Leibniz Universität Hannover

Fakultät für Mathematik und Physik

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Bachelorarbeit

Ortsaufgelöste Massenspektrometrie auf nicht leitenden Umweltproben

Vorgelegt von: Marie Bullwinkel

Matrikelnummer: 3227620

1. November 2018

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Ich versichere, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe und dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist.

Hannover, den 1. November 2018. Marie Bullwinkel

Inhaltsverzeichnis

I. Vorbereitung **1**

1. Einleitung **3**

2. Hintergrund **5**
2.1. Unfall von Tschernobyl 5
2.2. Hot Particles 5
2.3. Isotopenverhältnisse 6
2.3.1. Uran 6
2.3.2. Plutonium 6

3. Methoden und Proben **7**
3.1. Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie 7
3.1.1. Sputterprozess 8
3.1.2. Massenanalyse 10
3.2. Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie 11
3.3. Proben 11

II. Ergebnisse und Diskussion **15**

4. SIMS: Parameter-Tests **17**
4.1. Variable Drift Path 18
4.2. Surface Potential 20
4.3. Extraction Bias 22
4.4. Kombination 24

5. SIMS: Analytische Messungen **27**

6. SNMS: Parameter-Tests **29**
6.1. Extraction Delay + Extraction Bias 30
6.2. Lens Analyser 33
6.3. Reflectron 36
6.4. Variable Drift Path 38
6.5. Surface Potential 39

7. SNMS: Analytische Messungen **43**

III. Zusammenfassung und Ausblick **45**

IV. Anhang 49

Literatur 51

Abbildungsverzeichnis 51

Tabellenverzeichnis 53

Teil I.

Vorbereitung

1. Einleitung

Der Unfall von Tschernobyl im Jahre 1986 gilt als der größte kerntechnische Unfall aller Zeiten. Neben flüchtigen Isotopen und Edelgasen wurden dabei ebenfalls radioaktive Partikel freigesetzt. Durch die Analyse der Ausbreitung dieser können Rückschlüsse auf den Ursprung dieser und die Umweltgefährdung gezogen werden. Wichtig dabei ist auch eine genaue massenspektrometrische Analyse der Zusammensetzung der Partikel. Eine hier in dieser Arbeit erläuterte Möglichkeit dafür ist die Sekundärionen-Massenspektrometrie(SIMS), ein Unterart der Flugzeitmassenspektrometrie. In dieser Methode wird ortsaufgelöst und quasi zerstörungsfrei an der Probe gemessen. Für leitende Proben ist dies Routine, da bei nichtleitenden Proben das Signal und die Auflösung dieser aber schlechter wird erfolgt in dieser Arbeit die Optimierung der Messparameter an einem aufgrund von Klebstoff nichtleitenden radioaktivem Partikel aus dem Kühlteichs des Kernkraftwerks von Tschernobyls. Mit diesem Messparametereinstellungen wird dann versucht das Isotopenverhältnis Urans des Partikel zu bestimmen.

Eine Erweiterung der SIMS mit drei Lasern zur resonanten Ionisation ist die Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie(SNMS). Durch die elementspezifische Anregung ist hier eine Isobarenunterdrückung möglich. Auch hier wird zuerst wieder die Parametereinstellungen für nicht-leitende Proben optimiert um eine Separation der einzelnen Peaks der verschiedenen Isotope zu erreichen und danach in einer längeren Messung ein Isotopenverhältnis bestimmt, hier das Plutonium, welches bei der SIMS vom Signal Urans überdeckt wird.

2. Hintergrund

2.1. Unfall von Tschernobyl

Der Reaktorunfall von Tschernobyl, welcher sich am 25. und 26. April 1986 im Kernkraftwerk Tschernobyl in der heutigen Ukraine ereignete, gilt als der bisher größte kerntechnische Unfall der Welt.

Die vier Reaktoren von Tschernobyl sind vom Typ RBMK-1000, also Siedewasser- Druckröhren-Reaktoren mit Graphit als Moderator, Wasser als Kühlmittel und besitzen jeweils eine Leistung von 1000 MW. Der Unfall fand dabei in Block 4 im Rahmen eines routinemäßigen Abfahrvorgangs statt. Zusätzlich dazu sollte jedoch ein Experiment zur Sicherheit des Reaktors durchgeführt werden. Es sollte das Verhalten der Anlage bei einem Kühlmittelverlust während gleichzeitigem Stromausfall simuliert werden. Mit diesem Versuch setzten sich die Mitarbeiter über die Betriebsvorschrift und Schutzmechanismen des Reaktors hinweg und schalteten diese aus.

Beim Reduzieren der Leistung kam es zu einem stärkerem Abfall dieser als geplant auf nur 1% des Ausgangswertes durch eine Xenon-Vergiftung. [1] Zur Steigerung der Leistung wurden daraufhin fast alle Steuerstäbe herausgezogen. Als dann kurze Zeit später mit einer noch nicht stabilisierten Leistungsdichte für das Experiment die Turbinenschnellschlussventile geschlossen wurden, kam es zu einer enormen Wasserdampfbildung, welche binnen Sekunden durch die Reduzierung der Neutronen-Absorption zu einem Leistungsanstieg bis auf das 30-fache der Kapazität des Reaktors führte. Das plötzliche Herablassen der Regelstäbe zur Neutronen-Absorption als Reaktion hierrauf durch die Angestellten führte dabei durch die Verkleidung dieser mit Graphit nur zu einer weiteren Leistungssteigerung. Die hohe Leistung sorgte für hohen Druck und eine hohe Temperatur, welche dann eine Explosion des Block 4 und die Kernschmelze verursachten. Dadurch gelangte quasi die gesamte Menge der im Reaktor vorhandenen radioaktiven Edelgase in die Umwelt. Auch bis zu 50% der leichtflüchtigen Isotope wie Cäsium oder Jod wurde dabei freigesetzt. Vom Wind getragen verteilten diese sich als radioaktiver Fallout über ganz Europa. Erst zehn Tage später konnten die Brände gelöscht werden und damit ein weiteres großflächiges Austreten verhindert werden. Von den radioaktiven Actinoiden wie Uran und Plutonium gelangten etwa 3 bis 4 % des im Brennstoff vorhandenem Material bei der Explosion als Partikel in die umliegenden Gebiete. [2] Insgesamt wurde eine Aktivität von 5300 PBq freigesetzt. [1]

2.2. Hot Particles

Als Hot Particeles werden stark radioaktive Teilchen im Mikro- und Nanometerbereich bezeichnet. Dieser Begriff tauchte erstmals nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl auf zur Beschreibung der bei der Explosion freigesetzten Brennstoffbruchstücken. "Hot" sollte dabei auf "High Radioactivity"hindeuten. [3]

Ein großer Anteil der aus verschiedensten Ereignissen in die Umwelt gelangenden Radionukliden tritt als solch ein Partikel auf. So lassen sich beispielsweise in Semiplatinsk(Kasachstan)

und an der Nevada Test Site(USA) radioaktive Partikel aus Fallout der dortigen Nuklearwaffentests finden. Auch der Fallout von nuklearen Reaktoren wie bspw. Windscale(UK), von abgestürzten Satelliten (Cosmos954, Kanada) oder von einer Explosion eines nuklearwaffenbefördernden Flugzeugs (Palomares, Spanien) beinhaltet radioaktive Partikel. [4]

2.3. Isotopenverhältnisse

2.3.1. Uran

Uran trägt die Ordnungszahl 90 und zählt zu den Actinoiden. Es besitzt mit den Isotopen U-235 und U-238 die beiden schwersten primordialen Isotope. Natürlich vorkommendes Uran liegt in einem Isotopenverhältnis von etwa 99,2742% U-238, 0,7204% U-235 und 0,0054% U-234 vor.[5] Für Brennstoff in Kernreaktoren erhöht sich der Anteil des U-235 durch Anreicherung. In Brennstoff für Kernwaffen ist der Anteil des U-235 noch einmal deutlich höher und wird als hochangereichertes Uran bezeichnet. Durch diese Unterschiede lassen sich anhand des Isotopenverhältnisses Urans Aussagen zur Quelle eines Partikel machen.

2.3.2. Plutonium

Plutonium trägt die Ordnungszahl 92 und zählt ebenfalls zu den Actinoiden. Keins seiner Isotope ist stabil. Im Gegensatz zum Uran gilt Plutonium als anthropogen. Fünf Isotope Plutoniums sind für die Kernphysik besonders interessant, da sie auf verschiedenen Zerfallsprozessen aus Uran entstehen. Pu-239 wird im Reaktor durch Neutroneneinfang von U-238 und zweifachem Betazerfall über U-239 und Np-239 gebildet. Durch weiteren Neutroneneinfang bildet dieses die Isotope Pu-240, Pu-241 und Pu-242. Pu-238 entsteht im Gegensatz dazu aus U-235, über insgesamt dreifachem Neutroneneinfang und zweifachem Betazerfall. Wenn der Anreicherungsgrad von U-235 in einer Probe steigt, so steigt auch der Anteil von Pu-238. Gleichzeitig lassen sich aus dem Verhältnis von Pu-239 und der durch Neutroneneinfang gebildeten Isotope Pu-240, Pu-241 und Pu-242 Aussagen über die Lebenszeit des Brennstoffes treffen. Je älter der Brennstoff ist, desto mehr Neutroneneinfang und damit die Bildung der höheren Plutoniumisotop war möglich. .

3. Methoden und Proben

3.1. Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein Verfahren zur Analyse von Proben. Sie bestimmt die einzelnen Probenbestandteile anhand des Masse- zu Ladungsverhältnisses (m/z) der jeweiligen Moleküle. Dabei besteht sie grundsätzlich aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor, welche aber je nach Vorhaben in verschiedenen Formen auftreten können.

Eine mögliche Methode ist die Flugzeitmassenspektrometrie (Time of Flight-mass spectrometry, ToF-MS), bei der die benötigte Flugzeit von Ionen im feldfreiem Raum des Analysators in Relation zum Masse- zu Ladungsverhältnisses gesetzt wird. Alle Ionen besitzen dabei am Beginn des Analysators die selbe Energie, beim feldfreiem Flug bewältigen leichtere Ionen die Strecke zum Detektor schneller als schwere, wodurch sich eine Aufspaltung nach den m/z-Verhältnissen erfolgt und Aussagen über die Zusammensetzung der Probe gemacht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen mittels Sekundärionenmassenspektrometrie(SIMS), einer Methode der ToF-MS, durchgeführt. Dabei wurde eine *TOF.SIMS 5* des Herstellers *IONTOF* mit einer Bi_3^+-Quelle verwendet. Die Probe wird hierbei im Vergleich zu anderen Messmethoden nicht desorbiert, sondern bleibt als ganze solide Probe vorhanden. Es werden nur einzelne Ionen durch den Beschuss mit den Bismut-Ionen *herausgesputtert*, also herausgeschlagen. Ein großer Vorteil der SIMS ist die nahezu zerstörungsfreie Messung, es werden immer nur einzelne Lagen der Probe abgetragen. Dadurch sind die Proben nach der Messung noch für andere Analysemethoden verwendbar und bleiben erhalten. Besonders bei radioaktiven Partikeln, die relativ selten zu finden sind, bringt dies Vorteile. Gleichzeitig misst die SIMS ortsaufgelöst, es sind also auch Aussagen über Größe und Homogenität der Probe möglich.

Grundsätzlich lässt sich der Messvorgang in den Sputterprozess und die Massenanalyse unterteilen. Im Folgenden sollen der Ablauf einer Messung und die einzelnen Bestandteile der *TOF.SIMS 5*, die in dieser Arbeit optimiert wurden, erläutert werden.

3.1.1. Sputterprozess

Die Abbildung 3.1 zeigt den grundsätzlichen Aufbau der SIMS. Aus einer $Bi_3{}^+$-Quelle werden Primärionenpulse auf die Probe gerichtet. Beim Auftreffen auf die Oberfläche dieser werden, wie in 3.2 dargestellt, Sekundärionen und Sekundärneutralteilchen herausgesputtert, wobei letztere überwiegen. Die Sekundärionen werden dann von der Extraktionsspannung zum Analysator beschleunigt.

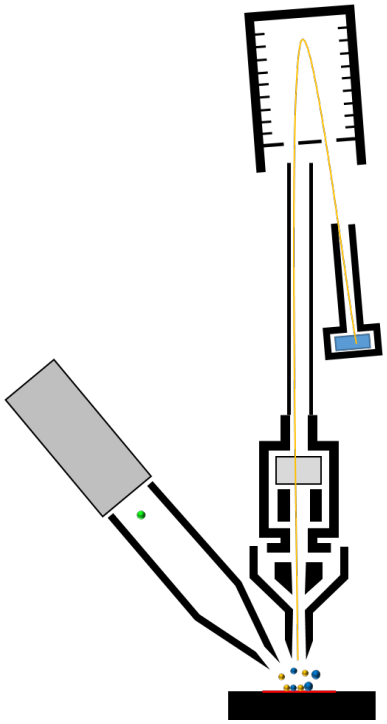

Abbildung 3.1.: Allgemeiner Aufbau einer SIMS [6]

Delayed Extraction Bei einer Messung mit *Delayed Extraction* wird das Extraktorfeld erst nach Beendung des Primärionenpulses aktiviert. Die Sekundärionen haben die Möglichkeit sich wie in einer Wolke im Raum auszubreiten und werden erst danach abgezogen. Dadurch wird die Länge des Primärionenpuls von der Massenauflösung des Signals entkoppelt, da alle Sekundärionen gleichzeitig abgezogen werden. Gleichzeitig kann das Problem zu starker Topographie auf der Probe abschwächt werden. Beides sorgt dafür das die Massenauflösung des Signals deutlich steigt.

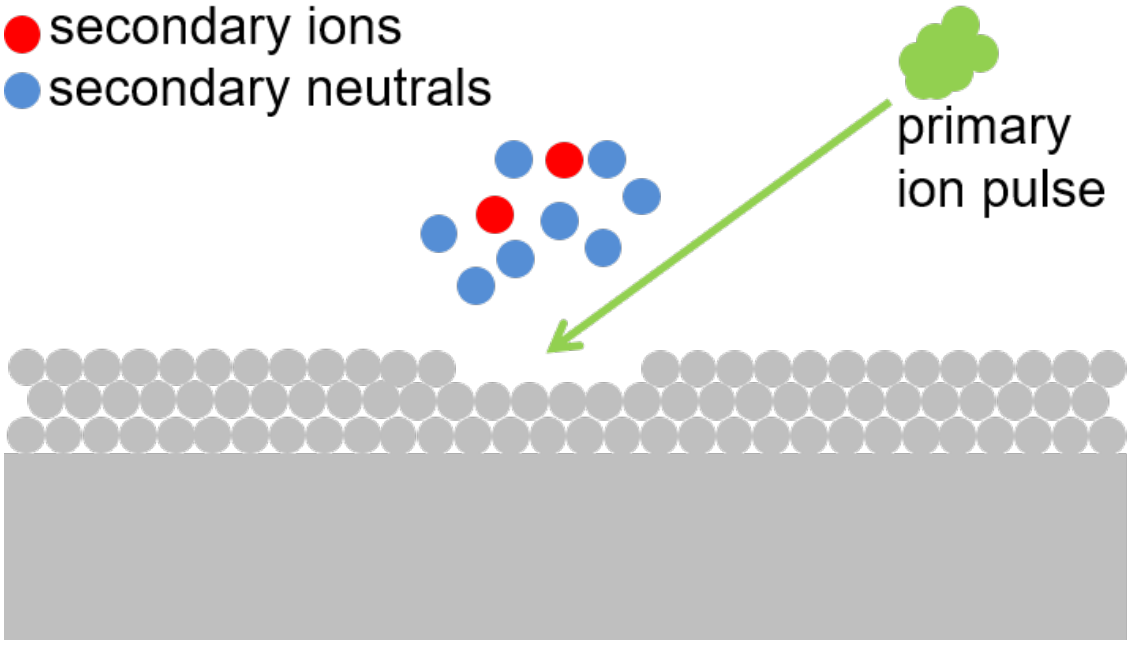

Abbildung 3.2.: Sputtern auf der Probenoberfläche [6]

Floodgun Die meisten der beim Beschießen mit Primärionen herausgesputterten Teilchen sind neutral. Bei nichtleitenden Proben führt dies zu Problemen: Im Gegensatz zu leitenden Proben können sie die Erdung des Probenhalters nicht zur Ladungskompensation nutzen. Dadurch das mehr Ionen von der Quelle auf die Probenoberfläche geschossen als herausgesputtert werden baut sich ein Potential auf. Dieses hindert dann die Primärionen am Gelangen zur Probe, und das gemessene Signal bricht ein.

Um trotzdem messen zu können muss dieses Potential ausgeglichen werden. Dafür gibt es die Floodgun, welche die Probenoberfläche für 90% eines Zyklus mit Elektronen "flutet". Danach folgt die Extraktion. Die Abbildung 3.3 zeigt den Ablauf eines solchen Zyklus

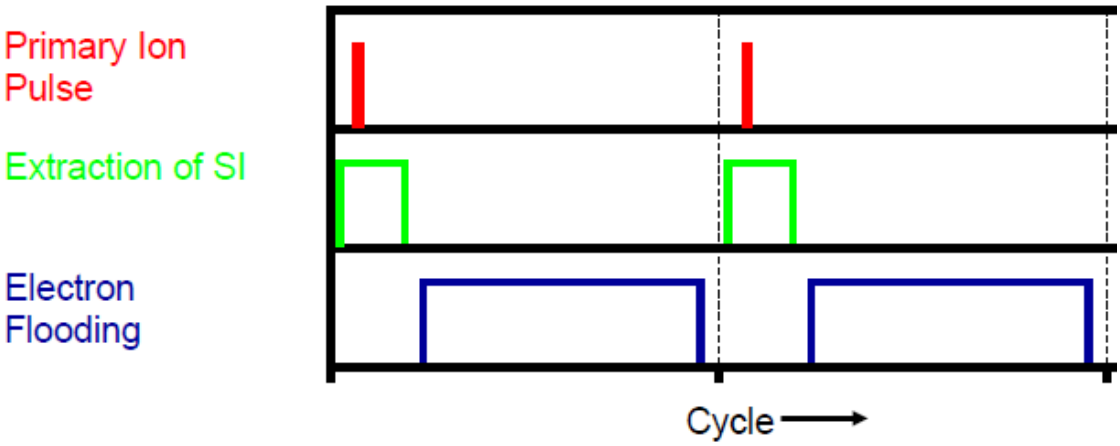

Abbildung 3.3.: Sputterzyklus, verändert nach [7]

Extraction Bias Zwar wird durch die Floodgunelektronen das Problem des nichtleitends behoben, durch den Überschuss an negativer Ladung wird allerdings ein neues Problem geschaffen. Die positiven Primärionen gelangen auch hier nicht zur Probenoberfläche da sie zuvor von den Elektronen neutralisiert werden. Um diesen Überschuss an Elektronen während des Primärionenpulses zu verhindern werden diese mit dem einer zusätzlich angelegten Spannung, dem *Extraction Bias*, unterdrückt. Dieses Potential wird parallel zur Floodgun aktiviert und zieht die zur Ladungskompensation überflüssigen Elektronen ab. Dadurch baut sich kein negatives Potential auf, die Floodgunelektronen können allerdings trotzdem wirken.

3.1.2. Massenanalyse

Nach erfolgreicher Extraktion der Sekundärionen gelangen diese in den feldfreien Raum des Analysators, auf dem Weg zum Detektor. Da alle Ionen dieselbe Energie aber unterschiedliche Masse- zu Ladungsverhältnisse besitzen haben Ionen mit einem geringerem m/z-Verhältnis eine kürzere Flugzeit zum Detektor. Aus der Intensität eines Signals in Abhängigkeit von der Flugzeit lassen sich nach einer Kalibrierung anhand charakteristischer Peaks Aussagen über den Anteil eines Nuklids oder Isotops in der Probe machen. Um eine Messung mit einer möglichst hohen Auflösung und Intensität zu erhalten ist die Optimierung einiger Messparameter nötig, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

Surface Potential Zwischen dem geerdeten Probenhalter und dem Extraktor ist die Extraktionsspannung angelegt. Die Probe selbst besitzt allerdings eine Höhe und verkürzt somit den Weg zwischen dem Ort des Sputtern und dem Eintritt in den Analysator. Bei leitenden Proben ist dies kein Problem, die Probe und damit auch die Probenoberfläche liegt auf einem Niveau von0 V. Nichtleitende Proben besitzen jedoch diesen Höhenausgleich nicht. Sie haben nicht mehr die volle Extraktionsspannung zur Verfügung. Dadurch sind die Sekundärionen im Detektor nicht mehr fokussiert und stoßen im Analysator und Reflektron zum Teil gegen die Wand. Sowohl die Auflösung als auch die Intensität des Signals leidet also hier drunter. Mit dem Parameter *Surface Potential* lässt sich die Extraktionsspannung so verändern, dass das Oberflächenpotential wieder auf 0 V liegt und das Problem der zu geringen Extraktionsspannung der Sekundärionen behoben ist. Zusätzlich werden dabei auch automatisch *Analyser Energy*, *Lens*, *Reflector* und *XY-Blanking* verändern um eine passende Flugkurve durch den Analyser zu ermöglichen. Es ist dabei vom Gerät gefordert das die Parameter *Analyser Accelerator* unter 9500 V und *Analyser Energy* unter 2500 V eingestellt sind.

Variable Drift Path Der Parameter *Variable Drift Path*(VDP) verändert eine Spannung am Reflektron. Mit ihr kann die Zeitfokussierung des Detektors verändert werden. Es wird die Eindringtiefe in das Reflektron im Verhältnis zum Flugweg im Analysator davor gesetzt. Falls das VDP nicht den richtigen Wert hat sind die Ionen vor oder nach dem Detektor auf einen Punkt fokussiert und die Auflösung leidet.

Reflectron Das Reflektron im Analyser sorgt für einen Ausgleich des Energieunterschiedes zwischen den Ionen im Analysator. Wenn die Ionen in das Reflektron gelangen werden sie abgebremst und dann in Richtung Detektor wieder beschleunigt. Durch den Parameter *Reflectron* wird das Potential im Reflectron gesteuert, das diese Reflexion der Ionen verursacht.

Ionen mit einer höheren Energie sind schneller im feldfreien Raum des Analyser, da sie vom Extraktor stärker beschleunigt wurden. Damit dringen sie auch weiter in das Reflektron ein. Durch die unterschiedlichen Eindringtiefen können die Energieunterschiede

der Ionen, welche für zwei Ionen mit ein und demselben Masse- zu Landungsverhältnis zu unterschiedlichen Flugzeiten führen würde, unterdrückt werden.

Lens Analyser Der Parameter *Lens Analyser* beeinflusst ein Potential, das direkt nach dem Extraktor senkrecht zur Flugrichtung der Sekundärionen angelegt ist. Mit ihr werden die Sekundärionen zu einem Strahl gebündelt. Dieser Messparameter beeinflusst also die Massenauflösung.

3.2. Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie

Bei der SIMS wird das Masse- zu Ladungsverhältnis benutzt um Aussagen über die Zusammensetzung einer Probe treffen zu können. Dabei sind allerdings die Isobaren, also Nuklide mit gleicher Massenzahl aber unterschiedlicher Kernladungszahl, problematisch. Verschiedenste Moleküle können ein und dasselbe Masse- zu Ladungsverhältnis besitzen. Durch die Überlagerung dieser Signale lässt sich allerdings keine genaue Aussage darüber treffen welches der vielen isobaren Nuklide wirklich zu welchem Anteil in der Probe vertreten ist. Dank der Ortsauflösung der SIMS kann man oftmals bei den Partikel zwischen organischen Hintergrund und Partikel unterscheiden und so zumindest sich auf all das Signal das wirklich vom Partikel kommt beschränken. Auf dem Partikel selbst ist eine Unterscheidung von isobaren Nukliden allerdings so nicht möglich. Beispielsweise sind die in Cate enthaltenen Nuklide U-238 und Pu-238 Isobare, der Uran-Peak verdeckt dabei den Plutonium-Peak. Damit Letzterer also gemessen werden kann muss das Uran-238 sowie alle anderen isobaren Signale unterdrückt werden. Dies kann man durch die Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie(SNMS) erreichen.

Die Abbildung 3.4 zeigt den Aufbau des SNMS. Wie auch bei der SIMS beginnt ein Zyklus mit einem Primärionenpuls auf die Probe, wo wie bei der SIMS Sekundärneutralteilchen und Sekundärionen herausgesputtert werden. Daraufhin werden allerdings die Sekundärionen mit einer Kombination aus *Extraction Delay* und *Extraction Bias* abgezogen.Sie werden für die Analyse nicht benötigt und sollen möglichst komplett unterdrückt werden. Wichtigster baulicher Unterschied zur SIMS sind drei Titan-Saphir-Laser. Mit ihnen ist eine elementspezifische resonante Anregung der übriggebliebenen Sekundärneutralteilchen möglich. Dabei werden die Atome im Grundzustand durch drei Anregungsschritte der Laser ionisiert. Die Laserionen werden nun vom Extraktor beschleunigt und genau wie bei der SIMS nach dem ToF-Prinzip analysiert. Durch die Einstellung der Laser auf elementspezifische Werte wird nur das Signal des gewünschten Elements gemessen und damit die gewünschte Isobarenunterdrückung erreicht.

Vor dieser Arbeit wurden dabei die in einer Dissertation von Michael Franzmann [8] optimierten Messparameter für die SNMS verwendet. Damit konnten zufriedenstellende Ergebnisse für leitende Proben erzielt werden, bei nicht-leitenden Proben funktionierten diese Messwerte allerdings nicht und wurden daher in dieser Arbeit optimiert. Wichtig ist dabei zu betonen, das bei dieser Optimierung das Hauptaugenmerk auf die Intensität gelegt wurde, nicht wie in dieser Arbeit auf die Massenauflösung.

3.3. Proben

Die in dieser Arbeit untersuchten Partiklel stammen aus Bodenproben, welche von Mitarbeitern des IRS vom Boden des Kühlteichs in der Tschernobil Exclusion Zone genommen

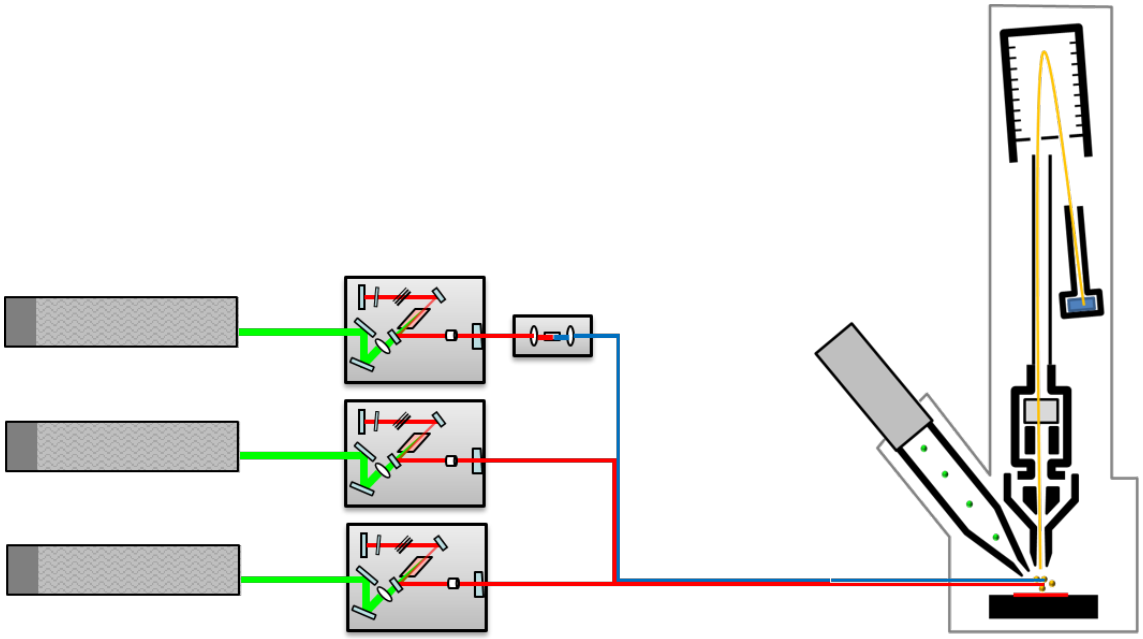

Abbildung 3.4.: Allgemeiner Aufbau einer SIMS [6]

wurde. Dabei wurde gezielt nach Stellen mit einer hohen Aktivität gesucht. Bevor allerdings mit der Untersuchung der Partikel begonnen werden konnte mussten diese in den Bodenproben zusächst lokalisiert werden. Der Ablauf dieser Probenvorbereitung ist in der Dissertation von Linda Hamann [9] beschrieben. Dafür wurde nach dem Sieben des Bodens mit Alpha-Track detektiert. Dabei wurden einzelne Stellen mit hoher Aktivität gefunden und isoliert. Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurde in diesen Bereichen dann nach einzelnen Partikeln mit hohen Massen gesucht.

Zu Beginn des Sirius-Projektes stand man vor der großen Frage wie man die Partikel fixieren kann, so dass sie nicht verrutschen und den Messgegebenheiten in der SIMS stand halten können. Schlussendlich wurde ein Harz verwendet, der fürs das Hochvakuum der SIMS geeignet war und nicht aus dünstete, was zu Verschmutzungen des Gerätes geführt hätte. Mit diesem Harz wurden die Proben nun fixiert. Dabei wurde allerdings so viel Harz verwendet, das die Proben nichtleitend wurden. Dadurch ergaben sich zahlreiche Probleme beim Messen mit SIMS, die in dieser Arbeit gelöst werden sollen. Im Rahmen zweier anderer Bachelorarbeiten wurde eine neue Methode entwickelt, mit der Partikel auf Nadeln viel gezielter und leitend extrahiert werden können.

Am IRS existieren derzeit mit *Cate* und *Dave* zwei Partikel die aufgrund des Klebstoffes nichtleitend sind. Die Abbildungen 3.5 und 3.6 zeigen die beiden radioaktiven Partikel im Rasterelektronenmikroskop. Beide enthalten Uran und Plutonium, Cate jedoch zusätzlich als einer der wenigen am IRS untersuchten Partikel Zirkonium. Dies stammt vermutlich von der Hülle des Brennstoffes [3] und ist beim Reaktorunglück mit dem Brennstoff zu einem Partikel zusammengeschmolzen. Die beiden Partikel sind jeweils etwa $45 \times 45\,\mu m^2$ groß.

Alle nachfolgenden Messungen zu Optimierungszwecken wurden nur mit Cate, nicht mit Dave durchgeführt. Dave liegt in einer Kuhle zwischen verschiedenen anderen Körnen. Gleichzeitig ist er fast komplett mit Klebstoff bedeckt, wodurch im Vergleich zu Cate

deutlich weniger Signal gemessen wird. Aus diesen Gründen wurde sich bei der Optimierung auf Messungen an Cate beschränkt.

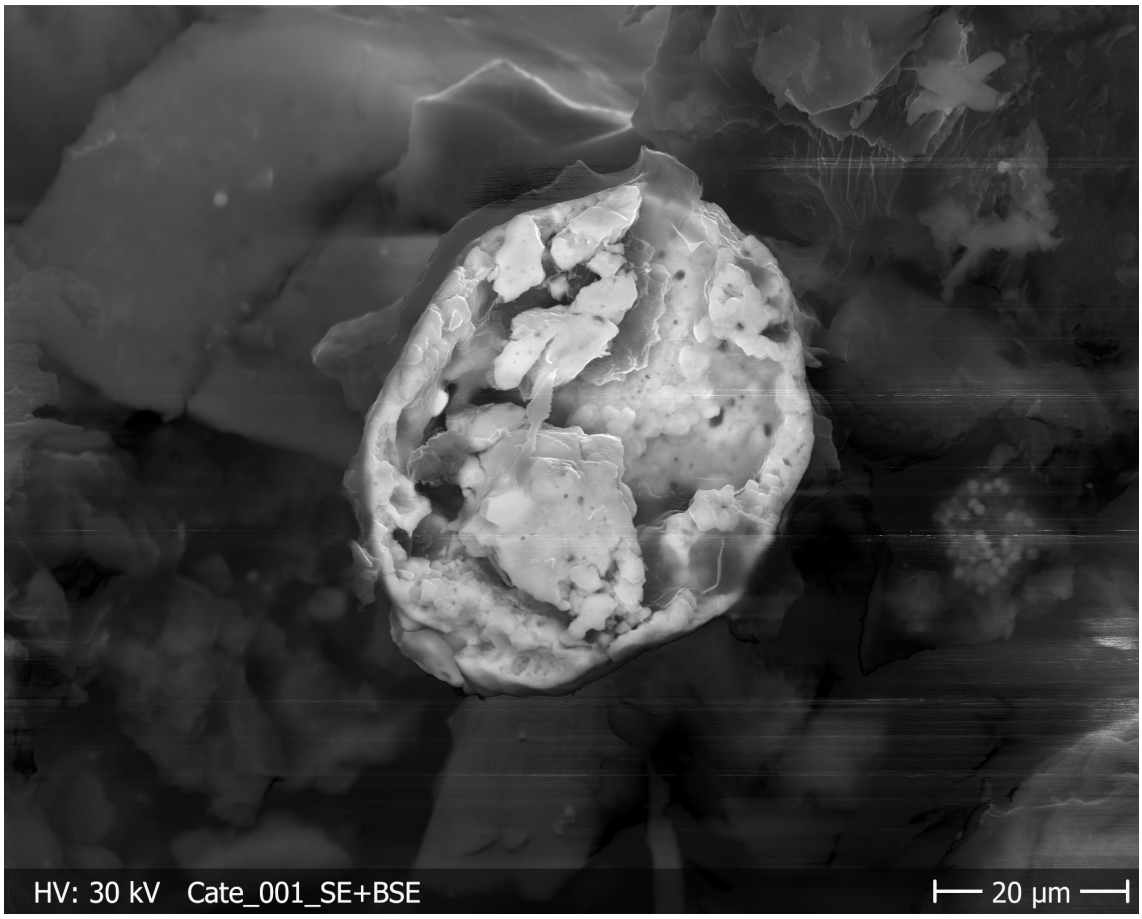

Abbildung 3.5.: Cate
Radioaktiver Partikel aus dem Kühlteich von Tschernobyl, der neben Uran und Plutonium auch Zirkonium enthält.

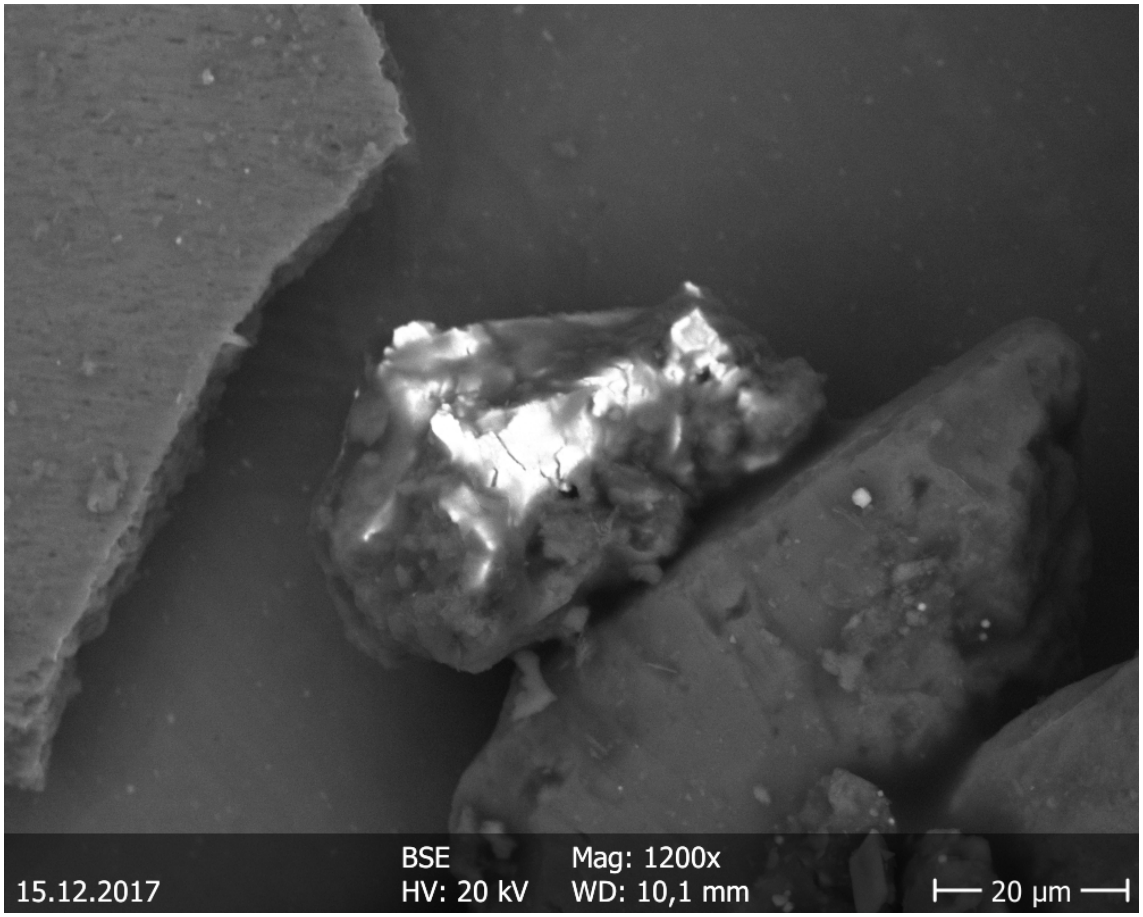

Abbildung 3.6.: Dave
Radioaktiver Partikel aus dem Kühlteich von Tschernobyl, der Uran und Plutonium, jedoch kein Zirkonium enthält. Im Vergleich zu Cate ist er mehr mit Klebstoff bedeckt und wird deswegen nicht für die Optimierungen verwendet.

Teil II.

Ergebnisse und Diskussion

4. SIMS: Parameter-Tests

Bei der Optimierung der SIMS-Parameter für nichtleitende Proben galt es eine Kombination aus einer möglichst großen Intensität als auch aus einer hohen Massenauflösung zu finden. Die Tabelle 4.1 zeigt die standardmäßig am IRS verwendeten Messparameter. Hiervon ausgehend wurde jeder Parameter erst einzeln optimiert, danach wurde in einer weiteren Messung die beste Kombination aus diesen Werten bestimmt.

Tabelle 4.1.: Messparameter für die SIMS vor der Optimierung

	Vorher
Surface Potential	0 V
Variable Drift Path	153.6 V
Extraction Bias	0 V

4.1. Variable Drift Path

Zuerst wurde der *Variable Drift Path* variiert. Abbildung 4.1 zeigt die Massenauflösung des Urandioxid-, und des Uranoxidpeaks in Abhängigkeit des VDP-Potentials. Dabei wurden die üblichen Messparameter verwendet (siehe Tabelle 4.1). Es zeigte sich, dass sich bei einem Potential von 200 V für Urandioxid die Auflösung des Peaks mehr als verdoppelt gegenüber dem Ausgangswert von 153.6 V, von 1484 zu 3862. Auch bei Uranoxid verdoppelt sich die Massenauflösung des Peaks von 956 zu 224. Das Uransignal war zu schwach, um hierüber eine Aussage treffen zu können.

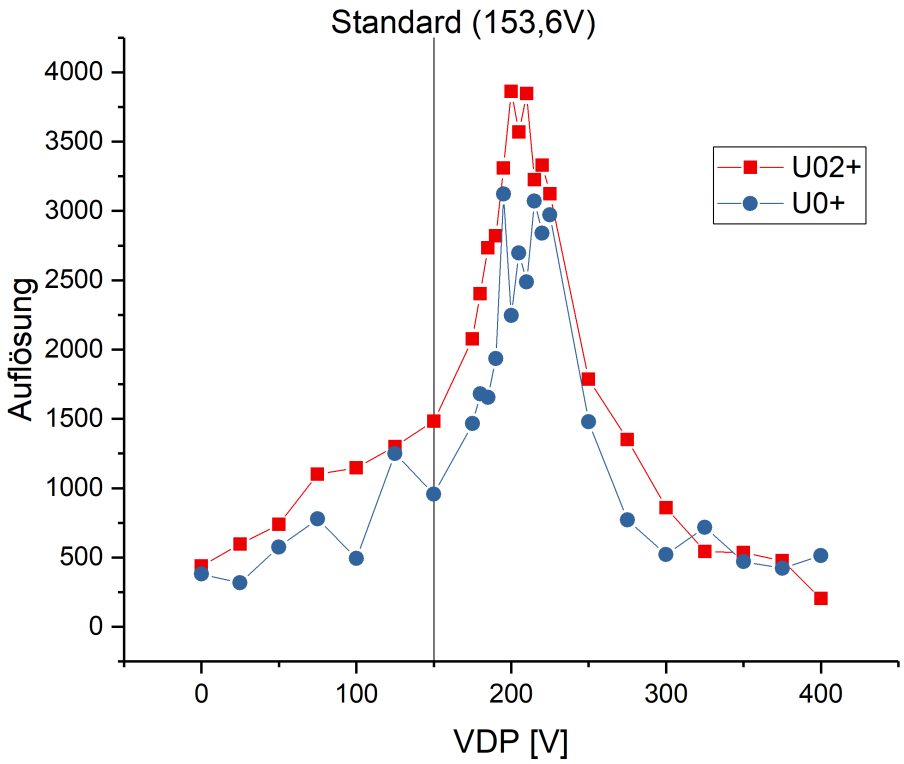

Abbildung 4.1.: Massenauflösung in Abhängigkeit vom VDP
Die Massenauflösung der Peaks von UO_2 und UO wurde für verschiedene VDP-Werte betrachtet. Sie erhöht sich für alle beide bei einem Wert um 200 V gegenüber der Standardeinstellung mit 153.6 V um den Faktor zwei. (100 Scans, 250×250 µm, 128×128 Pixel)

Abbildung 4.2 zeigt die Intensität des Urandioxid- und Uranoxidsignals in Abhängigkeit des VDP-Potentials. Es ist zu erkennen, dass es keinen signifikanten Unterschied zwischen dem Standard-Potential von 153.6 V und dem für die Auflösung optimierten Potential von 200 V gibt, jedoch die Count-Anzahl in beide Richtungen abfällt. Somit scheint ein Potential von 200 V für das VDP ideal.

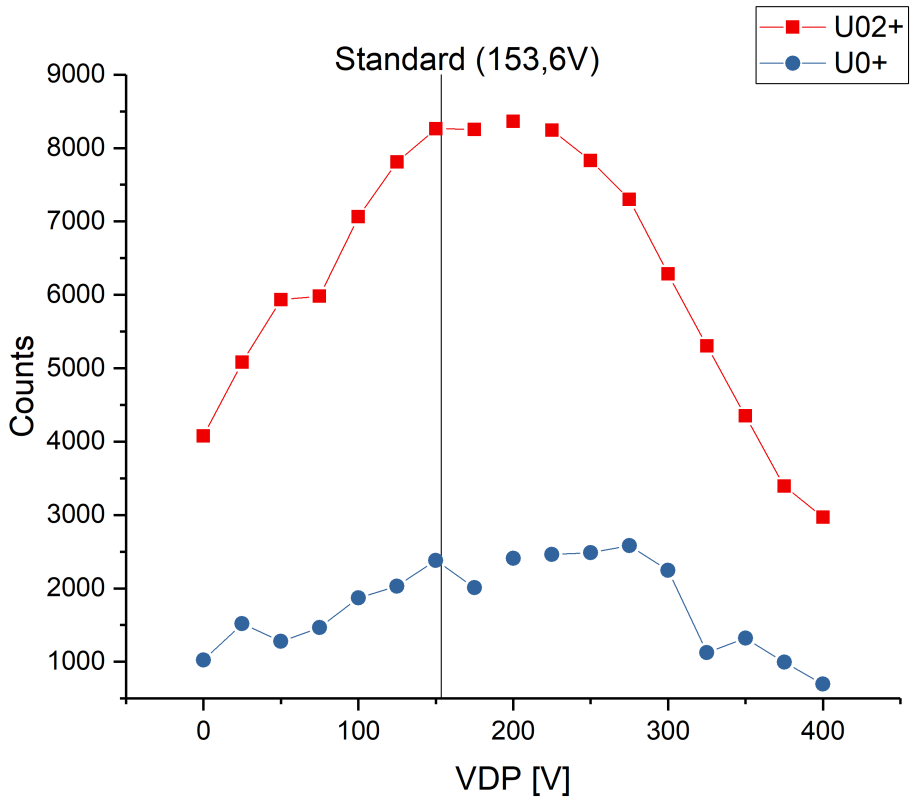

Abbildung 4.2.: Intensität in Abhängigkeit vom VDP
Die Intensität der Peaks von UO_2 und UO wurde für verschiedene VDP-Werte betrachtet. Sie sorgt bei allen beiden für keinen signifikanten Unterschied zwischen dem optimierten Potential von 200 V und dem Standard-Potential von 153.6 V(100 Scans, 250×250 µm, 128×128 Pixel

4.2. Surface Potential

Mit den üblichen Messparametern aus Tabelle 4.1 wurde nun der Parameter *Surface Potential* variiert. In Abbildung 4.3 ist die Massenauflösung des Urandioxid- und Uranoxidpeaks in Abhängigkeit des Parameters Surface Potential dargestellt. Es zeigte sich, das sich bei einem Parameterwert von −50 V statt wie üblich 0 V die Massenauflösung des Urandioxidsignals mehr als verdoppelt (3512 zu 7692), beim Uranoxidsignal sogar mehr als verdreifacht (2078 zu 7214).

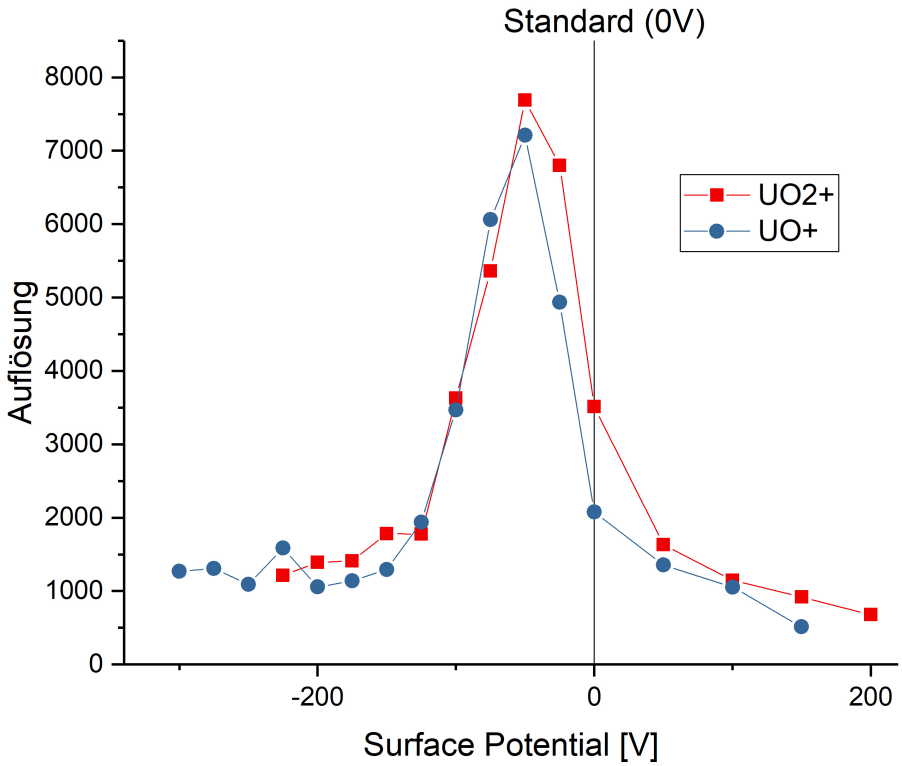

Abbildung 4.3.: Massenauflösung in Abhängigkeit vom Surface Potential
Die Massenauflösung der Peaks von UO_2und UO wurde für verschiedene Surface Potential-Werte betrachtet. Sie erhöht sich für beide bei einem Wert um −50 V gegenüber der Standardeinstellung mit 0 V um den Faktor zwei. (100 Scans, 250×250 µm, 128×128 Pixel)

Gleichzeitig erhöht sich bei einem Parameterwert von −50 V statt 0 V auch die Intensität, wie die Abbildung 4.4 zeigt. Beim Urandioxidsignal liegt das Maximum der Intensität bei −50 V, beim Uranoxidpeak eher bei −100 V, der Verlust bei einem Potential von −50 V gegenüber dem Maximum bei −100 V ist jedoch gering.

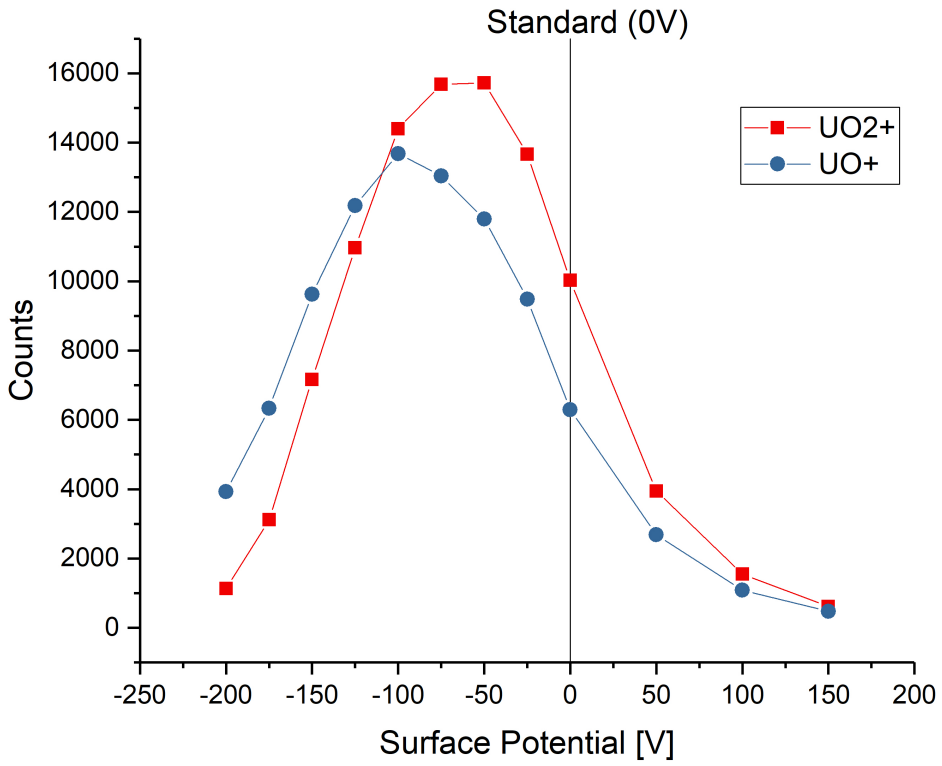

Abbildung 4.4.: Intensität in Abhängigkeit vom Surface Potential
Die Intensität der Peaks von UO_2 und UO wurde für verschiedene Surface Potential-Werte betrachtet. Sie verringert sich für beide bei einem Wert um −50 V gegenüber der Standardeinstellung mit 0 V deutlich. (100 Scans, 250×250 µm, 128×128 Pixel)

4.3. Extraction Bias

Die Variation des *Extraction Bias* hatte im Gegensatz zu den Variationen von Surface Potential und Variable Drift Path besonders große Auswirkungen auf die Zählrate. Die Abbildung 4.5 zeigt diese für die Peaks von Uran, Uranoxid und Urandioxid in Abhängigkeit vom Extraction Bias bei Beibehaltung der ursprünglichen Parameter nach Tabelle 4.1. Bei allen drei gemessenen Massen werden die höchsten Zählraten bei einem Extraction Bias von 125 V gemessen. Dabei erhöht sich diese mit optimiertem Extraction Bias jeweils um einen Faktor zwei gegenüber dem ursprünglichem Wert von 0 V.

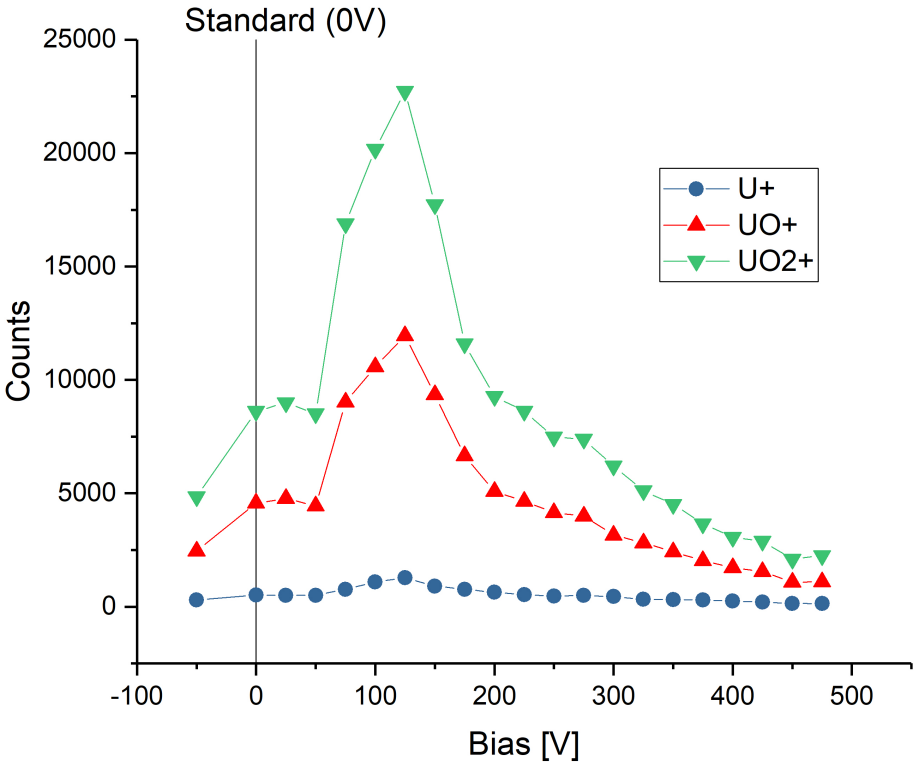

Abbildung 4.5.: Intensität in Abhängigkeit vom Extraction Bias
Die Intensität der Peaks von UO_2 und UO wurde für verschiedene Extraction Bias-Werte betrachtet. Sie erhöht sich für beide bei einem Wert um 125 V gegenüber der Standardeinstellung mit 0 V um den Faktor 2. (100 Scans, 250×250 µm, 128×128 Pixel)

Die Massenauflösung des Uranoxid- und Urandioxidpeaks in Abhängigkeit von dem Extraction Bias ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Es ist zu erkennen, das diese beim optimiertem Wert von ebenfalls 125 V ihr Maximum hat und somit höher als die Auflösung beim Ausgangs-Bias von 0 V ist. Trotzdem ist es so, das der Extraction Bias im Gegensatz zum VDP und zum Surface Potential hauptsächlich die Intensität statt der Massenauflösung beeinflusst.

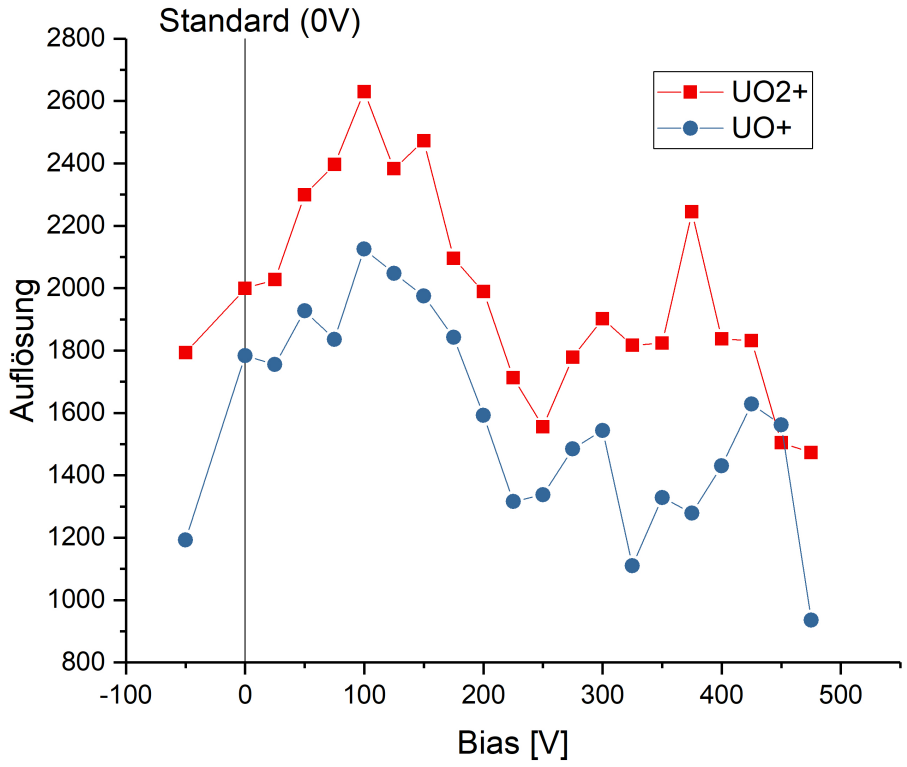

Abbildung 4.6.: Massenauflösung in Abhängigkeit vom Extraction Bias
Die Massenauflösung der Peaks von UO_2 und UO wurde für verschiedene Extraction Bias-Werte betrachtet. Sie erhöht sich für beide bei einem Wert um 125 V gegenüber der Standardeinstellung mit 0 V. (100 Scans, 250×250 µm, 128×128 Pixel)

4.4. Kombination

Nach der Variation der einzelnen Parameter wurden diese kombiniert und in Messungen die Massenauflösung und die Intensität anhand der Uransignale verglichen, auch gegenüber den ursprünglichen Messparametern. Die Tabelle 4.2 zeigt dies für die Kombinationen jeweils für Uran, Uranoxid und Urandioxid.

Tabelle 4.2.: Intensität und Massenauflösung der Peaks von U, UO und UO_2 für verschiedene Parameterkombinationen.

	U		UO		UO_2	
	Counts	Auflösung	Counts	Auflösung	Counts	Auflösung
SP+Bias	2197	3710	18582	4246	33081	4341
VDP+Bias	1490	2474	12670	2505	22827	2741
urspr.	632	1025	6438	1478	11729	1629

Surface Potential und Variable Drift Path beeinflussen beide besonders die Auflösung. Kombiniert verringert sich aber sowohl diese als auch die Intensität enorm, daher muss sich auf einen der beiden Parameter beschränkt werden. Es zeigt sich, das sowohl Auflösung als auch Intensität bei einer Kombination der optimierten Potentiale des Surface Potentials und Extraction Bias höher sind als bei einer Kombination der optimierten Parameter vom Variable Drift Path mit dem vom Extraction Bias. Im Vergleich zu den ursprünglichen Parametern konnten eine jeweils drei mal höhere Auflösung und Intensität erreicht werden.

Die Abbildung 4.7 zeigt das Massenspektrum im m/z-Bereich 234 bis 239 vor und nach der Optimierung. Sowohl die Massenauflösung als auch die Intensität konnten verbessert werden. Die mit den ursprünglichen Parametern existierenden Peaks auf der Massen 236 und 237 haben sich nach der Optimierung in jeweils zwei klar erkennbare Peaks aufgeteilt.

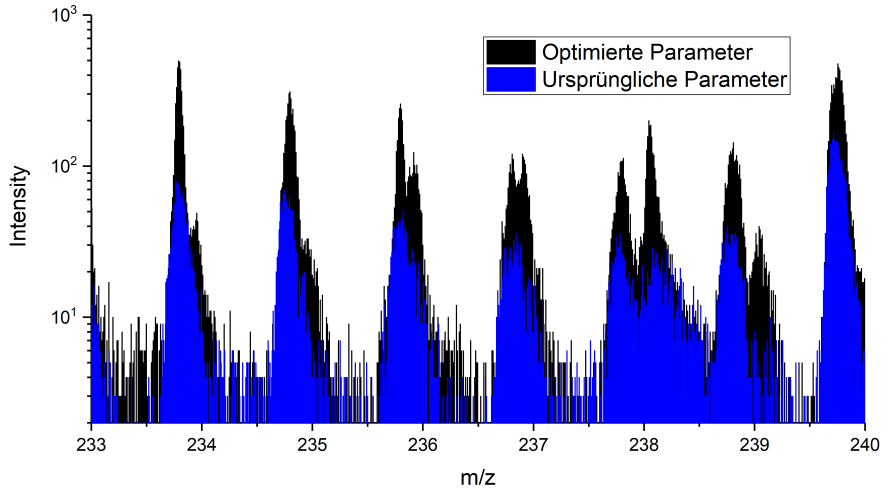

Abbildung 4.7.: Vergleich der Massenspektren vor und nach der Optimierung (250 Scans, 250×250 µm, 128×128 Pixel)

In Tabelle 4.3 sind die optimierten Parameter noch einmal aufgeführt.

Tabelle 4.3.: Parameter für SIMS vor und nach der Optimierung

	Vorher	Nachher
Surface Potential	0V	-50 V
Variable Drift Path	153.6 V	153.6 V
Extraction Bias	0 V	125 V

5. SIMS: Analytische Messungen

Mit den für die SIMS optimierten Messparametern für eine nichtleitende Probe sollte nun das Isotopenverhältnis von Uran an Cate bestimmt werden. Die Abbildung 7.1 zeigt das dabei entstandene Spektrum im Bereich des Masse- zu Ladungsverhältnisses von Uran. Durch die ortsaufgelöste Messung des SIMS können die einzelnen Uran-Peaks identifiziert werden. Der größere der beiden Peaks mit dem Masse- zu Ladungsverhältnis von 238 ist dabei das Uran-238 Signal, ebenso ist bei m/z 235 das Signal rechts Uran-235. Die anderen beiden Isotope U-234 und U-236 tauchen jedoch im Spektrum nicht so klar auf. Daher ließ sich lediglich das Verhältnis von U-235 zu U-238 bestimmen:

$$\frac{\textit{U-235}}{\textit{U-238}} = 0,0102 \pm 0,0001$$

Damit liegt der Anteil an Uran leicht über dem Verhältnis des Natururans, jedoch deutlich unter dem des Reaktorbrennstoffes. Durch den recht hohen organischen Hintergrund wird das Ergebnis verfälscht. Die Isotope U-234 und U-236 kommen dabei nicht mal aus dem Untergrund hervor.

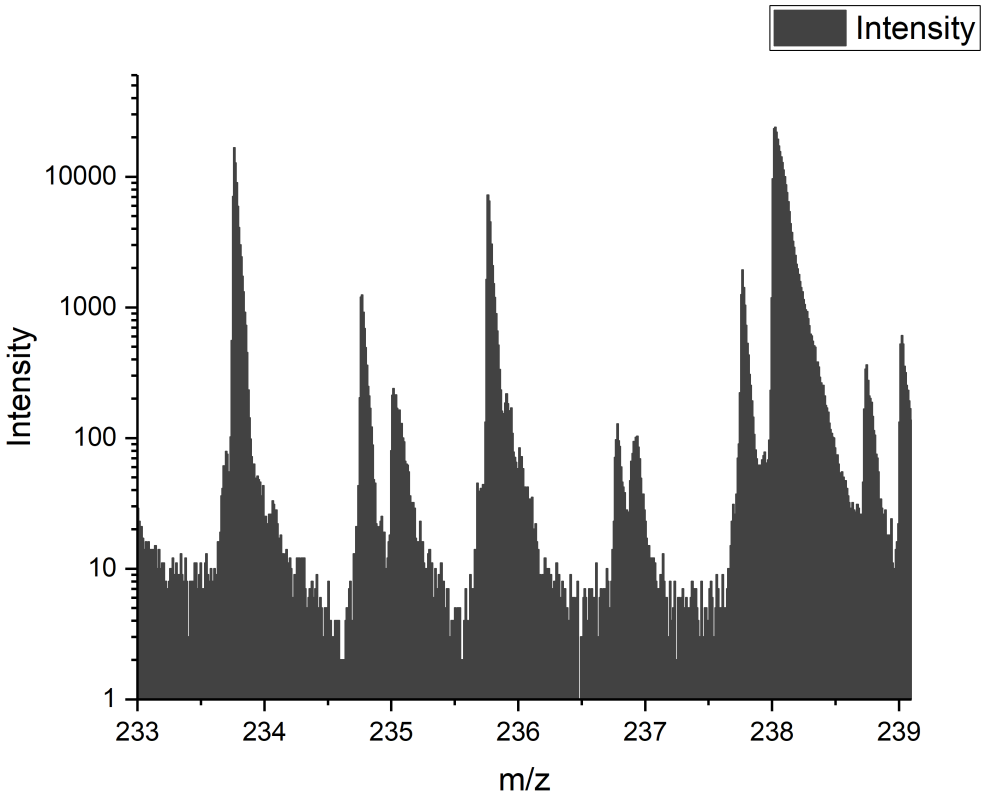

Abbildung 5.1.: Langzeitmessung an der SIMS
(6500 Scans, 20×20 µm, 64×64 Pixel)

6. SNMS: Parameter-Tests

Die Tabelle 6.1 zeigt die Ausgangslage bei den Messparametern für SNMS. Die Werte wurden im Rahmen der Dissertation von Michael Franzman [8] erarbeitet und standardmäßig am IRS verwendet. Hiervon ausgehend wurden die Parameter nacheinander für eine nichtleitende Probe angepasst und optimiert.

Tabelle 6.1.: SNMS Parameter vor der Optimierung

	Vorher
Extraction Delay	etwa 600 ns
Extraction Bias	
Lens	4620 V
Reflectron	300 V
Variable Drift Path	400 V V
Surface Potential	0 V

6.1. Extraction Delay + Extraction Bias

Bei der SNMS sollen die Sekundärionen möglichst komplett unterdrückt werden, damit nur die Laserionen sichtbar werden. Dies gelingt durch einen höheren *Extraction Delay*, wie Abbildung 6.1, der das Massenspektrum bei gleichem Bias für verschiedene Extraction Delays zeigt: Je höher der Delay ist, länger haben die Sekundärionen Zeit durch den Bias aus dem Extraktionsvolumen beschleunigt zu werden. Gleichzeitig darf dieser nicht zu groß werden, da sonst nicht mehr genug Laserionen vorhanden sind. Es gilt also:

Delay so hoch wie nötig, aber so niedrig wie möglich.

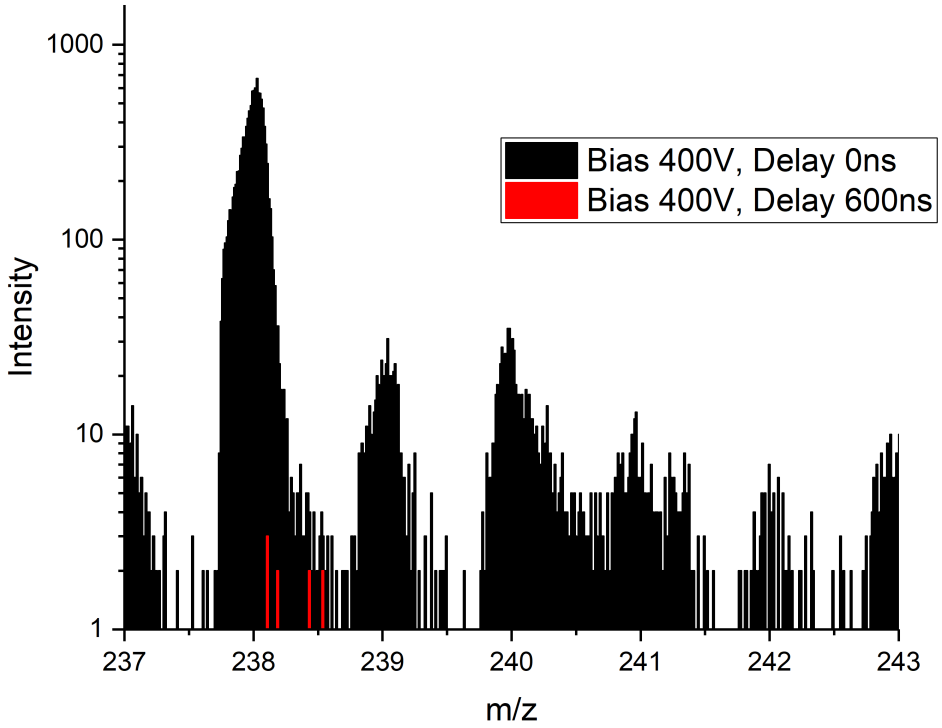

Abbildung 6.1.: Unterdrückung der Sekundärionen durch Erhöhung des Extraction Delays von 0 ns **auf** 600 ns.
(100 Scans, 100×100 µm, 128×128 Pixel)

Neben dem Extraction Delay hat auch der *Extraction Bias* Auswirkungen auf die Unterdrückung von Sekundärionen. Die Abbildung 6.2 zeigt ein Massenspektrum bei gleichem Delay und unterschiedlichem Bias. Es zeigt sich, dass je größer der Bias ist, desto mehr werden die Sekundärionen unterdrückt. Es ist also möglich den Bias zusätzlich zu einem Delay zu benutzen, um möglichst viele (idealerweise alle) Sekundärionen bei einem trotzdem für die Detektion von Laserionen ausreichend kleinem Delay zu unterdrücken. In Tabelle 6.2 sind verschiedene Bias-Werte in Kombination mit genau denen Delays angegeben, bei denen im Bereich um den Plutonium-Massen (m/z 237 bis 243) weniger als 50 Counts pro 100 Scans zu messen ist.

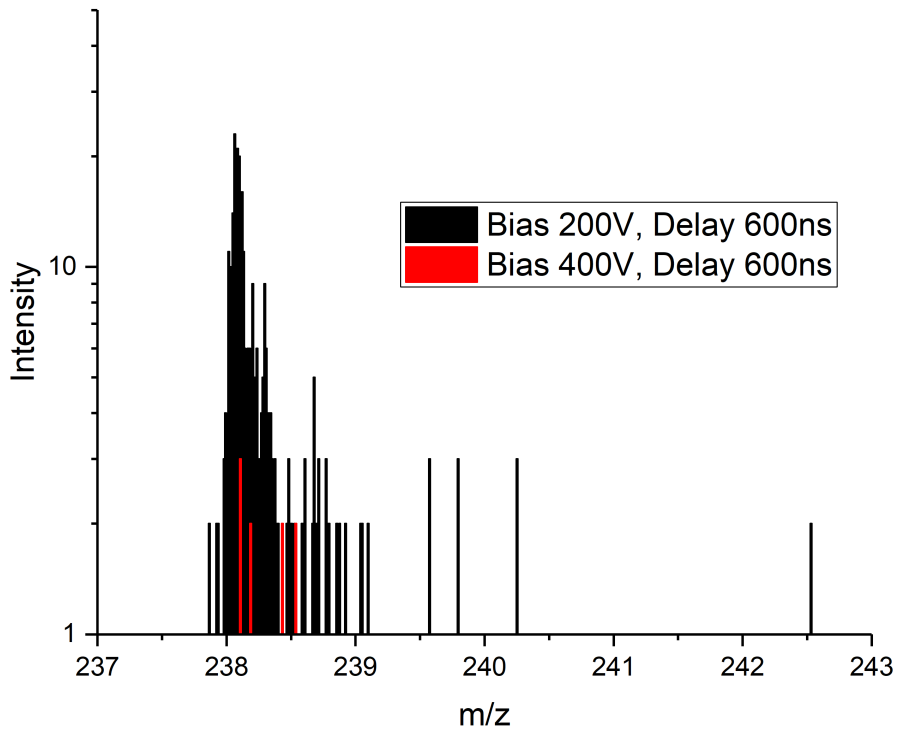

Abbildung 6.2.: Unterdrückung der Sekundärionen durch Erhöhung des Extraction Bias von 200 V **auf** 400 V
(100 Scans, 100×100 µm, 128×128 Pixel)

Grundsätzlich sind alle dieser fünf Parameter-Kombinationen dafür geeignet SNMS durchzuführen. Bei der genaueren Betrachtung der einzelnen Massenspektren fiel jedoch folgendes auf:

- Bei einem Bias von 500 V wird die Auflösung deutlich schlechter.
- Bei einem Bias von 125 V ist der Untergrund auch bei einem vergleichsweise sehr hohen Delay von 800 n sec immer noch zu hoch.
- Bei einem Bias von 200 V konzentriert sich das Signal genau auf den Plutonium-Massen
- Bei einem Bias von 400 V ist gegenüber einem Bias von 300 V die Auflösung besser und gleichzeitig der U-238 Sekundärionen-Peak nach links verschoben, so das er besser vom Pu-238 Laserionen-Peak unterscheidbar sein wird.

Daher wurde für die weiteren Parameteroptimierungen die Kombination von 400 V Bias und 600 ns Delay verwendet. Für Bias und Delay gab es im Gegensatz zu den anderen, noch folgenden Parametern keine allgemein gültigen Ausgangswerte vor der Optimierung durch diese Arbeit. Meist wurde vor beginn dieser Arbeit mit einem Bias von 200 V und

Tabelle 6.2.: Bias-Delay-Kombinationen mit geringem Sekundärionenrest

Bias	Delay	Counts/100 Scans
125 V	800 ns	141
200 V	740 ns	47
300 V	660 ns	42
400 V	600 ns	34
500 V	560 ns	47

einem Delay von etwa 600 ns gemessen wurde. Dabei wurde dann der Delay der Situation angepasst und vor der Messung kurz verändert. Allerdings werden bei dieser Delay-Bias-Kombination 418 Counts/100 Scans von m/z 237 bis 243 gemessen, bei gleichem Bias mit dem hier optimierten Delay von 740 ns allerdings nur 47 Counts/100 Scans.

6.2. Lens Analyser

Nach der Optimierung der Extraktionsparameter folgt nun die Optimierung der Analyseparameter. Im Gegensatz zu dem vorherigen Schritt geht es hier nun nicht um eine Unterdrückung der Sekundärionen, sondern um ein möglichst hoch aufgelöstes Laserionenspektrum um am Ende eine Separation der Plutonium-Isotope zu erreichen. Daher werden ab diesem Moment der Optimierung die Laser für die Laserionisation der Sekundärneutralteilchen benötigt.

Mit den in Tabelle 6.1 aufgeführten übrigen Messparametern, aber mit dem optimierten Bias/Delay-Verhältnis, wurde mit der Optimierung des *Lens Analyser*-Potentials begonnen. In der Abbildung 6.3 ist die Auflösung der Peaks von den Plutoniumisotopen 239 und 240 in Abhängigkeit von dem Lens-Potential aufgetragen. Der Verlauf des Graphen zeigt keinen Trend, ein Potential um die 4620 V hat die größte Auflösung.

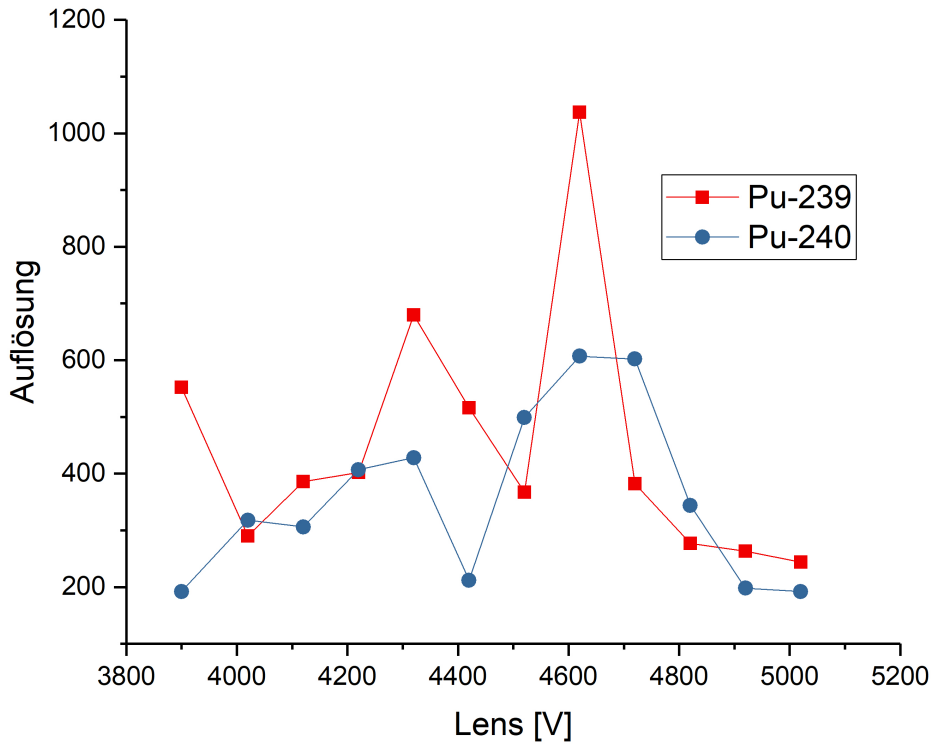

Abbildung 6.3.: Massenauflösung in Abhängigkeit von Lens
Die Massenauflösung der Peaks von Pu-239 und Pu-240 wurde für verschiedene Lens-Werte betrachtet. Es lässt sich kein eindeutiger Trend feststellen. (400 Scans, 40×40 µm, 128×128 Pixel)

Bei Betrachtung der Massenspektren in Abbildung 6.4 erscheint allerdings ein Potential von 4320 V besser geeignet. Es sind hier zwei separierte Pu-239 und Pu-240 Peaks erkennbar, im Gegensatz dazu beim vermeintlich "Bestem"Wert von 4620 V nur einen Peak mit Flanke.

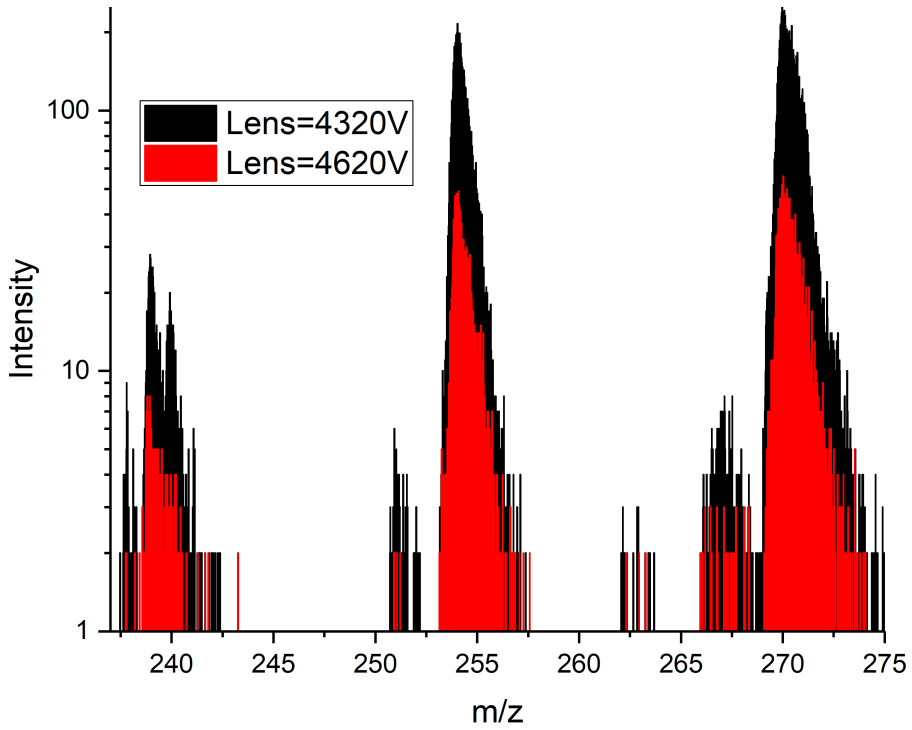

Abbildung 6.4.: Separation der Peaks von Pu-239 und Pu-240 durch Verringerung des Lens-Wertes von 4620 V **auf** 4320 V.
(400 Scans, 40×40 µm, 128×128 Pixel)

Die Abbildung 6.5 zeigt die Intensitäten der Isotope Pu-239 und Pu-240 in Abhängigkeit des Lens-Potentials. Je kleiner diese Spannung ist, desto größer wird die Intensität. Der eben favorisierte Parameterwert von 4320 V hat dabei nur eine mittlere Intensität, da jedoch bei der Optimierung der Parameter die Intensität nur eine untergeordnete Rolle spielt, ist dennoch ein Potential von 4320 V am Besten zur Separierung der Plutoniumpeaks geeignet. Im Vergleich zu dem von Michael Franzmann simuliert und optimiertem [8] und am IRS standardmäßig verwendeten Lens-Parameter von 4620 V ist die Intensität mit diesem Wert trotzdem höher.

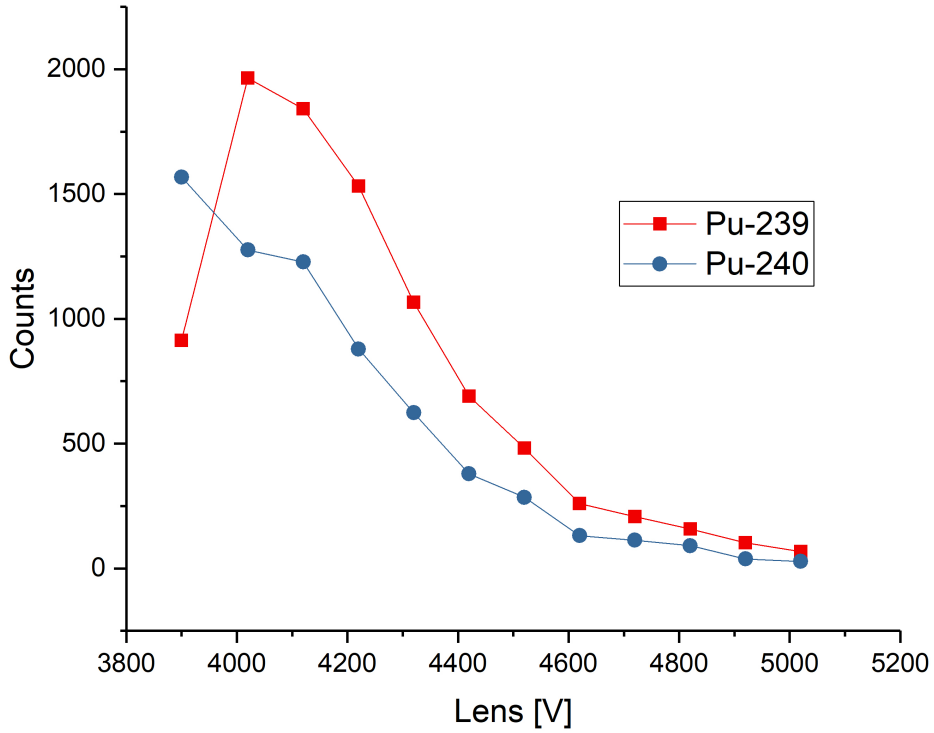

Abbildung 6.5.: Intensität in Abhängigkeit von Lens
Die Intensität der Peaks von Pu-239 und Pu-240 wurde für verschiedene Lens-Werte betrachtet. Je kleiner dieser Wert ist, desto größer wird die Intensität. (400 Scans, 40×40 µm, 128×128 Pixel)

6.3. Reflectron

Mit den zuvor optimierten Werten für Lens, Extraction Delay und Extraction Bias wurde nun der *Reflectron*-Wert variiert. Die Abbildung 6.6 zeigt die Massenauflösungen der Peaks von Pu-239 und Pu-240 in Abhängigkeit des Parameters Reflectron, welche bei beiden Plutoniumisotopen ihr Maximum um 50 V besitzt. Beim Pu-239-Peak erhöht sich die Auflösung mit diesem optimierten Wert anstatt des vor dieser Arbeit benutzten Lens-Potentials von 300 V um etwa einen Faktor zwei von 539 auf 1046. Beim Peak von Pu-240 erhöht sich diese mit dem optimierten Lens-Wert um ebenfalls etwa einen Faktor zwei von 588 zu 1067.

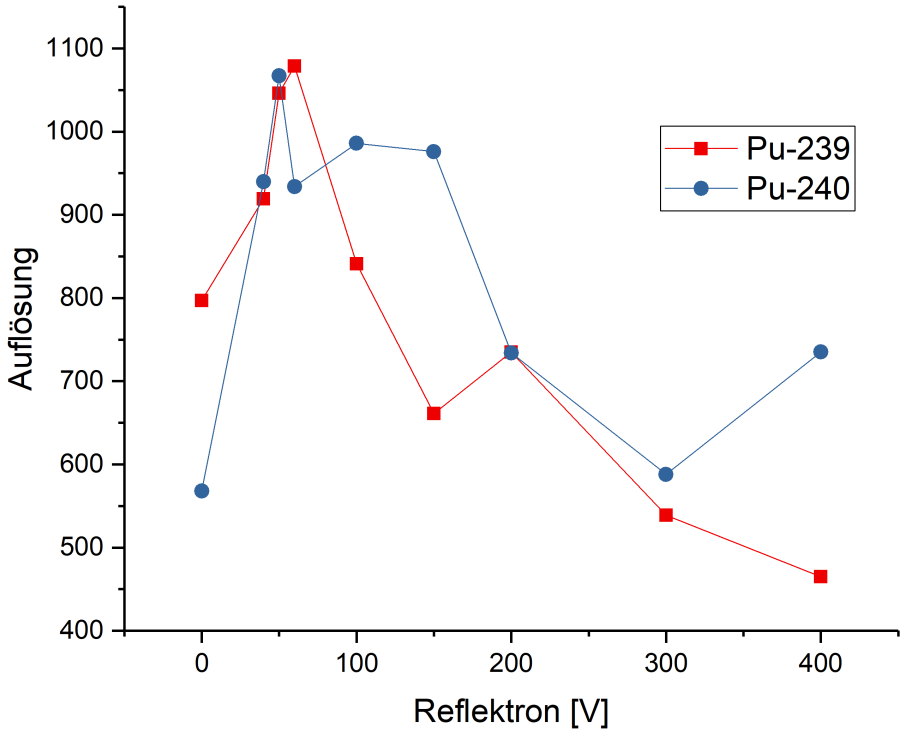

Abbildung 6.6.: Massenauflösung in Abhängigkeit vom Reflectron
Die Massenauflösung der Peaks von Pu-239 und Pu-240 wurde für verschiedene Reflectron-Werte betrachtet. Sie erhöht sich bei einem Potential von 50 V gegenüber der Standardeinstellung mit 0 V für beide Peaks um einen Faktor 2.(400 Scans, 40×40 µm, 128×128 Pixel)

In Abbildung 6.7 ist die Gesamtintensität in Abhängigkeit vom Reflectron-Potential dargestellt. Je größer dieses Potential wird, desto größer wird die Zählrate. Da jedoch für eine Separation der Plutoniumpeaks eine Erhöhung der Massenauflösung entscheidend ist, liegt der optimale Wert für diesen Parameter bei 50 V.

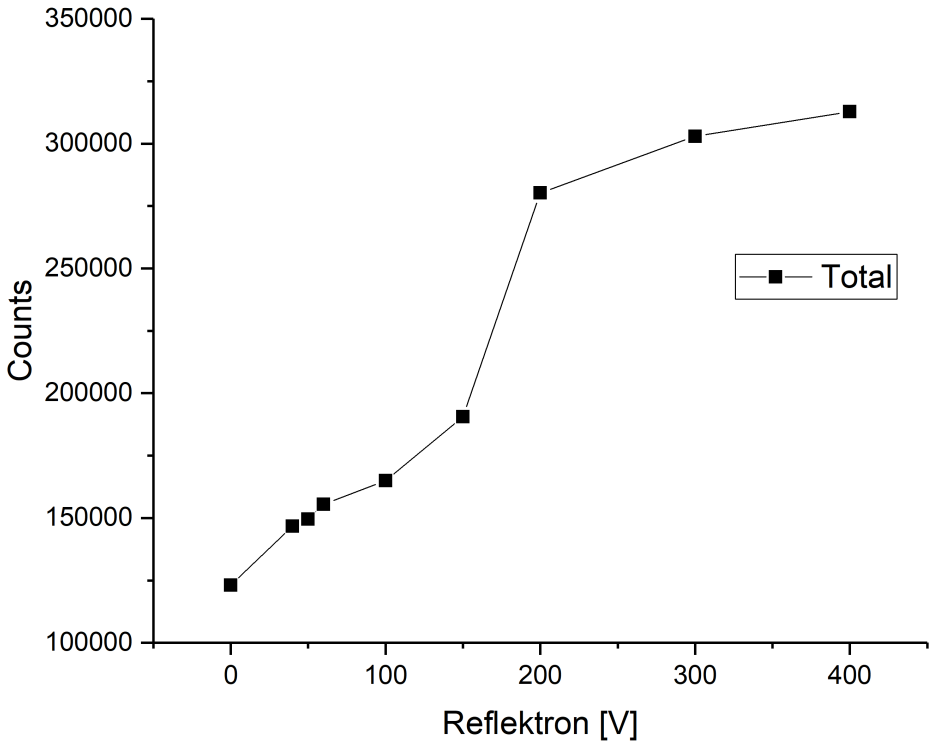

Abbildung 6.7.: Gesamtintensität in Abhängigkeit vom Reflectron
Die Gesamtzählrate wurde für verschiedene Reflectron-Werte betrachtet. Sie wird bei kleiner werdendem Reflectron-Potential kleiner.(400 Scans, 40×40 µm, 128×128 Pixel)

Die weiteren Parameteroptimierungen und auch Messungen wurden jedoch aufgrund einer voreiligen Auswertung statt mit dem optimalen Reflectron-Potential von 50 V mit einem Potential von 40 V. Der Unterschied in der Massenauflösung ist jedoch nicht gravierend.

6.4. Variable Drift Path

Die Abbildung 6.8 stellt die Massenauflösung der Pu-239- und Pu240-Peaks in Abhängigkeit von dem *Variable Drift Path*-Wert da. Je größer dieses Potential ist, desto größer ist auch die Auflösung. Der Ausgangswert [8] von 400 V sorgt für die maximal mögliche Auflösung, da gerätsseitig das VDP-Potential nicht mehr erhöhbar ist. Das optimierte Potential entspricht also dem Ausgangspotential.

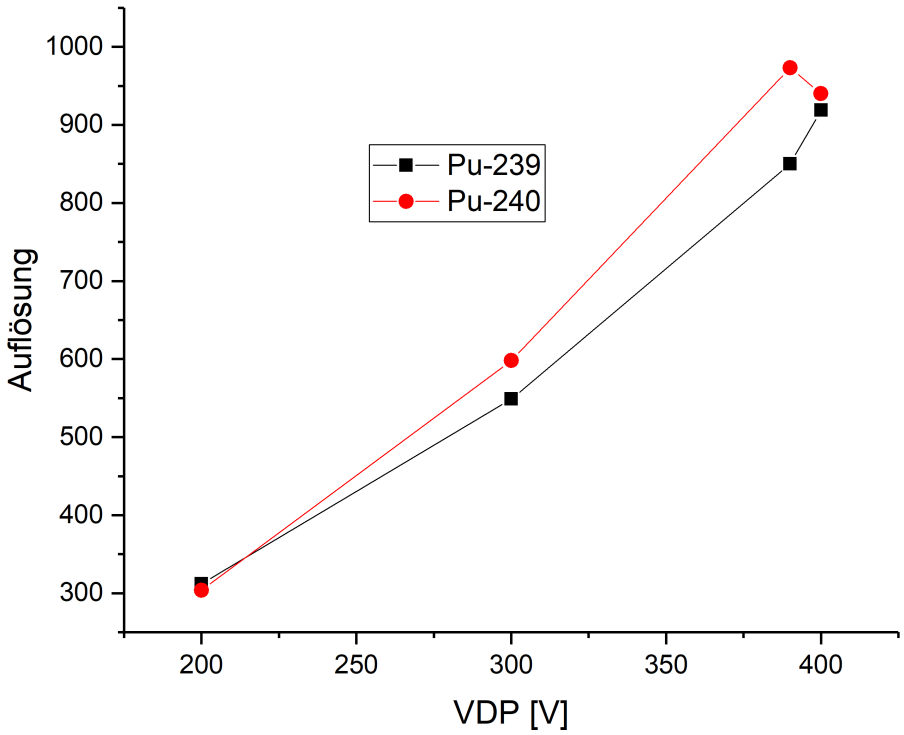

Abbildung 6.8.: Massenauflösung in Abhängigkeit vom VDP
Die Massenauflösung der Peaks von Pu-239 und Pu-240 wurde für verschiedene VDP-Werte betrachtet. Sie wird maximal für den Ausgangswert von 400 V.(400 Scans, 40×40 µm, 128×128 Pixel)

6.5. Surface Potential

Die Abbildung 6.9 zeigt die Peaks von Pu-239 und Pu-240 bei variiertem *Surface Potential*-Wert. Um Surface Potential nutzen zu können ist es vom Programm gefordert die *Analyser Energy*- und die *Analyser Acceleration*-Potentiale herunter zustellen, von 3000 V zu 2500 V bzw. von 10 000 V zu 9500 V, daher wurde zusätzlich noch ein Vergleich zwischen originalen und angepassten Potentialen bei einem Surface Potential von 0 V durchgeführt.

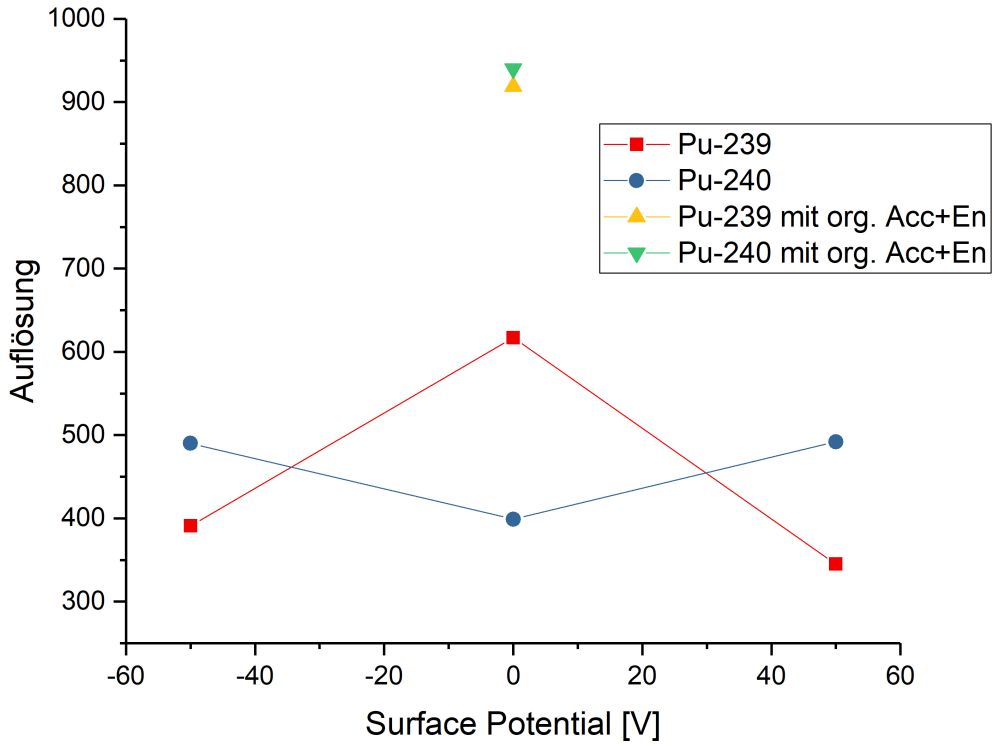

Abbildung 6.9.: Massenauflösung in Abhängigkeit vom Surface Potential
Die Massenauflösung der Peaks von Pu-239 und Pu-240 wurde für verschiedene Surface Potential-Werte bei verschiedenen Analyser Energy- und die Analyser Acceleration-Potentialen betrachtet. Sie wird maximal für den Ausgangswert von 0 V SP mit den originalen Energy und Acceleration-Werten.(400 Scans, 40×40 µm, 128×128 Pixel)

Die Auflösung verändert sich für die Peaks von Pu-239 und Pu-240 bei Verringerung oder Erhöhung des Surface Potential kaum, es ist kein signifikanter Verlauf erkennbar. Bei der Messung mit den originalem Energy- und Acceleration-Potentialen ist die Auflösung jedoch bei beiden Peaks um einen Faktor 2 besser. Selbst wenn also ein geeignetster Surface Potential-Wert bestimmbar wäre, so würde ein Verzicht auf diesen Parameter und die Beibehaltung der Standard-Energy- und Acceleration-Werten trotzdem für eine bessere Massenauflösung sorgen.

In der Tabelle 6.3 sind alle optimierten Parameter noch einmal aufgeführt. Die Abbildungen 6.10 und 6.11 zeigen einen Ausschnitt von m/z 237 bis 243 des Massenspektrums vor und nach der Optimierung des Parameter. Die Intensität kann man hierbei nicht vergleichen. Vor der Optimierung lag das Signal hauptsächlich auf der m/z 238. Die Sekundärionen wurden nicht ausreichend unterdrückt, sodass die Laserionen nicht unter ihrem Signal hervorkamen. Nach der Optimierung sind die Sekundärionen ausreichend unterdrückt. Die Laserionen bilden Peaks auf den Plutoniumisotopen m/z 238, 239, 240, 241 und 242 und sind klar voneinander unterscheidbar und damit auch messbar.

Tabelle 6.3.: Parameter vor und nach der Optimierung

	Vorher	Nachher
Extraction Delay	etwa 600 ns	600 ns
Extraction Bias		400 V
Lens	4620 V	4320 V
Reflectron	300 V	40 V
Variable Drift Path	400 V	400 V
Surface Potential	0 V	0 V

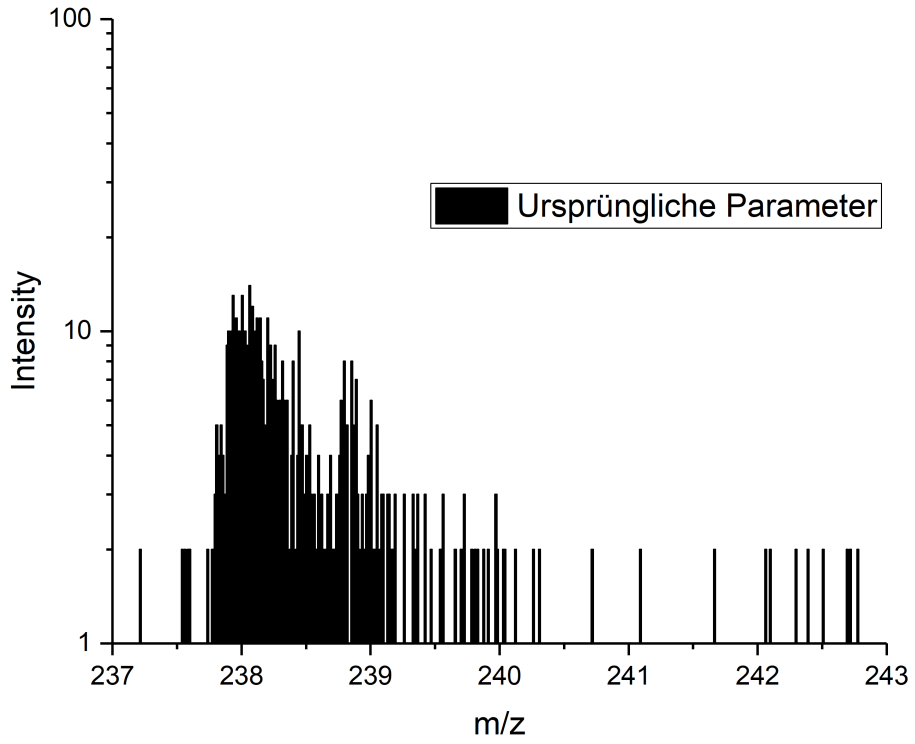

Abbildung 6.10.: Massenspektrum vor der Optimierung

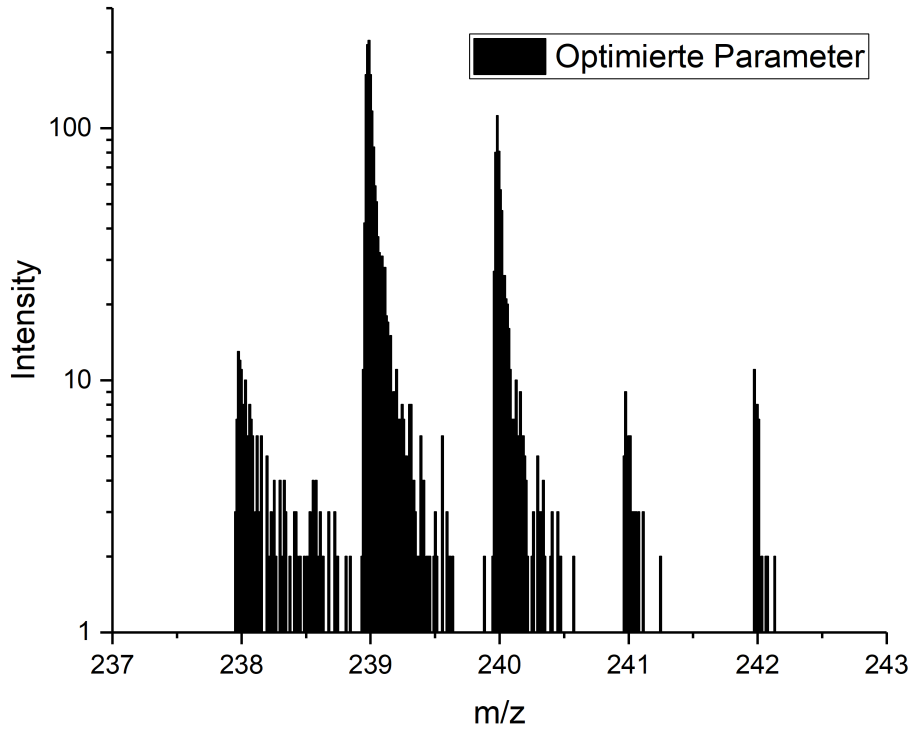

Abbildung 6.11.: Massenspektrum nach der Optimierug

7. SNMS: Analytische Messungen

Nach erfolgreicher Separierung der Peaks der Plutoniumisotope durch die Optimierung der Messparameter nach Tabelle 6.3 kann nun das Verhältnis dieser zueinander bestimmt werden. Die Tabelle 7.1 zeigt die Einstellungen der Laser bei dieser Messung.

Tabelle 7.1.: Lasersetting bei der Langzeitmessung

Schritt	Wellenzahl	Leistung
FES	23 766.11 cm^{-1}	26.1(1) mW
SES	12 371.65 cm^{-1}	267(3) mW
TES	12 653.67 cm^{-1}	467(1) mW
FES Verstimmt		18.5(2) mW

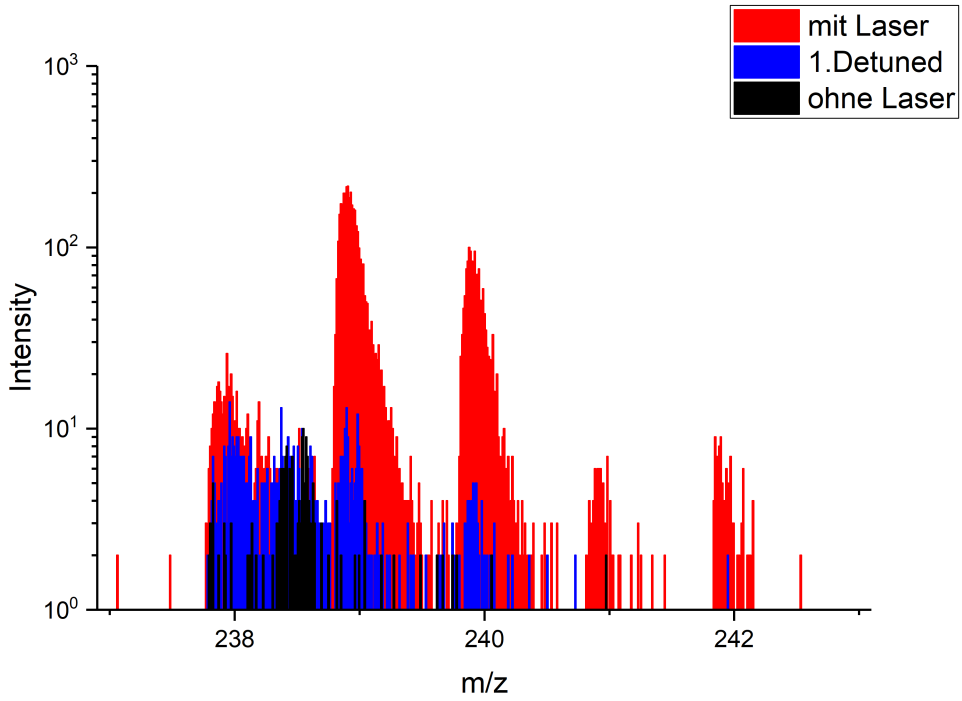

Abbildung 7.1.: Langzeitmessung an der SNMS
(1000 Scans, 40×40 µm, 128×128 Pixel)

In der Abbildung 7.1 ist das Spektrum im Bereich m/z von 237 bis 243 aufgetragen. In rot ist das Spektrum bei resonanter Ionisation eingezeichnet, es sind fünf klare separierte Peaks zu erkennen. Wird der erste Laser verstellt, sinkt auf allen fünf Peaks die Intensität deutlich, nur auf m/z ist der Unterschied nicht so groß. Das Signal auf allen fünf Peaks ist

Tabelle 7.2.: Isotopenverhältnisse Plutoniums

Isotop	Anteil
Pu-238	4.6(5) %
Pu-239	61.8(9) %
Pu-240	25.4(6) %
Pu-241	6.3(8) %
Pu-242	1.93(20) %

daher als resonant-ionisiertes Plutonium zu identifizieren. Ohne Laser wird Signal zwischen m/z 238 und 239 gemessen, in der selben Intensität wie auch mit Lasern oder mit erstem verstellten Laser. Dies scheinen daher tatsächlich noch Sekundärionen zu sein.

Die Tabelle 7.2 zeigt gemessene Verhältnis der Plutoniumisotope. Im Gegensatz zu Messung Urans mit der SIMS können hier für alle fünf betrachteten Isotope Werte angegeben werden. Da auf m/z 238 immer noch einiges an nicht-resonanter Anregung vorhanden ist der Anteil des Peaks dieses Isotop trotz seiner großen Intensität nur gering.

Für das Verhältnis von Pu-240 zu Pu-239 ergibt sich:

$$\frac{\text{Pu-240}}{\text{Pu-239}} = 0,411 \pm 0,016$$

Damit liegt dieses im Bereich der Literaturwerte für Tschernobyl (0,33–0,56, [10]).

Teil III.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messparameter für SIMS und SNMS für eine nichtleitende Probe mit einem Partikel aus dem Kühlteich von Tschernobyl optimiert. Für SIMS wurden die Intensität und die Massenauflösung um einen Faktor drei verbessert. Eine abschließende analytische Messung brachte leider noch nicht das gewünschte Isotopenverhältnis von U-234, U-235, U-236 und U-238. Hier sind weitere Optimierungen, um den organischen Hintergrund zu reduzieren, nötig.

Bei SNMS wurde eine Verbesserung der Unterdrückung der Sekundärionen erreicht. Durch Optimierung der Messparameter wurde bei resonant auf Plutonium eingestellten Lasern eine Separation der einzelnen Peaks der Isotope erreicht, wodurch das Plutonium-Isotopenverhältnis des Partikels bestimmt werden konnte.

In Zukunft sollte diese Optimierungen noch an anderen nichtleitenden Proben, wie beispielsweise Dave, durchgeführt werden, um zu beobachten, ob diese Optimierungen auch bei anderen Proben den selben Erfolg bringen. Auch für leitende Proben sollte überprüft werden ob durch eine Anpassung der Messparameter ein noch besseres Ergebnis erreicht werden kann.

Teil IV.

Anhang

Literatur

[1] Clemens Walther. *Radioaktivität in der Umwelt und die Strahlengefährdung des Menschen.* 12.06.2018.

[2] Bundesamt für Strahlenschutz, Hrsg. *Der Reaktorunfall 1986 inTschernobyl.* März 2016.

[3] F. J. Sandalls, M. G. Segal und N. Victorova. „Hot particles from Chernobyl: A review“. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 18.1 (1993), S. 5–22. ISSN: 0265931X. DOI: 10.1016/0265-931X(93)90063-D.

[4] Brit Salbu. „Hot particles — a challenge within radioecology“. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 53.3 (2001), S. 267–268. ISSN: 0265931X. DOI: 10.1016/S0265-931X(00)00120-X.

[5] J. Magill, R. Dreher und Zs. Sóti. *Kahlsruhe Nuclide Chart Online.* Hrsg. von nucleonica. URL: https://nucleonica.com/Application/KNCOPlus.aspx.

[6] Institut für Radioökologie und Strahkenschuutz, Leibniz Universität Hannover.

[7] ION-TOF GmbH. *ION-TOF Help.*

[8] Michael Franzmann. „A New Tool for Ultra-Trace Analysis of Radionuclides: Setup, Optimization and Characterization of the Resonant Laser-SNMS System for IRS Hannover“. Dissertation. 2018.

[9] Linda Hamann. „Untersuchung radioaktiver Partikel mittels Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometrie“. Dissertation. 2017.

[10] Tanja Bisinger. „Bestimmung von Plutonium-Isotopen in der Umwelt mittels Alphaspektrometrie und AMS“. Dissertation. 2009.

Abbildungsverzeichnis

3.1. Allgemeiner Aufbau einer SIMS [6] 8
3.2. Sputtern auf der Probenoberfläche [6] 9
3.3. Sputterzyklus, verändert nach [7] 9
3.4. Allgemeiner Aufbau einer SIMS [6] 12
3.5. Cate 13
3.6. Dave 14

4.1. Massenauflösung in Abhängigkeit vom VDP 18
4.2. Intensität in Abhängigkeit vom VDP 19
4.3. Massenauflösung in Abhängigkeit vom Surface Potential 20
4.4. Intensität in Abhängigkeit vom Surface Potential 21
4.5. Intensität in Abhängigkeit vom Extraction Bias 22
4.6. Massenauflösung in Abhängigkeit vom Extraction Bias 23
4.7. Vergleich der Massenspektren vor und nach der Optimierung 24

5.1. Langzeitmessung an der SIMS 28

6.1. Unterdrückung der Sekundärionen durch Erhöhung des Extraction Delays von 0 ns auf 600 ns. 30
6.2. Unterdrückung der Sekundärionen durch Erhöhung des Extraction Bias von 200 V auf 400 V 31
6.3. Massenauflösung in Abhängigkeit von Lens 33
6.4. Separation der Peaks von Pu-239 und Pu-240 durch Verringerung des Lens-Wertes von 4620 V auf 4320 V. 34
6.5. Intensität in Abhängigkeit von Lens 35
6.6. Massenauflösung in Abhängigkeit vom Reflectron 36
6.7. Gesamtintensität in Abhängigkeit vom Reflectron 37
6.8. Massenauflösung in Abhängigkeit vom VDP 38
6.9. Massenauflösung in Abhängigkeit vom Surface Potential 39
6.10. Massenspektrum vor der Optimierung 41
6.11. Massenspektrum nach der Optimierug 41

7.1. Langzeitmessung an der SNMS 43

Tabellenverzeichnis

4.1. Messparameter für die SIMS vor der Optimierung 17
4.2. Intensität und Massenauflösung der Peaks von U, UO und UO_2 für verschiedene Parameterkombinationen. 24
4.3. Parameter für SIMS vor und nach der Optimierung 25

6.1. SNMS Parameter vor der Optimierung 29
6.2. Bias-Delay-Kombinationen mit geringem Sekundärionenrest 32
6.3. Parameter vor und nach der Optimierung 40

7.1. Lasersetting bei der Langzeitmessung 43
7.2. Isotopenverhältnisse Plutoniums 44