prøve

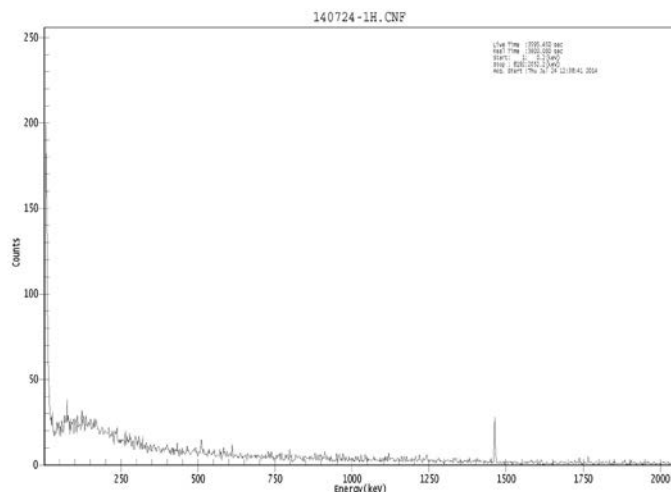
Tabell C.7 Resultater fra to-steps filtrering av en simulert blandet prøve. Brutto toppareal av Cs-137 og tilhørende usikkerheter er grafisk framstilt i Figur 4.8.

Parallell	Prøvenr.	Beskrivelse	Brutto toppareal	Usikkerhet, ±
I	14-057 (S1-1)	Utgangsprøve	8860	96
	14-051 (S2-1)	Første filtrat	5870	78
	14-044 (S3-1)	Filter 0,22 mikrometer	2090	47
	14-054 (S4-1)	Andre filtrat	5130	73
	14-046 (S5-1)	Filter 30 kD	606	26
II	14-056 (S1-2)	Utgangsprøve	7460	88
	14-050 (S2-2)	Første filtrat	6510	82
	14-043 (S3-2)	Filter 0,22 mikrometer	2090	48
	14-053 (S4-2)	Andre filtrat	5950	79
	14-047 (S5-2)	Filter 30 kD	564	25
III	14-055 (S1-3)	Utgangsprøve	7470	88
	14-049 (S2-3)	Første filtrat	6480	82
	14-045 (S3-3)	Filter 0,22 mikrometer	1970	46
	14-052 (S4-3)	Andre filtrat	6320	80
	14-048 (S5-3)	Filter 30 kD	535	26

Vedlegg D Utvalgte spektre

D.1 Bakgrunnsspektre

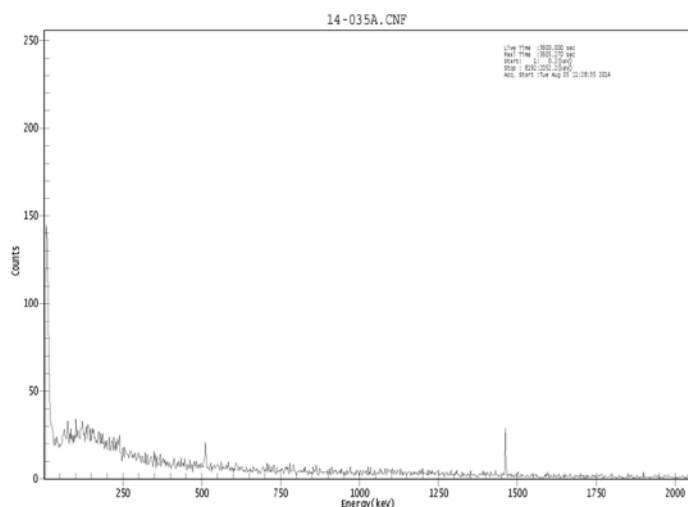
D.1.1 Væskeprøver



Figur D.1 Bakgrunnsspekter brukt for korrigering av bakgrunnsstråling i væskeprøvene.

Spekteret over viser resultatet av 1 times analysering av bakgrunnsstrålingen gjort 24.juli 2014. Spekteret ble benyttet som korrigering for bakgrunnsstråling i analysen av spektrene av væskeprøvene i forsøket, som beskrevet i 3.2.2. Som det kan sees fra spekteret, finnes det ingen Cs-137-topp i bakgrunnsstrålingen. Subtraksjon av bakgrunnsstrålingen har derfor ingen innvirkning på resultatene av interesse for dette forsøket. Likevel gjøres korrigeringen for å få et mest mulig riktig bilde av helheten. Toppen som kan sees i spekteret er den naturlige isotopen kalium, K-40, med energi på 1460 keV.

D.1.2 Fast stoff

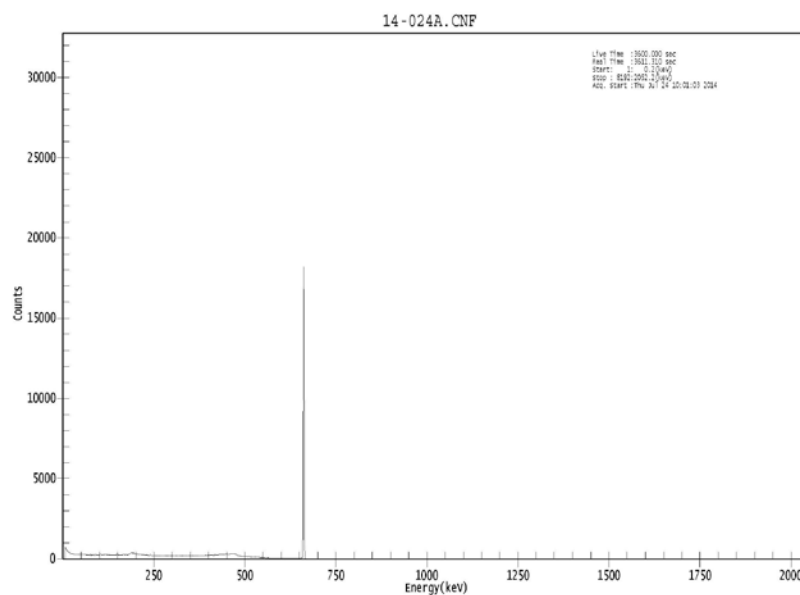


Figur D.2 Spekter av 3,00 g jord. Benyttet som bakgrunnsspekter for korrigering i jordprøvene.

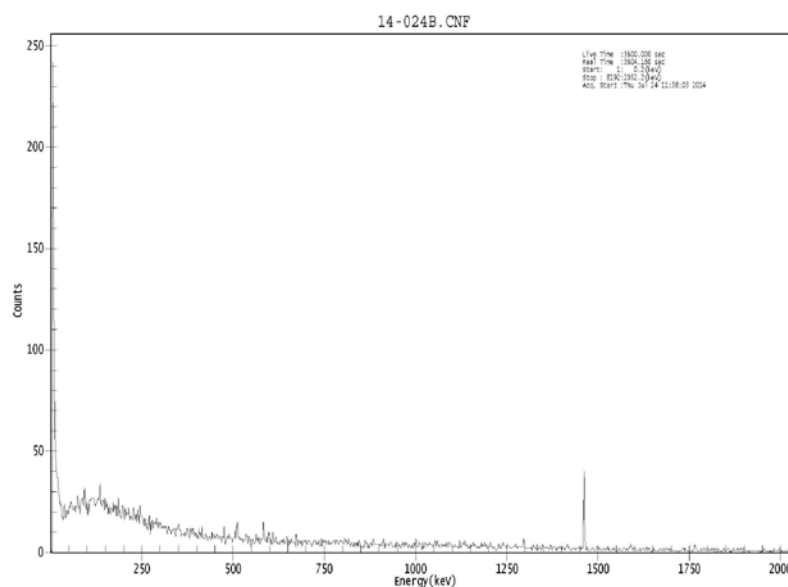
For å undersøke om jorden inneholdt CS-137 i utgangspunktet, ble 3,00 g jord ble analysert i gammasppektrometeret i 1 time. Det genererte spekteret ble benyttet som bakgrunnssubtraksjon i analysene av jordprøvene (som beskrevet i seksjon 3.3.3) .

D.2 Ekstraksjon

De to påfølgende spektrene er et resultat av den gammasppektrometriske analysen av analysebegrene i ekstraksjonsparallell II.



Figur D.3 Spekter av den vandige fasen i ekstraksjonsparallell II, prøve 14-024a.



Figur D.4 Spekter av den organiske fasen i ekstraksjonsparallell II, prøve 14-024a.

Vedlegg E Utvalgte rapporter

Analysesekvensen som ble utført på spektrene genererte rapporter som ble brukt til å finne netto toppareal med tilhørende usikkerhet.

E.1 Ekstraksjon

Rapporten for ekstraksjonsparallel II, prøvenummer 14-024, er valgt som eksempel rapport under.

Peak Analysis Report 29.07.2014 10:27:51 Page 1

```
*****
****          P E A K    A N A L Y S I S    R E P O R T          ****
*****
```

```
Detector Name: DET01
Sample Title: 14-024a
Peak Analysis Performed on: 29.07.2014 10:27:51
Peak Analysis From Channel: 1
Peak Analysis To Channel: 8192
```

Peak No.	ROI start	ROI end	Peak centroid	Energy (keV)	FWHM (keV)	Net Peak Area	Net Area Uncert.	Continuum Counts
1	22-	34	27.38	6.83	1.37	3.20E+003	111.90	3.17E+003
2	2628-	2654	2641.91	661.81	1.68	1.30E+005	366.76	9.30E+002
3	3168-	3187	3178.36	796.20	0.60	9.84E+001	16.85	5.26E+001
4	4468-	4479	4473.61	1120.68	0.56	3.64E+001	8.86	1.66E+001
5	5825-	5848	5836.40	1462.07	1.56	2.71E+002	18.96	2.26E+001

M = First peak in a multiplet region
m = Other peak in a multiplet region
F = Fitted singlet

Errors quoted at 1.000 sigma
Background Subtract Report 29.07.2014 10:27:56 Page 1

```
*****
****          B A C K G R O U N D    S U B T R A C T    R E P O R T          ****
*****
```

```
Detector Name: DET01
Sample Title: 14-024a
Peak Analysis Performed on: 29.07.2014 10:27:47
```

Env. Background File: F:\ChN\Bakgrunn\140724-1h- Analyse.CNF

Peak No.	Energy (keV)	Original Area	Orig. Area Uncert.	Ambient Background	Backgr. Uncert.	Subtracted Area	Subtracted Uncert.
1	6.83	3.20E+003	111.90			3.20E+003	1.12E+002
2	661.81	1.30E+005	366.76			1.30E+005	3.67E+002
3	796.20	9.84E+001	16.85			9.84E+001	1.69E+001
4	1120.68	3.64E+001	8.86			3.64E+001	8.86E+000
5	1462.07	2.71E+002	18.96	2.42E+002	1.73E+001	2.90E+001	2.56E+001

M = First peak in a multiplet region
m = Other peak in a multiplet region
F = Fitted singlet

Errors quoted at 1.000 sigma

Figur E.1 Generert rapport i Genie-2000 for den vandige fasen i ekstraksjonsparallel II, prøve 14-024a.

 ***** P E A K A N A L Y S I S R E P O R T *****

Detector Name: DET01
 Sample Title: 14-024b
 Peak Analysis Performed on: 29.07.2014 10:28:34
 Peak Analysis From Channel: 1
 Peak Analysis To Channel: 8192

Peak No.	ROI start	ROI end	Peak centroid	Energy (keV)	FWHM (keV)	Net Peak Area	Net Area Uncert.	Continuum Counts
1	2323-	2336	2328.68	583.34	0.29	2.17E+001	13.35	5.63E+001
2	3634-	3648	3640.70	912.02	1.27	3.46E+001	9.40	1.84E+001
3	5825-	5847	5835.95	1461.96	1.15	2.42E+002	17.17	1.39E+001

M = First peak in a multiplet region
 m = Other peak in a multiplet region
 F = Fitted singlet

Errors quoted at 1.000 sigma
 Background Subtract Report

29.07.2014 10:28:39

Page 1

 ***** B A C K G R O U N D S U B T R A C T R E P O R T *****

Detector Name: DET01
 Sample Title: 14-024b
 Peak Analysis Performed on: 29.07.2014 10:28:29

Env. Background File: F:\ChN\Bakgrunn\140724-1h- Analyse.CNF

Peak No.	Energy (keV)	Original Area	Orig. Area Uncert.	Ambient Background	Backgr. Uncert.	Subtracted Area	Subtracted Uncert.
1	583.34	2.17E+001	13.35			2.17E+001	1.33E+001
2	912.02	3.46E+001	9.40			3.46E+001	9.40E+000
3	1461.96	2.42E+002	17.17	2.42E+002	1.73E+001	-2.63E-001	2.43E+001

M = First peak in a multiplet region
 m = Other peak in a multiplet region
 F = Fitted singlet

Errors quoted at 1.000 sigma

Figur E.2 Generert rapport i Genie-2000 for den organiske fasen i ekstraksjonsparallel II, prøve 14-024b.

F.1 Cs-137



Eckert & Ziegler
Isotope Products

24937 Avenue Tibbitts
Valencia, California 91355

Tel 661-309-1010
Fax 661-257-8303

NOMINAL LIQUID SOURCE DATA SHEET

Nuclide: Cs-137	Quantity: 1
Reference Date: 1 Aug 14	Catalog No.: 6137
Source No.: 1755-5	Activity: 10 μ Ci (370 kBq)
Specific Activity: Not determined	Concentration: 5 μ Ci/mL
Volume: 2.0 mL	Chemical Form: CsCl in 0.1M HCl

Radionuclidic Purity: > 99 %

Leak test information is on the reverse side.

Impurities: Cs-137 – 0.0671% on 1 Aug 14

Remarks: 5 mL FSA; 10 μ g/mL CsCl carrier added. EZN Item Code: 6137-370kBO-2ML.

Precaution: This container must not be opened until adequate health and safety measures have been taken (such as placed in a hood, glove box, cell) to protect the user from excessive exposure to the body as a result of radiation and/or contamination. This material has not been sterilized or tested for pyrogenicity. For laboratory or manufacturing use only.

Lab Book-Page: 1755-5

David Henry 26 June 14
Signature / Date

ISO 9001 CERTIFIED

Medical Imaging Laboratory
24937 Avenue Tibbitts Valencia, California 91355

Industrial Gauging Laboratory
1800 North Keystone Street Burbank, California 91504

F.2 Jord

LUFÄ, Obere Langgasse 40, 67346 SPEYER

DATASHEET SAMPLING OF STANDARD SOILS

Sampling according to ISO 10381-6 (1993) and GLP (Good Laboratory Practice)

Date and signature of responsible employee

Specification: Soil Type **2.2**
 Batch No. ("Sp"= for storage, "F"= field fresh) *Sp 22 1912*

Sampling site
 Country / State / Community Germany / Rheinland-Pfalz / Hanhofen
 Location "Großer Striet", Nr. 585
 Owner Appel, Hanhofen

Plants
 sampling year (2012): meadow
 former years, 2011 : meadow
 2010 : meadow
 2009 : meadow
 2008 : meadow

Fertilization
 no organic fertilization
 sampling year (2012): none
 former years, 2011 : none
 2010 : none
 2009 : none
 2008 : none

Pesticides (sampling year and 4 former years) none

Sampling conditions
 Depth: *ca. 20cm* Quantity: *ca. 100kg*
 Weather conditions: cloudy / sunshine / rainfall
 Date *11.05.2012* air temperature ca. *29* °C

Preparation
 Drying (at room temperature; only until sieveable!) start *11.05.* end *16.05.12*
 Presieving 10 mm mesh, date *16.05.*; last sieving, date *23.05.*, mesh *2* mm
 At time of packing: dry matter (dm) of the soil *88.7* %; water content *12.7* % (g water/100 g soil dm)
 Water capacity: *26.1* g water/100 g soil dm at time of packing
 Temperature: during preparation *22* °C; during short time storage *23* °C

Remoistening by demineralized water (date / signature)

Quantity : date :

Analysis

Transfer to soil laboratory LUFÄ Speyer

Remarks and further documentation on backside (if necessary)

11.05.2012
S. B...
25.05.12
[Signature]

Analysis Data Sheet for Standard Soils According to GLP

(Mean values of different batch analysis according to GLP ± standard deviation. All values refer to dry matter.)

Standard Soil Type	2.1	2.2	2.3
Batch-No. (Sp=stored; F=field fresh)		Sp 2.2/19-12	
Sampling Date		11.05.12	
Org. C in %	0.65 ± 0.10	1.77 ± 0.20	0.94 ± 0.10
Nitrogen in % N	0.05 ± 0.01	0.17 ± 0.02	0.08 ± 0.02
Particles <0.02 mm in %	7.5 ± 0.7	15.4 ± 2.3	21.5 ± 2.0
pH-Value (0,01 M CaCl ₂)	5.1 ± 0.3	5.5 ± 0.2	6.8 ± 0.2
Cation Exchange Capacity (meq/100 g)	4.3 ± 0.5	10.1 ± 0.5	10.9 ± 1.1
Particle Sizes According to German DIN (%)			
< 0,002 mm	2.4 ± 0.4	7.2 ± 1.2	8.6 ± 1.6
0,002 - 0,006 mm	1.8 ± 0.7	3.5 ± 0.7	4.2 ± 0.8
0,006 - 0,02 mm	3.2 ± 0.8	4.5 ± 1.0	8.7 ± 0.7
0,02 - 0,063 mm	6.9 ± 0.5	7.3 ± 0.9	18.2 ± 3.5
0,063 - 0,2 mm	26.6 ± 1.1	33.3 ± 1.8	30.4 ± 3.9
0,2 - 0,63 mm	56.4 ± 2.0	43.4 ± 2.0	27.4 ± 2.5
0,63 - 2,0 mm	2.7 ± 0.4	0.8 ± 0.3	2.5 ± 0.8
Soil Type	silty sand (uS)	loamy sand (IS)	silty sand (uS)
Particle Sizes According to USDA (%)			
< 0,002 mm	2.8 ± 1.1	7.3 ± 1.2	8.5 ± 1.7
0,002 - 0,05 mm	10.2 ± 1.8	13.8 ± 2.7	28.4 ± 4.5
0,05 - 2,0 mm	87.0 ± 1.5	78.9 ± 3.5	63.1 ± 5.0
Soil Type	Sand	Loamy sand	sandy loam
Water Holding Capacity (g/100 g)	31.1 ± 2.1	41.8 ± 3.0	37.3 ± 1.8
Weight per Volume (g/1000 ml)	1474 ± 28	1263 ± 33	1282 ± 30

 Speyer, 25/05/12
By Order *[Signature]*

 Speyer, 25.05.12
By Order *[Signature]*

(Dr. Seibert - Phone: +0049(0)6232-136-125, e-mail: seibert@lufa-speyer.de), 05.04.2012