



BACHELORARBEIT

SIMULTANE SEPARATION LEICHTER ACTINOIDE MITTELS EXTRAKTIONSCHROMATOGRAPHISCHER HARZE

VON

LOUISA GEHRKE

MATRIKELNUMMER: 10019511

ERSTPRÜFER: PROF. DR. GEORG STEINHAUSER

ZWEITPRÜFER: PROF. DR. CLEMENS WALTHER

Betreuer: Dr. Dorian Zok

07 März 2022

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind, und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

Louisa Gehrke

Hannover, den 07.03.2022

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	4
2	Inhalt der Arbeit	5
3	Theoretischer Hintergrund	6
	 3.1 Chemische und physikalische Grundlagen 3.1.1 Definitionen und Nuklide 3.1.2 Radioaktive Zerfallsarten 3.1.3 Die Gruppe der Actinoide 3.1.4 Thorium, Uran und Plutonium 	6 8 11 12
	 3.2 Trennverfahren auf Basis extraktionschromatographischer Harze 3.2.1 Ionenaustauschchromatographie 3.2.2 TEVA und UTEVA 	18 18 20
	3.3 Massenspektrometrie3.3.1Grundlagen3.3.2ICP-QMS	21 21 24
4	Experimentelles Vorgehen	27
	4.1 Aufbau und Vorbereitung	27
	4.2 Versuchsbeschreibung	30
	4.3Durchführung und Auswertung 4.3.1Messungen mit Uran und Thorium4.3.2Messungen mit Plutonium	34 34 42
5	Zusammenfassung und Ausblick	51
6	Literaturverzeichnis	52
7	Abbildungsverzeichnis	54
8	Tabellenverzeichnis	55
9	Anhang	56

1 Einführung

1 Einführung

Die Exposition mit ionisierender Strahlung durch künstliche und natürliche Strahlungsquellen begleitet die Menschheit seit ihrem Beginn. Durch die Entdeckung der Radioaktivität im Jahr 1895 durch Antoine Henri Becquerel und der ersten radioaktiven Elemente durch das Ehepaar Curie wurde der wissenschaftliche Grundstein unserer heutigen Kenntnisse der Kernphysik gelegt. [1]

Mit der ersten Spaltung eines Urankerns im Jahr 1938 durch die deutschen Chemiker Otto Hahn und Fritz Straßmann begannen die Forschungsarbeiten für zivile und militärische Nutzung der Freisetzung für die hohen Energien, die durch eine Kernspaltung entstehen. So kam es, dass sowohl Kernreaktoren als auch nukleare Waffen entwickelt wurden. Es dauerte nicht lange, bis es zu den ersten Waffentests im Jahr 1945 und den Abwürfen auf Nagasaki und Hiroshima kam. Dies führte unteranderem dazu, dass es im Jahr 1957 zur Gründung der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEO) kam, welche die Aufgabe hat den Beitrag der Kernenergie für Gesundheit und Frieden zu fördern und die militärische Nutzung mithilfe von Überwachungsmaßnahmen zu verhindern. [1, 2]

Insbesondere die Reaktorunfälle von Tschernobyl (1986) und Fukushima (2011) haben dafür gesorgt, dass ebenfalls künstliche Isotope in die Atmosphäre gelangten. Diese freigesetzten Mengen aus Zwischenfällen in Kernkraftwerken und Testung von Nuklearwaffen sind dafür verantwortlich, dass die Spuren heute noch in der Analyse von Umweltproben auffindbar sind.

Umso wichtiger ist es im Bereich der Radioökologie zu forschen und die verschiedenen Analysemethoden stets zu verbessern. Ziel dieser Arbeit ist es somit, die radiochemische Analyse in Form der Separation leichter Actinoide mithilfe von extraktionschromatographischen Harzen zu optimieren, um eine möglichst schnelle und effiziente Trennung durchführen zu können.

2 Inhalt der Arbeit

Im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit soll eine simultane und zeitlich kürzere chemische Separation leichter Actinoide wie Thorium, Uran und Plutonium etabliert werden. Ausgangspunkt für diese Trennungen ist die wissenschaftliche Arbeit von Metzger und Rogers [3], die eine Verwendung der extraktionschromatographischen Harze TEVA und UTEVA vorstellen. Die Analyse und Bestätigung der Methode wurde mittels massenspektrometrischer Messungen überprüft. Der Inhalt der Arbeit lässt sich in drei Bereiche unterteilen.

- Kapitel 3 thematisiert die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit. Die Einführung beinhaltet die Themen der Radioaktivität und der Actinoide mit einer kurzen Vorstellung der untersuchten Elemente. Ebenso werden die extraktionschromatographischen Harze, Ionenaustauschchromatographie und die Grundlagen der Massenspektrometrie betrachtet.
- Kapitel 4 beschreibt die Untersuchung zur Abtrennung der leichten Actinoide, beginnend beim grundlegenden Ablauf bis zu den schrittweisen Optimierungen.
- Kapitel 5 beinhaltet schlussendlich ein Fazit der Durchführungen und finalen Optimierung, sowie eine Zusammenfassung der besten Trennung.

Im Anhang befindet sich abschließend das finale Vorgehen für die simultane Separation, wie sie im Laufe der Arbeit entwickelt wurde.

3.1 Chemische und physikalische Grundlagen

3.1.1 Definitionen und Nuklide

Radioaktivität ist eine Eigenschaft von instabilen Atomkernen, die spontan und zufällig unter Abgabe von Energie bzw. Teilchen in stabilere Kerne umgewandelt werden. Die zugehörige SI-Einheit der Aktivität wurde nach ihrem Entdecker Antoine Henri Becquerel benannt. Dabei entspricht ein radioaktiver Zerfall pro Sekunde genau einem Becquerel. Die Aktivität *A* lässt sich mit der Differentialgleichung (1) bestimmen. Die Konstante λ stellt dabei die Zerfallskonstante dar, die spezifisch für jedes Nuklid ist. N(t) stellt die Anzahl der zum Zeitpunkt *t* noch nicht zerfallenen Kerne dar.

$$A = \frac{\text{Zerfälle}}{\text{Zeit}} = -\frac{dN(t)}{dt} = \lambda \cdot N(t)$$
(1)

Aus diesem Zusammenhang lässt sich die Formulierung des Zerfallsgesetzes (2) herleiten, wobei N_0 die Anzahl der Kerne am Anfang darstellt.

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \tag{2}$$

Mithilfe von Gleichung (2) lässt sich das exponentielle Zerfallsgesetz (3) aufstellen, wobei A_0 die Aktivität zum Zeitpunkt t = 0 ist.

$$A = \lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda t} = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$
(3)

Auf Basis des Zerfallsgesetzes lässt sich die Halbwertszeit $T_{1/2}$ eines Nuklids berechnen. Bei der Halbwertszeit handelt es sich um die Zeitspanne, zu der die Hälfte der Kerne zerfallen ist. Die Bestimmung wird mit der Formel in (4) vorgenommen. [4]

$$T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \tag{4}$$

Aufschluss über die Stabilität und einige Eigenschaften eines Atomkerns kann aus der Nuklidkarte gezogen werden, die in Abbildung 1 ist. Die Nuklide sind dort abhängig von der Kernladungszahl Z und der Neutronenzahl *N* aufgeführt.



Abbildung 1 Karlsruher Nuklidkarte [1]

Ein beispielhafter Auszug der gezeigten Nuklidkarte ist in Abbildung 2 zu sehen. Jedes Nuklid erhält ein Feld mit dem Elementkürzel sowie der Massenzahl. Außerdem ist die Halbwertszeit dort notiert, sowie die Zerfallsart. Für letzteres dient auch die farbliche Kodierung der Karte, die sich folgendermaßen gliedert:

- Schwarz (vollständig): Stabiles isotop
- Schwarz (teilweise): primordial
- Gelb: α-Zerfall
- Blau: β^- -Zerfall
- Rot: β^+ -Zerfall oder electron capture (ϵ)
- Grün: Spontaner Zerfall (sf)
- Orange: Protonenzerfall (p)
- Hellblau: Neutronenemission (n)
- Weiß: Isomerenübergang (I_{y})

Pu 236	Pu 237	Pu 238	Pu 239	Pu 240	Pu 241	Pu 242
2.858 a sf α 5.768, 5.721 γ (48, 109), e ⁻ sf Mg28 σ _f 160	45.2 d sf α 5.334 γ 60, e ⁻ σ _f 2300	87.7 a sf α 5.499, 5.456 γ (43, 100), e ⁻ sf Si, Mg σ 510, σ _f 17	24110 a sf α 5.157, 5.144 γ (13, 52), e ⁻ m, sf σ 270, σ _f 752	6561 a sf α 5.168, 5.124 γ (45), e ⁻ , g sf σ 290, σ _f ~0.0 <mark>59</mark>	f 14.329 a β 0.02, g α 4.896 γ (149) σ 370, σf 1010	3.73·10 ⁵ a sf α 4.902, 4.858 γ (45), e ⁻ , g sf σ 18, σ _f < 0.2
Np 235 396.1 d	Np 236 22.5 h <mark>1.54·10⁵ a</mark>	Np 237 2.144·10 ⁶ a	Np 238 2.099 d	Np 239 2.356 d	Np 240 7.22 m 61.9 m	Np 241 13.9 m
ε, g α 5.025, 5.008 γ (26, 84), e ⁻ σ 160 + ?	s β ⁻ β ⁻ 0.5 α γ (642 γ 160, 104 688), e ⁻ , g e ⁻ , g σ _f 2700 σ _f 3000	α 4.790, 4.774 γ 29, 87, e ⁻ σ 170, σ _f 0.020	γ 984 1029 1026, 924, e ⁻ g, σ _f 2600	γ 106, 278 228, e ⁻ , g σ 32 + 19, σ _f < 1	γ 555 β ⁻ 0.9 597, e ⁻ γ 566, 974 IT 601, 448 g g	β ⁻ 1.3 γ 175, (133) e ⁻ , g
U 234 0.0054	U 235 0.7204	U 236 120 ns 2.342·10 ⁷ a	U 237 6.752 d	U 238 99.2742	U 239 23.45 m	U 240 14.1 h
2.455·10 ³ a α 4.775, 4.722 γ (53, 121) e ⁻ sf, Mg28, Ne24, Ne26 σ 96, σι 0.07	26 m 7.038·10° a α 4.395, 4.364 IT γ 186, 144, e ⁻ (0.08) sf, Ne, Mg e ⁻ σ 95, σ; 586	IT α 4.494 1783 4.445 γ γ (49, 113) 642 e ⁻ , sf, Mg30 sf σ 5.1	β ⁻ 0.2, 0.5 γ 60, 208, e ⁻ σ ~100 σ _f < 0.35	280 ns 4.468·10° a α 4.198 IT 2513 γ (50), e ⁻ 1879 sf, 2β ⁻ sf σ 2.7, σ ₁ 3E-6	β 1.2, 1.3 γ 75, 44, e σ 22, σ _f 15	β ⁻ 0.360 γ 44, (190) e ⁻ m
Pa 233 27.0 d	Pa 234 1.159 m 6.70 h	Pa 235 24.4 m	Pa 236 9.1 m	Pa 237 8.7 m	Pa 238 2.28 m	Pa 239 1.8 h
β 0.3, 0.6 γ 312, 300, 341 e σ 20 + 19 σ _f < 0.1	β ^{-0.5} β ^{-2.3} γ (1001 γ 131, 881 767) 883 IT (74) e ⁻ σ _f < 500	β ⁻ 1.4 γ (128 - 659) m	β ⁻ 2.0, 3.1 γ 642, 687 1763, g βsf?	β⁻ 1.4, 2.3 γ 854, 865, 529 541	β ⁻ 1.7, 2.9 γ 1015, 635 448, 680 g	β ⁻ γ 522, 562, 638 681
Th 232	Th 233	Th 234	Th 235	Th 236	Th 237	Th 238
1.40·10 ¹⁰ a α 4.012, 3.947 γ (64), e ⁻ , sf g 7.37, g r 3E-6	sf β ⁻ 1.2 γ 29, 86 (459), e ⁻ σ 1500, σ 15	β ⁻ 0.2 γ 63, 92, 93 e ⁻ , m σ 1.8. σt < 0.01	β ⁻ 1.7 γ 417, 727 696	β ⁻ 1.0 γ 111, (647 196)	6-	β- γ 89

Abbildung 2 Ausschnitt Karlsruher Nuklidkarte [5]

3.1.2 Radioaktive Zerfallsarten

Es gibt im Wesentlichen drei wichtige Zerfallsarten. Beim α -Zerfall werden Alphateilchen (α) emittiert, welche aus zwei Protonen und zwei Neutronen bestehen (⁴He). Bei dieser Zerfallsart kommt es durch starke Wechselwirkung zu einer Verringerung der Kernladungszahl Z und der Neutronenzahl N um zwei Einheiten. Die Massezahl A reduziert sich folglich um vier. Dies lässt sich dem Ausdruck (5) entnehmen, welcher die zugehörige Zerfallsgleichung darstellt.

$${}^{A}_{Z}X_{N}^{*} \Longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y_{N-2}^{*} + {}^{4}_{2}He + Energie$$

$$\tag{5}$$

Exemplarisch handelt es sich bei den Nukliden ²³⁵U und ²³⁸U um größtenteils Alpha-Strahler. [4] Der Alpha-Zerfall von ²³⁸U in ²³⁴Th ist beispielhaft in Abbildung 3 dargestellt.



Abbildung 3 Beispiel eines Alpha-Zerfalls [5]

Der Beta-Zerfall wird in den Farben blau und rot dargestellt. Dabei wird zwischen β^- -Zerfall (blau), β^+ -Zerfall und dem Elektroneneinfang (engl.: electron capture, rot) unterschieden, die durch schwache Wechselwirkung entstehen. Ersteres ist beispielsweise in Abbildung 2 Ausschnitt Karlsruher Nuklidkarte [5]das blaue Feld mit dem Nuklid ²³⁹Np. Bei diesem β^- -Zerfall kommt es zu einer Umwandlung von einem Neutron *n* in ein Proton *p* und ein Elektron als β^- -Teilchen. Das Besondere an dem Betazerfall ist, dass aus Gründen der Erhaltung ein weiteres Teilchen entsteht, das sogenannten Neutrino *v* bzw. Antineutrino $\bar{\nu}$. [1, 4] Der β^- -Zerfall ist in Gleichung (6) gezeigt.

$$n \Rightarrow p + e^- + \bar{\nu} + Energie \tag{6}$$

Dadurch verringert sich die Anzahl der Neutronen und die Kernladungszahl nimmt um den Wert eins zu. Der β^- -Zerfall von ²³²Ac in ²³²Th ist in Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4 Beispiel eines β^- -Zerfalls [5]

Im Gegensatz kommt es bei dem β^+ -Zerfall zu einer Umwandlung von einem Proton p in ein Neutron n und ein e^+ als β^+ -Teilchen, was mithilfe der Zerfallsgleichung (7) dargestellt wird.

$$p \Rightarrow n + e^+ + \nu + \text{Energie}$$
 (7)

Dies führt zu dem gegenteiligen Schritt in der Nuklidkarte, sodass die Neutronenzahl zunimmt und die Kernladungszahl abnimmt. [4] Der β^+ -Zerfall von ²³⁷Pu in ²³⁷Np ist beispielhaft in Abbildung 5 dargestellt.



Abbildung 5 Beispiel eines β^+ -Zerfalls [5]

Bei dem Elektroneneinfang kommt es dazu, dass aus der inneren Schale ein Elektron eingefangen wird und dadurch ein Proton in ein Neutron umgewandelt wird. Dieses Vorgehen ist in Gleichung (8) dargestellt.

$$p + e^+ \Rightarrow n + \nu_e + Energie \tag{8}$$

Dies zeigt, dass der Elektroneneinfang eine vergleichbare Wirkung wie der β^+ -Zerfall hat. Dies bedeutet, dass die Ordnungszahl sich um eins verringert, die Massenzahl gleichbleibt und die Neutronenzahl sich um eins erhöht. Die zugehörige Zerfallsgleichung ist in (9) dargestellt. [4]

$${}^{A}_{Z}X_{N}^{*} + e^{-} \Longrightarrow {}^{A}_{Z-1}Y_{N+1}^{*} + \nu_{e} + Energie$$

$$\tag{9}$$

Bei der dritten und letzten wichtigen Zerfallsart handelt es sich um den γ -Zerfall. Im Gegensatz zu der Alpha- und den beiden Arten des Beta-Zerfalls, handelt es sich hierbei um eine hochenergetische Photonenstrahlung, die durch elektromagnetische Wechselwirkungen entsteht. Da sie nach dem Alpha- und beziehungsweise oder nach dem Betazerfall auftritt, besitzt sie keine eigene farbliche Markierung. In der Nuklidkarte ist sie durch ein entsprechendes γ mit den entsprechenden Gammalinien in dem Feld des Nuklids sichtbar. Da es bei dieser Strahlungsart nicht zu Umwandlungen im Kern kommt, bleibt die Massenzahl des jeweiligen Isotops unverändert. [4]

3.1.3 Die Gruppe der Actinoide

Die Actinoide umfassen die Elemente Actinium, mit der Ordnungszahl N=89, bis einschließlich Lawrencium, mit der Ordnungszahl von N=103. Sie sind silbrige, gering elektronegative und reaktive Metalle, welche im Periodensystem neben den Lanthanoiden eine gesonderte Rolle haben. Der Grund für die Positionierung ist die Füllung der 5f-Orbitale. Die Gruppe der Actinoide ist in dem in Abbildung 6 dargestellten Periodensystem der Elemente mit einem roten Kasten hervorgehoben.



Abbildung 6 Periodensystem der Elemente [6]

Zudem besitzen die Actinoide eine unregelmäßige Änderung in den Schmelzpunkten, welche zwischen 650 °C und 1750 °C liegen und eine hohe Strukturvielfalt besitzen. Eine wichtige Besonderheit der Actinoide ist, dass alle Nuklide instabil und somit radioaktiv sind.

Neben einigen Nukliden des Thoriums und Urans kommen bis auf einige wenige Spuren Plutonium die anderen Elemente nicht mehr natürlich vor. Daher werden alle Elemente nach dem Uran auch als Transurane bezeichnet und können nur künstlich erzeugt werden. Im Laufe dieser schriftlichen Arbeit werden besonders die leichteren Actinoide Thorium (Th), Uran (U) und Plutonium (Pu) von zentraler Bedeutung sein.

3.1.4 Thorium, Uran und Plutonium

Ein leichtes Actinoid ist Thorium mit der Ordnungszahl N=90 und der Elektronenkonfiguration von [Rn] $6d^27s^2$, dessen Position in der Gruppe der Actinoide in Abbildung 7 rot hervorgehoben ist.



Abbildung 7 Position von Thorium im PSE [6]

Das silbrig weiße Metall wurde erstmalig im Jahr 1828 vom dänischen Geologen Jens Esmark in Norwegen gefunden. Im Jahr 1914 konnte es anschließend erstmalig in einer reinen Form hergestellt werden, indem das Thorium-IV-Oxid mit Calcium im Ofen unter einer Argon-Atmosphäre reagiert. Das einzige natürliche und langlebige Nuklid des Thoriums ist das ²³²Th mit einer Halbwertszeit von $1,405 \cdot 10^{10}$ Jahren und gehört somit zu den primordialen Nukliden. Es ist in Abbildung 8 dargestellt und anhand des schwarz eingefärbten Felds erkennbar.



Abbildung 8 Ausschnitt der Karlsruher Nuklidkarte für Thorium [5]

Thorium ist in der Natur, zusammen mit anderen Mineralien in Monazitsand auffindbar, wobei der gesamte Anteil in der Erdkruste in etwa $8 \cdot 10^{-4}$ % beträgt. [7]

An der Luft ist Thorium bei Raumtemperaturen stabil und verfärbt sich erst durch die Verunreinigung mit seinem eigenen Oxid von silberweiß über grau bis hin zu schwarz. Je reiner und oxidfreier es ist, desto weicher und dehnbarer wird es. Eine weitere Eigenschaft ist, dass dieses Actinoid schlecht löslich in Wasser und damit nicht sehr mobil ist. Ebenfalls löst es sich nur langsam in verdünnten Säuren, wobei es sich beispielsweise in Königswasser schnell löst.

Thorium besitzt bei einer Temperatur von 1755°C eine durchschnittliche Schmelztemperatur für die Gruppe der Actinoide. Dennoch kann es sich an der Luft beim Erhitzen eigenständig entzünden, wenn es sich in einem feinverteilten Zustand befindet. Durch Inkorporation des Thorium-IV-Oxids werden die Augen und die Haut gereizt. Zudem wird es anschließend im Körper angereichert, in dem es aufgrund langlebiger Verbindungen das Krebsrisiko erhöhen kann. [8]

Ac	Th	Ра	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm
3	(2) (3) 4	(2) (3) 4 5	(2) 3 4 5 6	$\begin{array}{c} (2) \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \end{array}$	(2) 3 4 5 6	2 3 4 5 6	(2) 3 4 5? 6?	(2) 3 4	2 3 4	23	2 3
				7	7	7					

Abbildung 9 Oxidationsstufen für Thorium [9]

Aus dem roten Kasten in der Abbildung 9 kann entnommen werden, dass Thorium in den Oxidationsstufen +II, +III und +IV vorliegen kann, wobei die vierte und farblose Stufe bevorzugt wird. Früher wurde Thorium in Hochtemperaturreaktoren als Brennmaterial und in Form des Dioxids für die Herstellung von Glühstrümpfen verwendet. Insbesondere bei letzterem wird Thorium aufgrund der Radioaktivität nicht mehr verwendet, ebenso wie für andere zivile Zwecke. Heutzutage wird es überwiegend aufgrund des hohen Wirkungsquerschnitts für thermische Neutronen in der Herstellung von ²³²U verwendet. [7]

Uran besitzt die Ordnungszahl N=92 und eine Elektronenkonfiguration von [Rn] $5f^26d^17s^2$. Die Position von Uran in der Gruppe der Actinoide zeigt Abbildung 10.



Abbildung 10 Position von Uran im PSE [6]

Uran wurde erstmals im Jahr 1789 durch den Chemiker Martin Heinrich Klaproth als Uran-IV-Oxid aus dem Mineral Pechblende gewonnen. Später im Jahr 1841 konnte es anschließend als reines Metall gewonnen werden. Letzteres erfolgte durch die Umsetzung von Uran-IV-Chlorid mit Kalium. Bis in das Jahr 1971 wurde zudem davon ausgegangen, dass es sich bei dem Uran um das Element mit der höchsten Ordnungszahl handle. [8]

Das für diese Arbeit verwendete Isotop ²³⁸U besitzt eine Halbwertszeit von $4,468 \cdot 10^9$ Jahren und gehört ebenso zu den primordialen Nukliden. Das zweite langlebige und somit primordiale Nuklid ist das ²³⁵U. So wie bei Thorium handelt es sich bei diesem Isotop um einen Alphastrahler, wie in Abbildung 11 zu erkennen ist.



Abbildung 11 Auszug aus der Karlsruher Nuklidkarte für Uran [5]

Uran kommt in der Natur in dem bereits genannten Mineral Pechblende oder in dem Mineral Carnotit vor. Es lässt sich unteranderem in den USA oder Skandinavien finden und hat im Allgemeinen einen Anteil in der Erdkruste von $2 \cdot 10^{-4}$ %. [7]

Zu den Eigenschaften von Uran gehört neben der silbrigweißen Farbe noch die weiche Materialeigenschaft. Es besitzt eine Schmelztemperatur von etwa 1133°C. Sämtliche Verbindungen sind unabhängig von ihrer Radioaktivität giftig. Ebenso wie das Thorium entzündet sich Uran in einem fein verteilten Zustand eigenständig. Kommt Uran mit Säuren in Kontakt, so wird es schnell aufgelöst, es wird jedoch von Basen nicht angegriffen.

Aufgrund der hohen Reaktionsfähigkeiten kann Uran in vier verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, von denen es in der Natur am häufigsten in der +IV und +VI auftritt. Diese können dem roten Kasten aus der Abbildung 12 entnommen werden. [8]

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm
3	(2) (3) 4	(2) (3) 4	(2) 3 4	(2) 3 4	(2) 3 4	2 3 4	(2) 3 4	(2) 3 4	2 3 4	23	23
		5	5 6	5 6 7	5 6 7	5 6 7	5? 6?				

Abbildung 12 Oxidationsstufen für Uran [9]

Zwischen 1850 und 1950 wurde Uran zum Einfärben von verschiedenen Gegenständen verwendet. Durch das entstehende Uranyl-Ion UO_2^2 + erhalten die Gegenstände die bekannte gelbgrüne Farbe. Dadurch, dass Becquerel erst im Jahr 1896 die Radioaktivität des Elements entdeckt hat, blieb die Gefahr durch das Einfärben lange unbekannt. Heutzutage wird es unter anderem durch seine Häufigkeit primär als Energieträger in Kernkraftwerken und Kernwaffen verwendet. [8]

Bei Plutonium handelt es sich um ein silberglänzendes Actioniod mit der Ordnungszahl N=94 und einer Elektronenkonfiguration von [Rn] 5f⁶7S². Abbildung 13 zeigt die Position von Plutonium und es ist erkennbar, dass es zu den Transuranen zählt.



Abbildung 13 Position von Plutonium im PSE [6]

Im Jahr 1940 wurde in der Arbeitsgruppe um die US-amerikanischen Chemiker und Kernphysiker Glenn Theodore Seaborg und dem Physiker Edwin Mattison McMillan Plutonium zum ersten Mal beim Beschuss von ²³⁸U mit Deuteriumkernen ²₁D künstlich hergestellt. Dieser Herstellungsprozess lässt sich den Zerfallsgleichungen (10) und (11) entnehmen. Der erste Beschuss mit ²₁D in (10) liefert das Nuklid ²³⁸₉₃Np und zwei Neutronen. Dieses Neptunium-Nuklid ist ein β^- -Strahler, welcher nach einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 2,11$ d zu ²³⁸₉₄Pu zerfällt. Dies zeigt Gleichung (11). [8]

$${}^{238}_{92}\text{U} + {}^{2}_{1}\text{D} \rightarrow {}^{238}_{93}\text{Np} + 2 {}^{1}_{0}\text{n}$$
(10)

$${}^{238}_{93}\text{Np} \to (2,11 \text{ d})e^- + {}^{238}_{94}\text{Pu}$$
(11)

Im Jahr 1942 konnten anschließend die ersten kleinen Mengen Plutonium isoliert werden, woraufhin es in Amerika anschließend schnell in hohen Mengen hergestellt werden konnte. [8] In den Versuchsreihen wird das Nuklid 242 Pu verwendet. Dieses Isotop ist ein primordialer Alphastrahler mit einer Halbwertszeit von $3,73 \cdot 10^5$ Jahren. In Abbildung 14 zeigt dieses in einem Ausschnitt der Nuklidkarte. So ist auch zu sehen, dass es neben dem vorgestellten Isotop des Plutoniums noch weitere gibt, welche je nach Nutzung eine hohe Relevanz haben können.



Abbildung 14 Auszug aus der Karlsruher Nuklidkarte für Plutonium [5]

Im Allgemeinen ist das Vorkommen von Plutonium in der Erdkruste mit $2 \cdot 10^{-16}$ ppm deutlich geringer als bei Uran und Thorium. Durch die Nutzung in Kernkraftwerken und für militärische Zwecke sind unter anderem die Reaktorunfälle von Tschernobyl und Fukushima, sowie die oberirdischen Kernwaffentests bis 1980 dafür verantwortlich, dass eine enorme Menge an Plutonium freigesetzt wurde und bis heute nachweisbar ist. [8]

Die Eigenschaften des Plutoniums sind sehr vielseitig. Alle Isotope sind radioaktiv und, wie alle anderen Schwermetalle auch, toxisch. So kommt es, dass es sich an die Proteine im Blutplasma bindet und oft in der Leber und in den Knochen ablagert.

Die freiwerdende Energie des Zerfalls führt dazu, dass es sich eigenständig entzünden kann und somit insbesondere das metallische Plutonium den absoluten Nullpunkt von –273°C nicht erreichen kann. Es besitzt jedoch im Vergleich mit weiteren Actinoiden eine geringe Schmelztemperatur mit 639°C. Eine weitere physikalische Eigenschaft im Vergleich zu Uran und Thorium ist die hohe Dichte bei Normalbedingungen und die vergleichsweise schlechte Strom- und Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur. Wird dieses Schwermetall erhitzt, so reagiert es mit den meisten Nichtmetallen und Wasser, wobei es bei Raumtemperaturen nicht von Wasser angegriffen wird.

Es kann zudem in mehreren Verbindungen in den Oxidationsstufen +III bis +VII auftreten, wobei die vierte Stufe die höchste Stabilität besitzt. Diese lassen sich der Abbildung 15 entnehmen. Um das Plutonium in seiner Oxidationsstufe +IV zu erhalten, muss es mithilfe von mehreren Zwischenschritten kontrolliert oxidieren. [8]

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm
	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	2	(2)	(2)	2	2	2
3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
		5	5	5	5	5	5?				
			6	6	6	6	6?				
				7	7	7					

Abbildung 15 Oxidationsstufen für Plutonium [9]

Da Plutonium sehr reaktionsfreudig ist, reagiert es schnell mit der Luftfeuchtigkeit und mit Sauerstoff. Dies ist ebenfalls ein Grund dafür, weshalb es mehrere Oxidationsstufen gibt. Dies führt dazu, dass es nach einem größeren Zeitraum an der Luft zu einer Bildung einer dicken graugrünen pulverartigen Oxidschicht kommt, die sich abreiben lässt. [8]

Heutzutage wird es trotz mehrerer Zwischenfälle in ziviler Form weiterhin in Kernreaktoren verwendet und das Isotop ²³⁹Pu kommt im Militär weiterhin in den nuklearen Sprengköpfen vor.

3.2 Trennverfahren auf Basis extraktionschromatographischer Harze

3.2.1 Ionenaustauschchromatographie

Bei der Chromatographie handelt es sich um ein analytisches Verfahren, durch welches ein Stoffgemisch in die einzelnen Bestandteile aufgetrennt wird. Dies basiert auf der Wechselwirkung einer sich nicht bewegenden stationären Phase und einer mobilen Phase. Dabei stellt die mobile Phase die aufzutrennende Probe als Stoffgemisch dar.

Eine Methode ist dabei die Ionenaustauschchromatographie, bei der Ionen an Ionenaustauscherharzen aufgetrennt werden. Der Austauschvorgang beruht dabei auf einem Austauschgleichgewicht zwischen den Ionen der Lösung und den Ionen des gleichen Vorzeichens an der Oberfläche des Harzes. Der allgemeine Ablauf kann dabei der Abbildung 16 entnommen werden. [10] Bei der verwendeten Methode handelt es sich um die Ionenaustauschchromatographie.



Abbildung 16 Schema der Chromatographie [11]

Die mobile Phase befindet sich oberhalb der Säule und wird in die Säule hineingegeben. Wie in dieser Abschlussarbeit sorgt die Schwerkraft anschließend dafür, dass die eingesetzte Probe durch die stationäre Phase strömen kann, welche sich in der Säule befindet. Wie der Name der stationären Phase darauf hindeuten lässt, ist diese in der Säule fixiert und besteht aus festen funktialisierten Partikeln. Dadurch kommt es bereits bei der Verteilung innerhalb dieser Phase zu der gewünschten Trennung. Allgemein wird die eintretende Flüssigkeit als *Eluent* und die austretende Flüssigkeit als *Eluat* bezeichnet. Als Elution wird die Lösung bezeichnet, in der sich das gewünschte Ion (Analyt) befindet. [12]

Der zentrale Mechanismus der Ionenaustauschchromatographie ist die Eigenschaft, dass es in der stationären Phase aufgrund der elektrischen Ladungen an der Oberfläche und den kovalenten sowie elektrostatischen Bindungen an den Harzen zu einem Austausch von Ionen kommt.

Dabei handelt es sich entweder um die anionischen Gruppen SO_3^- oder COO^- und kationischen Gruppen NR_3^+ - oder NH_3^+ . Dadurch kommt es am Ionenaustauscher dazu, dass die Ladungen durch entgegengesetzte und bewegliche Ionen besetzt und so gegen andere Ionen ausgetauscht werden. Die verwendeten Harze bestehen dabei oft aus nichtkristallinen Partikeln, welche aus organischem Material bestehen.

Die Säulen in dieser Arbeit bestehen dabei entweder aus dem extraktionschromatographischen Harz TEVA oder aus UTEVA, welche im Kapitel 3.2.2 genauer erläutert werden. [13]

Beim Durchströmen werden die geladenen Teilchen anschließend eingelagert oder kovalent fixiert. Diese gelangen dann in eine elektrostatische Wechselwirkung mit dem entgegengesetzt geladenen Analyten. Der Analyt wird daraufhin in der Säule zurückgehalten und kann diese nicht mehr durchfließen. Damit dieser dann anschließend von der Säule wieder getrennt werden kann, kommt es zum Einsatz von unter anderem Säuren, da diese ebenfalls mit dem Analyten wechselwirken. Alternativ ist es auch möglich Basen, Lösungsmittel oder Salzlösungen zu verwenden. Ist diese Wechselwirkung zwischen dem Analyten und der stationären Phase jedoch zu stark, sodass die konzentrierte Lösung des ursprünglichen Gegenions nicht mehr für die Trennung genügt, muss eine andere Säure benutzt werden. Durch die darauffolgende stärkere Wechselwirkung kann der Analyt anschließend eluiert werden. [14]

3.2.2 TEVA und UTEVA

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, besteht die stationäre Phase der gepackten Säulen aus den extraktionschromatographischen Harzen TEVA und UTEVA von der Firma Triskem International, wobei sich in jeder Säule stets nur eines der beiden Harze befindet. Aufgrund der verschiedenen Verteilungskoeffizienten können diese Harze zur Abtrennung von den gewünschten Actinoiden in unterschiedlichen Konzentrationen von Salzsäure und Salpetersäure verwendet werden. [15]

Bei dem TEVA (*Tetra valent Actinides*) Resin handelt es sich um ein quaternäres Ammoniumsalz. Somit ist dieses Ionenaustauschharz insbesondere für die Abtrennung von vierwertigen Actinoiden und Technetium geeignet. Zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Harzes gehören eine Dichte von 0,35 g/ml und eine Kapazität von 70 mg Th/g Resin TEVA. Die chemische Struktur ist in Abbildung 17 gezeigt. [15]



Abbildung 17 chemische Struktur TEVA [15]

Bei dem UTEVA Resin, auch *Uranium und TetraValents Actinides* genannt, handelt es sich ebenfalls um ein Harz für die Ionenaustauschchromatographie. Es wird ebenso zur Abtrennung von vierwertigen Actinoiden verwendet und insbesondere für die Analytik von Uran. Es handelt sich bei dem Extraktanten um Dipentyl Pentylphosponate. Abbildung 18 lässt sich die chemische Struktur des UTEVA Resin entnehmen. [16]



Abbildung 18 chemische Struktur UTEVA [16]

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften belaufen sich darauf, dass es eine Dichte von 0,39 g/ml und eine Kapazität von 100mg U/g Resin UTEVA aufweist. [16]

3.3 Massenspektrometrie

3.3.1 Grundlagen

Bei der Massenspektrometrie (MS) handelt es sich um ein Verfahren zur Identifizierung von Verbindungen oder Konzentrationen sowie zur Isotopenbestimmung mittels des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses. Insbesondere ist der Einsatz wichtig bei der Analyse von Umweltproben und für die forensische Analyse.



Abbildung 19 Allgemeines Schema eines MS [17]

Der Grundaufbau eines Massenspektrometers (MS) lässt sich Abbildung 19 entnehmen. Zu Beginn ist ein Einlass für die Proben notwendig, welcher zugleich eine Trennung zwischen dem Atmosphärendruck und dem Hochvakuum des MS bietet. Ein Hochvakuum ist erforderlich, da die mittlere freie Weglänge möglichst groß sein sollte, da Wechselwirkungen in Form von Stößen mit Gasatomen vermieden werden sollten. Andernfalls werden die Messergebnisse verfälscht. Für die Erzeugung des Vakuums ist der Anschluss einer Vakuumpumpe notwendig. Anschließend gelangen die Proben in eine Ionisationsquelle, damit aus den Neutralatomen elektrisch geladene Ionen werden. Dies ist notwendig, um die Teilchen mithilfe elektrischer oder magnetischer Felder ablenken zu können. Die einfachste Methode der Ionisation ist eine Elektronenstoßionisation, bei der ein Neutralatom mit einem Elektron beschossen wird. Dieser Prozess ist in der Gleichung (12) aufgeführt. In diesem Fall wird die kinetische Energie eines Elektrons auf ein Molekül M aufgrund des Stoßes übertragen. Sofern die Energie die Ionisierungsenergie von M übersteigt, bleibt ein positiv geladenes Molekül-Ion bzw. ein positiv geladenes Radikal zurück. Freigesetzt wird zudem ein zusätzliches Elektron. [17, 18]

$$M + e^{-} \Rightarrow M^{+} + 2e^{-} \tag{12}$$

Im Anschluss gelangen die Ionen in das Kernstück, den Massenanalysator. In diesem Fall wird ein Magnetsektoren-Analysator als anschauliches Beispiel zur Verdeutlichung des Prinzips betrachtet (vgl. Abbildung 20). Dort werden die Ladungsträger mithilfe von elektrischen und magnetischen Feldern unterschiedlich stark auf Kreisbahnen abgelenkt und somit nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt.

Die Ionen der Ladung $q = z \cdot e$ werden zunächst über die Spannung *U* zwischen A und B (vgl. Abbildung 20) beschleunigt, wodurch sie eine kinetische Energie E_{kin} aufnehmen gemäß der Gleichung (13). Es kann angenommen werden, dass die Ionen gleicher Ladung beim Eintreten in das Magnetfeld *B* dieselbe kinetische Energie haben. Durch ihre bestimmte Masse und Ladung erhalten die Ionen allerdings verschiedene Kreisbahnen, nach denen sie sich charakterisieren lassen. Dieser Effekt resultiert aus der Gleichheit zweier Kräfte. Einmal die Lorentzkraft (14), die aus dem Passieren einer Ladung durch ein Magnetfeld entsteht und andererseits die Zentripetalkraft (15). [11, 18]

$$E_{kin} = q \cdot U = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \tag{13}$$

$$F_L = B \cdot q \cdot v \tag{14}$$

$$F_Z = \frac{m \cdot v^2}{r} \tag{15}$$

Das Gleichsetzen der Kräfte F_L und F_Z und Auflösen der Beziehung unter Verwendung von (13) nach dem Masse-zu-Ladungsverhältnis liefert die relevante Beziehung für das Spektrum des Massenspektrometers. Es zeigt zudem, dass dieses Verhältnis von der Beschleunigungsspannung U, dem Magnetfeld B und dem Bahnradius r abhängig ist. Gleichung (16) stellt das Ergebnis dar. [10]

$$\frac{m}{q} = \frac{r^2 \cdot B^2}{2U} \tag{16}$$



Abbildung 20 Darstellung eines Magnetsektoren-Analysator [10]

Zum Abschluss gelangen die Ionen zum Detektor. Hier wird vereinfacht ein Faraday-Becher betrachtet (vgl. Abbildung 21). Durch Auftreffen der Ionen auf der Kollektorelektrode resultiert ein elektrischer Strom über das Abfließen der Ladung.

Aufgrund des hochohmigen Lastwiderstands lässt sich eine Spannung messen und verstärken. Der als Becher umschließende Faraday-Käfig verhindert das Austreten von Ionen.



Abbildung 21 Darstellung eines einfachen Detektors [10]

Wenn mehrere Ionen eines bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnis während des Messvorgangs auf dem Detektor auftreffen, entstehen die charakteristischen Peaks. Da mehrere Ionentypen vorliegen wird ein Spektrum als Ergebnis ausgegeben.

3.3.2 ICP-QMS

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein ICP-QMS verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Massenspektrometer (MS), dessen Ionisationsquelle auf der Erzeugung induktiv gekoppelter Plasmen (inductively-couple plasma, ICP) basiert und als Massenanalysator ein Quadrupol (Q) besitzt. Letztere sind gegenüber dem vorgestellten Magnetfeldsektorenspektrometer vorteilhaft, da sie kompakter, kostengünstiger und robuster sind. [10]

Beim allgemeinen Aufbau lässt sich aber weiterhin am Prinzip in Abbildung 19 orientieren. Ein zentraler Bestandteil des ICP-MS ist die Wahl der ICP-Ionenquelle, die in Abbildung 22 schematisch dargestellt ist. Das Grundprinzip basiert auf einer Ionisation über ein Argonplasma bei Atmosphärendruck. [18] Das Argongas wird über eine Kapillare zugeführt und auf Basis des hochfrequenten elektrischen Feldes der Frequenzspulen ionisiert, sodass ein Plasma vorliegt. Charakteristisch für die Quelle ist dann die sichtbare Plasmafackel. Die Temperatur des erzeugten Plasmas beträgt dabei eine Temperatur von bis zu 10000 Kelvin. Der Analyt wird anschließend über ein Trägergas, ebenfalls Argon, in das Plasma eingeleitet und ionisiert. Flüssige Proben werden dabei als Tröpfchen eingeleitet, verdampft und anschließend ionisiert. Aufgrund des zugleich rapiden Aufheizens wird Argon als Kühlmittel zugeführt. [17]



Abbildung 22 Prinzip einer ICP-Ionenquelle [19]

ICP Plasmaquellen finden häufig Anwendungen mit Quadrupolen als Massenanalysatoren. Es wurde gezeigt, dass bei Magnetsektoren-Analysatoren die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse über die verschiedenen Kreisbahnen dargestellt werden. Quadrupole hingegen agieren in Form einer Art Massenfilter, da sie nur Ionen mit bestimmten Masse-zu-Ladung-Verhältnissen passieren lassen.

Die Quadrupol-Analysatoren bestehen wie in Abbildung 23 gezeigt aus vier achsenparallelen Stäben, die je gegenüber an eine Radiofrequenz-Wechselspannungsquelle mit einer überlagerten Gleichspannung U angeschlossen sind. Passiert nun ein Ion mit einer bestimmten kinetischen Energie den Quadrupol, wird es von den entgegengesetzt geladenen Stab angezogen und neutralisiert. Sollte jedoch ein passendes Verhältnis zwischen Frequenz und Spannung U vorliegen, geschieht die Umpolung der Stäbe vor der Neutralisation und der Ladungsträger schwingt zwischen den Stäben. So kann der Quadrupol durchquert werden. Die zusätzliche Gleichspannung U bewirkt die Massenselektion. [10, 18]



Abbildung 23 Darstellung eines Quadrupols [18]

Die meisten Quadrupole haben einen Durchmesser zwischen 10-22 mm und jeweils eine Länge von etwa 15-25 mm und können die Ionen auf eine kinetische Energie zwischen 5-15 V beschleunigen. Der Vorteil an einem Quadrupol ist, dass er trotz seiner kompakten und dennoch robusten Form einen hohen Probendurchlass ermöglicht. [17]

Ein Nachteil des QMS ist das Auftreten störender Interferenzen bedingt durch die Auflösung. Die Störungen entstehen durch das Vorliegen mehrerer Ionen, die ein ähnliches Masse-zu-Ladungs-Verhältnis besitzen und so nicht klar getrennt werden können. Diese Interferenzen nennt man auch isobare Interferenzen. [17]

4.1 Aufbau und Vorbereitung

Nachdem der theoretische Hintergrund der Actinoide, der Chromatographie und der Massenspektrometrie behandelt wurde, folgt in diesem Kapitel das experimentelle Vorgehen für die Trennung der vorgestellten Nuklide. Im ersten Teil des Kapitels erfolgt ein Überblick über die Vorbereitungen und den experimentellen Aufbau. Im Zweiten Teil erfolgen die Durchführung mit ersten Auswertungen und den teilweise daraus resultierenden Optimierungen.

Zu Beginn erfolgt die einmalige Herstellung der Kalibrierung für die Mischung aus dem Standard von Uran und dem Standard von Thorium, welche im weiteren Verlauf für jede Messung mit dem Massenspektrometer verwendet wird. Die Kalibrierung dient der Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Konzentration eines Nuklids und der zugehörigen Anzahl an Zählimpulsen, die sich aus der Massenspektrometrie ergeben. Anschließend lassen sich so Konzentrationen bestimmen und somit die Wiederfindungsraten berechnen.

Im ersten Schritt der Herstellung werden 10 ppm Uran-238 und 10 ppm Thorium-232 in einem ersten Zwischenstandard mit 49 mL von HNO₃ (2%) vermischt, um auf eine Konzentration von 100 ppb zu kommen. Anschließend wird aus diesem ein weiterer Zwischenstandard hergestellt, welcher eine Konzentration von 20 ppb hat. Dafür werden aus dem ersten Standard 10 mL entnommen und mit 40 mL der HNO₃ (2%) vermischt. Dieser Zwischenstandard ist die Grundlage für die große Kalibrierung, welche mit fünf verschiedenen Konzentrationen den Bereich von 1000 bis 5000 ppt abdeckt. Die kleine Kalibrierung wird hingegen aus einem dritten Zwischenstandard erstellt, welcher ebenfalls auf der Grundlage des Ersten basiert und eine Konzentration von 5 ppb hat. Somit deckt die kleine Kalibrierung mit insgesamt sieben Standards den Konzentrationsbereich von 50 bis 5000 ppt ab.

Im späteren Verlauf werden die Säulen mit einem anderen Zwischenstandard befüllt, welcher eine Konzentration von 3,33 ppb hat und in 3 M HNO₃ vorliegt. Die folgende Tabelle zeigt zunächst die theoretischen Werte der Zwischenstandards.

Bezeichnung	Ppb	V _{ges} /mL	$V_{U,Th}/mL$	V _{HNO3} /mL
Zwischenstandard 1	100	50	0,5 (jeweils)	49
Zwischenstandard 2	20	50	10	40
Zwischenstandard 3	5	50	2,5	47,5
Zwischenstandard 4	3,33	50	1,665	48,335
Zwischenstandard 5	3,33	50	2,665	48,335

Tabelle 1 theoretische Werte der Zwischenstandards für U und Th

Nachdem sämtliche Bestandteile theoretisch berechnet wurden, werden unter Berücksichtigung der Dichten für Uran und Thorium (1,012 g/mL) sowie der Dichte für HNO₃ (2% - 1,009 g/mL und für 3 M 1,096 g/mL) die entsprechenden Werte pipettiert und eingewogen, um die genauen Werte bestimmen zu können. Diese sind anschließend in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 genaue Werte der Zwischenstandards für U und Th

Bezeichnung	ppb U	ppb Th	V _{ges} /mL	V _{U,Th} /mL	V _{HNO3} /mL
Zwischenstandard 1	99,359	100,442	49,99	0,5 (jeweils)	48,99
Zwischenstandard 2	19,817	20,033	49,19	9,81	39,38
Zwischenstandard 3	4,902	4,955	49,65	2,45	47,20
Zwischenstandard 4	3,245	3,280	49,48	1,62	47,86
Zwischenstandard 5	3,295	3,331	50,01	1,66	48,36

Nachdem die Kalibrierung fertig erstellt wurde, müssen daraufhin noch die Säulen erstellt werden. Hierfür wird das entsprechende extraktionschromatographische Harz verwendet. Bei dem Befüllen der leeren 2 ml Säulen kann sich im Allgemeinen an dem verwendeten Ständer orientiert werden, da die UTEVA-Säulen eine Füllhöhe von 1 ml haben. Hingegen, wie in Abbildung 24 zu sehen, sind die TEVA-Säulen bis zur Mitte der beiden Scheiben gefüllt, was einer Füllhöhe von etwa dreiviertel entspricht.



Abbildung 24 Experimentelle Aufbau

Da die Harze zusammen mit Wasser in die Säulen eingefüllt werden, muss dieses abschließend unten aus der Säule hinauslaufen. Dies erfolgt durch die Schwerkraft, da die Harze durch einen kleinen Filter in der Säule zurückgehalten werden. Dabei ist es wichtig zu beachten, dass es nicht zu einer Bildung von Luftblasen innerhalb der Säule kommt. Ist dies der Fall, kann die Säule unten mit einer blauen Kappe verschlossen werden (vgl. Abbildung 24). Anschließend wird Wasser hinzugegeben, die Säule oben wieder verschlossen und das Abschlämmen der Säule eingeleitet, indem die Säule geschüttelt wird. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis keine Bläschen im Harz mehr zu sehen sind. Die fertigen Säulen werden anschließend in dem Ständer verschlossen gelagert, bis sie für die entsprechende Messreihe verwendet werden.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt, werden mehrere Säuren benötigt, damit sich die zu analysierende Probe durch die Wechselwirkung der Säure mit den Harzen wieder lösen kann. Die entsprechenden Säuren können mit ihren relevanten Eigenschaften der folgenden Tabelle entnommen werden.

Molarität	Chemikalie	Konzentration	Für Verdünnung	Pro Probe notwendig
3 M	HNO3	69 % / 15,429 M	9,7220 mL	50 mL
0,01 M	HNO3	69 % / 15,429 M	0,0324 mL	50 mL
0,02 M	HNO3	69 % / 15,429 M	0,0648 mL	50 mI
0,005 M	HF	48 % / 27,879 M	0,0090 mL	JUIIL
9 M	HCl	30 % / 9,4457 M	47,6407 mL	50 mL
0,1 M	HCl	30 % / 9,4457 M	0,5293 mL	50 mI
0,06 M	HF	48 % / 27,879 M	0,1076 mL	JUIL

Tabelle 3	2	Ühersicht der Säuren	
Tubene .	,	obersicht der Sauren	

Im Allgemeinen besitzen die Salpeter- und die Salzsäure die Reinheit Suprapur und die Flusssäure die Reinheit Emsure, um möglichst wenig Verunreinigung zu haben. In Tabelle 3 befinden sich die Säuren mit den Konzentrationen für die ersten Messreihen, welche im Laufe der Messungen weiter angepasst werden. Zum Schluss werden Gefäße benötigt, um die entsprechenden Schritte der Trennung auffangen zu können. Hierfür werden Zentrifugenröhrchen mit einem Volumen von 15 mL und kleine verschließbare Becher aus Perfluoralkoxy (PFA) genutzt, da dieses Material eine enorme Beständigkeit gegenüber sehr vielen Chemikalien besitzt und höheren Temperaturen standhält. Letzteres bietet sich insbesondere für ein unproblematisches Eindampfen an.

4.2 Versuchsbeschreibung

Die Durchführung des Vorgehens erfolgt stets nach dem gleichen Schema. Dieses lässt sich in mehrere Schritte unterteilen, was die spätere Durchführung erleichtert und Optimierungen schneller und effizienter ermöglicht. Das präsentierte Vorgehen orientiert sich an den Ausführungen von Metzger, Rogers *et al.* (2019).

Ausgangspunkt für die folgenden Schritte sind die fertig erstellten und mit Wasser durchgespülten Säulen. Es gilt dabei zu beachten, dass nach jedem Schritt das entsprechende Auffanggefäß gegen ein sauberes ausgetauscht werden muss, um später massenspektrometrischen Ergebnisse den jeweiligen Schritten zuordnen zu können. Zuerst werden die Vorkonditionierungen von UTEVA und TEVA in den Schritten A-C durchgeführt.

- Schritt A: Die Säulen mit dem UTEVA Harz werden mit 3 mL 0,01 M HNO₃ vorkonditioniert.
- Schritt B: Nachdem die UTEVA Säule vollständig durchgelaufen ist, erfolgt eine weitere Vorkonditionierung mit 5 mL 3 M HNO₃.
- Schritt C: Nebenbei wird die TEVA S\u00e4ule ebenfalls mit 5 mL 3 M HNO3 vorkonditioniert.

Nachdem die Säulen fertig durchgelaufen sind, können die Säulen als Kolonne zusammengestellt werden. Hierfür wird die Säule mit dem TEVA über die UTEVA Säule gestellt, um im Anschluss die Probenbeladung durchzuführen. Eine exemplarische Säulenkolonne kann der Abbildung 25 entnommen werden. Der weitere Ablauf lässt sich in die Schritte D-K gliedern.



Abbildung 25 Säulenkolonne

- Schritt D: Die Kolonne wird mit der Probe beladen. In Kapitel 4.1 wurde bereits erwähnt, dass hierfür jeweils ein entsprechender Zwischenstandard mit 3,33 ppb für Uran und Thorium und im späteren Verlauf für Plutonium mit 0,66 ppb erstellt wurde. Von diesem Standard werden 3 mL pipettiert und eingewogen, da für die spätere Auswertung der genaue Wert benötigt wird.
- Schritt E: Nachdem die Probe durch die Säulen gelaufen ist, wird das Probengefäß, bei dem es sich beispielsweise um ein Becherglas aus PFA handeln kann, nochmal mithilfe von 3 mL 3 M HNO₃ gespült und auf die Säule gegeben.
- Schritt F: Anschließend erfolgt mit insgesamt 10 mL 3 M HNO₃ der erste Waschvorgang. Nach diesem können die Säulen voneinander getrennt werden, da beide Harze anschließend nicht die gleichen Schritte für die Eluierungen haben.
- Schritt G: Die Säule mit dem UTEVA Harz wird anschließend nochmal mit 5mL
 3 M HNO₃ gewaschen.
- Schritt H: Im Anschluss kann die Säule mit 5 mL 0,02 M HNO₃ und 0,005 M HF eluiert werden. Nach abgeschlossenem Durchlauf wird die UTEVA Säule verschlossen.
- Schritt J: Im Vergleich zu den UTEVA Säulen erfolgt im Anschluss an den Waschvorgang eine Umkonditionierung mit 3 mL 9 M HCl.
- Schritt K: Abschließend kann das Thorium und später das Plutonium eluiert werden. Hierf
 ür werden 10 mL 0,1 M HCl und 0,006 M HF verwendet. Anschließend wird die S
 äule verschlossen.

Die Proben, die in den Bechern aus PFA aufgefangen wurden, werden im Anschluss auf Heizplatten bei 200°C vollständig eingedampft. [3]

Exemplarisch kann dies der Abbildung 26 entnommen werden, wobei hier insgesamt sieben Schritte auf der Heizplatte stehen.



Abbildung 26 Eindampfen von mehreren Schritten

Nachdem der Inhalt der Becher vollständig eingedampft wurde, werden diese in 2,5 mL HNO₃ (2%) aufgenommen und für fünf Minuten in das Ultraschallbad gestellt. Im Anschluss erfolgt ein Umfüllen in die entsprechenden beschrifteten Zentrifugenröhrchen, damit im Anschluss die Messung mit der Massenspektrometrie durchgeführt werden kann. Dabei werden diese 2,5 mL nochmals mit einer Waage nachgewogen und mit der Dichte verrechnet, um das genaue Gewicht für die spätere Wiederfindungsrate verwenden zu können. Abschließend werden die Becher mithilfe von Spülsäure, bei der es sich ebenfalls um HNO₃ (2%) handelt, gereinigt. Nach einer Stehzeit von mindestens 24 Stunden können danach die Proben, welche in Zentrifugenröhrchen aufgefangen wurden, ebenfalls eingedampft werden können. Dieser Schritt ist dabei abhängig von dem Umfang der jeweiligen Messreihe.

4.3 Durchführung und Auswertung

4.3.1 Messungen mit Uran und Thorium

Zu Beginn der experimentellen Durchführung wird zunächst mit Uran und Thorium gearbeitet, um die Funktionalität der vorgestellten Durchführung überprüfen zu können und zugleich den Ablauf zu testen. Dabei werden die Proben in unterschiedlichen Schritten aufgefangen und nach dem Eindampfen mit dem Massenspektrometer gemessen.

Zunächst werden zwei erste Messreihen basierend auf dem vorgestellten Plan durchgeführt, wobei eine Aufteilung in 1 mL Schritten gewählt wird. So ergeben sich insgesamt 57 Schritte je durchgeführter Reihe. Bei der Massenspektrometrie mithilfe des ICP-QMS wird für die erste Reihe lediglich die kleine Kalibrierung verwendet und für die zweite Reihe zusätzlich die große Kalibrierung. Diese ist wie im Kapitel 4.1 beschrieben erstellt worden und deren eingewogene Werte befinden sich in den folgenden Tabellen.

Bezeichnung	ppb U	ppb Th	V _{ges} /mL	V _{U,Th} /mL	V _{HNO3} /mL
1000 ppt	0,975	0,986	29,52	5,87	23,65
841,67 ppt	0,820	0,829	29,65	4,96	24,69
683,33 ppt	0,673	0,68	29,3	4,02	25,28
525,00 ppt	0,514	0,519	29,54	3,10	26,45
366,67 ppt	0,358	0,362	29,47	2,15	27,32
208,33 ppt	0,198	0,200	29,27	1,18	28,08
50,00 ppt	0,047	0,048	29,69	0,29	29,40

Tabelle 4 genaue Werte der kleinen U/Th-Kalibrierung

Bezeichnung	ppb U	ppb Th	V _{ges} /mL	$V_{U,Th}/mL$	V _{HNO3} /mL
5000 ppt	4,888	4,941	29,59	7,30	22,29
4000 ppt	3,941	3,984	29,64	5,89	23,74
3000 ppt	2,944	2,977	29,71	4,41	25,30
2000 ppt	1,969	1,991	29,64	2,95	26,70
1000 ppt	0,984	0,994	29,63	1,47	28,16

Die Ergebnisse der Messreihen werden mithilfe von Excel ausgewertet. Im ersten Schritt wird eine Regression für die Beschreibung der Kalibrierung durchgeführt. Dafür wird auf die Wahl einer Geradegleichung gemäß (17) zurückgegriffen.

$$y_{\rm CPS} = m \cdot x_c + b \tag{17}$$

Daraufhin wird das Bestimmtheitsmaß R² der Kalibrierungen bestimmt, um eine möglichst genaue Aussage über die beiden Messreihen tätigen zu können. Die Bestimmtheitsmaße der Kalibrierungen für Uran und Thorium der Messreihen 1 und 2 lassen sich der folgenden Tabelle entnehmen.

Messreihe	Nuklid	Kalibrierung	\mathbb{R}^2
1	Th	Klein	0,9994
-	U	Klein	0,9997
2	Th	Klein	0,9997
	U	Klein	0,9998
	Th	Groß	0,99997
	U	Groß	0,99999

Tabelle 6 Bestimmtheitsmaße für die Messreihen 1 & 2

Diese Ergebnisse zeigen, dass die gemessenen Werte der Kalibrierungen sich gut mittels Geradengleichungen approximieren lassen. Anschließend lassen sich mithilfe der Kalibrierungsgeraden die Konzentrationen aus den jeweiligen Messwerten des Massenspektrometers berechnen. Dafür wird die jeweilige Geradengleichung nach der Konzentration (hier x_c) umgestellt. In diesem Fall entspricht y_{CPS} den Zählimpulsen, die vom ICP-QMS detektiert wurden. Da Steigung *m* und Achsenabschnitt *b* aus der Kalibrierung für diese Versuchsgrundlage ermittelt wurden, lässt sich die vorhandene Konzentration x_c für jeden Schritt gemäß Gleichung (18) berechnen. Die zugehörige Einheit ist in diesem Fall ppt.

$$x_{c} = \frac{y_{CPS} - b}{m}$$
(18)

Dies wird durchgeführt, um schlussendlich die Wiederfindungsrate WFR bestimmen zu können. Dafür wird zuerst die Masse m der Nuklide in Pikogramm bestimmt. So wird gemäß Gleichung (19) das Volumen des verwendeten HNO₃ multipliziert. Dies ist erforderlich, da 1 ppt = $1 \frac{pg}{ml}$ gilt.

$$m = x_c \cdot V_{HNO_3} \tag{19}$$

Die Masse lässt sich für sämtliche Schritte summieren. Um die Wiederfindungsrate berechnen zu können, wird diese Masse auf die anfänglich zugeführte Masse gemäß Zwischenstandard 5 bezogen. Dafür sind die Konzentrationen gemäß Tabelle 2 betrachtet worden, welche in ppb angegeben sind. Dabei gilt 1 ppb = $1 \frac{\text{ng}}{\text{ml}}$. So lässt sich erneut mit einer Multiplikation mit V_{HNO_3} (vgl. Gleichung (19)) die Masse bestimmen.

So kann nun die auf Basis der Kalibrierung berechnete Masse $m_{nachher}$ der gemessenen Werte auf die anfänglich zugeführte Masse m_{vorher} bezogen werden. Die Wiederfindungsrate stellt in diesem Fall dar, welcher prozentuale Anteil der Masse des zugeführten Nuklids wieder nachzuweisen ist. Die Gleichung (20) stellt dies formal dar.

WFR =
$$\frac{m_{\text{nachher}}}{m_{\text{vorher}}}$$
 (20)

Dies ist auch pro Schritt durchführbar, wodurch sich der prozentuale Anteil der nachher wieder nachgewiesenen Masse eines Nuklids auf die einzelnen Verfahren der Schritte A-K zurückführen lässt.

Im weiteren Verlauf wird das als Basis für die Optimierungen verwendet. Die Berechnung der Konzentration und der Wiederfindungsrate ergibt für die Vorkonditionierungen und Waschvorgänge einen Wert von Null. Dies ist der Grund, weshalb sie in der Abbildung 27 bei dem jeweiligen Schritt zusammengefasst dargestellt sind. Die Fehlerabweichungen werden mithilfe der DIN 32645 durchgeführt und als Fehlerbalken in die Abbildungen hinzugefügt.



Abbildung 27 Wiederfindungsrate Reihe 1 und 2

Die Messreihe 1 hat für Thorium eine Wiederfindungsrate von 58,21% und für Uran von 20,53%. Im Vergleich dazu sind die Raten der zweiten Messreihe 31,84% für Thorium und 62,65% für Uran. Für die ersten Messreihen ist dies ein sehr gutes Ergebnis, auch wenn die Wiederfindungsrate der Nuklide einmal gering und einmal hoch ist.

Die Fehlerbalken zeigen, dass der Standardfehler für die zweite Messreihe geringer ist als für die erste Reihe. Insbesondere der Vergleich zwischen der Elution für Uran (Reihe 2), welche in orange dargestellt wird und dem Thorium (Reihe 1) in schwarz macht dies deutlich. Diese Abweichung ist die Ursache, weshalb die Messreihen stets zweimal identisch durchgeführt wurden. Betrachtet man den Punkt H5 für die Elution von Uran aus der UTEVA Säule, so lässt es sich zunächst anzweifeln, ob an dieser Stelle alles vollständig gelöst wurde. Ebenso ist es bei dem Schritt J mit der Umkonditionierung von der TEVA Säule deutlich, dass dieser Schritt mit 3 mL zu klein gewählt worden ist. Somit werden für die nächsten beiden Messreihen die Schritte für die Elution von Uran und die Umkonditionierung der TEVA Säulen näher betrachtet, indem die Schritte auf jeweils 10 mL erweitert werden. Bei der Durchführung der Messreihen 3 und 4 werden die Schritte der Vorkonditionierungen, Probenbeladung, das Spülen des Probengefäßes und Waschvorgängen nicht mehr in 1 mL Schritten aufgefangen. Die Elutionen und Umkonditionierung der TEVA Säule werden weiterhin kleinschrittig betrachtet. So ergeben sich 38 durchgeführte Schritte pro Reihe. Für die Messung mit dem ICP-QMS wird die große und die kleine Kalibrierung verwendet. Das Bestimmtheitsmaße lassen sich der folgenden Tabelle entnehmen.

Messreihe	Nuklid	Kalibrierung	\mathbb{R}^2
	Th	Klein	0,9997
3	U	Klein	0,9995
5	Th	Groß	0,9999
	U	Groß	0,9999
4	Th	Klein	0,9998
	U	Klein	0,9999
	Th	Groß	0,9999
	U	Groß	1

Tabelle 7 Bestimmtheitsmaße für die Messreihen 3 & 4

Die große Uran-Kalibrierung für die vierte Messreihe zeigt dabei eine ideale lineare Abhängigkeit mit $R^2=1$. Mit dem gleichen Vorgehen für die Messreihen wird die Konzentration und schlussendlich die Wiederfindungsraten bestimmt, welche in der folgenden Abbildung dargestellt werden.



Abbildung 28 Wiederfindungsraten der Reihen 3 und 4

Dem Graphen in Abbildung 28 kann entnommen werden, dass in den ersten Schritten keine Spur der Nuklide zu finden ist. Dies entspricht auch den Erwartungen. Die kleinen Fehlerbalken zeigen ebenfalls, dass die Ergebnisse aussagekräftig sind. Ebenso kann gesehen werden, dass es für die zukünftigen Messreihen weiterhin nicht mehr nötig ist die Vorkonditionierungen und Waschvorgänge kleinschrittig durchzuführen. Zudem ist es ausreichend die Anzahl der Milliliter bei der Umkonditionierung von 3 auf 6 mL zu erhöhen. Für die Elution von Uran lässt sich beobachten, dass dieses in den ersten vier bis fünf Millilitern sich deutlich löst, aber in den folgenden Schritten nach und nach auffindbar ist. An dieser Stelle wird angenommen, dass das Problem an der Konzentration der Flusssäure liegt, was somit zu einer zweiten Optimierung führt.

In der zweiten Optimierung wird unteranderem die Konzentration von der Probe um einen Faktor zehn reduziert, so dass 0,3 mL von dem Zwischenstandard mit 2,7 mL Wasser verdünnt werden. Zusätzlich wird die Konzentration der Flusssäure um Faktor zehn erhöht. Somit ergeben sich pro Reihe 16 Schritte und die folgenden Kombinationen der Konzentrationen.

- Messreihe 5: Jeweils 3,33 ppb von Thorium (11,03 ng) und Uran (10,91 ng) + 0,05 M HF
- Messreihen 6 & 7: Jeweils 3,33 ppb Thorium (0,9702 ng) & Uran (0,9597 ng) + 0,005 M HF
- Messreihe 8: Jeweils 0,33 ppb von Thorium (1,06 ng) und Uran (1,05 ng) + 0,05 M HF

Bei der abschließenden achten Reihe wird ebenfalls eine verdünnte Urankonzentration verwendet, welche mit einer höheren Konzentration der Flusssäure eluiert wird. Für die vier Messreihen wird sowohl die große als auch die kleine Kalibrierung gemessen.

Tabelle 8	Bestimmtheitsmaße	e für Messreihen .	5-8

Messreihe	Nuklid	Kalibrierung	\mathbb{R}^2
5-8	Th Klein		0,9993
	U	Klein	0,9997
	Th	Groß	0,9992
	U	Groß	0,9991

Die Approximationen liefern somit vertrauenswürdige Ergebnisse, welche in den beiden folgenden Graphen dargestellt sind.



Abbildung 29 Wiederfindungsraten der Messreihen 5 und 6



Abbildung 30 Wiederfindungsraten der Messreihen 7 und 8

Betrachtet man die Abbildung 29, so erkennt man kaum einen Unterschied zwischen den unterschiedlichen Konzentrationen in der Flusssäure. Im Vergleich zu der Abbildung 30

kann aber gesehen werden, dass es mit der höheren Konzentration ausreicht den Schritt mit der Elution auf 7 mL wieder zu reduzieren, da nach 5 bis 6 mL sich das Uran vollständig von dem UTEVA Harz gelöst hat. Der zusätzliche Milliliter wird dabei als Puffer genutzt. Die Wiederfindungsraten von Uran liegen hierbei stets um die 60%, was eine deutliche Optimierung zeigt. Die Wiederfindungsrate von Uran zeigt in Reihe 8 einen deutlich höheren Standardfehler, was die sichtbaren Fehlerbalken zeigen. Anzumerken ist hier, dass das Thorium sich bereits zwischen der Probenbeladung und dem Spülen mit 8% herausgewaschen hat und im späteren Verlauf zusätzlich einen Schritt zu früh von der Säule löst.

4.3.2 Messungen mit Plutonium

Im Anschluss an die vollständig optimierte Trennung von Uran und Thorium erfolgt nun die Trennung mit Plutonium.

Hierfür werden mit der gleichen Herangehensweise wie bei der Kalibrierung für Uran und Thorium die drei Zwischenstandards für Plutonium hergestellt und daraus zwei Kalibrierungen erstellt. Der erste Zwischenstandard soll hierbei eine Konzentration von 10 ppb haben, der zweite Zwischenstandard 0,1 ppb und der dritte Zwischenstandard wird ebenfalls für die Säulenbeladung in 3 M HNO₃ aufgenommen mit einer Konzentration von 0,66 ppb. Diese sind in der Tabelle 9 aufgeführt.

Bezeichnung	ppb Pu	V _{ges} /mL	V _{Pu} /mL	V _{HNO3} /mL
Zwischenstandard 1	10,151	19,860	1,978	17,882
Zwischenstandard 2	0,101	89,197	0,891	88,306
Zwischenstandard 3	0,007	23,236	1,627	21,610

Tabelle 9 Werte de	er Zwischensta	ndards für Pu
--------------------	----------------	---------------

Die kleine Kalibrierung umfasst mit acht Standards den Konzentrationsbereich zwischen 0,50 bis 50,00 ppt und die große Kalibrierung, ebenfalls mit acht Standards, den Bereich von 50,00 bis 350,00 ppt. Beide Kalibrierungen sind in den Tabellen 10 und 11 mit den eingewogenen Werten aufgelistet.

Bezeichnung	ppb Pu	V _{ges} /mL	V _{Pu} /mL	V _{HNO3} /mL
0,500 ppt	$5,10 \cdot 10^{-4}$	29,90	0,15	29,74
7,143 ppt	$7,28 \cdot 10^{-3}$	29,77	2,14	27,63
14,286 ppt	0,0145	29,71	4,27	25,55
21,429 ppt	0,0218	29,68	6,40	23,27
28,571 ppt	0,0288	30,01	8,53	21,48
35,714 ppt	0,0363	29,76	10,68	19,08
42,857 ppt	0,0430	29,44	12,50	16,94
50,000 ppt	0,0510	29,80	15,00	14,80

Tabelle 10 genaue Werte der kleinen Pu-Kalibrierung

Tabelle 11 genaue Werte für die große Pu Kalibrierung

Bezeichnung	ppb Pu	V _{ges} /mL	V _{Pu} /mL	V _{HNO3} /mL
50,000 ppt	0,0515	29,65	0,15	29,50
92,857 ppt	0,0955	29,62	0,28	29.34
135,714 ppt	0,1401	29,49	0,41	29,09
178,571 ppt	0,1838	29,70	0,54	29,16
221,429 ppt	0,2279	30,71	0,67	29,05
264,286 ppt	0,2740	29,55	0,80	28,75
307,143 ppt	0,3177	29,60	0,93	28,68
350,000 ppt	0,3630	29,56	1,06	28,51

Im Anschluss muss das Plutonium in die vierte Oxidationsstufe gebracht werden, damit die Trennung an der TEVA Säule möglich ist. Hierfür wird eine Lösung Eisen (II)-Aminosulfonat mit 0,6 M benötigt.

Zu Anfang wird ein Wasserbad aufgebaut, da eine Temperatur von 70°C benötigt wird. In der Zeit, in der das Wasser sich langsam erwärmt, werden die benötigten Substanzen abgewogen. Zunächst werden 5,7 g Sulfaminsäure benötigt. Die verwendete Säure stammt von der Firma VWR Chemicals. Diese werden anschließend in 15 mL H₂O aufgelöst. Anschließend werden die abgewogenen 700 mg der Eisenspähne des Lieferanten

Merck hinzugegeben. Unter Rühren werden die beiden Feststoffe so lange im Wasserbad gelassen, bis diese sich vollständig zersetzt haben. Im Anschluss wird die entstandene Eisensulfamatlösung filtriert und mit Wasser bis auf 20 mL aufgefüllt. Die Flüssigkeit besitzt eine leicht türkise Farbe, welche mit längerer Standzeit sich mehr in das grüne Farbspektrum umfärbt und ein gutes Indiz für die Frische der Lösung ist. Nachdem das Eisen (II)-Aminosulfonat fertig ist, wird noch Natriumnitrit verdünnt. Eine Übersicht der Chemikalien und Hersteller ist in Tabelle 12 aufgelistet.

Chemikalie	Molare	Masse	in	Benötigte Konzentration	Lieferant
	g/mol				
Sulfaminsäure	97,09			0,6 M	VWR Chemicals
Eisenspähne	55,85				Merck
Natriumnitrit	69,00			3,5 M	Fluka

Tabelle 12 Chemikalien für Plutonium

Die Plutoniumprobe wird ebenfalls aus dem Zwischenstandard entnommen, welche in 3 M HNO₃ aufgenommen wurde und eine Konzentration von 0,66 ppb hat. Für die beiden folgenden Messreihen 9 und 10 werden für die insgesamt 48 Schritten pro Reihe durchgeführt. Für die Probenbeladung werden hierbei 2 mL von Uran/Thorium (Zwischenstandard 3,33 ppb in 3 M HNO₃) abgewogen und beiseitegestellt. Anschließend wird 1 mL Plutonium abgewogen und in ein 90°C warmes Wasserbad gestellt. Anschließend werden 0,2 mL von dem Eisen-(II)-Aminosulfonat dazugegeben und nach zwei Minuten werden 0,05 mL der NaNO₂ Lösung hinzugeben. Dabei gilt es zu beachten, dass es zu einer Gasentwicklung von Stickoxiden kommt. Nach 20 Minuten sind diese vollständig entfernt und die Probenlösung kann auf Raumtemperatur herabkühlen.

Während die Probenlösung für die 20 Minuten im Wasserbad ist, werden die Konditionierungsschritte für die UTEVA und TEVA Säulen durchgeführt und aufgefangen. Nachdem die Plutoniumlösung abgekühlt ist, kann sie zusammen mit dem Gemisch aus Uran und Thorium auf die Säule gegeben werden.

Anschließend können die Schritte wie zuvor durchgeführt werden. Für die Messung mit dem Massenspektrometer wird die kleine Kalibrierung für Thorium und Uran für beide Messreihen verwendet. Für Plutonium wird eine kleine Kalibrierung und eine große Kalibrierung verwendet. Die Bestimmtheitsmaße sind in der folgenden Tabelle gesammelt dargestellt.

Messreihe	Nuklid	Kalibrierung	\mathbb{R}^2
	Th	Klein	0,9997
9	U	Klein	0,9987
,	Pu	Klein	0,9887
	Pu	Groß	0,9999
10	Th	Klein	0,9975
	U	Klein	0,9977
	Pu	Klein	0,9823
	Pu	Groß	0,9998

Tabelle 13 Bestimmtheitsmaße für Messreihen 9 & 10

Das geringere Bestimmtheitsmaß der kleinen Kalibrierung lässt sich dadurch erklären, dass die Konzentrationen sehr gering sind im Vergleich zu den bisherigen Kalibrierungen. Aus diesem Grund ist eine größere Differenz zwischen den theoretischen und praktischen Werten entstanden. Mit dem gleichen Vorgehen der bisherigen Messreihen wird anschließend die Konzentration und die Wiederfindungsrate bestimmt und zusätzlich die Fehler mithilfe der DIN 32645 ermittelt.

Die Wiederfindungsraten für Uran und Thorium sind in Abbildung 31 zusammen mit den entsprechenden Fehlern aufgetragen. Dabei werden die Ergebnisse der Reihe 10 für Thorium graphisch nicht dargestellt, da die Fehler so hoch waren, dass darüber keine Aussage getätigt werden kann und somit als ungültig angesehen wird. Ebenfalls zweifelhaft wirkt die Wiederfindungsrate für das Thorium der neunten Messreihe, welche graphisch mitdargestellt ist. Dieser Wert beträgt 168% und die Wiederfindungsraten für Säulen liegt im Normalfall zwischen 60-80%. Ebenso ist der Wert für das Uran aus der Hingegen das Uran aus dieser Messreihe mit 90,68% ebenfalls sehr hoch. Dementsprechend sind die Fehlerbalken auch deutlich größer als im Vergleich zu den bisherigen Messreihen.



Abbildung 31 Wiederfindungsraten Reihe 9 und 10



Abbildung 32 Wiederfindungsraten für Plutonium (Reihe 9 und 10)

Anhand des Kurvenverlaufs in Abbildung 32 wird sofort deutlich, dass das Plutonium nicht vollständig in der IV-Oxidationsstufe vorliegen kann. Zusätzlich wird das Plutonium direkt in den Schritten D und E aus der TEVA Säule herausgewaschen, sodass in der Elution deutlich weniger gelöst werden kann. Es kann zudem gesehen werden, dass sich über die weiteren Schritte eine Spur Plutonium zieht. Die Wiederfindungsraten deuten ebenfalls auf eine fehlerhafte Oxidationsstufe hin, da diese einen fehlerhaften Wert von mehreren hundert Prozent besitzen. Durch diese Erkenntnis wird im Folgenden die Oxidationsstufe des Plutoniums im Mittelpunkt der Durchführung und Auswertung stehen. Aus diesem Grund erfolgen vier neue Messreihen für die TEVA Säulen, die unterschiedliche Mengen des Eisen-(II)-Aminosulfonats und Natriumnitrits haben.

- Messreihe 11: 0,5 mL Eisen-(II)-Aminosulfonat + 0,125 mL NaNO₂ + 3,375 mL H₂O
- Messreihe 12: 1 mL Eisen-(II)-Aminosulfonat + 0,25 mL NaNO₂ + 2,75 mL H₂O
- Messreihe 13: 1,5 mL Eisen-(II)-Aminosulfonat + 0,375 mL NaNO₂ + 2,125 mL H₂O
- Messreihe 14: 2 mL Eisen-(II)-Aminosulfonat + 0,5 mL NaNO₂ + 1,5 mL H₂O

Für jede dieser Messreihen werden insgesamt 1 mL Plutonium abgewogen und in ein 90°C warmes Wasserbad gegeben. Die Zeit, nach der das Natriumnitrit hinzugegeben wird, beträgt weiterhin zwei Minuten.

Die Schritte der Vorkonditionierung werden für diese Messreihen nicht mehr aufgefangen, sodass insgesamt 6 Schritte pro Messreihe entstehen.

Nach anschließender Messung mit dem Massenspektrometer werden die Konzentrationen und Wiederfindungsrate mithilfe der kleinen Kalibrierung ($R^2 = 0,9791$) und der großen Kalibrierung ($R^2 = 0,9994$) für Plutonium bestimmt und die Fehleranalyse durchgeführt. Das Resultat ist der folgenden Abbildung zu entnehmen.



Abbildung 33 Wiederfindungsraten Reihe 11 - 14

Es ist zu erkennen, dass die Überlegungen der Messreihen nicht den erwünschten Erfolg erzielt haben und das Plutonium weiterhin nicht in der richtigen Oxidationsstufe vorliegt. Dies lässt sich erneut durch die sehr hohe und somit fehlerhafte Wiederfindungsrate für alle vier Messreihen und die großen Fehlerbalken erkennen. Zusätzlich wäscht sich das Plutonium erneut in den ersten Schritten wieder raus. Eine erste Überlegung an dieser Stelle ist, dass sich das Plutonium nicht von dem Harz gelöst hat. Daher wird für die Elution die Flusssäure um einen Faktor zehn erhöht. Mit der neuen Konzentration von 0,1 M HCl und 0,6 M HF ergab dies jedoch als Ergebnis, dass die Säulen keine nennenswerte Elution der Probe ergaben und die Säulen leer sind.

Da aus den Säulen somit nachweislich kein weiteres Plutonium eluiert werden konnte, gilt es nun erneut zu überlegen, welche Ursache die fehlerhafte Oxidationsstufeneinstellung hat. Die Vermutung fällt dabei auf die Konzentration von der Probe und auf die verwendete Lösung für die Elution. Es werden daher fünf Messreihen mit jeweils sechs Schritten erstellt.

Diese variieren in den Probenkonzentrationen, welche von 1 mL auf 0,1 mL reduziert werden und mit 0,9 mL Wasser auf insgesamt 1 mL gebracht werden. Zusätzlich wird bei zwei Messreihen 5 mL 0,1% Hydroxylamin als Elutionsmittel verwendet.

Ebenso erfolgt eine Variation der Zeitspanne zwischen der Zugabe von den 2 mL Eisen-(II)-Aminosulfonat und den 0,5 mL Natriumnitrit. Die dadurch resultierenden Reihen sind folgendermaßen definiert.

- Reihe 15: 1 mL Plutonium + 0,06 M HF + 5min Wartezeit
- Reihe 16: 0,1 mL Plutonium + 0,06 M HF + 2min Wartezeit
- Reihe 17: 0,1 mL Plutonium + 0,06 M HF + 5min Wartezeit
- Reihe 18: 1 mL Plutonium + Hydroxylamin + 5min Wartezeit
- Reihe 19: 0,1 mL Plutonium + Hydroxylamin + 5min Wartezeit

Nachdem die TEVA-Säulen wieder vorkonditioniert wurden, werden die Schritte der Probenbeladung, dem Spülen der Probengefäße, den Waschvorgängen, der Umkonditionierung und dem Eluieren mittels der Massenspektrometrie erneut gemessen. Für die Kalibrierungen werden für Plutonium erneut die kleine Kalibrierung (R^2 =0,9823) und die große Kalibrierung (R^2 =0,9998) erstellt. Anschließend werden erneut die Konzentrationen und Wiederfindungsraten zusammen mit den Fehlern berechnet und anschließend graphisch in Abbildung 34 dargestellt.



Abbildung 34 Wiederfindungsraten Reihen 15-19

Der Verlauf der Graphen zeigt erneut, dass die Oxidationsstufeneinstellung nicht erfolgreich war. Des Weiteren ist zu sehen, dass die Wiederfindungsraten hohe fehlerhafte Werte aufweisen und die Fehlerbalken ebenfalls sehr groß sind. Zudem haftet das Plutonium bereits bei der Probenbeladung teils nicht am Harz und wäscht sich im folgenden Schritt wieder raus. Beim Eluieren erkennt man jedoch, dass die Trennmethode durchaus funktioniert, da sich sowohl mit der Flusssäure als auch mit dem Hydroxylamin etwas von der Probe lösen lässt, wenn man die negative Wiederfindungsrate der Messreihe 19 nicht beachtet. Es sind weiterhin Versuche mit weiteren Stoffen gemacht worden. Jedoch ist es nicht möglich gewesen aufgrund eines Defekts des ICP-QMS, diese mithilfe einer Messung auszuwerten und darzustellen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit ist ein Vorgehen gezeigt worden, bei dem eine schnelle und effiziente Methode für die simultane Separation leichter Actinoide mithilfe von extraktionschromatographischen Harzen zuerst getestet und anschließend optimiert wurde.

Im ersten Teil wurde sich dabei um die Trennung von Uran und Thorium gewidmet. Dies funktionierte bereits am Anfang gut, benötigte aber jedoch zwei kleine Optimierungen. Im nächsten Schritt folgte zusätzlich die Durchführung der Trennung mit Plutonium. Hier zeigte sich erneut, dass die Optimierung für den ersten Teil erfolgreich war, aber es jedoch zu enormen Problemen mit der Oxidationsstufeneinstellung des Plutoniums kam. Diese konnten auch mithilfe mehrerer Variationen nicht beseitigt werden.

Somit gilt es als Ausblick zu überprüfen, ob die Einstellung der Oxidationsstufen mit den zwei folgenden Alternativen funktioniert und somit die Trennung vollständig durchgeführt werden kann. Die erste Idee besteht darin, dass man statt dem Eisen-(II)-Aminosulfonat 2 mL 1 M Ammoniumiodid verwendet und eine kleine Spatelspitze Natriumnitrit verwendet. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die entsprechende Oxidationsstufe zu erreichen, indem 1,7 M Eisensulfat verwendet wird und anschließend 0,4 mL 3 M Natriumnitrit hinzuzufügt wird.

Im Anhang befindet sich zur Übersicht die fertig optimierte Trennung für Uran und Thorium mit den jeweils verwendeten Chemikalien und den benötigten Mengen.

6 Literaturverzeichnis

6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Demtröder, *Experimentalphysik 4 : Kern-, Teilchen- und Astrophysik, Springer-Lehrbuch.* Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2017.
- [2] International Atomic Energy Agency, *History*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.iaea.org/about/overview/history (Zugriff am: 23. Februar 2022).
- [3] S. C. Metzger *et al.*, "Optimization of uranium and plutonium separations using TEVA and UTEVA cartridges for MC-ICP-MS analysis of environmental swipe samples, Talanta", *Talanta*, Jg. 198, S. 257–262, 2019, doi: 10.1016/j.talanta.2019.02.034.
- [4] H. Krieger, *Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes, Lehrbuch.* Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2019.
- [5] Nucleonica GmbH, Karlsruhe Nuclide Chart Online: KNCO ++. [Online]. Verfügbar unter: https://nucleonica.com/Application/KNCOPlus.aspx
- [6] Wikipedia, *Periodensystem*. [Online]. Verfügbar unter: https://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem (Zugriff am: 19. Februar 2022).
- [7] E. Riedel und C. Janiak, *Anorganische Chemie : mit DVD*. Berlin: De Gruyter, 2007. [Online]. Verfügbar unter: https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIB-KAT%3A528354574
- [8] H. Sicius, *Handbuch der chemischen Elemente*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2021.
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg und G. Fischer, Anorganische Chemie / Holleman/Wiberg ; begründet von A.F. Holleman, fortgeführt von Egon und Nils Wiberg ; Sachregister erstellt von Gerd Fischer ; Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide. Berlin: De Gruyter, 2017.
- [10] Douglas A. Skoog, James J. Leary, Instrumentelle Analytik: Grundlagen Geräte -Anwendungen. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
- [11] D. C. Harris, G. Werner und T. Werner, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2014.
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg und G. Fischer, Anorganische Chemie / Holleman/Wiberg ; begründet von A.F. Holleman, fortgeführt von Egon und Nils

Wiberg ; Sachregister erstellt von Gerd Fischer ; Band 1: Grundlagen und Hauptgruppenelemente. Berlin: De Gruyter, 2017.

- [13] M. Gey, Instrumentelle Analytik und Bioanalytik : Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikationen, Springer eBook Collection. Berlin: Springer Spektrum, 2021. [Online]. Verfügbar unter: https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIB-KAT%3A1769711805
- [14] U. Ritgen, Analytische Chemie I, Springer eBook Collection. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019. [Online]. Verfügbar unter: https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT%3A1691532134
- [15] TRISKEM INTERNATIONAL, "psteva-resinde160927", 2015. [Online]. Verfügbar unter: https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f4782639ebbd2.37974536/PS_TEVA-Resin_DE_160927.pdf
- [16] TRISKEM INTERNATIONAL, "psuteva-resinde160927", 2015. [Online]. Verfügbar unter: https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f4782831ff1a0.70668014/PS_UTEVA-Resin_DE_160927.pdf
- [17] J. H. Gross, Massenspektrometrie: ein Lehrbuch. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2013. [Online]. Verfügbar unter: https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIB-KAT%3A729062287
- [18] J. H. Gross, Massenspektrometrie: Spektroskopiekurs kompakt. Berlin: Springer Spektrum, 2019.
- [19] Wikipedia, Brennerdüse. [Online]. Verfügbar unter: https://de.wikipedia.org/wiki/Massenspektrometrie_mit_induktiv_gekoppeltem_Plasma#/media/Datei:ICP-Brennerduese.png (Zugriff am: 22. Februar 2022).

7 Abbildungsverzeichnis

7 Abbildungsverzeichnis

Karlsruher Nuklidkarte [1]	7
Ausschnitt Karlsruher Nuklidkarte [5]	8
Beispiel eines Alpha-Zerfalls [5]	9
Beispiel eines β –-Zerfalls [5]	9
Beispiel eines β +-Zerfalls [5]	10
Periodensystem der Elemente [6]	11
Position von Thorium im PSE [6]	12
Ausschnitt der Karlsruher Nuklidkarte für Thorium [5]	12
Oxidationsstufen für Thorium [9]	13
Position von Uran im PSE [6]	14
Auszug aus der Karlsruher Nuklidkarte für Uran [5]	14
Oxidationsstufen für Uran [9]	15
Position von Plutonium im PSE [6]	15
Auszug aus der Karlsruher Nuklidkarte für Plutonium [5]	16
Oxidationsstufen für Plutonium [9]	17
Schema der Chromatographie [11]	18
chemische Struktur TEVA [15]	20
chemische Struktur UTEVA [16]	21
Allgemeines Schema eines MS [17]	21
Darstellung eines Magnetsektoren-Analysator [10]	23
Darstellung eines einfachen Detektors [10]	24
Prinzip einer ICP-Ionenquelle [19]	25
Darstellung eines Quadrupols [18]	26
Experimentelle Aufbau	29
Säulenkolonne	31
Eindampfen von mehreren Schritten	33
Wiederfindungsrate Reihe 1 und 2	37
Wiederfindungsraten der Reihen 3 und 4	39
Wiederfindungsraten der Messreihen 5 und 6	41
Wiederfindungsraten der Messreihen 7 und 8	41
Wiederfindungsraten Reihe 9 und 10	46
Wiederfindungsraten für Plutonium (Reihe 9 und 10)	46
Wiederfindungsraten Reihe 11 - 14	48
Wiederfindungsraten Reihen 15-19	49

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 theoretische Werte der Zwischenstandards für U und Th	28
Tabelle 2 genaue Werte der Zwischenstandards für U und Th	28
Tabelle 3 Übersicht der Säuren	
Tabelle 4 genaue Werte der kleinen U/Th-Kalibrierung	
Tabelle 5 genaue Werte der großen U/Th-Kalibrierung	34
Tabelle 6 Bestimmtheitsmaße für die Messreihen 1 & 2	
Tabelle 7 Bestimmtheitsmaße für die Messreihen 3 & 4	
Tabelle 8 Bestimmtheitsmaße für Messreihen 5-8	40
Tabelle 9 Werte der Zwischenstandards für Pu	42
Tabelle 10 genaue Werte der kleinen Pu-Kalibrierung	43
Tabelle 11 genaue Werte für die große Pu Kalibrierung	43
Tabelle 12 Chemikalien für Plutonium	44
Tabelle 13 Bestimmtheitsmaße für Messreihen 9 & 10	45

9 Anhang

9 Anhang

Chemikalie	Reinheit	Bedarf pro	Konzentration	Für Verdün-	Auf
		Probe		nung	50 mL
3 M HNO ₃	Suprapur	36 mL	69 % / 15,429 M	9,7220 mL	50 mL
0,01 M HNO3	Suprapur	3 mL	69 % / 15,429 M	0,0324 mL	50 mL
0,02 M HNO ₃	Suprapur	7 mL	69 % / 15,429 M	0,0648 mL	50 mI
0,05 M HF	EMSURE		48 % / 27,879 M	0,0090 mL	JUIIL
9 M HCl	Suprapur	6 mL	30 % / 9,4457 M	47,6407 mL	50 mL
0,1 M HCl	Suprapur	10 mL	30 % / 9,4457 M	0,5293 mL	50 mI
0,06 M HF	EMSURE		48 % / 27,879 M	0,1076 mL	JUIIL

Notwendige Chemikalien

Säulenkolonne

Schritt	Größe	Erledigt
Säule mit UTEVA Harz füllen (0,39 g/mL)	1 mL / 0,39 g	
UTEVA Harz mit 0,01 M HNO ₃ vorkonditionieren	3 mL	
UTEVA Harz mit 3 M HNO ₃ vorkonditionieren	5 mL	
Säule mit TEVA Harz füllen (0,35 g/mL)	2 mL / 0,70 g	
TEVA Harz mit 3 M HNO ₃ vorkonditionieren	5 mL	
TEVA Säule über UTEVA Säule stellen		
Säulenkolonne mit Probe (in 3 M HNO ₃) beladen	3 mL	
Probengefäß mit 3 M HNO ₃ spülen	3 x 1 mL	
Säulenkolonne mit 3 M HNO3 waschen	2 x 5 mL	
UTEVA und TEVA Säulen voneinander trennen		

UTEVA Säule für Uran

Schritt	Größe	Erledigt
UTEVA Harz mit 3 M HNO ₃ waschen	5 mL	
Uran mit 0,02 M HNO ₃ und 0,05 M HF eluieren	7 mL	
Lösung bis zur Trockne eindampfen	200 °C	
In 2 %iger HNO ₃ aufnehmen, 5 min ins Ultraschallbad	2,5 mL	

TEVA Säule für Plutonium

Schritt	Größe	Erledigt
TEVA Harz mit 3 M HNO ₃ waschen	5 mL	
TEVA Harz mit 9 M HCl umkonditionieren	6 mL	
Plutonium mit 0,1 M HCl und 0,006 M HF eluieren	2 x 5 mL	
Lösung bis zur Trockne eindampfen	200 °C	
In 2%iger HNO ₃ aufnehmen, 5 min ins Ultraschallbad	2,5 mL	