



# Bachelorarbeit

Isotopenbestimmung leichter Actinoide mittels Triple-Quadrupol-Massenspektrometrie

> Lukas-Morris Schramm Matrikelnummer: 10007102

Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Fakultät für Mathematik und Physik Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

06. Mai 2022

Prüfer: Prof. Dr. Georg Steinhauser Betreuer: Dr. Dorian Zok

# Eigenständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Tabellen und Abbildungen sind, soweit nicht mit einer Quelle gekennzeichnet, selbst erstellt worden.

Hannover, den 06.Mai 2022

Lukas-Morris Schramm

# Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Georg Steinhauser danken. Durch ihn wurde es mir im Rahmen dieser Arbeit nicht nur ermöglicht einen Einblick in das wirkliche wissenschaftliche Arbeiten an einem Institut zu bekommen, sondern ich bekam ebenfalls die Möglichkeit auf einer internationalen Fachkonferenz wie der MARC XII über meine Arbeit zu sprechen und mich mit anderen Leuten desselben Faches darüber auszutauschen. Außerdem möchte ich ihm hiermit dafür danken, dass er sich immer Zeit für meine Probleme und Fragen genommen hat und wir immer eine Lösung erarbeiten konnten.

Weiterhin möchte ich denjenigen danken, die diese Arbeit ferner betreut haben. Hierbei gilt besonderer Dank Herrn Dr. Dorian Zok und Herrn Tobias Blenke, welche ich, teilweise sogar nach Verlassen des Institutes und nach Antritt einer neuen Arbeitsstelle, für jede Frage um Hilfe bitten konnte. Ich danke Ihnen ebenfalls für die Einführung an das für diese Arbeit ausgewählte Messsystem und dafür, dass sie mir gezeigt haben, wie man richtig und vernünftig in einem Labor-Alltag arbeitet.

Ich möchte auch allen am Institut meinen Dank aussprechen, welche dafür gesorgt haben, dass die Zeit da soviel Spaß gemacht hat. Dazu zählen insbesondere Felix, Jarek, Sandra und Paul. Ohne euch, wäre es nur halb so witzig gewesen.

Ebenfalls gilt besonderer Dank Herrn Dr. Stefan Bister, welcher mich als Neuling am Institut nicht nur sehr eifrig und leidenschaftlich unterwiesen hat, sondern auch immer für Fragen hinsichtlich administrativer Probleme zur Verfügung stand.

Zum Schluss möchte ich mich bei allen Freunden und Verwandten bedanken, die sich die Zeit genommen haben, meine Arbeit zu lesen und mich auf Fehler oder eventuelle Unklarheiten hinzuweisen. Hierbei möchte ich besonders Herrn Carsten Schramm hervorheben, ohne dessen finanzielle und mentale Unterstützung sowohl das Studium als solches als auch die Reise zu meiner ersten Fachkonferenz für mich nicht möglich gewesen wäre.

# Inhaltsverzeichnis

| 1        | Ein      | leitung   | 4         |
|----------|----------|---|-----------|
| <b>2</b> | The      | eoretische Grundlagen                                     | 6         |
|          | 2.1      | Elemente und Isotope                                      | 6         |
|          |          | 2.1.1 Elemente  | 6         |
|          |          | 2.1.2 Isotope   | 7         |
|          | 2.2      | Radioaktivität  | 9         |
|          |          | 2.2.1 Radioaktiver Zerfall                                | 9         |
|          |          | 2.2.2 Strahlungsarten                                     | 9         |
|          | 2.3      | Actinoide   | 11        |
|          |          | 2.3.1 Das Element Uran                                    | 12        |
|          |          | 2.3.2 Das Element Plutonium                               | 13        |
|          | 2.4      | Nukleare Forensik von Uran und Plutonium                  | 15        |
|          |          | 2.4.1 Bedeutung für die Radioökologie                     | 15        |
|          |          | 2.4.2 Militärische Anwendung                              | 16        |
|          |          | 2.4.3 Zivile Anwendung                                    | 17        |
|          |          | 2.4.4 Der Nuklearunfall von Tschernobyl                   | 21        |
| 3        | Mat      | terial und Methoden                                       | <b>24</b> |
|          | 3.1      | Verwendete Materialien                                    | 24        |
|          | 3.2      | Massenspektrometrie                                       | 24        |
|          |          | 3.2.1 Induktiv gekoppeltes Plasma                         | 25        |
|          |          | 3.2.2 Tripel-Quadrupol Massenspektrometer                 | 26        |
|          | 3.3      | Isotopenbestimmung  | 28        |
|          | 3.4      | Gasreaktion   | 28        |
| 4        | <b>D</b> | abariana an I Distancian                                  | 90        |
| 4        | Erg      | ebnisse und Diskussion                                    | 30        |
|          | 4.1      | Optimierung des Messsignals                               | 30        |
|          | 4.2      | Bestimmung von Isotopen und Isotopenverhaltnissen         | 32        |
|          | 4.3      | Ansatze zur massenspektrometrischen Trennung von Isotopen | 34        |
| <b>5</b> | Zus      | ammenfassung und Ausblick                                 | 39        |
| 6        | Anł      | nang  | 40        |
|          |          | -   |           |

## 1 Einleitung

Seit der Entdeckung der Spaltung von Uran-Atomkernen durch Otto Hahn und der dabei frei werdenden Energie hat sich die Nutzung von Uran stark verändert. Es wurde zuvor vor allem zum Färben von Gläsern und Geschirr genutzt. Hierfür wurde Uran bereits im 19. Jahrhundert aus Minen abgebaut, wo es in seiner natürlichen Form (auch Natururan) vorkommt.

Es liegt hier in Form von drei Isotopen vor, von denen zwei sehr langelebig sind. Die langlebigen Isotope sind <sup>235</sup>U und <sup>238</sup>U. Bei dem instabilen Isotop handelt es sich um <sup>234</sup>U. Die Häufigkeit der Isotope ist ungleich verteilt. <sup>238</sup>U besitzt im Natururan einen Massenanteil von 99.2742 %. <sup>234</sup>U und <sup>235</sup>U besitzen dabei einen Massenanteil von 0.0054 % bzw. 0.7204 %. Die Isotope haben dabei Halbwertszeiten von  $T_{1/2} = 2.455 \times 10^5$  a (<sup>234</sup>U),  $T_{1/2} = 7.038 \times 10^8$  a (<sup>235</sup>U) und  $T_{1/2} = 4.468 \times 10^9$  a (<sup>238</sup>U). Natururan hat ein recht hohes natürliches Vorkommen in der Erdkruste. Es besitzt einen Massenanteil von  $4 \times 10^{-4}$  %.<sup>1</sup>

Nach 1938 hat sich die Nutzung von Uran vor allem zur Energiegewinnung geändert. Hierbei gibt es sowohl zivile als auch militärische Anwendungen. Bei den zivilen Anwendungen stehen im Rahmen dieser Arbeit vor allem Kernreaktoren im Fokus. Bei den militärischen Anwendungen handelt es sich vor allem um den Bau von Kernwaffen.

Mit dem Atomsperrvertrag (englisch: Non-Proliferation Treaty kurz: NPT) wurde nach Artikel I der Austausch und die Weitergabe von Kernwaffen sowie die Errichtung eines Projektes zum Bau von Kernwaffen verboten. Hierbei sind die Isotopenverhältnisse des jeweiligen Brennstoffs von herausragender Bedeutung, da gleichzeitig wird nach Artikel IV jedes Land dazu ermutigt wird, die Kernenergie zu friedlichen Absichten zwecks Energiegewinnung zu nutzen.Hierfür ist je nach Verwendungszweck eine entsprechende Anreicherung des Isotops <sup>235</sup>U notwendig. Der Grad der Anreicherung erlaubt dann einen Rückschluss darauf, zu welchem Zweck das Uran verwendet werden sollte. Hierbei muss der <sup>235</sup>U-Anteil des spaltbaren Materials bei Kernwaffen höher sein als bei dem Brennstoff eines Reaktors. Der Grund hierfür ist, dass die kritische Masse des Urans sonst so groß wird, dass der Bau einer Kernwaffe nicht mehr praktikabel ist.

Diese Aufgabe ist einer der zentralen Aufgaben in der Wissenschaft der Nuklearen Forensik. Mittels nuklear-forensischer Methoden lässt sich dann die Einhaltung des NPT überwachen. Außerdem ist es in der nuklearen Forensik möglich, Reaktorunfälle z.B. den Unfall 1986 in Tschernobyl zu verstehen und Fragen hinsichtlich des Ablaufes und der Gründe solcher Unfälle zu beantworten. Dies dient vor allem der Sicherheit bei der Nutzung von Kernenergie.

Es ist außerdem zu berücksichtigen, dass aus dem Uran in einem Kernreaktor auch Plutonium erzeugt wird, welches nicht in der Natur vorkommt. In Abhängigkeit des Abbrandes kann Plutonium ebenfalls für militärische Zwecke verwendet werden. Hier liefert die Analyse der Isotope des Brennstoff erneut Aufschluss darüber, wie lange der Brennstoff sich im Reaktor befunden hat und welche Plutonium Isotope dabei in welchem Maß entstanden sind.<sup>1</sup> Da aber auch Plutonium mehrere Isotope mit einer langen Halbwertszeit besitzt und diese anfällig für Interferenzen sind, ist eine BEstimmung von Isotopen und Isotopenverhältnissen mit radiometrischen Messungen in ihrer Auswertung sehr aufwendig und umständlich. Zur Bestimmung von Isotopen und Isotopenverhältnissen ist daher eine andere Messmethode ratsam. Hierfür eignet sich besonders gut die Massenspektrometrie, da sie nicht auf der Messung der ausgesandten ionisierenden Strahlung der Isotope basiert. Stattdessen werden hier Ionen gemessen, welche durch unterschiedliche Masse-zu-Ladung-Verhältnisse (auch m/z-Verhältnis) getrennt werden. Hierbei lassen sich während der Messung die Teilchen mit den jeweiligen m/z-Verhältnissen zählen, wodurch sich dann die entsprechenden Verhältnisse berechnen lassen.<sup>2</sup> Vor der Messung müssen die Proben chemisch aufbereitet werden, um für das Massenspektrometer zugänglich gemacht zu werden. Dies geschieht zum Beispiel durch eine chemische Abtrennung der zu untersuchenden Elemente aus der Probe und das Verdünnen in einer Säure. Diese Messmethode liefert allerdings eine Herausforderung bei Isotopen, welche die gleiche Masse bzw. das gleiche m/z-Verhältnis vorweisen. Derartige Ionen interferieren im Massenspektrometer. Diese Interferenzen werden isobare Interferenzen genannt. Sie können z. B. bei der gleichzeitigen Messung von <sup>238</sup>U und <sup>238</sup>Pu auftreten und dafür sorgen, dass diese beiden unterschiedlichen Stoffe demselben Messsignal zugeordnet werden. Eine Möglichkeit zur Lösung dieser Herausforderung liefern sogenannte Gas-Shift-Reaktionen (vgl. Abschnitt 3.4). Der Vorteil besteht dann darin, dass die chemische Abtrennung dieser Elemente hierfür nicht vollständig erfolgt sein muss.

Eine weitere Herausforderung tritt auf bei der Messung durch ein Massenspektrometer, dessen Ionenquelle ein induktiv gekoppeltes Plasma (englisch: *inductively coupled plasma*, kurz: ICP) ist. Hierbei handelt es sich um die vom Plasma induzierte Atomisierung und Ionisation der eingeleiteten Nuklide. Hierbei kommt es dann zum Space-Charge-Effekt. Dieser Effekt hat ebenfalls eine Auswirkung auf das Messignal, da die Zählrate unterschiedlicher Isotope verzerrt wird. Dadurch wird die Bestimmung von Isotopenverhältnissen erschwert.

Ziel dieser Arbeit war, es mithilfe eines Tripel-Quadrupol-Massenspektrometers die Isotopenverhältnisse einer Natururan-Lösung zu bestimmen und mit dem Literaturwert zu vergleichen. Hierbei sollte der Mass-Bias-Effekt entkoppelt werden, um eine Messung durchzuführen, deren Unsicherheit möglichst klein ist. Außerdem soll sie einen Ausblick auf die Möglichkeit geben Uran und Plutonium, welche isobare Interferenzen in einem Massenspektrometer aufweisen können, gleichzeitig zu messen und von einander zu trennen, indem der Oktupol des Massenspektrometers als Gas-Reaktion-Zelle genutzt wird.

# 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zuerst Grundbegriffe erläutert und allgemeine Grundlagen zur Radioaktivität erklärt. Die radioöokologische Bedeutung der Elemente Uran, aber auch Plutonium, steht dabei im Fokus.

## 2.1 Elemente und Isotope

#### 2.1.1 Elemente

Die heutzutage bekannten Elemente sind im Periodensystem der Elemente dargestellt. Sie sind dort nach ihrer Ordnungszahl Z aufgelistet. Das Periodensystem lässt sich in mehrere Gruppen ähnlicher chemischer Eigenschaften aufteilen. Eine gesonderte Rolle nehmen die f-Block Elemente (Lanthanoide und Actinoide) ein. Diesen widmet sich diese Arbeit.

| 1                    |                    |              |                              |              |              |              |           |              |              |               |             |                      |                      |                        |                        |                    | 18          |
|----------------------|--------------------|--------------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------|--------------|---------------|-------------|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|--------------------|-------------|
| 1                    |                    |              |                              |              |              |              |           |              |              |               |             |                      |                      |                        |                        |                    | 2           |
| н                    |                    |              |                              |              |              |              |           |              |              |               |             |                      |                      |                        |                        |                    | He          |
| hydrogen             |                    |              |                              |              |              |              |           |              |              |               |             |                      |                      |                        |                        |                    | helium      |
| [1.00784<br>1.00811] | 2                  |              | Key:                         |              |              |              |           |              |              |               |             | 13                   | 14                   | 15                     | 16                     | 17                 | 4.002602(2) |
| 3                    | 4                  |              | atomic num                   | nber         |              |              |           |              |              |               |             | 5                    | 6                    | 7                      | 8                      | 9                  | 10          |
| Li                   | Be                 |              | Symb                         | ol           |              |              |           |              |              |               |             | B                    | С                    | N                      | 0                      | F                  | Ne          |
| lithium              | beryllium          |              | name                         |              |              |              |           |              |              |               |             | boron                | carbon               | nitrogen               | oxygen                 | fluorine           | neon        |
| [6.938<br>6.997]     | 9.0121831(5)       |              | standard ato<br>weight / ran | mic<br>ge    |              |              |           |              |              |               |             | [10.806<br>10.821]   | [12.0096<br>12.0116] | [14.00643<br>14.00728] | [15.99903<br>15.99977] | 18.998403163(6)    | 20.1797(6)  |
| 11                   | 12                 |              | -                            | _            |              |              |           |              |              |               |             | 13                   | 14                   | 15                     | 16                     | 17                 | 18          |
| Na                   | Mg                 |              |                              |              |              |              |           |              |              |               |             | AI                   | Si                   | P                      | S                      | CI                 | Ar          |
| sodium               | magnesium          |              |                              |              |              |              |           |              |              |               |             | aluminium            | silicon              | phosphorous            | sulphur                | chlorine           | argon       |
| 22.98976928(2)       | [24.304<br>24.307] | 3            | 4                            | 5            | 6            | 7            | 8         | 9            | 10           | 11            | 12          | 26.9815385(7)        | [28.084<br>28.086]   | 30.973761998(5)        | [32.059<br>32.076]     | [35.446<br>35.457] | 39.948(1)   |
| 19                   | 20                 | 21           | 22                           | 23           | 24           | 25           | 26        | 27           | 28           | 29            | 30          | 31                   | 32                   | 33                     | 34                     | 35                 | 36          |
| K                    | Ca                 | Sc           | Ti                           | V            | Cr           | Mn           | Fe        | Co           | Ni           | Cu            | Zn          | Ga                   | Ge                   | As                     | Se                     | Br                 | Kr          |
| potassium            | calcium            | scandium     | titanium                     | vanadium     | chromium     | manganese    | iron      | cobalt       | nickel       | copper        | zinc        | gallium              | germanium            | arsenic                | selenium               | bromine            | krypton     |
| 39.0983(1)           | 40.078(4)          | 44.955908(5) | 47.867(1)                    | 50.9415(1)   | 51.9961(6)   | 54.938044(3) | 55.845(2) | 58.933194(4) | 58.6934(2)   | 63.546(3)     | 65.38(2)    | 69.723(1)            | 72.630(8)            | 74.921595(6)           | 78.971(8)              | [79.901<br>79.907] | 83.798(2)   |
| 37                   | 38                 | 39           | 40                           | 41           | 42           | 43           | 44        | 45           | 46           | 47            | 48          | 49                   | 50                   | 51                     | 52                     | 53                 | 54          |
| Rb                   | Sr                 | Y            | Zr                           | Nb           | Mo           | Tc           | Ru        | Rh           | Pd           | Ag            | Cd          | In                   | Sn                   | Sb                     | Те                     |                    | Xe          |
| rubidium             | strontium          | yttrium      | zirconium                    | niobium      | molybdenum   | technetium   | ruthenium | rhodium      | palladium    | silver        | cadmium     | indium               | tin                  | antimony               | tellurium              | iodine             | xenon       |
| 85.4678(3)           | 87.62(1)           | 88.90584(2)  | 91.224(2)                    | 92.90637(2)  | 95.95(1)     | [97]         | 101.07(2) | 102.90550(2) | 106.42(1)    | 107.8682(2)   | 112.414(4)  | 114.818(3)           | 118.710(7)           | 121.760(1)             | 127.60(3)              | 126.90447(3)       | 131.293(6)  |
| 55                   | 56                 | 57-71        | 72                           | 73           | 74           | 75           | 76        | 77           | 78           | 79            | 80          | 81                   | 82                   | 83                     | 84                     | 85                 | 86          |
| Cs                   | Ba                 |              | Hf                           | Та           | W            | Re           | Os        | lr           | Pt           | Au            | Hg          | TI                   | Pb                   | Bi                     | Ро                     | At                 | Rn          |
| cesium               | barium             | lanthanoids  | hafnium                      | tantalum     | tungsten     | rhenium      | osmium    | iridium      | platinum     | gold          | mercury     | thallium             | lead                 | bismuth                | polonium               | astatine           | radon       |
| 132.90545196(6)      | 137.327(7)         |              | 178.49(2)                    | 180.94788(2) | 183.84(1)    | 186.207(1)   | 190.23(3) | 192.217(3)   | 195.084(9)   | 196.966569(4) | 200.592(3)  | [204.382<br>204.385] | 207.2(1)             | 208.98040(1)           | [209]                  | [210]              | [222]       |
| 87                   | 88                 | 89-103       | 104                          | 105          | 106          | 107          | 108       | 109          | 110          | 111           | 112         | 113                  | 114                  | 115                    | 116                    | 117                | 118         |
| Fr                   | Ra                 |              | Rf                           | Db           | Sg           | Bh           | Hs        | Mt           | Ds           | Rg            | Cn          | Nh                   | FI                   | MC                     | Lv                     | Ts                 | Og          |
| francium             | radium             | actinoids    | rutherfordium                | dubnium      | seaborgium   | bohrium      | hassium   | meitnerium   | darmstadtium | roentgenium   | copernicium | nihonium             | flerovium            | moscovium              | livermorium            | tennessine         | oganesson   |
| [223]                | [220]              |              | [207]                        | [200]        | [2/1]        | [207]        | [277]     | [2/0]        | [201]        | [202]         | [200]       | [200]                | [209]                | [290]                  | [293]                  | [294]              | [294]       |
|                      |                    | 57           | 58                           | 59           | 60           | 61           | 62        | 63           | 64           | 65            | 66          | 67                   | 68                   | 69                     | 70                     | 71                 |             |
|                      |                    | La           | Ce                           | Pr           | Nd           | Pm           | Sm        | Eu           | Gd           | Tb            | Dy          | Но                   | Er                   | Tm                     | Yb                     | Lu                 |             |
|                      | lanthanoids        | lanthanum    | cerium                       | praseodymium | neodymium    | promethium   | samarium  | europium     | gadolinium   | terbium       | dysprosium  | holmium              | erbium               | thulium                | ytterbium              | lutetium           |             |
|                      |                    | 138.90547(7) | 140.116(1)                   | 140.90766(2) | (44.242(3)   | [145]        | 150.36(2) | 151.964(1)   | 157.25(3)    | 158.92535(2)  | 162.500(1)  | 164.93033(2)         | 167.259(3)           | 108.93422(2)           | 173.045(10)            | 1/4.9008(1)        |             |
|                      |                    | 89           | 90                           | 91           | 92           | 93           | 94        | 95           | 96           | 97            | 98          | 99                   | 100                  | 101                    | 102                    | 103                |             |
|                      |                    | Ac           | Th                           | Ра           | U            | Np           | Pu        | Am           | Cm           | Bk            | Cf          | Es                   | Fm                   | Md                     | No                     | Lr                 |             |
|                      | actinoids          | actinium     | thorium                      | protactinium | uranium      | neptunium    | plutonium | americium    | curium       | berkelium     | californium | einsteinium          | fermium              | mendelevium            | nobelium               | lawrencium         |             |
|                      |                    | [227]        | 232.0377(4)                  | 231.03588(2) | 236.02891(3) | [237]        | [244]     | [243]        | [247]        | [247]         | [251]       | [252]                | [257]                | [258]                  | [259]                  | [200]              |             |

Abbildung 1: Das Periodensystem der Elemente.<sup>3</sup>

Eine Notation zur näheren Unterscheidung von einzelnen Atomen lässt sich durch spezielle Parameter folgendermaßen beschreiben:  ${}_{Z}^{A}X_{B}^{C}$ . Dabei sind die Parameter X, A, Z, C und B so definert:

X ist das Kürzel für ein Element.

A ist die Massenzahl des Atoms. Sie gibt die Summe der sich im Kern befindenen Protonen und Neutronen an.

Z ist die Ordnungszahl des Atoms. Sie gibt die Anzahl der Protonen im Kern an.

C ist die Ladungszahl des Atoms. Diese kann sich z. B. durch Ionisierung ändern.

B ist die Anzahl der Atome eines Elements, welche sich in einer chemischen Verbindung befinden.

Hierbei ist es nicht zwingend erforderlich alle Parameter der Notation zu verwenden. Im Folgenden werden wir am meisten die Parameter die Ordnungszahl Z und die Massenzahl A verwenden, um verschiedene Atome desselben Elementes näher zu unterscheiden.

#### 2.1.2 Isotope

Alle Atome desselben Elementes bestehen aus Kernen mit derselben Anzahl an Protonen. Dennoch sind die Atome desselben Elementes in keinster Weise alle gleich. Der Kern besteht neben Protonen ebenfalls aus Neutronen, welche keine elektrische Ladung aufweisen und daher von der Ordnungszahl Z nicht berücksichtigt werden müssen. Protonen und Neutronen können jedoch wieder als Nukleonen (aus dem lateinischen Wort "Nucleus") zusammengefasst werden. Die Anzahl der Nukleonen wird durch die Massenzahl A beschrieben. Unterscheiden sich zwei Atome eines Stoffes nicht in ihrer Ordnungszahl aber in ihrer Massenzahl, so handelt es sich um verschiedene Isotope desselben Elements. Das chemische Verhalten von Isotopen ist identisch, wohingegen die physikalischen Eigenschaften aufgrund des Massenunterschiedes verschieden sind.<sup>4</sup>

Ein sehr gutes Beispiel hierfür liefert das Element Wasserstoff. Dieser besitzt insgesamt sieben Isotope, von denen die ersten drei in der Natur auftreten:  ${}_{1}^{1}H$ ,  ${}_{1}^{2}H$  und  ${}_{1}^{3}H$ .

| H 1<br>99.9885 | H 2<br>0.0115 | H 3<br>12.312 a                  | H 4<br>3.28 MeV<br>139·10 <sup>−24</sup> s | H 5<br>~1.3 MeV<br>~350·10 <sup>-24</sup> s | H 6<br>1.6 MeV<br>290·10 <sup>-24</sup> s | H 7<br>20 MeV<br>23·10 <sup>-24</sup> s |
|----------------|---------------|----------------------------------|--|---|---|---|
| σ 0.332        | σ 0.00051     | β⁻ 0.0185743<br>no γ<br>σ < 6E−6 | n  | 2n  | n? 3n?                                    | 2n?                                     |

Abbildung 2: Auszug für Wasserstoff aus der Karlsruher Nuklidkarte.<sup>5</sup>

Dabei wird <sup>1</sup><sub>1</sub>H Protium gennant, <sup>2</sup><sub>1</sub>H Deuterium und <sup>3</sup><sub>1</sub>H ist als Tritium bekannt. Die Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten lassen sich durch die physikalischen Unterschiede erklären. So liegen Massenunterschiede von z.B. Protium und Deuterium bei knapp 100 %. Die Massenunterschiede zwischen Protium bzw. Deuterium und Tritium fallen mit knapp 200 % bzw. etwa 50 % immer noch sehr stark ins Gewicht. Die Isotope <sup>4</sup><sub>1</sub>H bis <sup>7</sup><sub>1</sub>H des Wasserstoffs sind wie auch das Tritium nicht stabil. Sie zerfallen jedoch mit einer Halbwertszeit von etwa 10<sup>-22</sup> s unter Aussendung eines Neutrons in das nächst leichtere Isotop. Das Isotop <sup>3</sup><sub>1</sub>H zerfällt unter Aussendung von  $\beta$ -Strahlung mit einer Halbwertszeit von  $T_{1/2} = 12.312$  a. Es ist damit auch nicht stabil.

Da 99.9885 % des gesamten Wasserstoffs in unserer Umwelt aus Protium besteht, wird hier auch oft lediglich von Wasserstoff gesprochen. Im Falle von Wasser, welches die chemische Summenformel H<sub>2</sub>O besitzt, wird dennoch zwischen zwei Möglichkeiten unterschieden: Handelt es sich bei dem vorhandenen Wasserstoff um Protium, so heißt es *leichtem* Wasser. Liegt Deuterium vor, so handelt es sich um *schweres* Wasser.

Eine Liste aller bekannten Isotope aller bekannten Elemente liefert die Karlsruher Nuklidkarte (auch Nuklidkarte). Hier finden sich nicht nur alle Isotope, sondern sie sind auch noch farblich nach ihrer Zerfallsart gekennzeichnet. Von den bisher mehr als 3300 bekannten Isotopen, sind etwa 240 stabil. Am stabilsten sind Isotope, die eine gerade Anzahl an Protonen und auch an Neutronen haben. Es handelt sich dann um gg-Kerne. Die Stabilität eines Kerns nimmt ab, wenn eine der beiden Zahlen (Protonenanzahl bzw. Neutronenanzahl) ungerade wird. Diese

heißen dann ug- bzw. gu-Kerne. Am instabilsten sind folglich solche Kerne, welche sowohl eine ungerade Protonenanzahl als auch eine ungerade Neutronenanzahl vorweist. Diese Kerne werden uu-Kerne genannt. $^6$ 

Abbildung 3 zeigt in Schwarz die stabilen Nuklide in der Nuklidkarte. Abbildung 3 sind die Protonen- und Neutronenzahlen zu entnehmen, welche besondere Stabilität aufweisen.



Abbildung 3: Protonen- und Neutronenzahlen mit besonderer Stabilität.<sup>6</sup>

In der Nuklidkarte finden sich sowohl bei der Protonen- als auch bei der Neutronenzahl gewissen Zahlen, welche mehr als ein stabiles Isotop aufweisen. Ein Beispiel hierfür liefert z. B. die 28. Hier befinden sich sowohl in Z- als auch in N-Richtung der Nuklidkarte mehrere stabile Nuklide. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die Halbwertszeit abnimmt, wenn ein Isotop instabiler wird. Ein Blick in die Nuklidkarte bestätigt dies. Als Beispiel dient in Abbildung 4 das Element Plutonium. Hier deutet die Halbwertszeit auf die Stabilität des Kerns. Für Plutonium, welches eine Ordnungszahl von Z= 94 besitzt, besitzen die Isotope mit einer geraden Neutronenzahl eine höhere Stabilität als solche mit einer ungeraden Neutronenzahl. Dies äußert sich auch in der Nuklidkarte, da hier stabilere Isotope eine größere Halbwertszeit aufweisen. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4 dargestellt. Hier bestizen im Allgemeinen die Isotope mit einer geraden Neutronenzahl eine längere Halbwertszeit als solche mit einer ungeraden Neutronenzahl.

| Pu 233         | Pu 234                                | Pu 235          | Pu 236   | Pu 237                         | Pu 238   | Pu 239                        | Pu 240            | Pu 241                     | Pu 242                        |
|----------------|---------------------------------------|-----------------|--|--------------------------------|--|-------------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 20.9 m         | 8.8 h                                 | 25.3 m          | 2.858 a  | 45.2 d                         | 87.7 a   | 24110 a                       | 6561 a            | 14.329 a                   | 3.73·10 <sup>5</sup> a        |
|                |                                       | sf <sub>e</sub> | sf α 5.768, 5.721<br>γ (48, 109), e <sup>-</sup> | sf                             | sf α 5.499, 5.456<br>γ (43, 100), e <sup>-</sup> | sf <sub>α 5.157</sub> , 5.144 | sf α 5.168, 5.124 | sf <sub>β</sub> - 0.02, g  | sf <sub>α 4.902</sub> , 4.858 |
| ε<br>γ 235 535 | $\frac{\epsilon}{\alpha}$ 6 202 6 151 | γ 49, (756, 34) | sf   | α 5.334<br>γ 60 ρ <sup>−</sup> | sf   | γ (13, 52), e <sup>-</sup>    | γ (45), e⁻, g     | $\alpha 4.896$             | γ (45), e⁻, g                 |
| α 6.31         | γ? e <sup>-</sup>                     | α 5.85          | Mg28<br>of 160                                   | σ <sub>f</sub> 2300            | SI, Mg<br>σ 510, σ <sub>f</sub> 17               | σ 270, σ <sub>f</sub> 752     | σ 290, σf ~0.059  | σ 370, σ <sub>f</sub> 1010 | σ 18, σ <sub>f</sub> < 0.2    |

Abbildung 4: Trend der Stabilität bei geraden und ungeraden Neutronenzahlen für Plutonium.<sup>5</sup>

#### 2.2 Radioaktivität

Wir befassen uns nun näher mit der Radioäktivität von Stoffen. Hierfür ist es sinnvoll die wichtigsten Begriffe wie den radioaktiven Zerfall, Halbwertszeit und die verschiedenen Strahlungsarten zu erläutern.

#### 2.2.1 Radioaktiver Zerfall

Beim radioaktiven Zerfall handelt es sich um einen zeitabhängigen Prozess. Eine der zentralen Größen in der Kernphysik ist dabei die Aktivät A. Sie gibt die Zerfälle pro Sekunde an (Einheit Bequerel Bq). Sie beschreibt die Abnahme der Teilchen N im Kern eines Atoms über die Zeit t. Damit lässt sich A wie in Gleichung (1) und (2) ausdrücken:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \tag{1}$$

und

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \tag{2}$$

 $\lambda$  ist dabei die Zerfallskonstante, welche spezifisch für jedes Radionuklid ist. Sie kann nach Gleichung (1) in Abhängigkeit von der Halbwertszeit  $T_{1/2}$  dargestellt werden:

$$\lambda = \frac{\ln\left(2\right)}{T_{1/2}}\tag{3}$$

Daraus folgt direkt Gleichung (4) für die Halbwertszeit:

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

Die Halbwertszeit beschriebt also die Zeitdauer, nach der die Hälfte der zu Beginn der Beobachtung vorhandenen Kerne noch vorhanden sind.

#### 2.2.2 Strahlungsarten

In der Kernphysik wird unterschieden zwischen drei wesentlichen Strahlungsarten, welche beim Zerfall radioaktiver Stoffe entstehen können. Diese Strahlungsarten (auch Zerfallsarten) und ihre Ursachen werden in dem folgenden Abschnitt näher beschrieben und erklärt.

 $\alpha$ -Strahlung: Unter  $\alpha$ -Stahrlung wird in der Kernphysik der Zerfall eines Radionuklid unter Aussenden eines  $\alpha$ -Teilchens verstanden. Dieses Teilchen ist dem Kern eines Helium-Atoms gleich, welcher aus zwei Protonen und zwei Neutronen besteht. Für den  $\alpha$ -Zerfall ergibt sich dann für ein beliebiges Teilchen Gleichung (5):

$${}^{A}_{Z}X \to {}^{A-4}_{Z-2}Y^{2-} + {}^{4}_{2}\text{He}^{2+}$$
(5)

Allgemein tritt diese Art von Kernprozess hauptsächlich bei Isotopen auf, welche einen hohen Protonenüberschuss in ihrem Kern besitzen. Sofern die inneren Kernkräfte diesen Überschuss nicht mehr ausgleichen können, ist es hier energetisch stabiler, wenn der Kern ein  $\alpha$ -Teilchen abgibt. Klassisch ist dies in der Energiebilanz des Kerns nicht möglich, da die Potentialbarrie des Kerns zu groß ist. Das  $\alpha$ -Teilchen tritt hier allerdings als Teilchen auf, das den Gesetzen der Quantenmechanik folgt und kann sich mithilfe des Tunneleffekts vom Kern trennen.

Sofern viele derartige Kernprozesse gleichzeitig stattfinden und es zu einem Strom von  $\alpha$ -Teilchen kommt, wird diese Strahlung auch  $\alpha$ -Strahlung genannt. Aufgrund der doppelten positiven elektrischen Ladung des  $\alpha$ -Teilchens beschränkt sich seine Wechselwirkung vor allem auf die Elektronenhülle der Stoffe, auf die es trifft. Seine Reichweite ist folglich sehr kurz, es besitzt aber ein sehr hohes Ionisierungspotential und hat damit eine hohe Wechselwirkung mit Materie. Das Nuklid, welches nach dem Zerfall überbleibt, liegt oft in einem angeregten Zustand vor. Es relaxiert in seinen Grundzustand, indem es durch Aussenden von  $\gamma$ -Strahlung (Photonen) seine Energie verringert.<sup>4</sup>

Aufgrund der charakteristischen Zustandsübergänge im Nuklid liegt beim  $\alpha$ -Zerfall ein Spektrum mit diskreten Energielinien vor.<sup>7</sup>

 $\beta$ -Strahlung:  $\beta$ -Strahlung entsteht bei Umwandlungsprozessen von Nukleonen (Neutron oder Proton), wodurch die  $\beta$ -Teilchen freigesetzt werdren (Elektron oder Positron) . Dabei wird bei  $\beta$ -Strahlung zwischen zwei Fällen unterschieden.

Im ersten Fall wird ein Neutron in ein Elektron und ein Proton umgewandelt. Dies geschieht aufgrund der Ladungserhaltung und tritt vor allem bei Kernen mit einem Neutronenüberschuss auf. Das Proton verbleibt im Kern des Nuklids und erhört damit die Ordnungszahl Z um 1. Da ein Neutron hier gegen ein Proton ausgetauscht wird, bleibt die Massenzahl A erhalten. Es handelt sich dann um einem isobaren Kernprozess. Es muss außerdem ein Elektronen-Anti-Neutrino entstehen, da sonst die Energie- und auch Spinerhaltung verletzt werden würde.

Da bei diesem Fall ein Elektron entsteht, welches eine negative elektrische Ladung besitzt, heißt diese Zerfallsart  $\beta^-$ -Zerfall. Für diesen Kernprozess kann dann Gleichung (6) aufgestellt.

$${}^{A}_{Z}X \xrightarrow{\beta^{-}} {}^{A}_{Z+1}Y^{+} + e^{-} + \bar{\nu}_{e}$$

$$\tag{6}$$

Genauer lässt sich der Kernprozess wie folgt beschreiben: Ein d-Quark aus dem Neutron wird in ein u-Quark umgewandelt, was aus dem Neutron ein Proton macht. Da das Neutron allerdings schwerer ist als das Proton muss folglich aufgrund der Ladungs- und Massenerhaltung noch mindestens ein weiteres Teilchen entstehen. Das Elektron erfüllt die Ladungserhaltung. Aufgrund der Leptonenerhaltung muss dann noch ein Elektronen-Anti-Neutrino entstehen.<sup>8</sup>

Im zweiten Fall der  $\beta$ -Strahlung wird ein Proton in ein Neutron umgewandelt. Aus denselben Gründen wie bei  $\beta^-$ -Zerfall muss auch hier, die Ladung, die Masse und die Anzahl der Leptonen erhalten bleiben. Daraus folgt, dass ein positiv geladenes  $\beta$ -Teilchen ausgesandt werden muss. Dieses Teilchen heißt Positron und ist das Antimaterie-Pendant zum Elektron. Außerdem wird noch ein Elektron-Neutrino frei. Da das Positron positiv elektrisch geladen ist, wird hier vom  $\beta^+$ -Zerfall gesprochen. Das Positron wird damit zum  $\beta^+$ -Teilchen. Für diesen Kernprozess ergibt sich dann Gleichung (7):

$${}^{A}_{Z}X \xrightarrow{\beta^{+}} {}^{A}_{Z-1}Y^{-} + e^{+} + \nu_{e}$$

$$\tag{7}$$

Auch hier bleibt die Massenzahl A erhalten, die Ordnungzahl Z verringert sich jedoch um 1, da nun ein Proton weniger im Kern vorhanden ist. In beiden Fällen gilt: Je mehr Energie dieses (Anti-)Neutrino besitzt, desto weniger kinetische Energie bleibt für das  $\beta$ -Teilchen übrig. Damit ist für den  $\beta$ -Zerfall kein diskretes Spektrum möglich. Hier kann lediglich eine maximale Energie angegeben werden, die das  $\beta$ -Teilchen annehmen kann (Beta-Endpunktenergie). Beim  $\beta^+$ -Zerfall tritt eine Besonderheit auf. Da es sich bei einem Positron um ein Antimaterie-Teilchen handelt, zeigt dies ein besonderes Verhalten der Antimaterie in der Wechselwirkung mit normaler Materie. Sobald ein Positron auf ein normales Elektron aus der Hülle eines Atoms trifft, wird das Elektron-Positron-Paar in zwei  $\gamma$ -Quanten (Photonen) umgewandelt, welche in entgegengesetzte Richtung ( $\theta = 180^{\circ}$ ) ausgesendet werden. Jedes einzelne Photon hat dabei eine Energie von mindestens 511 keV, was genau der Ruheenergie eines Elektrons bzw. Positrons entspricht. Dazu wird auch die kinetische Energie des Teilchenpaares ebenfalls in Strahlung umgewandelt. Das heißt, dass die Energie der Photonen aus Ruheenergie und kinetischer Energie des Teilchenpaares besteht. Die beiden Photone werden dann aufgrund der Impulserhaltung nicht mehr genau in entgegengesetzte Richtung ( $\theta \neq 180^{\circ}$ ) emittiert, sondern erhalten eine weitere Richtungskomponente entsprechend der Bewegung der Leptonen vor ihrem Stoß.<sup>9</sup>



Abbildung 5: Umwandlungsprozess eines Elektron-Positron-Paares in  $\gamma$ -Strahlung.<sup>10</sup>

 $\gamma$ -Strahlung:  $\gamma$ -Strahlung tritt auf, wenn ein Atom überschüssige Energie abzugeben versucht, um so von einem angeregten Zustand in einen energetisch niedriger gelegenen Zustand zu gelangen. Grund hierfür kann z. B. der Einfang eines Neutrons sein. Es kommt dann zu einer  $(n, \gamma)$ -Reaktion. Dies kann solange passieren bis das Atom seinen Grundzustand erreicht. Aufgrund der diskreten Energieniveaus, die ein Atom besitzt, finden sich in einem  $\gamma$ -Spektrum auch stets diskrete Energien, die genau der Differenz der Zustände entsprechen. Diese Übergänge können mathematisch wie in Gleichung (8) beschreiben:

$$\hbar \cdot \omega_{\gamma} = h \cdot \nu_{\gamma} = E_2 - E_1 \tag{8}$$

Hierbei ist  $\omega_{\gamma}$  die Kreisfrequenz der Welle der  $\gamma$ -Strahlung und  $\nu_{\gamma}$  die Schwingungsfrequenz der Welle der  $\gamma$ -Strahlung. E<sub>2</sub> ist in dieser Gleichung der angeregte Zustand und E<sub>1</sub> das Energieniveau, in den das Atom relaxiert. Dies muss nicht zwingend der Grundzustand sein.

#### 2.3 Actinoide

In dem folgenden Abschnitt stehen die Actinoide besonders im Fokus. Hierbei nehmen Uran und Plutonium eine besondere Rolle an, welche im Folgenden näher erläutert werden soll.

#### 2.3.1 Das Element Uran

Uran ist das am längsten bekannte Mitglied der Actinoid-Gruppe. Es wurde bereits 1789 von M. H. Klaproth als Oxid aus Uranpecherz (auch Pechblende) isoliert. Dieser benannte es dann nach dem 1781 entdeckten Planeten Uranus. Die elementare Gewinnung von Uran gelang 1841 durch B. Peligo. Uran besitzt ein sehr häufiges Vorkommen und macht circa  $4 \times 10^{-4}$  % der Masse in der Erdkruste aus. Es liegt hier vor allem in Pechblende vor, welches eines der wichtigsten Mineralien zur Urangewinnung darstellt.

Es hat damit ein häufigeres Vorkommen als z. B. Sb, Hg, Pb oder auch Au.<sup>1</sup>

Uran gilt als das Element mit der höchsten Kernladungszahl und der höchsten Atommasse unter allen natürlich vorkommenden Elementen. Desweiteren ist es primodiral. Das heißt, dass die Isotope bereits bei der Entstehung der Erde vorhanden war.

Heutzutage wird Uran hauptsächlich in kerntechnischen Anlagen zur Energiegewinnung und als Ausgangselement zur Gewinnung von Plutonium genutzt (vgl. 2.3.2).

Da das Uran beim Abbau nur in geringen Mengen vorliegt, muss es zuerst als  $UO_2$  von allen anderen Erzbestandteilen abgetrennt werden. Das Uranoxid  $UO_2$  wird danach zu elementarem Uran reduziert. Dies geschieht indem das Uranoxid  $UO_2$  in Urantetrafluorid  $UF_4$  überführt wird, indem  $UO_2$  mit wasserfreiem Fluorwasserstoff bei 550 °C reagiert. Danach wird das  $UF_4$ mit Magnesium bei 700 °C zu elementarem U reduziert. Die Reaktionsgleichung sieht dann aus, wie durch Gleichung (9) beschrieben:<sup>1</sup>

$$UO_2 \xrightarrow{+4 \text{ HF}} UF_4 \xrightarrow{+2 \text{ Mg}} U \xrightarrow{-2 \text{ MgF}_2} U \tag{9}$$

Aufgrund des sehr niedrigen Wirkungsquerschnitts von <sup>238</sup>U für die induzierte Spaltung des Atoms, ist es durchaus für die Energiegewinnung in einem Reaktor förderlich, wenn das Uran vorher mit dem Isotop <sup>235</sup>U angereichert wird. Dies trägt zur Senkung der kritischen Masse bei und führt dazu, dass weniger Uran zur Energiegewinnung benötigt wird. Hierfür muss das UF<sub>4</sub>, welches sowohl aus <sup>235</sup>U als auch <sup>238</sup>U Isotopen bestehen kann (<sup>235,238</sup>UF<sub>4</sub>), durch Fluorierung mit elementarem Fluor in Uranhexafluorid <sup>235,238</sup>UF<sub>6</sub> überführt werden. Nun kann das <sup>235</sup>U durch z.B.Zentrifugen-Trennung oder durch das Trenndüsenverfahren im UF<sub>6</sub> angereichert werden.

Anschließend muss das angereicherte UF<sub>6</sub> durch eine Behandlung mit wässrigem Ammoniak über Urantrioxid UO<sub>3</sub> in UO<sub>2</sub> umgewandelt werden. Von hier wird das UO<sub>2</sub> wieder in elementares U reduziert (siehe oben). Uran hat, wie die meisten Actinoide mehrere Oxiadtionszustände. Hier liegen vor allem der III-, IV-, V- und VI-wertige Oxidationszustand vor. Von diesen bildet der VI-wertige den beständigsten Zustand, weshalb er am häufigsten beobachtet werden kann. Einen II-wertigen Oxidationszustand gibt es zwar, dieser tritt aber selten auf. Beobachtbar ist dieser nur bei verdünnten, festen Lösungen von Halogeniden in Erdalkalimetallhalogeniden.<sup>1</sup> In seiner natürlichen Form bildet Uran zwei stabile und ein instabiles Isotop aus. Diese sind

<sup>234</sup>U ( $T_{1/2} = 2.455 \times 10^5$  a), <sup>235</sup>U ( $T_{1/2} = 7.038 \times 10^8$  a) und <sup>238</sup>U ( $T_{1/2} = 4.468 \times 10^9$  a), wobei es sich bei allen natürlich vorkommenden Uran Isotopen um  $\alpha$ -Strahler handelt. <sup>234</sup>U hat ein relatives Auftreten von 0.0054%. Für <sup>235</sup>U liegt der Wert bei 0.7204% und für <sup>238</sup>U folglich bei 99.2742%. Damit macht <sup>238</sup>U den größten Teil der Aktivität in natürlich vorkommendem Uran aus. Die Isotopenverhältnisse von Natururan ergeben sich dann durch die Division dieser Literaturwerte und sind unten aufgelistet.

$$C_{234/235} = \frac{0.0054}{0.7204} \approx 0.0075 \tag{10}$$

$$C_{235/238} = \frac{0.7204}{99.2742} \approx 0.0073 \tag{11}$$

$$C_{234/238} = \frac{0.0054}{99.2742} \approx 0.000054 \tag{12}$$

#### 2.3.2 Das Element Plutonium

Plutonium wurde das erste Mal 1934 von Enrico Fermi und dessen Arbeitsgruppe erzeugt als sie in ihrem Experiment Uran mit Neutronen beschossen haben. Dies geschah jedoch unwissend und so wurde der erste wirkliche Nachweis von Plutonium erst 1940 durch G.T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy und A. Wahl erbracht. Sie beschossen <sup>238</sup>U mit Deuteronen (Kern des Deuteriums). Sie gaben dem neuen Element, welches auf das Neptunium im Periodensystem folgt, den Namen Plutonium. Inspiriert wurde der Name durch die Reihenfolge der planeten im Sonnensystem, da hier Pluto auf Neptun folgt. Ein natürliches Vorkommen gibt es für Plutonium zwar, jedoch ist dieses sehr gering. Das Plutonium, das in der Umwelt zu finden ist, hat also einen anthropogenen Ursprung . Da Plutonium hauptsächlich bei einer Kernreaktion in einem Reaktor durch Neutronenbeschuss von <sup>238</sup>U entsteht, gilt die vorangegangene Aussage umso mehr. Weltweit gibt es einen Plutonium Vorrat von etwa 1000 t. Diese wurden entweder in zivilen oder militärischen Einrichtungen erzeugt. Durch die atmosphärischen Kernwaffentests in den 1950er und 1960er Jahren sind knapp 4 t weiteres Plutonium erzeugt und weltweit verteilt worden.<sup>11</sup>

Ein weiterer Punkt, der dagegen spricht, das Plutonium ein natürliches Element ist, ist der, dass es keine stabilen Isotope von Plutonium gibt (vgl. Abbildung 4

Nun soll die Gewinnung von Plutonium dargestellt werden. Dies passiert durch verschiedene Kernreaktionen in mehreren Schritten. Die Grundlage bildet hierbei immer  $^{238}$ U, wie in den Gleichungen (13) und (14) zu sehen ist:

$$^{238}U \xrightarrow{(n,\gamma)} ^{239}U \xrightarrow{\beta^-} ^{239}Np \xrightarrow{\beta^-} ^{239}Np \xrightarrow{\beta^-} ^{239}Pu$$
(13)

Das <sup>238</sup>U wird durch eine  $(n,\gamma)$ -Reaktion zu <sup>239</sup>U. Hierbei handelt es sich um einen  $\beta^-$ -Strahler, der mit einer Halwertszeit von 23.47 m zu <sup>239</sup>Np wird. <sup>239</sup>Np selbst ist wieder ein  $\beta^-$ -Strahler. Dieser zerfällt mit einer Halbwertszeit von 2.355 d in <sup>239</sup>Pu. Von hier können dann über mehrere  $(n,\gamma)$ -Reaktionen <sup>241</sup>Pu <sup>243</sup>Pu erzeugt werden (vgl. Gleichung (14)).

$$^{239}\mathrm{Pu} \xrightarrow{(n,\gamma)} ^{240}\mathrm{Pu} \xrightarrow{(n,\gamma)} ^{241}\mathrm{Pu} \xrightarrow{(n,\gamma)} ^{242}\mathrm{Pu} \xrightarrow{(n,\gamma)} ^{243}\mathrm{Pu}$$
(14)

Dies ist vor allem für die Gewinnung von Americium wichtig (hier für  $^{241}$ Am und  $^{243}$ Am). Für die Gewinnung von  $^{238}$ Pu müssen andere Kernreaktionen stattfinden.<sup>1</sup>

Hierfür muss aus <sup>238</sup>U in einer (n,2n)-Reaktion erst <sup>237</sup>U erzeugt werden. Dies zerfällt durch  $\beta^-$ -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 6.75 d in <sup>237</sup>Np, welches wiederum in einer (n, $\gamma$ )-Reaktion zu <sup>238</sup>Np wird. Das <sup>238</sup>Np zerfällt dann wieder über  $\beta^-$ -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 2.117 d

und es wird als Endprodukt  $^{238}\mathrm{Pu}$  erhalten.

Plutonium verhält sich chemisch ähnlich wie Uran. Für Plutonium lassen sich gleichwertige Oxidationszustände bilden und sogar einen VII-wertiger. Dieser findet sich allerdings nicht in wässrigen Lösungen, sondern lediglich in Feststoffen. Der am häufigsten ausgebildete Oxidationszustand von Plutonium ist der IV-wertige. Eine Übersicht über die verschiedenen Oxidationszustände der Actinoiden-Gruppe liefert Abbildung 6.

Abbildung 6: Oxidationsstufen ausgewählter Actinoide (umrandet sind die häufigsten Oxidationsstufen des Elementes, eingeklammert, kursiv nur in festen Lösungen).<sup>1</sup>

In wässriger Lösung sind die unterschiedlichen Oxidationszustände außerdem farblich von einander zu unterscheiden, da die Lösungen je nach Oxidationszustand Farben wie in Abbildung 7 annehmen. Eine weitere chemische Eigenschaft, die sowohl Plutonium und Uran als auch alle anderen Elemente der Actinoiden Gruppe aufweisen, ist das Phämomen des sinkenden Ionenradius mit steigender Kernladungszahl. Dieses Phänomen wird Actinoidenkontraktion. Es tritt auf, weil die Kernladung bei Ionen der Actinoiden hinsichtlich der f-Elektronen nicht mehr ausreichend abgeschirmt ist und die f-Elektronen daher stärker vom Kern des Ions angezogen werden.<sup>1</sup>



Abbildung 7: Farben verschiedener Oxidationsstufen von Plutonium in wässriger Lösung.<sup>12</sup>

| Ac <sup>3+</sup> | $(Th^{3+})$      | $(Pa^{3+})$       | U <sup>3+</sup>  | Np <sup>3+</sup>                              | Pu <sup>3+</sup>   | Am <sup>3+</sup>       | Cm <sup>3+</sup> | Bk <sup>3+</sup> | Cf <sup>3+</sup> | Es <sup>3+</sup> |
|------------------|------------------|-------------------|------------------|---|--------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| farblos          | tiefblau         | blauschwarz       | purpurrot        | purpurviolett                                 | tiefblau           | gelbrosa               | farblos          | gelbgrün         | grün             | blassrosa        |
| -                | Th <sup>4+</sup> | Pa <sup>4+</sup>  | $U^{4+}$         | Np <sup>4+</sup>                              | Pu <sup>4+</sup>   | Am <sup>4+</sup>       | Cm <sup>4+</sup> | Bk <sup>4+</sup> | Cf <sup>4+</sup> | -                |
|                  | farblos          | blassgelb         | smaragdgrün      | gelbgrün                                      | orangebraun        | gelbrot                | blassgelb        | beige            | grün             |                  |
| _                |                  | $Pa^{V}O_{2}^{+}$ | $U^{V}O_{2}^{+}$ | $Np^{V}O_{2}^{+}$                             | $Pu^{V}O_{2}^{+}$  | $Am^{V}O_{2}^{+}$      | -                | -                | _                | _                |
|                  |                  | farblos           | blasslila        | grün  | rotviolett         | gelb                   |                  |                  |                  |                  |
| -                | -                | -                 | $U^{VI}O_2^{2+}$ | Np <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | $Pu^{VI}O_2^{2+}$  | $Am^{VI}O_2^{2+}$      | -                | -                | -                | _                |
|                  |                  |                   | gelb             | rosarot                                       | rosagelb           | zitronengelb           |                  |                  |                  |                  |
| _                | -                | -                 | -                | $Np^{VII}O_2^{3+}$                            | $Pu^{VII}O_2^{3+}$ | $(Am^{VII}O_{6}^{5-})$ | -                | -                | -                | _                |
|                  |                  |                   |                  | tiefgrün                                      | blaugrün           | dunkelgrün             |                  |                  |                  |                  |

Abbildung 8: Farben verschiedener Oxitidatiostufen von Actionoid-Ionen in wässriger Lösung.<sup>1</sup>

#### 2.4 Nukleare Forensik von Uran und Plutonium

#### 2.4.1 Bedeutung für die Radioökologie

Seit der Entdeckung der Spaltung von Urankernen durch Otto Hahn und der Beobachtung der dabei frei werdenden Energie, wurde Uran sowohl in militärischen als auch in zivilen Einrichtugnen immer weiter erforscht und genutzt. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass zur Spaltung <sup>235</sup>U besser geeignet ist als <sup>238</sup>U, da das Letztere einen sehr geringen Wirkungsquerschnitt für die thermische Spaltung besitzt. Der Wirkungsquerschnitt (Einheit Barn =  $1 \times 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>) ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit einer Kernreaktion. Hat ein Nuklid einen sehr hohen Wirkungsquerschnitt, so ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass es in einem Neutronenfluss ein Neutron aufnimmt. Im Falle von Uran kann dies für mehrere Isotope zur induzierten Spaltung des Kerns führen. Auch hierfür wird in der Nuklidkarte ein entsprechender Wirkungsquerschnitt angegeben.

Bei der Entdeckung der Spaltung des Uran-Atoms durch Otto Hahn 1938 wurde die Beobachtung gemacht, dass das Atom unter Beschuss mit thermischen Neutronen in 2 neue Kerne zerplatzt. Außerdem traten hierbei bei den Produkten der Reaktion mehr als ein freies Neutron auf, wie in Gleichung (16) gezeigt ist.<sup>13</sup>

$$^{235}\text{U} + {}^{1}\text{n} \xrightarrow{\text{Spaltung}} {}^{90}\text{Kr} + {}^{143}\text{Ba} + 3 {}^{1}\text{n} + 200 \,\text{MeV}$$
(16)



Abbildung 9: Verteilung der Spaltprodukte bei Kernspaltung von <sup>235</sup>U, <sup>238</sup>U und <sup>239</sup>Pu.<sup>14</sup>

Das bedeutet, dass jeder gespaltene Kern wieder soviele Neutronen freisetzt, dass mindestens ein weiterer Kern gespalten werden kann. Dies ermöglich erst eine Kettenreaktion von Spaltungen. Die Menge der dabei frei werdenden Energie hängt hierbei von der Massendifferenz zwischen den Start- und Endprodukten der Reaktion ab.<sup>15</sup>

Lise Meitner schätze 1938 die freiwerdende Energie auf etwa 200 MeV pro gespaltenem  $^{235}$ U-Atom. Bei dieser Spaltung entstehen im Mittel 2,5 neue freie Neutronen.  $^{16}$ 

Um einen Vergleich der Energie zu liefern, wird das folgende Beispiel aufgezeigt. Für ein gespaltenes <sup>235</sup>U-Atom werden ca 200 MeV an Energie frei. Dies entspricht einer Energie von  $3.2 \times 10^{-11}$ Ws. Da ein <sup>235</sup>U-Atom knapp  $3.7 \times 10^{-22}$  g wiegt, wird bei der Spaltung von einem 1 g <sup>235</sup>U eine Energie von  $8.2 \times 10^{11}$ Ws frei, was äquivalent zu einer Energie von 1 MWd (Megawatt-Tag) ist. Als vergleichendes Beispiel kann nun Kohle angeführt werden. So liefert die Verbrennung von 1t Kohle eine Energie von 0.35 MWd Wärme. Es bräuchte folglich 2.7 t Kohle, um dieselbe Energie zu erzeugen wie mit 1 g <sup>235</sup>U.<sup>15</sup>

Diese Tatsache macht Uran sowohl für die zivile Energiegewinnung als auch für militärische Zwecke so interessant. Es werden nun auch diese beiden Verwendungsformen näher beleuchtet.

#### 2.4.2 Militärische Anwendung

Für die militärischen Verwendung von Uran gibt es mehrere Möglichkeiten. Es kann als Munition für Geschosse benutzt werden. Hierfür wird abgereichertes Uran verwendet. Es hat folglich einen sehr hohen Anteil an <sup>238</sup>U (99.8%) und einen sehr geringen Anteil an <sup>235</sup>U. Dieser liegt mit knapp 0.2% sogar noch unter dem natürlich auftretenden Wert, weshalb es abgereichert genannt wird. Bei dieser Munition stehen allerdings nicht die radiochemischen Besonderheiten von Uran, insbesondere <sup>238</sup>U, im Vordergrund aufgrund der sehr langen Halbwertszeiten der natürlich vorkommenden Uran Isotope. Hier sind vor allem die chemischen und physiologischen Eigenschaften des Urans von Interesse. Aufgrund seiner hohen Dichte bietet Uran-Munition eine viel höhere Durchschlagskraft bei derselben Geschwindigkeit als andere Munitionen. Sie gilt daher auch als panzerbrechend. Außerdem hat diese Art der Munition den Zweck, dass sich ihre kinetische Energie bei bzw. nach dem Aufprall in thermische Energie umwandelt. Dies führt zu einer starken Wärmeentwicklung, die den Treibstoff und die Munition des getroffenen Fahrzeuges oder Gebäudes entzünden soll. Sie sorgt außerdem dafür, dass das Geschoss schmilzt und sich als pyrophorer Staub in der Luft verteilt. Hier kommt dann das hohe Oxidationspotential von Uran zum Tragen, welches dafür sorgt, dass sich das Uran an der Luft außerdem noch entzündet. Wenn die Halbwertszeit von <sup>238</sup>U sehr lang ist, ist sie ungleich Null. Dies hat zur Folge, dass Aerosole von der Munition inkorporiert werden können und zusätzlich für eine Radiotoxizität sorgt. Diese ist hier aber von weitaus kleinerer Bedeutung als die Chemotoxizität des Urans.<sup>17</sup>

Eine weitere Anwendung ist der Bau von Kernwaffen, welcher global von weitaus größerer Bedeutung ist. Zum Bau einer Kernwaffe werden zwei nicht-kritische Massen von hochange-reichertem Uran (<sup>235</sup>U-Gehalt > 20%).<sup>18</sup> Oft ist hierfür eine Anreicherung von knapp 80% erforderlich. Entscheidend für den Grad der Anreicherung ist die praktische Umsetzbarkeit der Anfertigung der nicht-kritischen Massen.

| $^{235}$ U [%] | $^{235}U  [kg]$ | Total U [kg] |
|----------------|-----------------|--------------|
| 100            | 15              | 15           |
| 50             | 25              | 50           |
| 20             | 50              | 250          |
| 10             | 130             | 1300         |

Tabelle 1: Kritische Uranmassen bei unterschiedlichem Grad der Aufbereitung mit  $^{235}$ U.<sup>19</sup>

Je kleiner die kritischen Massen werden sollen, desto angereicherter muss das Uran sein. Die kritische Masse für <sup>239</sup>Pu liegt bei knapp 10 kg. Bei Uranbomben werden die zwei nicht-kritischen Massen durch eine chemische Explosion mit einander vereinigt. Diese Art des Aufbaus wird Gun-Type Design genannt. Die dadurch entstehende Masse wird dadurch kritisch. Dieser Zustand muss über eine Länge von einigen Mikrosekunden erhalten werden, da die Bombe sonst nicht ihre volle Energiefreisetzung erreichen kann, weil durch die eingeleitete Explosion beide Massen wieder auseinander getrieben werden. Es genügen einige Neutronen, die zum Beispiel aus der spontanen Spaltung einiger Uranatome entstehen für eine Kettenreaktion.<sup>19</sup>

Der Aufbau einer Plutonium-Bombe unterscheidet sich von dem einer Uran-Bombe. Hier können zwei nicht-kritische Massen nicht einfach mit einander vereinigt werden, da die hohe Spontanspaltungsrate von <sup>240</sup>Pu der Explosion zur Vereinigung entgegen wirken würde. Daraus würde eine abgeschwächte Explosionskraft der Bombe folgen. Die Bombe muss daher im Stil einer Implosionsbombe gebaut werden. Hierfür wird Plutonium (am besten <sup>239</sup>Pu, da dessen kritische Masse am niedrigsten ist) in Form einer Voll- oder Hohlkugel in der Mitte der Bombe platziert. Die Masse ist dabei nicht-kritisch. Es wird dann um die Spaltmasse herum konventioneller Sprengstoff platziert. Dieser hat die Aufgabe, die Spaltmasse so stark zu krompemieren, dass ihre Masse kritisch wird. Dadurch entwickelt die Bombe ihre volle Sprengkraft. Diese Art von Kernwaffe gilt daher als wirkungsvoller, weil mehr Spaltmaterial ohne großen technischen Aufwand eingebracht werden kann. Dazu kommt, dass die kritische Masse von <sup>239</sup>Pu ohnehin weitaus geringer ist als von <sup>235</sup>U. Da <sup>239</sup>Pu entsteht, wenn die Brennstäbe aus Uran in einem Reaktor nur für eine kurze Zeit abgebrannt werden, ist die Anreicherung ebenfalls relativ einfach, was den Bau von Plutoniumbomben ebenfalls leichter umsetzbar macht. Die Abbrandzeit liegt hier bei knapp 30 d. Das Plutonium muss dann nur chemisch vom Uran abgetrennt werden. <sup>13</sup>

#### 2.4.3 Zivile Anwendung

In der zivilen Nutzung wird Uran in Kernreaktoren genutzt, um es in einer kontrollierten Umgebung zu spalten. Es laufen hier permanent (n,f)-Reaktionen ab. Hierbei steht f für die Spaltung eines Atoms (englisch: *fission*). Die dabei entstehenden Neutronen müssen dann wieder durch sogenannte Moderatoren auf die Geschwindigkeit von thermischen Neutronen abgebremst werden, damit sie wieder andere <sup>235</sup>U Atome spalten können. Hierfür eignen sich z.B. schweres Wasser, in dem die Moderation durch das Deuterium abläuft. Im Janaur 2021 wurden weltweit 354 Leichtwasserreakotren, 47 schwerwassermoderierte Reaktoren, 17 gasgekühlte, graphitmoderierte Reaktoren, 15 leichtwassergekühlte, graphitmoderierte Reaktoren und 2 sogenannte Schnelle Brüter, welche ohne Moderator und mit einer Kühlung durch Flüssigmetall arbeiten, betrieben. Die wichtigsten Unterschiede liegen also im Moderator und im Kühlmittel eines Reaktors.<sup>13</sup>

Der Moderator übernimmt hierbei, wie bereits oben erwähnt, die Aufgabe die Neutronen ab-

zubremsen, damit diese wieder für Spaltungen genutzt werden können. Da es sich hierbei um elastische Stöße handelt, herrscht der größte Energieübertrag zwischen Teilchen von ungefähr gleicher Masse. Das heißt, dass die Thermalisierung von Neutronen am besten funktioniert mit Teilchen, die selbst ungefähr die Masse eines Neutrons haben. Dies trifft auf Protium sehr gut zu, welches leicht anzutreffen ist. Es wird in den meisten Reaktoren in Form von Wasser verwendet. Allerdings sind auch andere leichte Atome hierfür gut geeignet. Ein weiterer bekannter Moderator ist Kohlenstoff. Dieser liegt in Form von Graphit vor.<sup>20</sup>

Das Kühlmittel dient dem Zweck, dass es einen Wärmeaustausch mit den Brennelementen durchführt. Hiefür eignen sich Stoffe wie Wasser oder auch Gase, z.B. Helium. Weitere Kühlmittel sind Flüssigmetalle wie Blei oder Natrium. Das Kühlmittel sorgt ebenfalls für den Transport der Wärme von den Brennelementen zu einem Ort, wo die Wärme in Elektrizität umgewandelt werden kann. Dies geschieht beispielsweise bei Leichtwasserreaktoren dadurch, dass das erhitzte Wasser oder auch der Wasserdampf eine Turbine antreibt, welche dann Strom erzeugt. Hier dient das Wasser als Moderator und als Kühlmittel.<sup>21</sup>

Da die Leichtwasserreaktoren weltweit die Verbreitesten sind, wollen wir im Folgenden noch einmal etwas näher auf ihre Funktionsweise und ihren Aufbau eingehen. Wie bereits oben erläutert, wird bei einem Leichtwasserreaktor leichtes Wasser sowohl zur Moderation des Reaktors als auch zur Kühlung genutzt. Außerdem besitzt ein Leichtwasserreaktor Steuerstäbe, welche zwischen den Brennelementen sitzen und aus neutronenabsorbierendem Material bestehen. So wird gewährleistet, dass die Neutronen, welche die Kettenreaktion aufrecht erhalten und für diese notwendig sind, in einem Notfall absorbiert werden können. Das hat dann zur Folge, dass die Kettenreaktoren und Siedewasserreaktoren unterschieden werden.<sup>22</sup>

#### Druckwasserreaktor (DWR)



Abbildung 10: Aufbau eines Druckwasserreaktors.<sup>22</sup>



Abbildung 11: Aufbau eines Siedewasserreaktors.<sup>22</sup>

Aus den Abbildungen 10 und 11 ist zu erkennen, dass es beim Druckwasserreaktor im Gegensatz zum Siedewasserreaktor einen Primär- und Sekundär-Kreislauf gibt, welche beide mit Wasser gefüllt sind. Das leichte Wasser aus dem Reaktor tritt hier ausschließlich in einen thermischen Kontakt mit dem Wasser aus dem Sekundärkreislauf und hat so nie physischen kontakt zur Turbine. Dies bietet den Vorteil, dass radioaktive Teilchen nie das Innere des Reaktors verlassen und lediglich Dinge, die sich im Primärkreislauf befinden, Anforderungen hinsichtlich Entsorgung, Dekontamination oder Endlagerung stellen.

Das Innere des Reaktors besteht bei Druckwasserreaktoren in der Regel aus 193 Brennelementen, von denen jedes einzelne aus typischerweise 500 kg Brennstoff besteht. Somit befinden sich im Inneren eines solchen Reaktors knapp 100 t Brennstoff. Hierbei liegt die Leistungsdichte (pro Masseneinheit freigesetzte Wärmeenergie) bei 38 MWt<sup>-1</sup>, so dass im gesamten Reaktor eine Leistung von knapp 3800 MW an Wärme entstehen. Davon können 1300 MW in Elekrizität bzw. elektrische Leistung umgewandelt werden.<sup>22</sup> Dem Kühlmittel wird außerdem Bor zugefügt, da dieses einen guten Wirkungsquerschnitt hat und somit auch zur Kontrolle der Kettenreaktion beiträgt. Je weiter abgebrannt der Brennstoff ist, desto weniger Bor befindet sich im Kühlmittel. Ist der Brennstoff ganz abgebrannt, findet keine Kettenreaktion mehr statt, weil der <sup>235</sup>U-Anteil zu klein ist und somit nicht genug spaltbares Material vorhanden ist. Bei einem Druckwasserreaktor werden die Steuerstäbe von oben zwischen die Brennelemente abgelassen, so dass diese bei einer Schnellabschaltung mithilfe der Schwerkraft einfach zwischen die Brennelemente fallen können. Dies verhindert bei einem Stromausfall einen Nuklearunfall durch fehlende Steuerelemente und schaltet den Reaktor automatisch ab.

Im Inneren des Reaktors liegt der Primär-Kreislauf. Hier soll das Kühlmittel, welches aus demineralisiertem Wasser und dem dazugegebenen Bor besteht, die entstehende Wärme von den Brennelementen ableiten, damit diese nicht schmelzen. Hierbei besitzt das Wasser eine Temperatur von 330 °C. Damit es nicht verdampft, ist ein Druck von 155 bar erforderlich. Im Dampferzeuger gibt das Kühlmittel aus dem Primär-Kreislauf seine thermische Energie an das Wasser des Sekundär-Kreislaufs (Speisewasser) ab. Das Speisewasser verdampft im Dampferzeuger und wird auf ungefähr 320 °C erhitzt. Es wird dann erneut durch Wärmeaustausch mit einem externen Wasserkreislauf herunter gekühlt, bevor das abgekühlte Speisewasser wieder in Kontakt mit dem heißen Kühlmittel tritt. Ummantelt ist der Reaktor mit einer Decke aus Beton, welche dazu dient die ionisierende Strahlung abzuschirmen und einen Austritt von Radionukliden in die Umwelt zu verhindern.<sup>22</sup>

Im Siedewasserreaktor gibt es statt zwei Wasserkreisläufen nur einen Wasser-Dampf-Kreislauf. Hier wird der Wasserdampf durch Wärmeaustausch zwischen Kühlmittel und Brennelement erzeugt. Das Kühlmittel wird dabei auf 290 °C erhitzt, jedoch liegt der Druck nur bei 70 bar. Dies hat zur Folge, dass ein Teil des Kühlmittels direkt im Reaktor verdampft. Dies macht einen Dampferzeuger und damit einen zweiten Wasser-Kreislauf überflüssig. In einem Siedewasserreaktor mit 1300 MW elektrischer Leistung werden im jede Sekunde ungefähr 2t Wasser verdampft.<sup>22</sup>Da sich der Dampf an der Decke des Reaktorbehälters befindet, werden bei einem Siedewasserreaktor die Steuerelemente von unten zwischen die Brennelemente eingelassen. Im Falle einer Notabschaltung müssen diese dann mit Druckluft nach oben geschossen werden, um zwischen die Brennelementen zu gelangen. Außerdem besitzt ein Siedewasserreaktor Umwälzpumpen, die den Teil des Wassers oberhalb des Reaktors mit dem Teil unterhalb des Reaktors vermischen können. Da dadurch die Temperatur des Wassers sinkt, nimmt der Anteil des Wasserdampfes im Raum ab. Da dieser als Moderator für den Reaktor fungiert, ist so eine Steuerung und Kontrolle über die Kettenreaktion ebenfalls möglich.

Durch das Wegfallen des Sekundär-Kreislaufs gelangt stets Kühlmittel, welches radioaktiv kontaminierter Wasserdampf an die Turbine. Dies stellt besondere Herausforderungen für den Strahlenschutz dar, da die Turbine sich nicht im Reaktorgebäude befindet und daher nicht durch eine Betonwand von der Umwelt isoliert ist.

#### 2.4.4 Der Nuklearunfall von Tschernobyl

#### Der RBMK-Reaktor

Ein RBMK-Reaktor ist ein graphitmoderierter Siedewasser-Druckröhrenreaktor. Dieser Reaktortyp wurde in der ehemaligen UdSSR entwickelt und auch nur dort eingesetzt. Als Spaltmaterial verwendet diese Art von Reaktor schwach angereichertes Uran und als Moderator dient Graphit. Das Wasser dient hier nicht nur als Kühlmittel, sondern übernimmt auch die Aufgabe des Neutronenabsorbers. Im Gegensatz zu westlichen Reaktortypen, verfügt der RBMK-Reaktor über keinen Sicherheitsbehälter, welcher den Reaktorkern von der Umwelt auch im Falle einer schlagartigen Druckerhöhung isolieren kann.

Im Kern des Reaktors befinden sich Druckröhren. Diese bestehen aus einer kleinen Zahl an Brennelementen, an denen das Wasser vorbeiströmt. Hierbei soll das Wasser die Brennelemente kühlen und verdampfen. Der Wasserdampf wird dann zu einer Turbine geleitet, wo diese zur Erzeugung von elektrischer Leistung angetrieben wird. Das Einbringen der Steuerstäbe kann bei diesem Reaktor auch zeitweise für eine Erhöhung der Leistung sorgen, da diese Graphit-Spitzen besitzen. Dann sorgt das Graphit, welches hier als Moderator fungiert, zuerst für eine Thermalisierung der Neutronen bevor dann die Steuerstäbe mit dem Absorbermaterial zwischen die Brennelemente gelangen können, um die Kettenreaktion zu unterbrechen. Es verdrängt ebenfalls das Wasser, welches als Neutronenabsorber hinderlich für die Kettenreaktion ist. Dies führt zu einem kurzzeitigen Anstieg der Leistung des Reaktors, da für einen kurzen Zeitraum zuerst mehr thermische Neutronen vorliegen. Dieses Verhalten trat bei dem RBMK-Reaktortyp vermehrt dann auf, wenn sich wenig Steuerstäbe im Kern befanden. Hierzu gab es zu der Zeit zwar die Betriebsvorschrift eine gewisse Mindestanzahl (30) im Kern zu lassen, jedoch konnte nicht gewährleistet werden, dass bei einer Verletzung dieser Anweisung der Reaktor abgeschaltet wird, damit der Kern nicht in einen instabilen Zustand gerät.<sup>22</sup>

#### Hergang des Reaktorunfalls

Am 25. April 1986 sollte im sowjetischen Kernkraftwerk Tschernobyl ein Test ablaufen, welcher das Reaktorverhalten im Falle einer Stromunterversorgung durch z. B. einen Stromausfall veranschaulichen sollte. Hierbei sollte getestet werden, ob die Energiebereitstellung durch die auslaufende Turbine ausreichen würde, um den Kern des Reaktors sicher und stabil zu halten. Es war vorgesehen, den Reaktor auf einen geringen Teil seiner elektrischen Nennleistung herunterzufahren (ca. 30 %). Die Reaktorleistung wurde am 25. April um 1 Uhr daher zuerst auf 50 % heruntergefahren, da das öffentliche Stromnetz weiteren Bedarf nach elektrischer Leistung aufwies. Dieser Zustand wurde knapp 20 h gehalten.<sup>22</sup>

Danach wurde die automatische Steuerung des Reaktors abgeschaltet. Das Notkühlsystem war zu diesem Zeitpunkt bereits entkoppelt, was einen klaren Verstoß gegen die Betriebsvorschrift dargestellt hat. Einem Bericht der IAEA zufolge hat dies allerdings keine wesentlichen Auswirkungen auf den Unfallhergang gehabt.<sup>23</sup> Aufgrund des sich bildenden <sup>135</sup>Xe kam es zu einer Xenon-Vergiftung des Reaktors. Diese sorgte dafür, dass die Leistung über die angestrebte Nennleistung hinaus sank. Da die Leistung des Reaktors immer weiter gesunken ist, erreichte sie zwischenzeitig einen Wert von > 30 MWh (angepeilt für den Test waren 700 MWh). Die Mitarbeiter waren bemüht, die Leistung des Reaktors um jeden Preis wieder zu erhöhen, um die Instabilität des Kerns zu verhindern. Hierfür wurden fast alle Steuerstäbe entfernt, was einen Verstoß gegen eine zweite Betriebsvorschrift war. Die Leistung des Reaktors stieg so auf 200 MWh. Nun wurden beide Reserveumwälzpumpen zum Kühlsystem zugeschaltet, was bei dieser niedrigen Leistung ebenfalls vorschriftswidrig geschah. Die Absicht hier war es, die Leistung des Notkühlsystems bei auslaufender Turbine zu simulieren. Es wird folglich mehr Wasser durch die Druckbehälter zur Kühlung geleitet, was den Anteil an Wasserdampf reduziert. Dies birgt allerdings das Risiko einer spontanen Leistungszunahme des Reaktors.

Um 1:23:04 Uhr am 26. April starteten die Mitarbeiter das eigentliche Experiment. Nun wurden die Einlassventile zur Turbine geschlossen und die Turbine zum Auslaufen angeregt. Die Reaktorleistung wurde zunächst bei 200 MWh gehalten und Signale zum Abschalten des Reaktors überbrückt. Hierbei blieb lediglich die Funktion des Abschaltens an sich erhalten. Das durch den Test bedingte Defizit an durchlaufendem Kühlmittel sorgte mit einer zeitlichen Verzögerung für einer zunehmenden Dampfproduktion im Kern. Aufgrund des zunehmenden Dampfanteils stieg die Leistung des Reaktors so rasant, dass seine Regelungssysteme diesen Leistungsanstieg nicht kompensieren konnten. Um 1:23:40 Uhr weurden die Steuerstäbe mit einer Geschwindigkeit von 0.4 m/s herabgelassen, was jedoch aufgrund des rasanten Leistungszuwachses zu langsam war. Die Graphitspitzen der Steuerstäbe erhöhten aufgrund ihrer Moderator-Eigenschaft ebenfalls kurzzeitig die Leistung des Reaktors. Die Leistung stieg innerhalb von knapp 3s umd den Faktor 100 an. Die mittlere Temperatur in den Brennstäben stieg dadurch auf knapp 2000 °C an, was zu einer Dampfexplosion führte, die die Abdeckung des Reaktors anhob und die Kühlkanäle abriss. Hierdurch wurde der obere Teil des Reaktorgebäudes vollständig zerstört. Zwei weitere Eplosionen warfen brennendes Material aus dem Reaktorblock 4 aus und beförderten dieses teilweise auf das Dach von Reaktor 3. Es entstanden knapp 30 Brandherde auf dem Gelände und auch das Graphit aus dem Reaktor begann zu brennen.<sup>23</sup>



Abbildung 12: Leistungskurve des Reaktors in Tschernobyl im zeitlichen Verlauf.<sup>23</sup>

Vom Start des Experimentes bis zur ersten Explosion ist knapp 1 min vergangen. Die UdSSR gab den Unfall offiziell erst am 28. April 1986 bekannt.<sup>22</sup> Im Verlauf des 26. April und des darauffolgenden Tages konnten bis auf das Graphit alle Brandherde gelöscht werden. Die Reaktoren 1 bis 3 werden abgeschaltet.<sup>23</sup>

#### Folgen des Reaktorunfalls

Die bei der Explosion freigesetzten radioaktiven Stoffe verteilten sich hauptsächlich in der Region rund um Tschernobyl. Dennoch gelangten einige dieser Stoffe auch in weiterentfernte Gebiete in Zentraleuropa. Diesegelangen aufgrund der Temperaturen, die beim Brand des Re-

aktors entstanden waren, in große Höhen und setzten sich mit dem Wind über Europa ab.<sup>22</sup> Die nächstgelegene Stadt Pripyat wurde erst einen Tag nach dem Unfall im Reaktor evakuiert, weshalb die Bevölkerung hier in unmittelbarer Nähe zu Tschernobyl eine sehr hohe Strahlendosis erfahren hat. Hier wird von 0.12 Sv auf eine Person ausgegangen. Die Dosis für die Mitarbeiter des Kraftwerks und für die Liquidatoren, welche sich zuerst an den Aufräumarbeiten beteiligt haben, wird hierbei um ein Vielfaches höher gewesen sein. Hier lagen die Höchstwerte bei 6 Sv Knochenmarkdosis. Die freigesetzte Aktivität bis zum 6. Mai 1986 betrug dabei 1.85 EBq (=  $1.85 \times 10^{18}$  Bq). Hierzu zählen allerdings nicht die Edelgase, welche ebenfalls als Spaltprodukt ausgetreten sind.<sup>23</sup>Insgesamt beträgt die freigesetzte Aktivität knapp 5.2 EBq.<sup>24</sup> Die akuteste Gefahr für die Menschen in Pripyat bestand zu dem durch die Dosis, durch freigesetze, kurzlebige Iodisotope. Da sich dieses in den Schilddrüsen ablagert, stieg die Zahl der Schilddrüsenkrebs-Patienten bei Kindern und Jugendlichen in den 25 Jahren nach Tschernobyl um mehr als 5000 Fälle an. Auch das Cäsium (hier vor allem <sup>137</sup>Cs mit einer Halbwertszeit von ca. 30 Jahren) hat die umliegenden Landschaften langfristig kontaminiert. Hier liegen Die Kontaminationswerte teilweise bei  $1.5 \times 10^6$  Bq/m<sup>2</sup>. Daher sind diese Landschaften auch heute noch Sperrgebiet.<sup>22</sup>



Abbildung 13: Kontamination Europas durch <sup>137</sup>Cs im Jahr 1986.<sup>24</sup>

## 3 Material und Methoden

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit verwendeten Materialien und Mehtoden aufgelistet und erklärt. Hierbei soll vor allem ein theoretisches Verständnis für diese Arbeit vermittlet werden.

#### 3.1 Verwendete Materialien

Für diese Arbeit wurden hauptsächlich Standardlösungen erstellt, welche mit einer 2 % HNO<sub>3</sub> Lösung verdünnt wurden. Diese 2 % Lösung wurde zuvor aus einer Rotipuran 69 % HNO<sub>3</sub> mit Supra-Qualität von Roth mit miliQ-Wasser verdünnt, welches eine elektrische Leitfähigkeit von  $18.2 \,\mathrm{M\Omega cm^{-1}}$  besitzt.

Für die Messung wurden ein Uran-Thorium-Standard und eine Natururanlösung, welche aus dem Bestand der Universität stammt, verwendet. Die Natururan-Lösung hat dabei eine Konzentration von 238.03 mg/L. Der Uran-Thorium-Standard wurde aus einer Certipur Uran-Standardlösung zur Verwendung in der ICP-MS (inductivley-coupled-plasma massspectrometry) mit einer Konzentration von 10 mg/L Uran von Merck und einer Thorium-Standardlösung desselben Herstellers mit einer Konzentration von 10 mg/L hergestellt. Beide Standardlösung wurden in einer 2%-3% HNO<sub>3</sub> Lösung hergestellt. Außerdem wurde eine Standardlösung verwendet, welche sowohl <sup>233</sup>U als auch <sup>236</sup>U enthielt. Diese hatte eine Konzentration von knapp 1 ppm und wurde in einer 3 molaren HNO<sub>3</sub> Lösung erzeugt.

Es wurden im Verlauf der Arbeit immer wieder Kalibrationslösungen für Messungen angefertgit, welche ein Spektrum an Konzentrationen von 50 ppt (1 ppt = 1 ng/L) bis 10 ppb (1 ppb = 1 g/L) abdecken.

#### 3.2 Massenspektrometrie

Bei der Messung von Stoffen mittels Massenspektrometrie geht es grundsätzlich immer um Ionen, welche dann mittels einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis getrennt werden sollen und mit dem entsprechenden Detektionssystem quantitativ und qualitativ erfasst werden sollen.

Im Allgemeinen besteht jedes Massenspektrometer aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor. Hierbei ist die Ionenquelle wichtig, um aus Atomen oder Molekülen geladene Teilchen zu machen, welche dann das gewünschte Verhalten in einem Magnetfeld aufweisen. Dieses Verhalten wird durch die Lorentz-Kraft  $\vec{F}_{\rm L}$  beschrieben und festgelegt:

$$\vec{F}_{\rm L} = q \cdot \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}\right) \tag{17}$$

Geladene Teilchen bewegen sich gemäß Gleichung (17) in einem Magnetfeld. Hierbei sind  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  jeweils die Feldstärke für das elektrische Feld bzw die magnetische Flussdichte.  $\vec{v}$  ist dabei die Geschwindigkeit des einfallenden Teilchens, welches die Ladung q besitzt. Da eine Kraft nach dem 2. Newtonschen Axiom gleich der Beschleunigung *a* ist, welche auf eine Masse *m* wirkt, lässt sich Gleichung (18) umstellen zu:

$$m \cdot a = \vec{F}_{\rm L} = q \cdot \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}\right) \tag{18}$$

$$\Rightarrow a = \frac{q}{m} \cdot \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}\right) \tag{19}$$

Aus Gleichung (19) wird auch direkt die Bedeutung des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses ersichtlich.

Allgemein gilt, dass die Ionosierung sowohl thermisch als auch durch Anlegen eines elektromagnetischen Feldes oder durch den Beschuss mit hochenergetischen Teilchen möglich. Zur trennung der Ionen werden dann elektrische Felder genutzt. Diese können statisch oder auch dynamisch sein.<sup>2</sup>

Die grundlegendste Quelle einer Ionenquelle stellt ein Kondensator dar, welche in einer seiner Platten ein Loch besitzt. Zu dieser Platte wird ein eingebrachtes Ion dann beschleunigt, weshalb aufgrund der Polarisierung des Kondensators eine Ladung des Ionenstrahls einstellbar wird. Der Strahl kann als monoenergetisch angesehen werden, wenn die Varianz der Energien aller Ionen deutlich kleiner als die kinetische Energie einzelner Ionen ist.

$$\Delta E \ll E_{kin} \tag{20}$$

Dies kann dann noch verbessert werden, wenn diese Form der Extraktion von Ionen mehrstufig, also mit mehr als einer Blende, aufgebaut wird oder auch durch elektrooptische Linsen. Bei diesen Linsen handelt es sich um elektrische Felder, welche nach Gleichung 17 die Flugbahn der Ionen stabilisieren. Dies kann auch Fokussieren genannt werden.<sup>2</sup>

#### 3.2.1 Induktiv gekoppeltes Plasma

Ein möglicher Aufbau eines Massenspektrometers ist das ICP-QMS. Die Abkürzung steht für (Inductively coupled Plasma quadrupole mass spectrometer, deutsch: Quadrupol-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma). Hierbei bildet eine Plasma-Fackel eine thermische Ionenquelle.



Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer Plasma-Fackel in einem ICP-Massenspektrometer.<sup>25</sup>

Hierbei werden Flüssigproben zu Aerosolen zerstäubt, welche dann durch die hohen Temperaturen der Fackel atomisiert und dann thermisch ionisiert werden. Das Plasma erhält sich dann durch die Stöße der Argonatome unter einander im Bereich der Hochfrequenz-Spule, welche ein Hochfrequenzfeld induziert, selbst. Das Plasma benötigt lediglich eine Zündung, welche durch einen Teslafunken stattfindet. Diese Form der Ionenquelle ist am weitesten verbreitet. Die Fackel besteht wie in Abbildung 14 aus drei koaxial ausgerichteten Quarzröhren die entlang der zentralen Achse einer RF-Spule (RF = radio frequency, deutsch: Hochfrequenz). Das äußere Quarzrohr wird dabei mit einem Argonstrom von knapp 20 L/min gekühlt. Das mittlere Quarzrohr liefert währenddessen einen Strom an Hilfsgas von knapp 2 L/min. Das innere Quarzrohr bringt dann das Analyt in das Plasma ein. Auch hierfür wird ein Argon mit einem Strom von knapp 0.7 L/min verwendet.

Flüssige Proben werden durch das Trägergas vernebelt und in eine Tröpfchengröße von 1  $\mu m$ gebracht. Sobald diese dann in das Plasma gelangen, werden die Teilchen in der Probe verdampft, atomisiert und ionisiert. Hierbei stellt sich ein typischer Probenverbrauch von  $0.02\,mL/min$  -  $1\,mL/min$ ein. Das Plasma erreicht dabei eine Temperatur von etwa 10000 K in der Nähe der Spule. In der Mitte der Spule, wo die Verdampfung stattfindet, hat das Plasma etwa eine Temperatur von 8000 K. Insgesamt reicht dies aus, um effektiv 99 % aller einfallenden Teilchen im Plasma zu ionisieren.<sup>2</sup>

Der Ionenstrahl tritt dann nach dem Plasma auf eine Lochblende, welche mit Wasser gekühlt wird, damit sie nicht zu schnell durch die Hitze zerstört wird. Hinter der Lochblende herrscht ein normales Vakuum, das durch eine Drehschieberpumpe erzeugt wird. Das Zentrum des Strahls tritt in einen sogenannten Skimmer-Cone ein. Hinter diesem Cone befindet sich eine Extraktionslektrode, welche durch ein angelegtes elektrisches Feld die einfallenden Ionen beschleunigt. Hier herrscht dann bereits ein Hochvakuum, welche durch eine Turbopumpe erzeugt wird.<sup>2</sup>



Abbildung 15: Anordnung der Cones in einem ICP-Massenspektrometer.<sup>2</sup>

#### 3.2.2 Tripel-Quadrupol Massenspektrometer

Da es sich bei dem für diese Arbeit verwendeten Massenspektrometer um ein Tripel-Quadrupol Massenspektrometer (Agilent 8900 Tripel-Quadrupole ICP-MS) handelt, wird nun der Aufbau Tripel-Quadrupol Massenspektrometer erklärt.

Ein Tripel-Quadrupol besteht aus drei einzelnen Massenfiltern, wobei es sich lediglich bei dem ersten und dem dritten um echte Quadrupole handelt. Der Zweite ist ein Oktupol. Dieser wird, weil er nicht als Massenfilter durch ein elektrisches Feld genutzt werden kann, als GasReaktionszelle genutzt, indem er mit einem Stoßgas reagiert. Das heißt, dass der erste Quadrupol bereits eine Trennung von Nukliden durchführt, damit nur die Nuklide mit dem eingestellten m/z-Verhältnis den Oktupol erreichen. In diesem können dann chemische Reaktionen von Isobaren unterschiedlicher Elemente mit derselben Massenzahl stattfinden. Ein Beispiel hierfür wären Uran und Plutonium, welche isobare Interferenzen aufweisen, also beide Nuklide mit dem Stoßgas reagieren. Wenn also bei gleichzeitigem Eintreffen von <sup>238</sup>U und <sup>238</sup>Pu das Uran mit dem Stoßgas reagiert, dann ist seine Massenzahl M über den Oktupol hinaus nicht erhalten. Wenn dann im zweiten Quadrupol dieselbe m/z-Verhältnis eingestellt wird wie im ersten, sollte das Uran ausgefiltert und nur das Plutonium auf den Detektor auftreffen. Im Allgemeinen kann jedes Tripel-Quadrupol-Massenspektrometer auch als einfaches Quadrupol-Massenspektrometer genutzt werden.<sup>2</sup>

Beim Detektor handelt es sich hier um einen Sekundärelektronenverfielfacher (kurz: SEV, englisch secondary electron multiplier, kurz: SEM). Wenn ein Teilchen auf die Detektoroberfläche trifft, wird eine gewisse Anzahl an Sekundärlektronen aus der Oberfläche geschlagen. Zur nächsten Detektoroberfläche besteht dann ein positives Potential, welches die Elektronen in die Richtung der Oberfläche beschleunigt. Dadurch werden noch mehr Elektronen herausgeschlagen. Dabei entsteht ein immer stärkerer elektrischer Strom. Dieser wird oft 12-18 mal verstärkt. Das heißt, dass der Detektor aus 12-18 sogenannten Dynoden besteht, welche jeweils einen Potentialunterschied von etwa 100 V haben. Der daraus entstehende Strom ist dann so stark, dass ein Vorverstärker diesen wahrnimmt.



Abbildung 16: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Elektronenvervielfachers mit mehreren Dynoden.<sup>2</sup>

Die Anzahl der herausgeschlagenen Elektronen hängt dabei von der Masse und der Energie der einfallenden Teilchen auf die erste Dynode ab, aber auch von der Austrittsarbeit aus der Detektoroberfläche. In der Regel liegt der Verstärkungsfaktor eines Elektronenvervielfachers bei  $10^6$ bis  $10^8$ . Der daraus resultierende Strom wird dann vom Vorverstärker erneut um einen Faktor von  $10^6$  bis  $10^9$  verstärkt, bevor der Strom dann in ein Spannungssignal umgewandelt wird, welches durch einen Analog-Digital-Wandler dann als Intensitätswert genutzt werden kann.<sup>2</sup>

#### 3.3 Isotopenbestimmung

Eine Herausforderung bei der Messung und Bestimmung von Isotopenverhältnissen mit der ICP-MS ist, dass eine durch das Plasma induzierte Massendiskriminierung auftritt. Diese wird Mass-Bias-Effekt genannt. Dieser führt zu einem Unterschied der Isotopenverhältnisse zwischen der Messung und den vorbereiteten Proben. Bedingt ist diese Massendiskriminierung durch die Abstoßung der positiv geladenen Ionen. Hierbei werden die leichteren Isotope aufgrund ihrer größeren Raumladung stärker abgestoßen als die schwereren, was zu einer weiteren Entfernung von der Raumachse der Transmissionsbewegung führt (Space-Charge-Effekt).<sup>26</sup> Eine geometrische Überlegung des Aufbaus des Skimmer-Cones ergibt dann, dass die Konzentration für schwerere Isotope in der Mitte des Plasmas und damit auch in der Mitte des Cones höher ist als für leichtere Isotope.

Ein weiterer Grund für den Mass-Bias-Effekt ist, dass schwerere Ionen einen höheren kritischen Radius besitzen, in dem die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination ins Plasma und eine Transmission ins Massenspektrometer gleich ist. Dadurch werden ebenfalls bevorzugt schwerere Isotope transmittiert.<sup>27</sup> Dies stellt eine Quelle für signifikante Fehler in Messungen mit der ICP-MS dar, da die Isotopenverhältnisse von schwereren zu leichteren Isotopen verzerrt werden. Eine Korrektur der Massendiskriminierung ist möglich, indem angereicherte Isotope eines Elementes mit bekannter Konzentration der Probe zugegeben werden. Das dann gemessene Verhältnis dieser Isotope (auch gespikete Isotope genannt) erlaubt dann einen Rückschluss auf die Massendiskriminierung durch das Plasma. Es ergibt sicht dann Gleichung (21).<sup>28</sup>Hierfür muss der Mass-Bias-Koeffizient aus Gleichung (22) eingesetzt werden.<sup>29</sup>

$$\left(\frac{{}^{n}I}{{}^{m}I}\right)_{\text{korr.}} = \left(\frac{{}^{n}I}{{}^{m}I}\right)_{\text{mess.}} \left(\frac{n}{m}\right)^{\beta}$$
(21)

"korr." und "mess." stehen hierbei als Index für das korrigierte und das gemessene Isotopenverhältnis.

$$\beta = \frac{\ln\left(\left(\frac{n_I}{m_I}\right)_{\text{ref.}}\right) - \ln\left(\left(\frac{n_I}{m_I}\right)_{\text{mess.}}\right)}{\ln\left(\frac{n}{m}\right)}$$
(22)

Hierbei ist I ein Element, welches Isotope mit den Massen n und m besitzt. "ref." steht hier für das Referenz-Isotopenverhältnis, welches von den gespiketen Isotopen bekannt ist.

#### 3.4 Gasreaktion

Wie in Abschnitt 3.2.2 bereits erläutert, besitzt das für diese Arbeit verwendete Massenspektrometer einen Oktupol, welcher als Gas-Reaktions-Zelle genutzt wird. Dieser eignet sich nicht als Massenfilter, da die Bewegungen in x- und y-Richtung bei der Bewegung der Ionen durch den Oktupol zu stark mit einander gekoppelt sind. Das Potential in einem Multipol kann durch Gleichung  $(23)^2$  näherungsweise beschrieben werden:

$$U_{eff}(r) = \frac{N^2}{4} \cdot \frac{(ze)^2}{m_i \Omega^2} \cdot \frac{V^2}{r_0^2} \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^{2N-2}$$
(23)

Für ein Oktupol ist dabei N=4. Hieraus ergibt sich, dass Multipole mit steigender Ordnung steilere Potentialtöpfe aufweisen. Diese Eigenschaft führt dann zu einer erhöhten Ionentransmission. Daher werden sie auch oft als Gas-Reaktion-Zellen (auch Stoß-Zellen) genutzt.<sup>2</sup> Für die Nutzung eines Oktupols als Stoß-Zelle muss dieser mit einem Stoßgas gefüllt werden hierfür eignen sich, je nach chemischen Eigenschaften der einfallenden Ionen, z. B. Gase wir  $CO_2$ , He,

 $N_2O$  u. a. Das Stoßgas hat hierbei hauptsächlich die Aufgabe durch Stöße mit den einfallende Ionen chemisch zu reagieren. hierbei entstehen aus Atom-Ionen Molekül-Ionen, welche eine höhere Masse besitzen als die Atom-Ionen. Diese werden dann im zweiten Quadrupol wieder ausgefiltert, sofern sie nicht die gewünschte Masse haben.

Die Füllmenge des Stoßgases lässt sich dabei für das 8900 Triple Quadrupole ICP-MS durch die Gleichung (24) bestimmen.<sup>25</sup> Diese Gleichung gilt, wenn das Stoßgas über den vierten Anschluss des Geräts in das System eingebracht wird.

$$F = \frac{\text{CF of gas in use}}{\text{CF of calibration gas (N_2)}} \times \frac{A}{100} \times FS$$
(24)

Da der CF (CF stellt einen Konversionsfaktor (englisch: *conversion factor*, kurz: CF) dar) von  $N_2$  mit 1 angegeben wurde, lässt sich dies zu Gleichung (25) vereinfachen:

$$F = CF \text{ of gas in use} \times \frac{A}{100} \times 1.5 \text{ sccm}$$
 (25)

Dabei steht F für die Gasstromrate, welche eine Einheit von 1 sccm (1 Standardkubikzentimeter pro Minute = 1 mL/min). Der Parameter A steht für die vom Gerät ausgegebene Anzeige. Diese zeigt in Prozent an, wie weit das Ventil der Gasflasche des Stoßgases geöffnet ist. Bei der Größe FS handelt es sich um die Gasstromrate bei einem voll aufgedrehten Ventil (englisch: *full scale*, kurz: FS). Diese liegt bei 1.5 sccm (1.5 mL/min).

Ein Beispiel, wo der Prozess der Ionentrennung durch Gas-Shifts angewandt wird, ist die Trennung von Uran und Plutonium. Hierbei geht es vor allem um die Nuklide <sup>238</sup>Pu und <sup>238</sup>U. Es wird schnell ersichtlich, dass es hier isobare Interferenzen zwischen Uran und Plutonium gibt. Diese können beseitigt werden, wenn beide Stoffe durch die Stoß-Zelle geleitet werden, welche mit CO<sub>2</sub> gefüllt ist. Hierbei wird das <sup>238</sup>U zu <sup>238</sup>UO bzw. <sup>238</sup>UO<sub>2</sub> oxidiert. Damit verschiebt es sich um 16 bzw. 32 Masseneinheiten und kann so im zweiten Quadrupol herausgefiltert werden. Dass lediglich das Uran oxidiert wird und das Plutonium nicht, liegt an der Enthalpie für die entsprechende Reaktion. Hierbei ist die Bildung von UO Bindungen energetisch leichter und tritt damit häufiger auf als PuO.



Abbildung 17: Gas-Shift-Reaktion von Uran zu Uranoxid im Tripel-Quadrupol.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 Optimierung des Messsignals

Hierfür eine Standardlösung aus einem Thorium-Standard und einem Uran-Standard erzeugt. Die Standards haben beide eine Konzentration von 10 ppm. Die entstandene Mischlösung wurde dann auf sieben Kalibrationslösungen mit 100, 250, 400, 550, 700, 850 und 1000 ppt verdünnt. Hierfür waren zwei Lösungen zur Zwischenverdünnung nötig, welche eine Konzentration von 100 und 10 ppb haben. Eine Messung der Kalibrationslösungen mit der ICP-QQQ-MS liefert dann die Zählraten in Abhängigkeit von der Konzentration für die Nuklide <sup>232</sup>Th, <sup>235</sup>U und <sup>238</sup>U. Außerdem wurden die Zählraten der jeweiligen Oxide (<sup>232</sup>ThO und <sup>235,238</sup>UO) aufgenommen.

Nach dieser Messung wurden die Messparameter des Massenspektrometers verändert, um zu untersuchen, ob sich das Messsignal (Zählrate) verbessern lässt. Dazu wurde eine Uran-Thorium-Lösung mit einer Konzentration von 15 ppb verwendet. Die höhere Konzentration war notwendig, um die Zählrate von <sup>235</sup>U und seinem Oxid <sup>235</sup>UO zu erhöhen, da diese in der Messung die geringste Zählrate aufwiesen. Durch eine Erhöhung der Konzentration ließ sich folglich das Messsignal um einen skalaren Faktor erhöhen, weshalb Änderungen in der Zählrate durch Verstimmen der Messparameter deutlicher zu beobachten waren. Vorausgesetzt wurde für diese Messung lediglich, dass die Reflected Power, also die Leistung der thermischen Strahlung durch das Plasma, welche von der Skimmer-Coneoberfläche zurück gestrahlt wurde, unter 10 W gehalten wird. Dies sollte eine hohe Belastung auf den Skimmer-Cone verhindern und diesen vor einem vorzeitigen Verschleiß schützen. Aus diesem Grund wurden die Einstellungen des Plasmas derartig angepasst. Die Leistung des Plasmas wurde von 1550 auf 1450 W reduziert.

Ziel des Verstimmens der Messparameter (englisch: Tuning) war es, eine möglichst hohe

Verstärkung der Zählrate für <sup>235</sup>U zu erzielen. Hierbei sollte die Zählrate des <sup>235</sup>UO möglichst gleich bleiben und im besten Fall sogar reduziert werden. Da eine chemische Trennung von Uran und Thorium durch Gas-Shifts nicht nötig war, wurde kein Stoß-Gas in den Oktupol eingeleitet.

Da das Massenspektrometer zuvor bereits für die Messungen anderer Isotope in Betrieb war, konnten bei Veränderungen der meisten Messparameter lediglich Minderungen der Zählrate beobachtet werden, weshalb hier der jeweils voreingestellte Wert übernommen werden konnte. Nur bei zwei Messparametern konnte durch die Veränderung vom voreingestellten Wert eine Steigerung des Messsignals für <sup>235</sup>U beobachtet werden. Hierbei handelt es sich um "Cell Focus" (angelegte Spannung zur Fokussierung des Ionenstrahls) und "Cell Entrance" (angelegte Beschleunigungsspannung bei Eintritt der Ionen in den Oktupol) Diese wurden von -3 auf 2 V erhöht bzw. von -40 auf -50 V verringert.

Obwohl der Wert der Spannung für "Cell Entrance" verringert wurde, sollte an dieser Stelle gesagt werden, dass die Anziehung auf die positiv geladenen Ionen dadurch erhöht wurde, was zu einem erhöhten Messignal geführt hat. Die positive Spannung des "Cell Focus" bewirkt eine Abstoßung der Ionen durch das elektrische Feld. Da die Ionen aber durch das elktrische Feld hindurch fliegen, werden sie aufgrund der Abstoßung näherungsweise auf der Raumachse ihrer Bewegungsrichtung stabilisiert. Dies hat eine erhöhte Ionenkonzentration in der Mitte des elektrischen Feldes zur Folge, was genau gewünscht ist. Die höhere Ionenkonzentration bewirkt dann eine erhöhte Zählrate.

Die Messungen der Kalibrationslösungen wurde dann mit den so erarbeiteten Messparametern wiederholt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 18 und 19 aufgetragen.



Abbildung 18: Optimierung des Messsignals für <sup>238</sup>U.



Abbildung 19: Optimierung des Mess<br/>signals für $^{235}\mathrm{U}.$ 

Es wird offensichtlich, dass das Tuning zu einer Verbesserung des Messignals geführt hat. Die Steigerung der Messausbeute liegt je nach Isotop zwischen 4,5 und 6.3 %. Eine Steigerung der Zählrate ist ebenfalls bei den gebildeten Oxiden zu erkennen. Lediglich bei  $^{235}$ UO tritt eine

unregelmäßige Steigerung vor, da hier die Werte für die erste Messung und die der Messung mit den Werten des Tunings sehr nah bei einander liegen. Dies ist damit zu erklären, dass die Zählrate von  $^{235}$ U ohnehin die geringste unter den drei gemessenen Isotopen ist. Die Zählrate für das entsprechende  $^{235}$ UO wird folglich kleiner sein als die Zählrate für das  $^{235}$ U. Ein weiterer Grund hierfür, ist der statistische Prozess, welcher hinter der Messung der Zählrate steckt. Hierbei werden über eine sogenannte Integrationszeit die Impulse der einfallenden Teilchen gemessen und dann zeitlich gemittelt. Da der Ionenfluss aber nicht zwingend konstant sein muss, kann es hier zu Schwankungen im Messignal kommen. Bei Betrachtung der Größenordnung der Zählrate für  $^{235}$ UO, führt bereits eine Abweichung von 1 cps in der Zählrate, je nach Konzentration der Kalibrationslösung, zu einer Abweichung von mehr als 5 % (die maximale Zählrate liegt bei  $^{235}$ UO für eine Konzentration von 1000 ppt bei < 20 cps.

### 4.2 Bestimmung von Isotopen und Isotopenverhältnissen

Für diesen Teil der Arbeit sollten die Isotopenverhältnisse einer Natururanlösung bestimmt werden. Hierzu wurde eine Kalibrationslösung aus der Natururanlösung erstellt, welche eine Konzentration von 0.5 ppb besitzt. Der nun auftretende Mass-Bias-Effekt, welcher die Messungen beeinflusst, musste hierbei berücksichtigt werden. Dies geschah, in dem der Kalibrationslösung aus einer Stammlösung <sup>233</sup>U und <sup>236</sup>U mit einer gleichen Konzentration von ebenfalls 0.5 ppb zugegeben wurden. Der Mass-Bias-Effekt kann dadurch zwar nicht verhindert werden, allerdings befand sich in der Stammlösung, welche der Natururanlösung zugegeben wurde, ein Verhältnis von <sup>233</sup>U zu <sup>236</sup>U von 1.01906.



Abbildung 20: Foto der  $^{233}\mathrm{U}/^{236}\mathrm{U}\text{-Lösung},$  die zum Spiken der Natur<br/>uran-Lösung genutzt wurde.

Die Abweichung von diesem Wert liefert dann nach Gleichung (22) den Einfluss des Mass-Bias-Effekts. Ist dieser Koeffizient bekannt, können dann nach Gleichung (21) Die Isotopenverhältnisse für die Natururanlösung korrigiert werden. Hierfür müssen lediglich die Atommassen der einzelnen Isotope bekannt sein. Die Isotopenverhältnisse für Natururan lassen sich aus den Werten für die natürliche Häufigkeit von Uran der Nuklidkarte entnehmen. Die Isotopenverhältnisse nach den Literaturwerten sind in den Gleichungen (26) bis (28) angegeben:

$$C_{234,238} = \left(\frac{p_{234}}{p_{238}}\right) = \left(\frac{0.0054}{99.2742}\right) = 5.4 \cdot 10^{-5} \tag{26}$$

$$C_{234,235} = \left(\frac{p_{234}}{p_{23}}\right) = \left(\frac{0.0054}{0.7204}\right) = 0.0075 \tag{27}$$

$$C_{235,238} = \left(\frac{p_{235}}{p_{238}}\right) = \left(\frac{0.7204}{99.2742}\right) = 0.0073 \tag{28}$$

Das Isotopenverhältnis von  $^{235}$ U zu  $^{238}$ U konnte durch die Messung bestimmt werden. Der Wert liegt hierfür vor der Korrektur des Mass-Bias-Effekts im Mittel bei 0.00735, was einer Abweichung von knapp 1.27 % vom Literaturwert entspricht. Nach der Korrektur der Massendiskriminierung liegt der Mittelwert für dieses Isotopenverhältnis bei 0.00728. Dies entspricht dann noch einer Abweichung von 0.35 %. Die Korrektur macht hier also lediglich einen Unterschied von 0.9 % aus. Dies entspricht bei diesem Isotopenverhältnis einem Unterschied von ungefähr 0.000065. Der Effekt spielt also dann eine wichtige Rolle, wenn Messungen eine möglichst kleine Unsicherheit besitzen sollen.

Es wurde weiter untersucht, ob die Anzahl der Messungen der Einzelmessungen eine Auswirkung auf die Unsicherheit bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen hat. Dafür wurden eine unterschiedliche Anzahl von Sweeps und Replicates bei der Messung durchgeführt. Hierbei entsprechen die Sweeps einer Anzahl von Einzelmessungen, über die die Zählrate gemittelt wird. Wird eine Messung also mit 100 Sweeps und zwei Replicates ausgeführt, so wird zweimal jeweils der Messwert über 100 Einzelmessungen gemittelt. Daraus ergibt sich dann eine Gesamtzahl von 200 Einzelmessungen. In Abbildung 21 ist die Abweichung des durch die Messung bestimmten Isotopenverhältnisses von <sup>235</sup>U zu <sup>238</sup>U über der Anzahl der Einzelmessungen aufgetragen.



Abbildung 21: Relative Abweichung des Isotopenverhältnisses  $^{235}U/^{238}U$  zum Literaturwert in Abhängigkeit von der Gesamtzahl der Einzelmessungen.

Aus Abbildung 21 ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Anzahl der Einzelmessungen und der Abweichung des gemessenen Isotopenverhältnisses vom Literaturwert zu entnehmen. Es lässt sich außerdem ebenfalls nicht eindeutig feststellen, dass die Unsicherheit des Messwertes mit steigender Anzahl an Einzelmessungen abnimmt. Dies gilt nicht nur für das Isotopenverhältnis von  $^{235}$ U zu  $^{238}$ U, welches in Abbildung 21 beschrieben wurde, sondern ebenfalls für die Verhältnisse von  $^{234}$ U zu  $^{235}$ U bzw.  $^{234}$ U zu  $^{238}$ U.

#### 4.3 Ansätze zur massenspektrometrischen Trennung von Isotopen

Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Messung von Uran und Plutonium. Hierfür wurde eine Lösung aus der bereits vorhandenen Natururan-Lösung und einer <sup>242</sup>Pu-Stammlösung angesetzt. Außerdem wurde der bereits vorhandene Uran-Thorium-Standard verwendet. Zuerst wurde untersucht, wie sich das Messignal für die Uran-Thorium-Lösung durch den Einfluss von Helium in der Gas-Zelle verändert. Hierzu wurden verschiedene Gasstromraten des Heliums eingestellt und die Zählrate für Uran und Plutonium gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 22 aufgetragen.



Abbildung 22: Zählrate von <sup>232</sup>Th und <sup>238</sup>U und ihren Oxiden (<sup>232</sup>ThO und <sup>238</sup>UO) in Abhängigkeit von der Gasflussrate von He.

Es ist zu erkennen, dass bei einer Gasstromrate von  $0.5 \,\mathrm{mL/min}$  bzw.  $0.6 \,\mathrm{mL/min}$  ein Anstieg des Messsignals für <sup>232</sup>Th bzw. <sup>238</sup>U vorliegt. Für <sup>235</sup>U lässt sich dieser Peak grafisch nicht direkt bestimmen. Hier liefern die Messwerte allerdings auch ein Maximum bei einer Gasflussrate von  $0.6 \,\mathrm{mL/min}$ . Der Abfall des Messignals bei steigender Gasflussrate ist durch die elastischen Stöße der Ionen mit dem Helium. Hierbei gibt es einen Impuls- und Energieübertrag der einfallenden Ionen an die Helium-Atome. Je mehr Helium-Atome dabei in der Gas-Zelle vorliegen, desto mehr Stöße gibt es und desto geringer wird die kinetische Energie der einfallenden Ionen. Dies führt dazu, dass sie den Oktupol nicht verlassen und das Messsignal auf Null abfällt.

Der nächste Schritt war dann, das Verhalten derselben Lösung wie zuvor bei einem Eintreten von  $CO_2$  in die Gas-Zelle zu untersuchen. Diese Messung dient zur Vorbereitung einer späteren Messung, in der gleichzeitig Uran und Plutonium gemessen werden. Hierbei ist die Entstehung von Oxiden (also ThO<sup>+</sup> und UO<sup>+</sup>) zu erwarten gewesen, weshalb die m/z-Verhältnisse von 248 (<sup>232</sup>ThO<sup>+</sup>), 251 (<sup>235</sup>UO<sup>+</sup>) und 254 (<sup>238</sup>UO<sup>+</sup>) ebenfalls gemessen wurden. Die Gasflussrate des

 $CO_2$  musste hierfür zuvor gemäß Gleichung (25) bestimmt werden. Die gemessene Zählrate ist in Abbildung 23 über der Gasflussrate grafisch aufgetragen.



Abbildung 23: Zählrate von  $^{232}$ Th,  $^{238}$ U und ihren Oxiden ( $^{232}$ ThO und  $^{238}$ UO) in Abhängigkeit von der Gasflussrate von CO<sub>2</sub>.

Abbildung 23 ist zu entnehmen, dass es mit Eintreten von  $CO_2$  in die Gas-Zelle zur Bildung von ThO<sup>+</sup> und UO<sup>+</sup> kommt. Technisch ist eine Öffnung des Gasventils nicht unterhalb von 0.5% möglich. Die daraus entstehende Gasflussrate weist ein Maximum an gemessenen Oxiden auf. Die Zählrate fällt allerdings mit steigendem Gasluss ab. Das Gasventil wurde auf ein Maximum von 3% aufgedreht. Hier sind Thorium und Uran sowohl als Elementionen als auch als Oxidionen vollständig unterdrückt. Eine mögliche Erklärung sind auch hier elastische Stöße der einfallenden Ionen. Hierbei können auch die Oxidmolekül-Ionen mit dem  $CO_2$  stoßen, wodurch auch ihre kinetische Energie abnehmen könnte. Eine andere Erklärung wäre die Bildung von ThO<sub>2</sub><sup>+</sup> und <sup>235,238</sup>UO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Diese konnte allerdings aufgrund ihres hohen m/z-Verhältnisses (264 bzw. 267 bzw. 270) mithilfe der ICP-QQQ-MS nicht erfasst werden, da das maximale m/z-Verhältnis für diese Messung bei 260 lag.

Im nächsten Schritt wurden dann dieselbe Messungen für die Plutonium-Lösung durchgeführt. Hierbei wurde das Isotop <sup>242</sup>Pu untersucht, welches in einer Lösung mit einer Konzentration von 0.5 ppb vorlag. Ziel der Messung war es, das Verhalten von Plutonium in der Gegenwart von CO<sub>2</sub> in der Gas-Zelle zu beobachten. Hierfür wurde das Gasventil von 0 % bis 20 % geöffnet. Das Messignal wurde auch hier aufgrund der erwarteten Oxidbildung für <sup>242</sup>PuO<sup>+</sup> (m/z = 258) aufgenommen. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 24 grafisch dargestellt.



Abbildung 24: Zählrate von <sup>242</sup>Pu und <sup>242</sup>PuO in Abhängigkeit von der Gasflussrate von CO<sub>2</sub>.

Auch für Plutonium lässt sich eine Oxidbildung eindeutig erkennen. Ebenfalls lässt sich bei dieser Messung ein Abfall sowohl des Messignals für das Plutonium-Elemention beobachten als auch für PuO<sup>+</sup>. Auch hier war eine Messung von PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> aufgrund der technischen Limitierung, lediglich ein m/z-Verhältnis bis 260 messen zu können, nicht möglich. Dies wäre auch bei dieser Messung eine mögliche Erklärung für den Abfall der beiden Messignale. Die andere Möglichkeit wären ebenfalls wieder elastische Stöße in der Gas-Zelle, welche zu einem zu hohen Energieverlust der einfallenden Ionen und der Oxidmolekül-Ionen führen. Ein Unterschied zur Messung der Uranisotope in der verwendeten Uran-Thorium-Lösung mit CO<sub>2</sub> ist allerdings zu erkennen. Das gemessene Maximum für PuO<sup>+</sup> liegt unter dem Maximum des <sup>238</sup>UO<sup>+</sup>. Da die Messungen vun Uran und Plutonium allerdings nicht an demselben Tag stattfanden, ist dieser Vergleich an dieser Stelle nicht zulässig.

Eine gleichzeitige Messung von Plutonium und Uran wurde daher durchgeführt. Die Konzentrationen der beiden Analyte lagen dabei beide bei 0.5 ppb in der Lösung. Es wurde hierfür allerdings nicht auf den Uran-Standard zurückgegriffen, sondern es wurde eine Natururan-Lösung verwendet. Da auch hier <sup>238</sup>U den höchsten Massenanteil des Urans (> 99 %besitzt, lässt sich die gemessene Zählrate des <sup>242</sup>Pu mit der des <sup>238</sup>U vergleichen. Das Gasventil der CO<sub>2</sub>-Flasche wurde hierbei wieder zwischen 0 % und 20 % geöffnet. Die Gasstromraten sind gemäß Gleichung 25 berechnet worden. Die gemessenen Zähraten für Plutonium und Natururan sowie ihrer Oxidionen PuO<sup>+</sup> und UO<sup>+</sup> sind in Abbildung 25 über dem eingestellten CO<sub>2</sub> Gasfluss aufgetragen.



Abbildung 25: Gas-Shift Reaktionen von Natururan und <sup>242</sup>Pu in einer Lösung mit je 0.5 ppb.

Hier lässt sich jetzt das Verhalten von Uran mehr Oxid zu bilden als Plutonium beobachten. Grund hierfür ist, dass die Pu<sup>+</sup> Ionen eine höhere energetische Aktivierungsbarriere aufweisen als die U<sup>+</sup> Ionen. Dies führt zu einer leichteren Oxidation der U<sup>+</sup> Ionen, weshalb die UO<sup>+</sup> Ionen bei dieser Messung häufiger auftreten als PuO<sup>+</sup> Ionen. Außerdem besitzt die Bindung von UO<sup>+</sup> mit 801-807 kJ/mol bzw UO<sup>2+</sup> mit 764-772 kJ/mol eine höhere Bindungsdissoziationsenergie als PuO<sup>+</sup> mit 618-683 kJ/mol bzw. 498-520 kJ/mol.<sup>30</sup> Das heißt, dass die Bindungen von UO<sup>+</sup> bzw UO<sup>2+</sup> stabiler sind als von PuO<sup>+</sup> und PuO<sup>2+</sup>, weshalb sie eher eingegangen werden.

Die Ausbildung von Plutoniumoxidionen ist bei dieser Messung dennoch nicht gewünscht. Sinn der Messung war es, Plutonium messen zu können, indem isobare Interferenzen zum Uran durch Gas-Shift Reaktionen eliminiert werden. Da dies hier nicht geklappt hat, wurde ein weiterer Ansatz verfolgt.

Bei dieser Messung wurde die Konzentration des  $^{242}$ Pu, dass sie wesentlich kleiner als die Natururan Konzentration ist. Somit konnte eine Umweltprobe annähernd nachgestellt werden. Hier tritt Plutonium nämlich nur in Spuren auf, während das Uran in Form von Natururan einen recht hohen Hintergrund in Umweltproben auweist. Die Konzentration des Plutoniums wurde hier von Zhang *et al.*<sup>30</sup> übernommen. Sie betrug hier knapp 12 ppt. Für Natururan wurde eine Konzentration von 0.1 ppb gewählt. Die Messung wurde dann wieder durchgeführt, indem das Gasventil von 0% bis 20% geöffnet wurde. Die Gasstromraten ließen sich wieder nach Gleichung (25) berechnen. Die gemessenen Zählraten sind in den Abbildung 26 dargestellt.



Abbildung 26: Gas-Shift Reaktionen von Natururan und <sup>242</sup>Pu in einer Lösung mit 0.5 ppb bzw. 12 ppt (halblogarithmisch).

Bei einem Vergleich der Ergebnisse zu denen von Zhang *et al.*<sup>30</sup> lässt sich feststellen, dass die Ergebnisse nicht reproduziert werden konnten. Eine weitere Messung wurde gemacht, um zu überprüfen, ob die Messparameter von Zhang *et al.*<sup>30</sup> ein besseres Messignal ergeben. Hierfür wurde eine Natururanlösung mit einer Konzentration von 0.5 ppb und eine <sup>242</sup>Pu-Lösung mit einer Konzentration von 0.1 ppb verwendet. Da hier die Zählrate anhand der getroffenen Tuning-Einstellungen verglichen werden sollte, wurde kein Stoßgas in die Gas-Zelle eingeleitet. Wie man den Messwerten unschwer erkennen kann, ist das Tuning, welches in dieser Arbeit entworfen wurde besser als das von Zhang *et al.*<sup>30</sup> Die Einstellungen durch das Tuning sind folglich nicht der Grund dafür, dass die Ergebnisse zur Trennung von Uran und Plutonium nicht reproduziert werden konnten.

An dieser Stelle wurden weitere Messungen gemacht, in denen die Bildung von Dioxidionen von  $^{233}$ U,  $^{234}$ U,  $^{235}$ U,  $^{236}$ U,  $^{238}$ U und  $^{242}$ Pu durch das Einleiten von CO<sub>2</sub> in den Oktupol untersucht wurde. Die Ergebnisse dieser Messungen ließen sich allerdings nicht als wertvoll einstufen. Grund hierfür war, dass keine wirkliche Differenzierbarkeit zwischen Probenlösung und Blank-Lösung in Form von Spülsäure gegeben war. Die Messwerte konnten daher nicht grafisch ausgewertet werden und wurden nicht in diese Arbeit aufgenommen.

# 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es mithilfe der Korrektur des Mass-Bias-Effektes die Isotopenverteilung und die Isotopenverhältnisse von Natururan zu bestimmen. Hierfür wurde eine Messung am ICP-QQQ-MS durchgeführt mit einer Natururanlösung, welche mit <sup>233</sup>U und <sup>236</sup>U mit einem bekannten Verhältnis gespiket wurde. Dieses Verfahren eignet sich sehr gut zur Korrektur der durch das Plasma induzierten Massendiskriminierung der Isotope. Die Genauigkeit des Massenspektrometers konnte hier verbessert werden. Die Ungenauigkeit des Isotopenverhältnisses von <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U konnte im Mittel von 1.2% auf 0.3% reduziert werden. Dies entspricht einer Abweichung in der fünften Dezimalstelle.

Die Trennung von Uran und Plutonium durch Gas-Shifts hat gezeigt, dass sowohl Uran als auch Plutonium mit  $CO_2$  Gas-Shift-Reaktionen aufweisen und daher eine Trennung theoretisch möglich ist. Die aufgenommenen Messwerte geben eine Trennung der beiden Elemente allerdings nicht her. Hier werden bereits bei niedrigem Gasfluss des eingeleiteten  $CO_2$  beide Elementionen und ihre Oxidionen so stark unterdrückt, dass sich die Messsignale bereits bei kleinen Gasflussraten (ab 1 mL/min) der Null annähern. Diese sind dann nicht mehr zu unterscheiden. Den Messungen mit gleicher Konzentration von Uran und Plutonium ist aber zu entnehmen, dass das Uran eher oxidiert wird als das Plutonium. Die liegt an der Energiebilanz der Reaktion, welche dazu führt, dass Uran eher eine UO bzw UO<sub>2</sub> Bindung eingeht als Plutonium eine PuO bzw. PuO<sub>2</sub> Bindung.

In weiteren Versuchen sollte untersucht werden, welche Konzentrationen von Uran und Plutonium zur besseren Unterdrückung von Uran und zu besseren Transmisson von Plutonium führen. Außerdem sollte das Reaktionsverhalten für Uran und Plutonium für andere Stoßgase untersucht werden. Hier standen vor allem O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> im Fokus. Diese sollten sowohl zu einer Oxidbildung (UO<sup>+</sup> und PuO<sup>+</sup>) als auch zu einer Hydridbildung (UH<sup>+</sup> und PuH<sup>+</sup>) führen. Desweiteren sollten die Dioxide (UO<sup>+</sup><sub>2</sub> bzw PuO<sup>+</sup><sub>2</sub>) bei der Messung beobachtet und aufgetragen werden.

Gewünscht wäre hierbei, dass das Plutonium in möglichst geringem Ausmaß Oxidionen ausbildet, wohingegen das Uran möglichst viel Oxide ausbilden soll. Sofern dieses Verhalten beobachtet werden kann, sollten dann die Uran- und Plutoniumkonzentrationen der einer Umweltprobe angeglichen werden. Dies dient dem Zweck, dass Plutonium in Umweltproben in deutlich geringeren Konzentrationen vorliegt als Uran.

# 6 Anhang

## Weitere Grafiken zu Abschnitt 4.1



Abbildung 27: Optimierung des Messsignals für <sup>232</sup>Th.



Abbildung 28: Optimierung des Messsignals für <sup>232</sup>ThO.



Abbildung 29: Optimierung des Mess<br/>signals für $^{235}\mathrm{UO}.$ 



Abbildung 30: Optimierung des Mess<br/>signals für $^{238}\mathrm{UO}.$ 





Abbildung 31: Relative Abweichung des Isotopenverhältnisses  $^{234}U/^{235}U$  zum Literaturwert in Abhängigkeit von der Gesamtzahl der Einzelmessungen.



Abbildung 32: Relative Abweichung des Isotopenverhältnisses  $^{234}{\rm U}/^{238}{\rm U}$  zum Literaturwert in Abhängigkeit von der Gesamtzahl der Einzelmessungen.

## Weitere Grafiken zu Abschnitt 4.3



Abbildung 33: Zählrate von <sup>232</sup>ThO und <sup>238</sup>UO in Abhängigkeit von der Gasflussrate von He.



Abbildung 34: Zählrate von <sup>235</sup>U in Abhängigkeit von der Gasflussrate von He.



Abbildung 35: Zählrate von  $^{232}$ Th,  $^{235}$ U,  $^{238}$ U und ihren Oxiden ( $^{232}$ ThO,  $^{235}$ UO und  $^{238}$ UO) in Abhängigkeit von der Gasflussrate von CO<sub>2</sub> mit konstantem Helium-Gasfluss von 0.6 ml/min.



Abbildung 36: Zählrate von  $^{232}{\rm ThO}$  und  $^{238}{\rm UO}$  in Abhängigkeit von der Gasflussrate von  ${\rm CO}_2$ mit konstantem Helium-Gasfluss von  $0.6\,{\rm ml/min}.$ 



Abbildung 37: Zählrate von  $^{235}\rm{U}$  in Abhängigkeit von der Gasflussrate von CO<sub>2</sub> mit konstantem Helium-Gasfluss von  $0.6\,\rm{ml}/\rm{min}.$ 



Abbildung 38: Zählrate von  $^{235}$ UO in Abhängigkeit von der Gasflussrate von CO<sub>2</sub> mit konstantem Helium-Gasfluss von 0.6 ml/min.



Abbildung 39: Zählrate von  $^{232}$ Th,  $^{235}$ U,  $^{238}$ U und ihren Oxiden ( $^{232}$ ThO,  $^{235}$ UO und  $^{238}$ UO) in Abhängigkeit von der Gasflussrate von CO<sub>2</sub> mit konstantem Helium-Gasfluss von 1 ml/min.



Abbildung 40: Zählrate von  $^{235}\rm UO$  und  $^{235}\rm UO$  in Abhängigkeit von der Gasflussrate von CO2 mit konstantem Helium-Gasfluss von  $1\,\rm ml/min.$ 



Abbildung 41: Zählrate von  $^{242}{\rm Pu}$  und  $^{242}{\rm PuO}$  in Abhängigkeit von der Gasflussrate von CO $_2$ in einer Lösung mit 0.5 ppb Plutonium.



Abbildung 42: Zählrate von  $^{242}{\rm Pu}$  und  $^{242}{\rm PuO}$  in Abhängigkeit von der Gasflussrate von CO<sub>2</sub> in einer Lösung mit 12 ppt Plutonium.

## Literatur

- E. Wiberg, A.F. Holleman, and N. Wiberg. Anorganische Chemie: Grundlagen und hauptgruppenelemente. Anorganische Chemie. De Gruyter, 2016. ISBN 9783110269321. URL https://books.google.de/books?id=u9sLjwEACAAJ.
- [2] Jürgen H Gross. Massenspektrometrie. Springer, 2019.
- [3] Nucleonica GmbH. "Periodic Table of the Elements", . https://nucleonica.com/ Application/PeriodicTable.aspx, accessed 29.03.2022.
- [4] Michael Binnewies, Maik Finze, Manfred Jäckel, Peer Schmidt, Helge Willner, and Geoff Rayner-Canham. *Allgemeine und anorganische Chemie*. Springer-Verlag, 2016.
- [5] Nucleonica GmbH. "Karlsruhe Nuclide Chart Online, KNCO++", . https:// nucleonica.com/Application/KNCOPlus.aspx, accessed 29.03.2022.
- [6] Theo Mayer-Kuckuk. Kernphysik: Eine Einführung. Springer-Verlag, 2013.
- [7] Hans-Gerrit Vogt and Jan-Willem Vahlbruch. *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes: Berücksichtigt StrlSchV/StrSchlG Stand 2019.* Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2019.
- [8] Dieter Stöffler. Geologie der terrestrischen Planeten und Monde. Der Beta-Zerfall der Atomkerne und das Alter des Universums: 340. Sitzung am 1. April 1987 in Düsseldorf, volume 365. Springer-Verlag, 2013.
- [9] Dietrich Harder. Strahlenphysik, dosimetrie und strahlenschutz. Zeitschrift f<sup>o</sup>r Medizinische Physik, 7(1):62, 1997. ISSN 0939-3889. doi: https://doi.org/10.1016/ S0939-3889(15)70362-4. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0939388915703624.
- H. Krieger. Strahlenphysik, Dosimetrie und Strahlenschutz: Band 1: Grundlagen. Vieweg+Teubner Verlag, 2002. ISBN 9783519430520. URL https://books.google.de/books? id=ROnLAAAACAAJ.
- [11] Bundesamt für Strahlenschutz. "Plutonium". https://www.bfs.de/DE/themen/ion/ wirkung/radioaktive-stoffe/plutonium/plutonium\_node.html, accessed 03.05.2022.
- [12] Wikimedia Foundation Inc. "Plutonium". https://de.wikipedia.org/wiki/Plutonium, accessed 29.03.2022.
- [13] Haro v Buttlar and Manfred Roth. Radioaktivität: Fakten, Ursachen, Wirkungen. Springer-Verlag, 2013.
- [14] Walter Minder. Geschichte der Radioaktivität, volume 116. Springer-Verlag, 2013.
- [15] John James Syrett. *Reaktortheorie*, volume 2. Springer-Verlag, 2013.
- [16] Otto Hahn. Vom Radiothor zur Uranspaltung. Springer, 1962.
- [17] Gunar Hadiprono. Uran-munition-schon vergessen?! Nachrichten aus der Chemie, 49(6): 768–769, 2001.

- [18] IAEA Safety Glossary: 2018 Edition. Non-serial Publications. INTERNATIONAL ATO-MIC ENERGY AGENCY, Vienna, 2019. ISBN 978-92-0-104718-2. URL https://www. iaea.org/publications/11098/iaea-safety-glossary-2018-edition.
- [19] Ryan Muddiman. Computer simulations of a 235 u fission bomb core. 2019.
- [20] Bundesamt für die Sicherheit der nuklearen Entsorgung. "Moderator", . https: //www.base.bund.de/SharedDocs/Glossareintraege/DE/M/moderator.html, accessed 29.03.2022.
- [21] Bundesamt für die Sicherheit der nuklearen Entsorgung. "Leichtwasserreaktoren", . https://www.base.bund.de/DE/themen/kt/kta-deutschland/kta-uebersicht/lwr/ leichtwasserreaktoren.html, accessed 29.03.2022.
- [22] Julia Neles and Christoph Pistner. Kernenergie: eine Technik f
  ür die Zukunft? Springer-Verlag, 2012.
- [23] Utticio tetfpraip deiienei Qia. Der unfall chernobyl. 1986.
- [24] Rolf Michel and Thomas Steinkopff. Die großen reaktorkatastrophen: Geschichte des radioaktivitätsmessnetzes des dwd, 2. teil. *Physik in unserer Zeit*, 47(6):282–287, 2016.
- [25] Agilent Technologies. Agilent 8900 triple quadrupole icp-ms hardware maintenance manual. 2017.
- [26] Henrik Andrén, Ilia Rodushkin, Anna Stenberg, Dmitry Malinovsky, and Douglas C Baxter. Sources of mass bias and isotope ratio variation in multi-collector icp-ms: optimization of instrumental parameters based on experimental observations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(9):1217–1224, 2004.
- [27] Frank Vanhaecke and Patrick Degryse. Isotopic analysis: fundamentals and applications using ICP-MS. John Wiley & Sons, 2012.
- [28] Dorian Zok, Tobias Blenke, Sandra Reinhard, Sascha Sprott, Felix Kegler, Luisa Syrbe, Rebecca Querfeld, Yoshitaka Takagai, Vladyslav Drozdov, Ihor Chyzhevskyi, et al. Determination of Characteristic vs Anomalous <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs Isotopic Ratios in Radioactively Contaminated Environmental Samples. *Environmental Science & Technology*, 55(8):4984– 4991, 2021.
- [29] William M White, Francis Albarède, and Philippe Télouk. High-precision analysis of pb isotope ratios by multi-collector icp-ms. *Chemical Geology*, 167(3-4):257–270, 2000.
- [30] Weichao Zhang, Jianfeng Lin, Sui Fang, Chen Li, Xiaowei Yi, Xiaolin Hou, Ning Chen, Haitao Zhang, Yihong Xu, Haijun Dang, et al. Determination of ultra-trace level plutonium isotopes in soil samples by triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry with mass-shift mode combined with uteva chromatographic separation. *Talanta*, 234: 122652, 2021.