Nachweis von Radionukliden in norddeutschen Trinkwasserreservoiren

Masterarbeit

vorgelegt der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

von

B. Sc. Sebastian Faßbender

angefertigt am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

November 2016

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Zweitprüfer: Prof. Dr. Carla Vogt

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie die Zitate kenntlich gemacht zu haben.

Hannover, den 02.11.2016

Sebastian Faßbender

Kurzfassung

Diese Arbeit liefert Beiträge zu einem Arbeitspaket im Verbundprojekt TransAqua, in dem es um die Infiltration von anthropogenen Radionukliden in Grund- und Trinkwasser geht. Das Fuhrberger Feld, das als Grundwasserleiter Trinkwasser für die Region Hannover liefert, dient dabei als ein Studiengebiet in dem in verschiedenen Medien Radionuklide bestimmt werden sollen. Im Fokus dieser Arbeit standen insbesondere Cäsium-137 und Strontium-90. Cs-137 wurde in verschiedenen Proben nachgewiesen, wobei seine Abwesenheit im Grundwasser darauf schließen lässt, dass es am und im Boden stark sorbiert wird. Für Sr-90 konnte eine Messmethode validiert werden, die mittels Flüssigkeitsszintillations-zählung simultan Sr-90 und den Tracer Sr-85 bestimmt. Diese Methode kann nun für folgende Anwendungen verfeinert werden. Außerdem wurde gezeigt, dass man bei der Auswahl des Tracers nicht auf Sr-85 beschränkt ist, sondern auch den natürlichen Gehalt von Strontium einsetzen kann. Für Bodenproben stellte sich heraus, dass die probenspezifische Sr-Ausbeute des Aufschlusses bekannt sein sollte, wenn mit stabilem Sr als Tracer gearbeitet wird, da eine Messung des Anfangswerts erst nach dem Aufschluss erfolgen kann. Für die zur Isolierung des Sr angedachte Festphasenextraktion stellt das Einengen großvolumiger Wasserproben ein Problem dar, da neben Sr auch Stör-Ionen aufkonzentriert werden. Daher muss vor der Extraktion ein zusätzlicher Schritt zur Abtrennung der meisten Matrixelemente erfolgen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1
1.1 Verbundprojekt TransAqua 1
1.2 Fuhrberger Feld 2
1.3 Radiostrontium 3
1.4 Cäsium-137 5

2 Gamma-Spektrometrie von Umweltproben aus dem Fuhrberger Feld 7
2.1 Theoretische Grundlagen der Gamma-Spektrometrie 7
2.2 Proben 10
2.3 Ergebnisse 11
2.4 Diskussion 13

3 Methodenentwicklung zur Bestimmung von Strontium-90 15
3.1 Theorie 16
3.1.1 Festphasenextraktion 16
3.1.2 Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma 20
3.1.3 Flüssigkeitsszintillation 26
3.2 Vergleich von Strontium-85 und stabilem Strontium als Tracer 37
3.2.1 Theoretische Gegenüberstellung 37
3.2.2 Stabiles Strontium in der Umwelt 38
3.2.3 Praktische Gegenüberstellung 41
3.2.4 Ergebnisse 42
3.2.5 Diskussion 43
3.2.6 Fazit 44
3.3 Verfahrensentwicklung 45
3.3.1 Vorversuch zur Ausfällung von Strontiumfluorid 45
3.3.2 Aufschlussverfahren 47
3.3.3 Quantifizierung potentieller Stör-Ionen der SPE in Wasserproben 48
3.3.4 Einrichtung der 2-Fenster-Methode 52
3.3.5 Vergleich von Hidex und Quantulus 55
3.3.6 Validierung 56

4 Zusammenfassung 59

5 Fazit 61

6 Anhang 63
6.1 Gamma-Spektrometrie 63
6.2 ICP-OES 67
6.3 Berechnungen der Ausbeute 69
6.4 2-Fenster-Methode 71
6.5 Probenpräparation für die Bestimmung von Pu und Sr-90 72

1 Einleitung

Diese Arbeit liefert Beiträge zum Arbeitspaket „2.2 Sensitivität von Trinkwasserreservoiren in Bezug auf den Eintrag von künstlichen Radionukliden“ des BMBF-Verbundprojekts TransAqua[1] und ist in zwei Teile aufgegliedert. Im ersten Teil werden verschiedene Umweltproben aus dem Trinkwassergewinnungsgebiet Fuhrberger Feld mittels Gamma-Spektrometrie untersucht, wobei insbesondere Cs-137 im Blickpunkt des Interesses steht. Der zweite Teil befasst sich mit der Methodenentwicklung zur Bestimmung von Sr-90.

1.1 Verbundprojekt TransAqua

TransAqua ist ein multidisziplinäres Verbundprojekt, das sich mit dem „Transfer von Radionukliden in aquatischen Ökosystemen“ beschäftigt. Es besteht aus fünf Teilprojekten (TP), die sich mit Oberflächenwasser (TP1), Grund-, Tiefen- und Trinkwasser (TP2), Biokinetik (TP3), kontaminierte Wässern (TP4), sowie Ausbildung und Nachwuchsförderung (TP5) beschäftigen. Ziel dieses Projekts ist es, ein Verständnis zu entwickeln, wie sich künstliche Radionuklide in Wassersystemen verhalten, um ihre Ausbreitung infolge einer Freisetzung prognostizieren zu können. Außerdem soll auch die Ermittlung der Dosis, die der Mensch über diesen Expositionspfad erhält, verbessert werden. Das genannte Arbeitspaket 2.2 ist im TP 2 angesiedelt und soll Informationen über das Verhalten verschiedener anthropogener Radionuklide innerhalb der Stoffkreisläufe liefern. Dadurch soll es möglich werden, Aussagen zur Infiltration dieser Nuklide in Trinkwasserreservoire zu treffen [TA15].

[1] BMBF, Fö.-Kz. 02NUK030D

1.2 Fuhrberger Feld

Das Fuhrberger Feld ist ein Trinkwassergewinnungsgebiet in Niedersachsen, etwa 30 km nördlich von Hannover. Es erstreckt sich zwischen Celle, Burgdorf, Langenhagen, Neustadt und Walsrode über eine Fläche von 300 km^2, wovon 127 km^2 bewaldet sind.[2] In den Wasserwerken Elze und Fuhrberg wird Grundwasser über Brunnenanlagen aus 20-30 m gefördert. Das daraus aufbereitete Trinkwasser stellt einen Anteil von ca. 88 % des ins Netzgebiet der Stadtwerke Hannover eingespeisten Wassers. Die Böden im Fuhrberger Feld weisen bis zu einer Tiefe von ca. 40 m einen hohen Sandanteil und einen geringen Anteil an organischen Kohlenstoff auf, darunter befinden sich undurchlässige Tonschichten [Han04]. Da das Grundwasser zudem sehr oberflächennah liegt [Fra09], werden Einträge durch Niederschlag im Vergleich zu offenen Trinkwasserreservoiren wie Talsperren nur wenig stärker zurückgehalten.

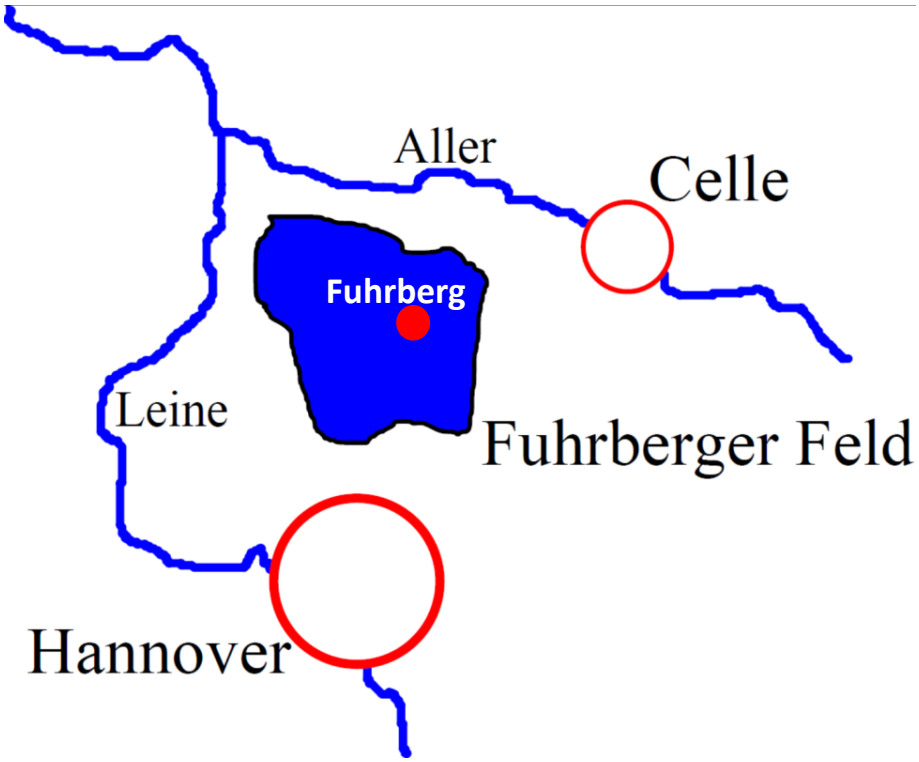


Abbildung 1: Lage des Fuhrberger Felds

[2] Quelle: https://www.enercity.de/unternehmen/anlagen-portraet/wasser/fuhrberg/index.html, https://www.enercity.de/unternehmen/anlagen-portraet/wasser/elze-berkhof/index.html; abgerufen am 06.10.2016

1.3 Radiostrontium

Radiostrontium ist ein Überbegriff für die radioaktiven Isotope des Strontiums, wovon in der Umwelt ausschließlich Strontium-89 (Sr-89) und Strontium-90 (Sr-90) eine Rolle spielen.

Strontium-90 (Sr-90 oder ^{90}Sr) ist ein reiner β^--Strahler und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 28,8 Jahren und einer Energie von 0,546 MeV in das ebenfalls als β^--Strahler radioaktive Yttrium-90 (Y-90). Durch dessen im Vergleich mit Sr-90 geringe Halbwertszeit von nur 64 Stunden bildet sich ein säkulares Gleichgewicht zwischen Sr-90 und Y-90 aus. Dabei zeigt Y-90 mit 2,282 MeV den deutlich energiereicheren Zerfall, das Tochternuklid Zirkonium-90 (Zr-90) ist hingegen stabil (vgl. Abbildung 2). Bei der Kernspaltung von Uran-235 entsteht Sr-90 in hoher Ausbeute von 5,8 % als temporäres Ende der Zerfallsreihe Br-90→Kr-90→ Rb-90→Sr-90 [Mag06]. Auch die Kernspaltung von Plutonium-239 [Bro16] und in sehr geringem Maße die natürliche Spontanspaltung von U-238 [Mew04] produzieren Sr-90.

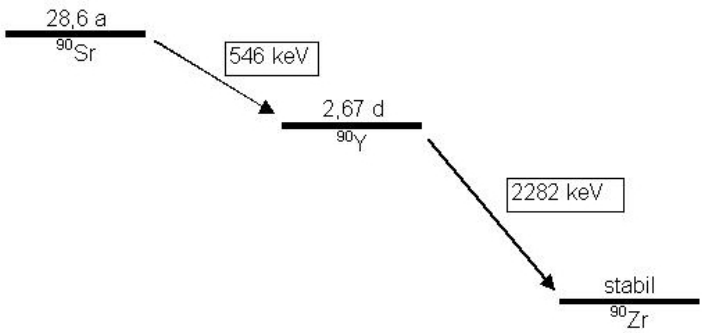


Abbildung 2: Zerfallsschema von Sr-90 [Mew04]

Aufgrund seiner Flüchtigkeit gehört Sr-90 neben Cäsium-137 (Cs-137) zu den wichtigsten Radionukliden bei der Freisetzung infolge von Kernwaffentest oder Kernreaktorunfällen und gelangt auch über Abwasser aus Wiederaufbereitungs-anlagen in die Umwelt [Cho13]. Die umweltrelevante Eigenschaft des Sr-90 ist seine Radioaktivität in Verbindung mit der chemischen Ähnlichkeit zu Calcium, mit dem Strontium in der Natur in der Regel vergesellschaftet vorkommt. Ein wichtiger Expositionspfad für Sr-90 ist die Aufnahme über Kuhmilch, in der es stark akkumuliert wird. Infolge einer Inkorporation wird Sr-90 wie Calcium im menschlichen Körper in Knochen und Zähnen eingelagert. Dies bewirkt eine lange biologische

Halbwertszeit von bis zu 50 Jahren [Vol12], in der sich das Gleichgewicht mit Y-90 ausbildet. Vor allem die ionisierende Strahlung des Tochternuklids erreicht das den Knochen umgebende Gewebe und auch das Knochenmark, wodurch Krebserkrankungen wie Tumore und Leukämie ausgelöst werden können. Äußere Exposition ist wegen der geringen Reichweite von β-Partikeln, die bereits in den obersten Hautschichten absorbiert werden, weitaus weniger schädlich.

Das bei der Kernspaltung in etwa gleicher Ausbeute entstehende Sr-89 hat eine mittlere Zerfallsenergie zwischen Sr-90 und Y-90, ist aber aufgrund seiner Halbwertszeit von 50,6 Tagen nur im ersten Jahr nach einer Freisetzung von Bedeutung [Mag06]. Das häufig als Tracer verwendete Sr-85 wird bei Kernspaltungen nicht gebildet, da es keinen Neutronenüberschuss hat, und ist daher auch nicht in der Umwelt zu finden.

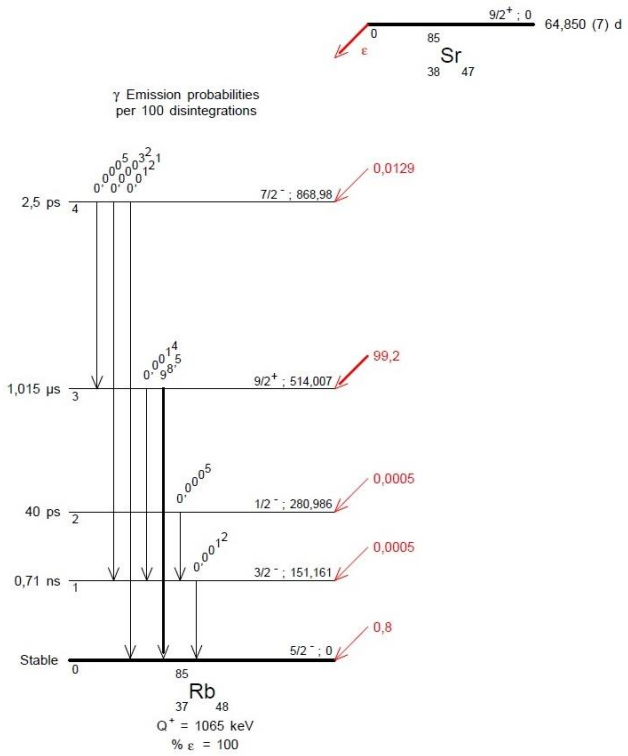


Abbildung 3: Zerfallsschema von Sr-85 [Sch04]

Es wird künstlich durch Neutronenbeschuss von Rubidium-84 erzeugt. Sr-85 zeigt Elektroneneinfang und kann γ-spektrometrisch über die Emissionslinie seines Tochternuklids Rb-85 mit 514 keV detektiert werden. Die Halbwertszeit beträgt etwa 65 Tage (vgl. Abbildung 3).

1.4 Cäsium-137

Cäsium-137 entsteht bei der Kernspaltung von U-235 in hoher Ausbeute von 6,2 % als temporäres Ende der Zerfallsreihe Sn-137→Sb-137→Te-137→I-137→ Xe-137→Cs-137. Genauso wie das Sr-90 ist es ein reiner β-Strahler, zerfällt aber in einen metastabilen Zustand des Barium-137, welcher eine charakteristische γ-Emission mit 662 keV zeigt (vgl. Abbildung 4).

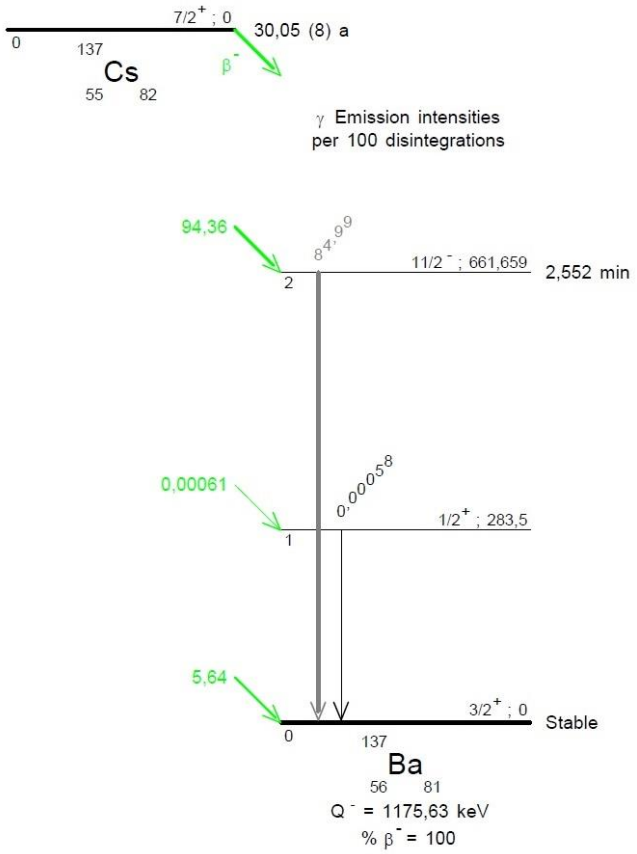


Abbildung 4: Zerfallsschema von Cs-137 [Hel06]

Aufgrund dieser γ-Linie und der extrem kurzen Halbwertszeit von Ba-137m ist Cäsium viel einfacher nachzuweisen als Sr-90. Es ist sehr flüchtig, gelangt auf den gleichen Wegen wie Sr-90 in die Umwelt und hat auch eine ähnlich lange Halbwertszeit. Dies führt dazu, dass sich beide Nuklide nach Freisetzungen weit verbreiten und langfristig für Kontaminationen sorgen. Cäsium verhält sich in vielerlei Hinsicht ähnlich wie das ihm homologe Kalium und wird im menschlichen Körper hauptsächlich im Muskelgewebe eingebaut. Inkorporiert wird es durch den Verzehr von kontaminierten Pflanzen und Tieren. Die biologische Halbwertszeit von Cs beträgt bis zu 110 Tage [Vol12].

2 Gamma-Spektrometrie von Umweltproben aus dem Fuhrberger Feld

Umweltproben von verschiedenen Medien aus dem Fuhrberger Feld wurden mittels γ-Spektrometrie untersucht. Dabei wurden sowohl spezifische Aktivitäten für das primär relevante Cs-137 als auch für jegliche zu findende natürliche Radionuklide bestimmt und auf Plausibilität geprüft.

2.1 Theoretische Grundlagen der Gamma-Spektrometrie

Die Gamma-Spektrometrie, auch γ-Spektrometrie geschrieben, ist eine einfache Screening-Methode für Proben, die γ-Strahlung emittierende Nuklide enthalten. Dabei können Nuklide identifiziert und quantifiziert werden.

Als Detektor wird ein Einkristall aus Reinst-Germanium verwendet, der wie eine Halbleiterdiode eine n-leitende, eine p-leitende und eine ladungsträgerverarmte Zone hat. Um n- oder p-leitende Schichten zu erhalten, wird der Ge-Kristall mit entsprechenden Fremdatomen dotiert. Der Einbau von Phosphor in das Kristallgitter sorgt für freie Valenzelektronen, da ein Ge-Atom nur vier Bindungen mit umliegenden Atomen eingeht, P aber fünf Elektronen anbietet. Dies führt dazu, dass ein Überschuss an Elektronen entsteht, eine n-leitende Zone. Komplementär dazu entsteht eine p-leitende Schicht, wenn man das Ge mit Bor dotiert, das nur drei Valenzelektronen hat. Dadurch entstehen positive Ladungen, sogenannte Löcher.

An der Grenzschicht zwischen n- und p-leitender Zone können freie Elektronen und Löcher in die jeweils andere Schicht diffundieren oder rekombinieren. Dadurch entsteht eine Zone, in der es keine freien Ladungsträger mehr gibt, die ladungsfreie oder intrinsische Zone, auch Sperrschicht genannt. Wenn in diese Schicht ein γ-Quant eindringt, hebt es ein gebundenes Elektron vom Valenz- in das Leitungsband an, während im Valenzband ein Loch zurückbleibt. Durch Anlegen einer Spannung zwischen n- und p-leitende Zone, wobei die p-leitende Zone die negative Elektrode ist, können beide Ladungsträger durch den Kristall zu den jeweiligen Elektroden driften. Zusätzlich wird durch den Betrieb in Sperrrichtung die Sperrschicht vergrößert.

Da die Energie, die das γ-Quant abgibt, sehr viel größer als die Bindungsenergie eines Elektrons ist, erhält das Elektron eine hohe kinetische Energie. Diese wird auf

seinem Weg genutzt, um weitere Elektronen in das Leitungsband anzuheben. Alle diese Elektronen bewegen sich zur positiven Elektrode und sorgen für einen Impuls, dessen Höhe proportional zur deponierten Energie des γ-Quants ist [Vog11].

Durch die geringe Bandlücke des Ge führen schon bei Raumtemperatur thermische Effekte zur Produktion von Elektron-Loch-Paaren und damit zu einem erhöhten Untergrund. Um dies zu verhindern, werden Ge-Detektoren fortwährend mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Die Energie eines γ-Quants ist charakteristisch für das emittierende Nuklid. Wird die komplette Energie auf ein Elektron übertragen, bezeichnet man dies als Photo-Effekt. Es ist aber auch möglich, dass das γ-Quant elastisch gestreut wird und dadurch nur einen Teil seiner Energie abgibt. Wie groß dieser Anteil ist, hängt vom Streuwinkel ab. Dieser sogenannte Compton-Effekt führt zu einem kontinuierlichen Untergrund im Spektrum, dessen hochenergetisches Ende die Compton-Kante bildet, die einen Streuwinkel des γ-Quants von 180° repräsentiert.

Ein γ-Quant kann mit mehreren Elektronen nacheinander über den Compton-Effekt wechselwirken, bevor ein Photo-Effekt auftritt oder es den Detektor verlässt. Die Summe aller γ-Quanten, die ihre gesamte Energie im Detektor deponiert haben, wird im Spektrum als Full-Energy-Peak sichtbar. Alle γ-Quanten, die den Detektor wieder verlassen, tragen zum Compton-Untergrund bei.

Es kommt aber auch vor, dass bereits gestreute γ-Quanten wieder in den Detektor eintreten. Der aus solchen Quanten resultierende charakteristische Bestandteil des γ-Spektrums ist der Rückstreu-Peak. Während die Compton-Kante den Anteil der Energie des gestreuten Elektrons wiedergibt, stammt der Rückstreu-Peak vom Energie-Anteil, den das γ-Quant bei einer Streuung um 180° behält. Diese wird über den Photo-Effekt auf Elektronen übertragen, wenn ein γ-Quant an der Wand der Probenkammer gestreut und auf den Detektor zurückgelenkt wird. Die Summe aus Compton-Kante und Rückstreu-Peak ergibt also immer die Energie des Full-Energy-Peaks.

Bei γ-Strahlung mit Energien über 1,022 MeV wird zudem der Paarbildungs-Effekt möglich. Hierbei wird ein γ-Quant im elektrischen Feld des Atomkerns in ein Paar aus Elektron und Positron (Ruhemasse je 511 keV/c^2) umgewandelt, die die Differenz zwischen γ-Energie und doppelter Ruhemasse als kinetische Energie erhalten. Diese

können nun mit dem Detektormaterial wechselwirken, also u.a. Bremsstrahlung und freie Elektronen erzeugen, wobei bei Vereinigung von Positronen mit Elektronen Vernichtungsstrahlung einer Energie von 511 keV entsteht.

Die Wahrscheinlichkeit, mit der die genannten Effekte eintreten, ist sowohl von der Energie der γ-Strahlung, als auch vom Material des Detektors abhängig. Für Ge sinkt die Wahrscheinlichkeit für einen Photoeffekt mit steigender Energie, während der Compton-Effekt nahezu konstant bleibt und zwischen 150 keV und sehr hohen Energien dominiert. Ab einer Strahlungsenergie von 1,022 MeV gewinnt der Paarbildungs-Effekt kontinuierlich an Bedeutung [Ver12].

Für die Berechnung spezifischer Aktivitäten spielen die Dicke, Dichte und Geometrie der Probe eine wichtige Rolle, da die Strahlung innerhalb des Probenvolumens absorbiert werden kann. Um (spezifische) Aktivitäten quantifizieren zu können, muss demnach kalibriert werden. Die Kalibrierung und Auswertung sind im Anhang 6.1 näher beschrieben.

2.2 Proben

Die γ-spektrometrischen Untersuchungen wurden an Litter-, Boden- und Wasserproben aus dem Fuhrberger Feld durchgeführt. Informationen zu den einzelnen Proben sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Proben für die γ-Spektrometrie

Probe	Abkürzung	Probentyp	Datum der Probenahme
Reinwasser	ReinW	Trinkwasser	15.10.2015
Schwengelpumpe V	SP_V	Grundwasser	30.06.2016
Regenwasser Juni 2	RegW_Jun2	Niederschlag	01.07.2015
Regenwasser Juli 1	RegW_Jul1	Niederschlag	15.07.2015
Wietze II	Wi_II	Oberflächenwasser	12.05.2016
Wulbeck II	Wu_II	Oberflächenwasser	30.06.2016
Boden B4	Acker B4	Ackerboden	23.10.2015
Boden T1	Acker T1	Ackerboden	23.10.2015
Boden T3	Wald T3	Waldboden	07.07.2016
Boden SW1	Wald SW1	Waldboden	07.07.2016
Litter T3	Litter T3	Litter	07.07.2016
Litter SW 1	Litter SW1	Litter	07.07.2016

Die Probe Reinwasser stammt aus dem Wasserwerk Fuhrberg. Es handelt sich um aus Grundwasser aufbereitetes Trinkwasser, das in das Versorgungsnetz eingespeist wird. Es wurde aus einer Leitung entnommen. Das Regenwasser wurde auf dem Gelände des Wasserwerks über den Zeitraum eines halben Monats gesammelt. Die untersuchten Proben stammen aus der zweiten Hälfte des Juni und der ersten Hälfte des Juli 2015. Die Wietze ist ein kleiner Fluss, die Wulbeck ein Bach. Beide fließen durch das Fuhrberger Feld. Die Probe Schwengelpumpe V wurde mithilfe einer gleichnamigen Pumpe aus etwa 3 m tief liegendem Grundwasser entnommen. Bei den Bodenproben handelt es sich um Oberboden-Mischproben, die auf Äckern und in Mischwald südlich (T1, SW1) und nördlich (B4, T3) von Fuhrberg genommen wurden. Es wurden jeweils 20 Einstiche von 30 cm Tiefe vereinigt. Litter sind Proben der organischen Auflage der jeweiligen Waldstücke. Details zur Probenahme und –vorbereitung finden sich im Anhang 6.1.

2.3 Ergebnisse

In den Wasserproben sind erwartungsgemäß viel geringere spezifische Aktivitäten vorhanden als im Boden, deswegen werden die Ergebnisse von Wasser- und Boden-/Litterproben getrennt dargestellt.

Das einzige Nuklid, das in allen Wasserproben gefunden werden konnte, war Pb-210 in spezifischen Aktivitäten von 5 bis 17 mBq/L. Es entstammt der natürlichen Zerfallsreihe des Uran-238 und seine Mutternuklide Pb- und Bi-214 finden sich ebenfalls in den meisten Proben, außer im Regenwasser. Auch Nuklide aus der natürlichen Zerfallsreihe des Thorium-232 sind nachweisbar, Actinium-228, Pb-212 und Thallium-208 befinden sich im Grundwasser der Schwengelpumpe, während in den anderen Proben das ein oder andere dieser Nuklide fehlt. Die Nuklide sind in ähnlichen Aktivitätskonzentrationen vorhanden. Im Wasser der beiden Bäche und im Regenwasser der zweiten Juni-Hälfte 2015 findet sich zudem zwischen 2 und 4 mBq/L Cs-137. Im Diagramm nicht dargestellt ist das Ergebnis von ca. 11 mBq/L Beryllium-7 in der Wulbeck, da ansonsten keine Probe dieses Nuklid enthielt. Da es keiner Zerfallsreihe angehört, sondern kosmogenen Ursprungs ist, und eine kurze Halbwertszeit hat, wurde auf das Datum der Probenahme zurückgerechnet, was eine spezifische Aktivität von 47 ± 5 mBq/L ergab.

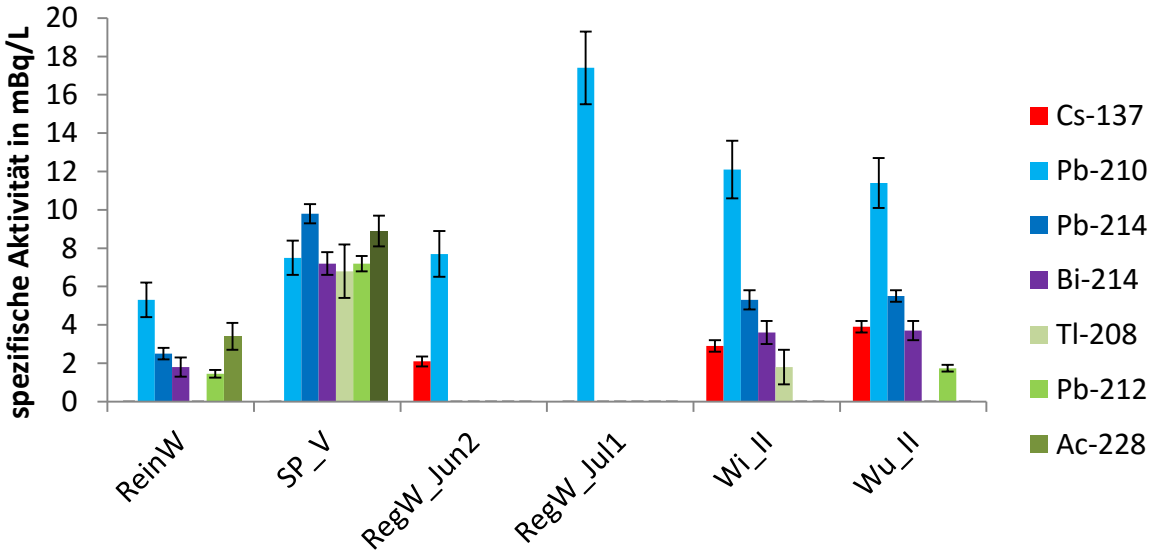


Abbildung 5: Spezifische Aktivität natürlicher Radionuklide und Cs-137 in den untersuchten Wasserproben

In den Boden- und Litterproben wurde ebenfalls eine Reihe von Nukliden aus den Zerfallsreihen des U-238 und Th-232 gefunden. Bis auf Pb-210 kommen alle in vergleichbaren Aktivitätskonzentrationen vor und sind in Abbildung 6 dargestellt.

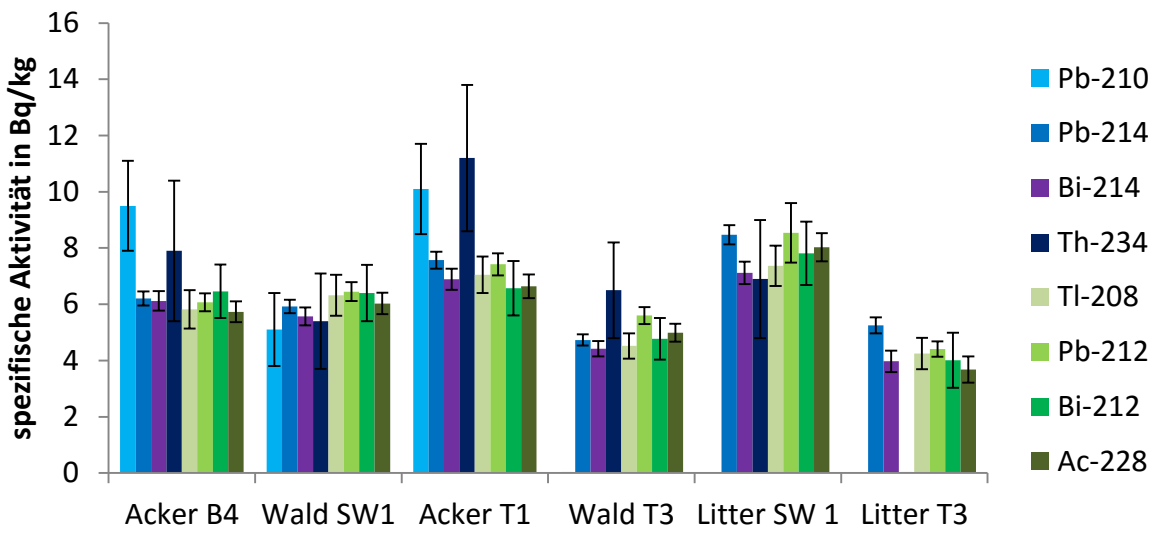


Abbildung 6: Natürliche Radionuklide der Boden- und Litterproben, außer K-40

Lediglich Th-234 in der Litterprobe T3 fehlt, da hier die spezifische Aktivität knapp unter der Nachweisgrenze liegt, die aber mit 8 Bq/kg sehr hoch lag.

In Abbildung 7 sind die Aktivitätskonzentrationen von K-40 und Cs-137 dargestellt. In den Litterproben ist deutlich mehr Cs-137 (> 120 Bq/kg) enthalten als in den Bodenproben (je < 10 Bq/kg). Der K-40-Gehalt schwankt für fast alle Proben zwischen 15 und 200 Bq/kg, nur in der Bodenprobe B4 sind über 2 kBq/kg zu finden.

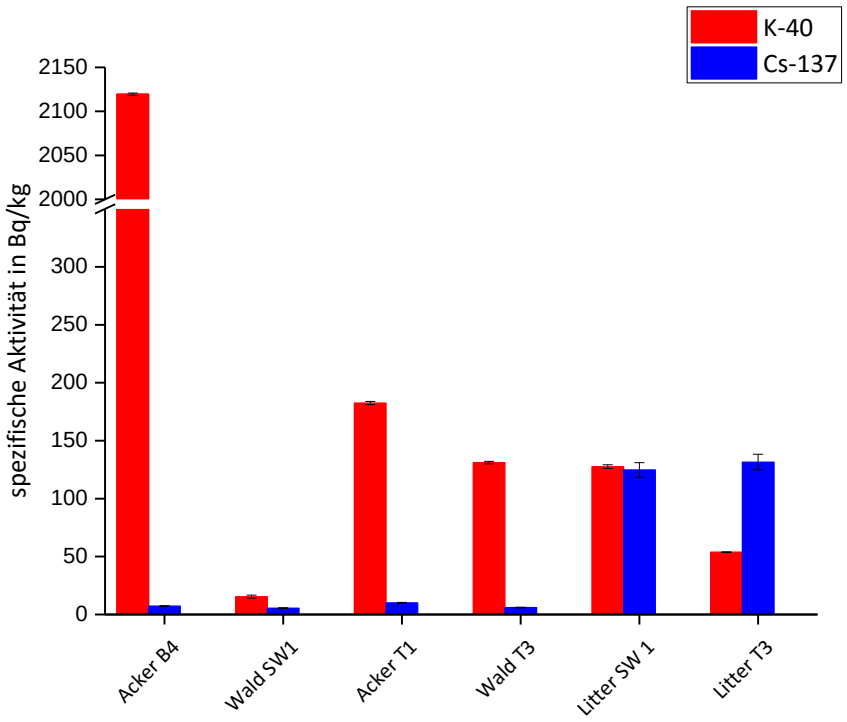


Abbildung 7: Spezifische Aktivitäten der Nuklide K-40 und Cs-137 in den untersuchten Boden- und Litterproben

2.4 Diskussion

Zwei von drei natürlichen Zerfallsreihen sind in den Proben nachweisbar, die U-235 Reihe fehlt, was mit der geringen Isotopenhäufigkeit des U-235 von 0,7 % [Mag06] erklärt werden kann. Die Nuklide der U-238 und Th-232 Zerfallsreihen liegen innerhalb der Fehlertoleranzen in jeder Boden- und Litterprobe in gleichen Aktivitätskonzentrationen vor, was darauf schließen lässt, dass näherungsweise ein säkulares Gleichgewicht vorliegt. Dies zeigt sich auch in der Probe des Grundwassers. Im Reinwasser hingegen sind die natürlichen Radionuklide geringer konzentriert, was durch die Aufbereitung zu erklären ist. Durch den Kontakt mit dem Boden sind Uran- und Thorium-Zerfallsprodukte auch im Oberflächenwasser nachweisbar. Die hohen spezifischen Aktivitäten von Pb-210 in Regenwasser, Oberflächenwasser und leicht angedeutet auch im Ackerboden sind auf den Eintrag durch gasförmiges Radon-222 zurückzuführen. Dieses wird in der Zerfallsreihe von U-238 gebildet und kann den Boden verlassen. Da Pb-210 eine sehr viel längere Halbwertszeit hat, als Rn-222 und dessen Töchter, wird es dort akkumuliert, wo Tochternuklide des Rn-222 eingetragen werden. Das betrifft die Oberfläche von Flüssen und Äckern. Rn wird durch Regen aus der Atmosphäre ausgewaschen und zerfällt im Regenwasser letztendlich zu Pb-210. Weitere Rn-Töchter sind im Regen nicht nachzuweisen, da allein der Zeitraum der Probenahme viel länger war, als 10 Halbwertszeiten von Rn und seinen Tochternukliden. Das gesamte Pb-210 ist also die Summe aus dem durch Rn eingetragen und dem von U-238 nachgebildeten Anteil. Den eingetragenen Anteil nennt man auch unsupported Pb. Durch regelmäßige landwirtschaftliche Bearbeitung kommt es zu einer Durchmischung der oberen Bodenschicht, sodass sich das unsupported Pb-210 in einem großen Volumen verteilt und kaum mehr als solches zu erkennen ist. Die gleiche Erklärung gilt auch für Cs-137, das teilweise ebenfalls über Niederschlag eingetragen wird. Es wird zwar stark in der obersten Schicht festgehalten, wie an den Litterproben zu sehen ist, durch das Pflügen der Äcker wird dort die spezifische Aktivität aber geringer. Dass Cs-137 im Oberflächenwasser zu finden ist, aber im Grundwasser nicht, deutet an, dass es im Boden sorbiert wird. Die geringe Zahl der Proben lässt jedoch keine klare Aussage zu.

K-40 ist als primordiales Isotop des ubiquitär vorkommenden Kaliums in jeder Probe zu finden. Die extrem hohe spezifische Aktivität im Ackerboden B4 ist wahrscheinlich auf Düngung zurückzuführen.

Be-7 wird in der oberen Atmosphäre durch Spallation von Sauerstoff oder Stickstoff durch kosmische Strahlung produziert [Tay16]. Auf die Erdoberfläche gelangt es durch Niederschlag, aber wegen der kurzen Halbwertszeit von 53 Tagen [Hel04] konnte es in den ca. 1 Jahr alten Regenwasserproben nicht mehr nachgewiesen werden. Dass in der Probe Wietze II, die ca. 1,5 Monate vor Wulbeck II genommen wurde, kein Be-7 gefunden werden konnte, liegt vermutlich an den sehr geringen Niederschlagsmengen, die im April und der ersten Mai-Hälfte gefallen sind. Ende Mai bis Anfang Juni regnete es dagegen sehr viel, wie aus den Daten des Deutschen Wetterdienstes hervorgeht. Die Wetterstation Hannover befindet sich auf dem Gelände des Flughafens Hannover-Langenhagen, welcher am südlichen Ende des Fuhrberger Felds liegt.

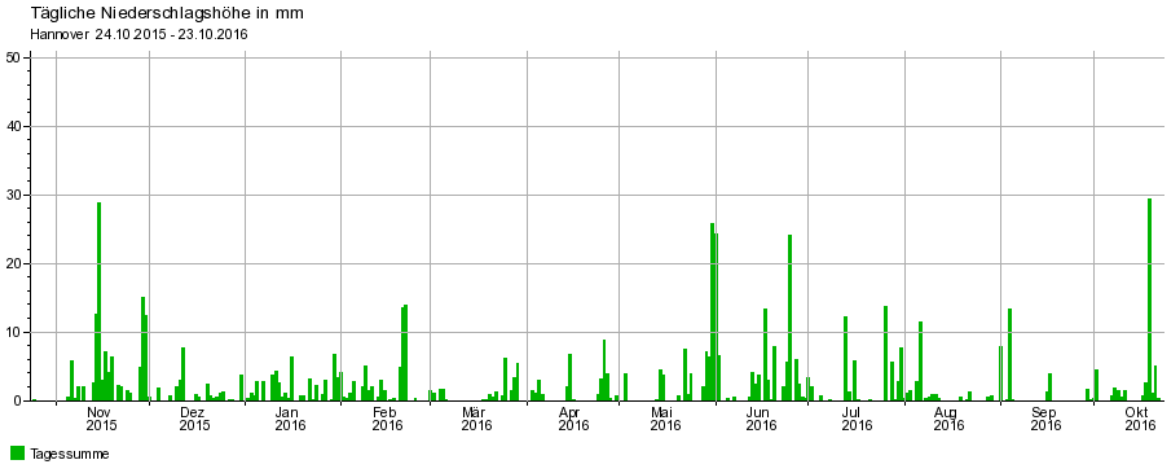


Abbildung 8: Tägliche Niederschlagsmengen in Hannover zwischen Oktober 2015 und Oktober 2016 [DWD16]

Die spezifische Aktivität von 47 mBq/L spricht dafür, dass die Wulbeck zu einem erheblichen Teil durch Regenwasser gespeist wird. Im selben Zeitraum wurden im IRS Be-7 Messungen an Regenwasser aus Hannover durchgeführt. Typische Werte lagen im Bereich von 130 mBq/L [Rob16]. Daraus kann ein grober Anteil des frischen Regenwassers am Gesamtinhalt des Baches berechnet werden, der etwa ein Drittel beträgt. Dies erscheint für einen kleinen Bach mit kurzem Fließweg durchaus plausibel.

3 Methodenentwicklung zur Bestimmung von Strontium-90

Es sollen Grundlagen zur Verfahrensentwicklung bzw. Anpassung für die Bestimmung von Sr-90 ermittelt werden. Verfahren zur Bestimmung von Sr-90 in verschiedenen Umweltmedien sind gut bekannt und es existieren vielfältige Vorschriften [Vaj10]. Im vorliegenden Fall liegt die Problematik jedoch darin, dass die Proben aus großen Volumina mit geringen Konzentrationen bestehen. Zudem ist das Probenmaterial beschränkt, sodass die Bestimmung von Pu aus demselben Probenvolumen geschehen muss. Es ist also notwendig, ein Anreicherungsverfahren anzuwenden, das sowohl für Sr als auch für Pu geeignet ist. Das ist bei Fällungen kaum der Fall. Während Sr als Carbonat oder Oxalat mit hohen Ausbeuten gefällt werden kann, wird Pu besser durch eine Eisenhydroxid-Kopräzipitation aus wässrigen Lösungen abgetrennt. Die Ergebnisse einer im Vorfeld durchgeführten Forschungsarbeit zeigen, dass dies für Sr nicht effektiv möglich ist, die Ausbeuten liegen hier bei unter 35 % [Faß15]. Außerdem wurden Möglichkeiten untersucht, das Sr direkt aus einem Probenvolumen von bis zu 10 L zu extrahieren. Die Eigenschaften des verwendeten Sr-Resins ließen dies jedoch nicht zu. Ein Ionenaustauscherharz war zwar einfacher zu handhaben, lieferte aber eine unbefriedigende Ausbeute. Infolge dessen wurde entschieden, die Proben vollständig einzuengen, wobei allerdings Probleme mit hohen Salzgehalten zu erwarten sind. Weiterhin war es Teil der Aufgabenstellung, die Verwendung von stabilem Sr als Tracer dem sonst üblichen Sr-85 gegenüberzustellen. Hierbei sollte nicht nur die in diesem Projekt bestehende Situation berücksichtigt werden, sondern das Institut als eine Einrichtung ohne Routinebetrieb betrachtet werden, die kein dauerhaftes Inventar von Sr-85 vorrätig hält. Insofern ist es interessant zu untersuchen, unter welchen Bedingungen stabiles Sr als Tracer für Sr-90 geeignet sein könnte, wann es entscheidende Nachteile aufweist und welche Einschränkungen sich dadurch ergeben.

3.1 Theorie

Für die Anreicherung und Aufreinigung von Plutonium und Strontium wird die Festphasenextraktion eingesetzt. Die Messung von stabilem Sr wird mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) durchgeführt und für die Messung von Sr-85 und Sr-90 wird die Flüssigkeitsszintillation verwendet. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen dieser Verfahren beschrieben.

3.1.1 Festphasenextraktion

Die SPE ist eine schnelle und einfache Methode, Analyten oder die Analyse störende Stoffe in hoher Ausbeute aus einer Matrix zu entfernen. Aufgrund dieser Eigenschaften wird sie in der Radioanalytik sehr häufig angewandt, bevorzugt als Extraktionschromatographie. Die stationäre Phase ist dabei auf kleinen inerten Partikeln aus SiO_2 oder einem Polymer fixiert und besteht aus einer hochviskosen Flüssigkeit. Diese kann entweder das reine Extraktionsmittel sein oder eine Mischung aus Extraktionsmittel und einem Lösungsmittel oder sonstigen Hilfsstoffen. Als mobile Phase werden hauptsächlich Mineralsäuren verwendet.

Im Fall des Sr-spezifischen Sr-Resins der Firma TrisKem International besteht die stationäre Phase aus einer 1-molaren Lösung des Kronenethers 4,4’(5’)-Di-t-butylcyclohexano-18-Krone-6 (vgl. Abbildung 9) in Oktanol [Hor92].

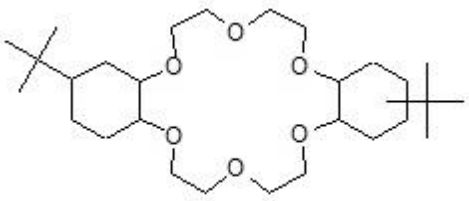


Abbildung 9: 4,4’(5’)-di-t-butylcyclohexano-18-Krone-6 [Hor92]

Strontium bildet mit dem Kronenether stabile Komplexe, in dem es in dessen Kavität gebunden wird. Die Größe des Sr^{2+}-Ions ist dafür sehr günstig, aber auch andere Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen und vor allem Blei bilden ähnliche Komplexe. Die Selektivität des Sr-Resins für die Retention der jeweiligen Ionen, also die Stärke der Komplexe, ist von der mobilen Phase abhängig. Entsprechende Parameter sind die Art und Konzentration der Säure, sowie die Anwesenheit von organischen Komplexbildnern wie z.B. Oxalsäure. Durch geschickte Auswahl der Säurekonzentration in der Probenlösung und anschließende Spülungen kann

Strontium von den anderen Alkali- und Erdalkalikationen getrennt und anschließend eluiert werden, in der Regel erfolgt dies mit 8 M HNO_3 (vgl. Abbildung 10).

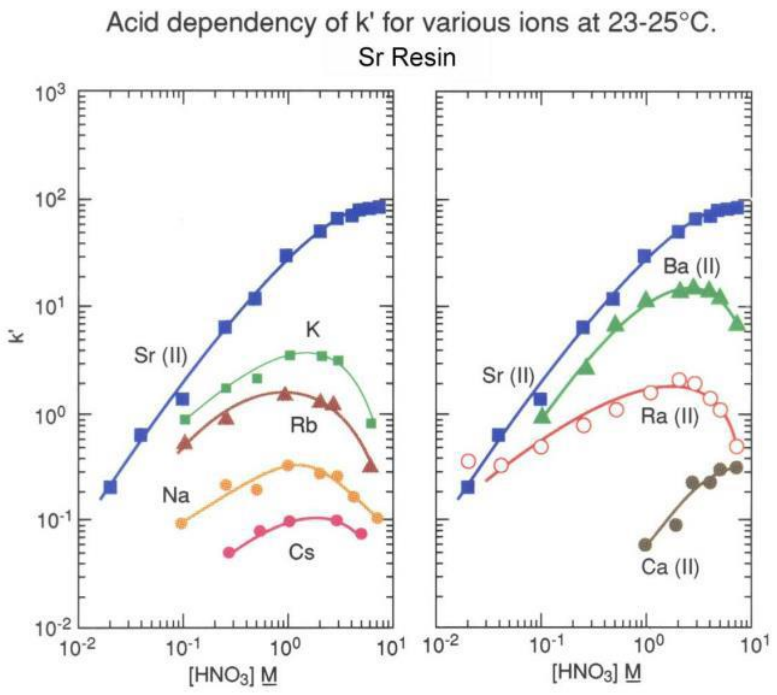


Abbildung 10: Selektivität des Sr-Resins für Alkali- und Erdalkalielemente in HNO_3 [Hor92]

Da Pb eine sehr hohe Selektivität über den gesamten Konzentrationsbereich zeigt, lässt es sich mit HNO_3 nicht eluieren und verbleibt auf der Säule (vgl. Abbildung 11). Mit einem Wechsel des Mediums ist es dagegen relativ einfach, auch Pb zu eluieren, beispielsweise mit 0,1-molarer Schwefelsäure oder Lösungen von Ammoniumsalzen wie -tartrat, -citrat oder -oxalat, ebenfalls 0,1-molar [Hor92].

Der Hersteller gibt eine Sr-Kapazität von 27 mg/g Resin an. Für diese Arbeit wurden 2 mL Kartuschen mit ca. 0,6 g Sr-Resin verwendet. Im Unterschied zu ebenfalls zu erwerbenden Säulen, können Kartuschen unter Vakuum eingesetzt werden, um die Trennung zu beschleunigen. In der Literatur werden jedoch häufig beide Begriffe synonym für die Vakuumvariante verwendet. Der Hersteller rät dazu, von einer Kapazität von nicht mehr als 8 mg Sr pro Kartusche auszugehen [TKI14]. Deswegen werden in Proben mit zu erwartenden hohen Sr-Gehalten auch teilweise zwei Kartuschen übereinander gesetzt verwendet [Max13; Max16].

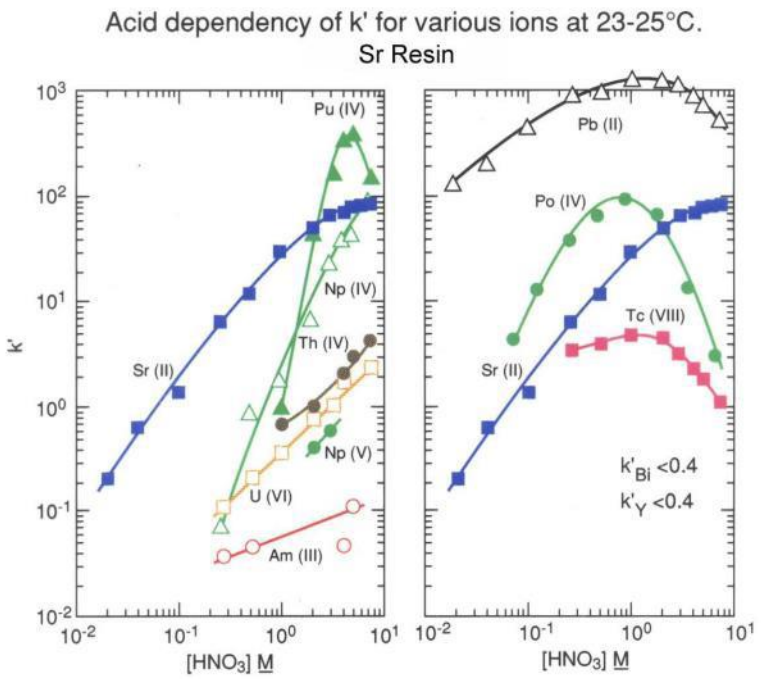
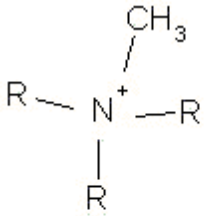


Abbildung 11: Selektivität des Sr-Resins für Sr, Pb und Aktiniden in HNO_3 [Hor92]

Für die Extraktion von Plutonium wird TEVA Resin verwendet. Es wird ebenfalls von TrisKem International vertrieben und die Abkürzung TEVA steht für „tetravalent actinides“, was den Anwendungsbereich des Harzes für die Extraktion vierwertiger Aktinide beschreibt. Das verwendete Extraktionsmittel ist in diesem Fall ein quarternäres Ammoniumsalz [Hor95]. Analog zu Sr und Sr-Resin bilden vierwertige Aktinde Komplexe mit der stationären Phase.



$R = C_8H_{17}$ et $C_{10}H_{21}$

Abbildung 12: TEVA-Extraktant Aliquat 336 (Handelsname) [TKI15]

Die höchste Pu-Retention wird in 3 M Salpetersäure bzw. 10 M Salzsäure erreicht, in ersterem Medium lassen sich U(VI) und Am(III) leicht abtrennen, die Abtrennung von Th geschieht durch Wechsel zu HCl (vgl. Abbildung 13). Eine Retention von Sr ist nicht zu erwarten. Vom Hersteller wird eine Kapazität von 70 mg Th pro g Resin angegeben [TKI15], für Pu sollte dieser Wert zumindest in der gleichen

Größenordnung liegen. Dies sollte jedoch keine Rolle spielen, da in Umweltproben mit den zu erwartenden Konzentrationen der Aktinide der Milligramm-Bereich bei weitem nicht erreicht wird. Es werden ebenfalls 2 mL Kartuschen verwendet.

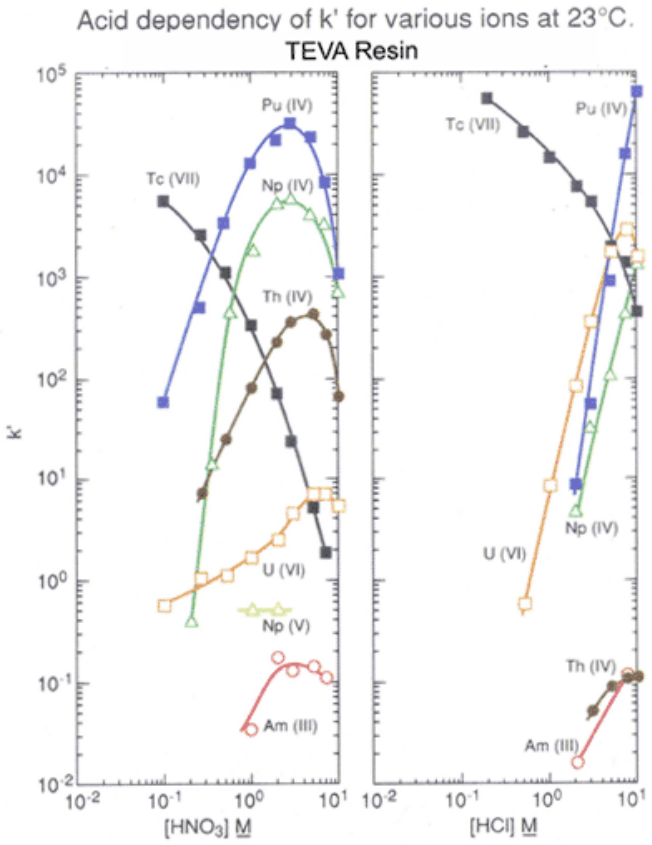


Abbildung 13: Selektivität des TEVA Resins für Aktiniden in HNO_3 und HCl [Hor95]

3.1.2 Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Zur Messung des stabilen Sr und einiger anderer Elemente in Wasserproben wurde die Atomemissionsspektroskopie (AES oder OES) mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) eingesetzt.

3.1.2.1 Theoretische Grundlagen

Dieses Verfahren nutzt ein Argonplasma, um die Analyten zu atomisieren und anzuregen. Ein Teil der Atome kehrt unter Emission von Licht in den Grundzustand zurück, wobei die Wellenlänge elementspezifisch ist. Die Intensität einer solchen Emissionslinie ist proportional zur Konzentration des Analyten in der Probe. Moderne Geräte können viele Linien gleichzeitig beobachten und damit simultan fast alle Elemente, für die die ICP-OES geeignet ist, bestimmen. Mit Einrichtungen zur entsprechenden Probenzuführung können feste, flüssige und gasförmige Proben in das Plasma eingebracht werden, für diese Arbeit ist aber ausschließlich die Anwendung für wässrige Lösungen relevant.

Ein ICP-OES-Gerät besteht aus einer peristaltischen Pumpe als Probenzuführung, einem Zerstäubungssystem, der Plasmafackel und einem Detektor mit vorgeschalteter Einrichtung zur spektralen Zerlegung der einkommenden Strahlung.

Zerstäubung

Ein Zerstäuber sorgt dafür, dass aus der flüssigen Probe ein Probenaerosol wird. Zur Zerstäubung wird Argongas durch ein Glasröhrchen gepumpt, das sich am Ende verjüngt und in dessen Mitte sich eine Kapillare befindet. Durch die Verkleinerung des Querschnitts wird das Argon beschleunigt, saugt die Probenlösung durch die Kapillare und zerstäubt sie schließlich. Wichtig sind eine geringe Größe der Tröpfchen und eine enge Tröpfchengrößenverteilung. Sind die Tröpfchen zu groß, können Analyten darin nicht vollständig atomisiert werden, bei heterogener Größenverteilung ist die Zone des Plasmas, in der die Emission stattfindet, sehr groß, was insbesondere bei radialer Beobachtung problematisch ist. Zur Abscheidung großer Tröpfchen befindet sich eine Sprühkammer im Anschluss an den Zerstäuber. Nur leichte Tröpfchen können die Kammer im Gasstrom passieren, größere Tröpfchen werden abgeschieden oder in kleinere zerlegt. Etwa 98 % der Probe wird über die Sprühkammer verworfen, nur die restlichen 2 % gelangen überhaupt in das Plasma [Nöl05].

Abbildung 14: Probenzufuhrsystem mit Parallelpfad-Zerstäuber und Zyklon-Sprühkammer

Zerstäuber und Sprühkammern gibt es in vielen verschiedenen Ausführungen, die für bestimmte Volumenflüsse, Salzfrachten und gewünschte Empfindlichkeit optimiert sind. Für diese Arbeit wurden eine peristaltische Schlauchpumpe, ein Parallelpfad-Zerstäuber Mira Mist aus Teflon und PEEK der Firma Burgener Research Inc. und eine Zyklon-Sprühkammer verwendet (vgl. Abbildung 14). Parallelpfad-Zerstäuber eignen sich besonders für Proben mit hohen Salzgehalten. Anders als beim konzentrischen Zerstäuber, der bereits beschrieben wurde, strömen flüssige Probe und Trägergas durch zwei übereinander angeordnete Kapillaren, wobei die obere, durch die die Probe geleitet wird, deutlich größer ist. An der Öffnung des Zerstäubers wird die Flüssigkeit durch eine kleine Rinne direkt in die Mitte des Gasstroms gebracht, wo die Strömungsgeschwindigkeit am größten ist [Bur03]. Ein sich dort bildendes Salzpartikel behindert die Aerosolbildung nicht und wird irgendwann vom Trägergas abgetragen. Die Sprühkammer leitet das Aerosol nach oben in Richtung des Plasmas, zu schwere Tröpfchen werden an der Wand abgeschieden oder fallen direkt nach unten und werden abgeleitet.

Plasma

Das Plasma wird durch Argongas erzeugt, welches zu Beginn mit einem Teslafunken ionisiert wird. Hochfrequenz-Induktionsspulen, die um die Plasmafackel angeordnet sind, erzeugen ein Magnetfeld, in welchem sich Elektronen und Argon-Ionen auf Kreisbahnen bewegen. Durch Kollisionen zwischen Elektronen und Kationen kommt es zur ohmschen Aufheizung und zur Ausbildung eines Plasmas [Sko96]. Das Probenaerosol wird direkt in das Plasma geführt, wo zunächst flüchtige

Komponenten verdampft werden. Im Anschluss werden die verbliebenen Bestandteile atomisiert und angeregt. Durch die hohen Temperaturen von bis zu 10000 K wird einerseits eine gute Ausbeute an angeregten Atomen erreicht, andererseits existieren Analytatome unterschiedlicher Anregungszustände. Atome, die sich in einem angeregten Zustand befinden, können elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich emittieren, um in den Grundzustand zu relaxieren. Die Wellenlänge der Strahlung ist für das jeweilige Element charakteristisch und wird auch Emissionslinie genannt, da die Breite dieser Linie nur wenige Pikometer beträgt. Unterschiedliche Anregungszustände führen zu unterschiedlichen Emissionslinien, zudem kann die Relaxation sowohl in den Grundzustand, als auch in einen niedrigeren angeregten Zustand erfolgen. Elemente im Plasma emittieren also ein ganzes Linienspektrum. Die Intensität der Linien ist jedoch unterschiedlich ausgeprägt, denn die entsprechenden Anregungszustände existieren nicht in gleicher Häufigkeit.

Detektion

Die Detektion kann entweder sequentiell mit einem Monochromator, oder simultan mit einem Polychromator erfolgen [Sko96]. Zur Aufspaltung der Wellenlängen wird häufig ein Beugungsgitter eingesetzt. In der Paschen-Runge-Anordnung werden ausgewählte Linien auf bis zu 60 Austrittsspalten mit je einem Photomultiplier als Detektor fokussiert. Der Rowlandkreis hat den Radius des verwendeten Beugungsgitters und sowohl Gitter als auch Eintritts- und Austrittsspalte sind auf dem Rowlandkreis angebracht. Die Austrittsspalte befinden sich auf Positionen, auf die eine bestimmte Wellenlänge der Eingangsstrahlung vom Gitter gebeugt wird. Eine andere Variante ist die Echelle-Optik. Hier wird das Licht mithilfe eines Echelle-Gitters und eines optischen Prismas in ein zweidimensionales Spektrum zerlegt, das auf ein CCD (charge coupled device) oder CID (charge injection device) fokussiert wird. Beide Detektoren bestehen aus einem zweidimensionalen Pixelarray aus Halbleitern, wobei beim CID ausgewählte Pixel selektiv und auch mehrmals ausgelesen werden können. Dies ermöglicht ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis und verhindert, dass das Signal eines vollständig gefüllten Pixels in benachbarte Pixel „überläuft“, wie es beim CCD passieren kann [Har14].

Interferenzen

Durch die hohen Temperaturen im Plasma kann es zu vielen verschiedenen spektralen Interferenzen kommen. Es kann davon ausgegangen werden, dass alle im Plasma vorhandenen Teilchen angeregt werden. Auch Elemente, die nicht zu den Analyten gehören, emittieren dann Strahlung, die mit der der Analyten eventuell überlappt. Sind Moleküle vorhanden, werden Spektren in Bandenform emittiert, wobei die Banden einen breiteren Wellenlängenbereich haben. Auch die Streuung von Licht durch unverdampfte Tröpfchen ist möglich, wenn die Probenmenge im Plasma zu groß ist. Als nicht-spektrale Interferenzen kommen beispielsweise physikalische Effekte in Betracht. So haben Dichte und Viskosität der Probenlösung einen Einfluss auf den Probendurchsatz und damit auch auf das Ergebnis.

3.1.2.2 Durchführung

Es wurden zwei Versuche mit der ICP-OES durchgeführt, eine Messung verschiedener Kationen in bestehenden Wasserproben aus dem Fuhrberger Feld und die Ausbeutebestimmung von stabilem Sr als Tracer. Verwendet wurde ein iCAP 6200 DUO von Thermo Fisher Scientific mit der Software iTEVA. Mit diesem Gerät ist es möglich, Emissionslinien sowohl in radialer als auch in axialer Beobachtung zu messen.

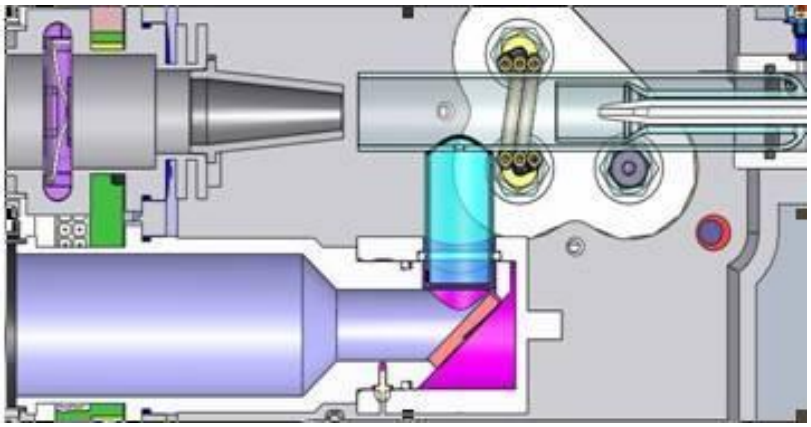


Abbildung 15: Schema des iCAP6200 [Mar12]

Die Probe gelangt von rechts in die Plasmafackel, die axiale Beobachtungseinrichtung befindet sich gegenüber des Plasmas und ist in rot eingezeichnet, die radiale befindet sich etwa 12 mm links von der HF-Spule und ist in blau gezeichnet.

Gerade für Alkali-Elemente und Hauptkomponenten ist die radiale Beobachtung des Plasmas besser geeignet. Für andere Analyten ist jedoch die axiale Beobachtung

sinnvoller, da hier die Intensität höher ist. Die Parametereinstellungen des Geräts für die Messungen sind in Tabelle 2 aufgeführt, die beobachteten Linien und die jeweilige Detektionsrichtung sind im Anhang 6.2 zu finden.

Tabelle 2: Einstellungen der Parameter der ICP-OES

Parameter	Wert	Einheit
Messwiederholungen	3	
Vorspülzeit	45	s
max. Integrationszeit radial	5	s
axial	30	s
Spülpumprate	45	U/min
Analysenpumprate	45	U/min
Hilfsgasstrom	0,5	L/min
HF-Leistung	1150	W

Die Wasserproben wurden für die Messung ca. 1:5 verdünnt, dafür wurden 8 mL Probe in einem Kunststoff-Vial mit HNO_3 (2 %) auf 40 mL aufgefüllt. Zwei Multielementstandards wurden aus Einzelstandards angesetzt. Dabei wurde anhand einer zuvor gemessenen Wasserprobe der Konzentrationsbereich der zu messenden Elemente abgeschätzt. Die Standards wurden daraufhin so konzipiert, dass sie die Konzentration der Proben einrahmen (siehe Anhang). Da im linearen Bereich der gemessenen Linien gearbeitet wurde, werden diese zwei Standards für die vorliegende Anwendung als ausreichend erachtet. Des Weiteren wurde eine Blindprobe mit reiner HNO_3 (2 %) gemessen.

Die Proben zur Ausbeutebestimmung des stabilen Sr wurden zunächst in einem Glas-LSC-Vial mit 14 mL MilliQ-Wasser verdünnt. Daraus wurden 2 mL entnommen und in einem OES-Vial aus Kunststoff mit HNO_3 (2 %) auf 40 mL aufgefüllt. Diese wurden gemeinsam mit zwei externen Standards (ca. 60 und ca. 600 ppb Sr) und einem Blindwert gemessen. Vor bzw. nach jedem Pipettierschritt wurde das Vial gewogen, um den Verdünnungsfaktor genau bestimmen zu können. Eine kurze Beschreibung der Proben ist in Tabelle 3 zu finden.

Die verwendete Software berechnet nach Eingabe der Konzentrationen der Kalibrierstandards die Konzentrationen der Probe automatisch und gibt charakteristische Grenzen nach DIN 32645 nach der Kalibriergeradenmethode an.

Wurde ein Element über mehrere Linien bestimmt, ist das Ergebnis der gewichtete Mittelwert aller verwendeten Linien:

$$w = \frac{\sum_{i=1}^{k} \frac{w_i}{u^2(w_i)}}{\sum_{i=1}^{k} \frac{1}{u^2(w_i)}} \quad mit\ \ u^2(w) = \frac{1}{\sum_{i=1}^{k} \frac{1}{u^2(w_i)}}$$

Tabelle 3: Informationen zu den mittels ICP-OES gemessenen Proben
Das Redox-Potential wurde bezogen auf eine Ag/AgCl-Elektrode gemessen.

Name	**Abkürzung**	**Wassertyp/Beschreibung**	**pH**	**Redox-Potential Eh in mV**
T1 3 m	T1_3	Grundwasser aus Multilevelbrunnen	5,330	243,0
T1 14 m	T1_14	Grundwasser aus Multilevelbrunnen	5,870	28,0
B4 3 m	B4_3	Grundwasser aus Multilevelbrunnen	5,780	188,0
B4 14 m	B4_14	Grundwasser aus Multilevelbrunnen	5,950	197,0
T3 4 m	T3_4	Grundwasser aus Multilevelbrunnen	5,407	127,5
T3 14 m	T3_14	Grundwasser aus Multilevelbrunnen	5,785	58,5
SW1 4 m	SW1_4	Grundwasser aus Multilevelbrunnen	6,887	38,6
SW1 14 m	SW1_14	Grundwasser aus Multilevelbrunnen	6,271	44,6
Schwengelpumpe V	SP_V	Grundwasser	5,849	162,9
Wulbeck II	Wu_II	Oberflächenwasser Bach	6,865	231,8
Wietze II	Wi_II	Oberflächenwasser Bach	7,340	226,5
Meitzer Teich II	MT_II	Oberflächenwasser See	7,691	264,2
Regenwasser Nov1	RegW_1	Niederschlag 1. Hälfte November 2015	5,925	281,2
Regenwasser Nov2	RegW_2	Niederschlag 2. Hälfte November 2015	7,078	282,7
Rohwasser	RohW	Grund-/Trinkwasser unaufbereitet	6,713	-3,9
Reinwasser	ReinW	Grund-/Trinkwasser in Aufbereitung	7,572	212,9

3.1.3 Flüssigkeitsszintillation

Die Flüssigkeitsszintillation, kurz LSC (liquid scintillation counting), ist eine Methode der Radioanalytik, die vor allem zur Messung von Radionukliden mit β-Zerfall Anwendung findet. Daneben können aber auch α- und eine Reihe von γ-Emittern gemessen werden. Es wurden zwei verschiedene Geräte verwendet, ein Wallac Quantulus 1220 von PerkinElmer und ein Hidex 300 SL.

3.1.3.1 Theoretische Grundlagen

Bei der LSC wird die Probe mit einem Szintillationscocktail vermischt, der die Energie der ionisierenden Strahlung in Photonen umwandelt, die von zwei Photomultipliern (photomultiplier tube, PMT) detektiert werden. Diese Umwandlung geschieht in drei Schritten. Das organische Lösungsmittel (LM) des Cocktails absorbiert die ionisierende Strahlung ($h\nu_0$) und wird angeregt. Es relaxiert durch strahlungslosen Energietransfer auf die Szintillatormoleküle (S_1), welche durch Fluoreszenz ($h\nu_1$) relaxieren. Sekundäre Szintillatoren (S_2) werden durch diese primäre Fluoreszenz angeregt und kehren ihrerseits durch Fluoreszenz einer etwas größeren Wellenlänge ($h\nu_2$) in den Grundzustand zurück.

$$h\nu_0 + LM \rightarrow LM^*$$
$$LM^* + S_1 \rightarrow LM + S_1^*$$
$$S_1^* \rightarrow S_1 + h\nu_1$$
$$h\nu_1 + S_2 \rightarrow S_2^*$$
$$S_2^* \rightarrow S_2 + h\nu_2$$

Abbildung 16: Szintillationsmechanismus

Das Symbol * zeigt hier den angeregten Zustand eines Moleküls an.

Es gilt: $\boldsymbol{h\nu_0 \gg h\nu_1 > h\nu_2}$

Bei LM, S_1 und S_2 handelt es sich um organische Moleküle mit mindestens einem aromatischen Ring und einem ausladenden π-Elektronen-System, welches leicht in höhere Energiezustände anzuheben ist [Kon12]. Beispiele für diese drei Moleküle finden sich in Abbildung 17. Das vom sekundären Szintillator ausgesendete Photon schlägt aus der Photokathode ein Elektron heraus. Der Einsatz des S_2 ist sinnvoll, wenn die Empfindlichkeit für den Photoeffekt auf der Kathode des PMT bei Photonen höherer Wellenlänge als die der Fluoreszenz von S_1 besser ist [Ann12]. Im Beispiel

aus Abbildung 17 zeigt das PPO Fluoreszenz der Wellenlänge 375 nm. Da der Wirkungsgrad der Photokathode für Wellenlängen um 420 nm aber deutlich größer ist, wird Bis-MSB eingesetzt, das Fluoreszenz der Wellenlänge 425 nm zeigt [Edl15].

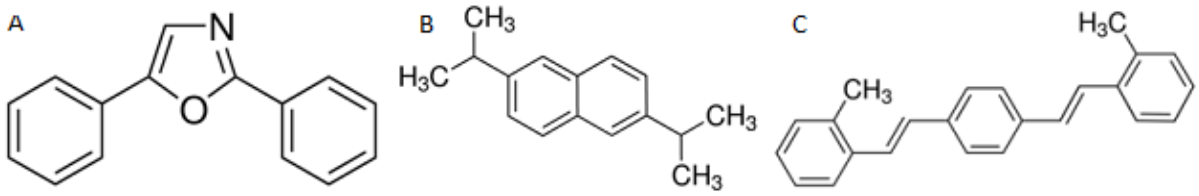


Abbildung 17: Hauptzusammensetzung des Szintillationscocktails Ultima Gold AB von Perkin Elmer (MSDS)

A[3]: Lösungsmittel 2,6-Diisopropylnaphtalin (DIPN)

B[4]: Primärer Szintillator 2,5-Diphenyloxazol (PPO)

C[5]: Sekundärer Szintillator 1,4-Bis(2-methylstyryl)benzol (Bis-MSB)

Das Photoelektron wird durch eine positive Spannung in Richtung der ersten von vielen Dynoden beschleunigt, aus der es sekundäre Elektronen herausschlägt. Von Dynode zu Dynode wird eine steigende positive Spannung angelegt, was zu einer Verstärkung des Pulses führt. Das Prinzip der Detektion wird in Abbildung 18 verdeutlicht.

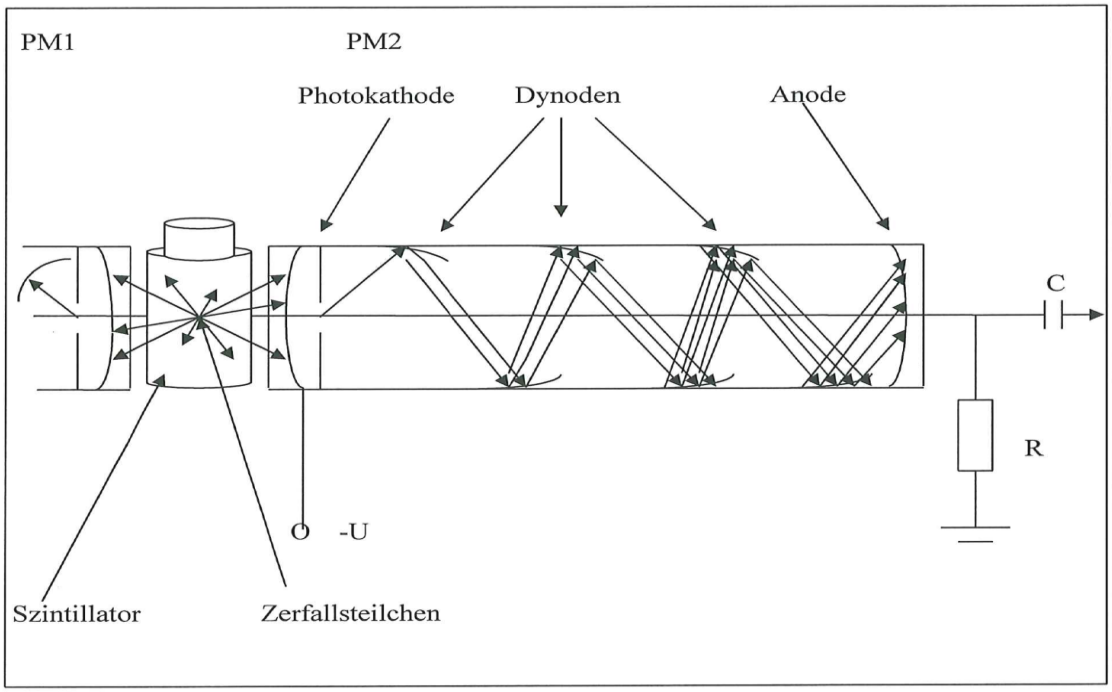


Abbildung 18: Prinzip der LSC [Möb08]

[3] Quelle: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/cds00381; abgerufen am 28.09.2016
[4] Quelle: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d210404; abgerufen am 28.09.2016
[5] Quelle: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/15090; abgerufen am 28.09.2016

Die Lösung aus Szintillatorcocktail und Probe stellt eine 4π-Geometrie dar, bei der Selbstabsorption ausgeschlossen ist. Dies führt bei α- und β-Emittern zu sehr hohen Effizienzen nahe 100 %, auch für sehr geringe Zerfallsenergien. Für γ-Emitter ist die Effizienz deutlich niedriger, denn die γ-Strahlung kann vom Lösungsmittel kaum absorbiert werden. Da bei den meisten Nukliden die Emission von γ-Strahlung eine Begleiterscheinung einer anderen Zerfallsart ist, ist es aber trotzdem möglich, sie mit LSC zu messen, allerdings hauptsächlich über Auger- oder Konversions-elektronen [Ann12]. Dies gilt ebenso für Elektroneneinfang-Nuklide, wie z.B. das in dieser Arbeit verwendete Sr-85, deren Szintillationseffizienz um 40 % liegt [Möb15].

Die Anzahl der Photonen bzw. die Intensität der Fluoreszenz und damit die Höhe des vom PMT generierten Pulses pro Zerfallsereignis ist proportional zur Energie. Einige Geräte ermöglichen zudem die Unterscheidung zwischen α- und β-Strahlung durch eine pulse shape analysis (PSA). Die α/β-Diskriminierung ist möglich, weil durch α-Strahlung erzeugte Impulse eine deutlich längere Abklingzeit haben als β-Impulse. Da für diese Arbeit nicht relevant, wird auf eine weitere Ausführung verzichtet.

In vielen Geräten werden zwei PMTs in Koinzidenzschaltung als Detektoren eingesetzt. Dies ermöglicht einen sehr niedrigen Untergrund, weil nur Ereignisse gezählt werden, die innerhalb eines Zeitfensters von 15 ns in beiden PMTs gezählt werden. Da durch die homogene Lösung der Radionuklide der Probe und der Szintillatoren im Cocktail die Fluoreszenz in alle Richtungen abgestrahlt wird, ist davon auszugehen, dass sie beide Detektoren erreicht. Detektiert nur ein PMT ein Ereignis, ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass es sich um Untergrundstrahlung oder Rauschen dieses PMT handelt. Einzelimpulse werden nicht gezählt, Koinzidenzimpulse hingegen werden addiert um das Signal/Rausch-Verhältnis zu erhöhen [Ann12]. Ein Vielkanalanalysator (multi channel analyzer, MCA) verteilt die ankommenden Impulse nach ihrer Höhe auf viele verschiedene Kanäle. Dadurch kann ein Spektrum erstellt werden, wobei viele LSC-Geräte mit logarithmischen MCAs bestückt sind. Das bedeutet, dass die Kanäle mit steigender Nummer größere Energiebereiche abdecken. In der γ-Spektrometrie werden dagegen häufig lineare MCAs verwendet, bei denen ein Kanal einem definierten Energieintervall von beispielsweise 0,3 keV entspricht. Die logarithmische Energieaufteilung ist auch der Grund, warum in dieser Arbeit in den Spektren nur die Kanäle aufgetragen sind.

Als Ergebnis wird die Zählrate der gemessenen Impulse (in CPM, counts per minute)

angegeben. Über die Berücksichtigung der Zähleffizienz wird diese in die Aktivität der Probe im Vial (in DPM, disintegrations per minute) umgerechnet.

Durch die Anwesenheit bestimmter Substanzen innerhalb der Probe-Cocktail-Lösung kann der Szintillationsmechanismus abgebrochen werden. Dies wird Quench oder Quenching genannt und führt zu einer Verringerung der Intensität, wodurch sich das Spektrum zu niedrigeren Energien (oder Kanälen) verschiebt. Beim chemischen Quench wird die Anregungsenergie des Lösungsmittelmoleküls nicht auf Szintillatormoleküle übertragen, z.B. durch Transfer auf ein anderes Molekül, dessen Relaxationszeit deutlich länger ist oder durch chemische Reaktionen. Die Folge ist eine verringerte Effizienz. Ein etwas selteneres Problem ist der Farbquench. Hier werden die von den Szintillatoren emittierten Photonen absorbiert. Von Bedeutung ist der Farbquench z.B. in Grundwasserproben, die in der Regel Eisen und Organik enthalten, wenn sie nicht aufgereinigt wurden.

Um den Quench in einer Probe quantifizieren und korrigieren zu können, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Wichtige Beispiele sind die Aufnahme einer Quenchkurve, TDCR-Methode, CIEMAT/NIST-Methode, Channel-Ratio-Methode oder die Nutzung eines internen Standards. Für diese Arbeit relevant sind die Quenchkurve und die TDCR-Methode, welche im Folgenden genauer erläutert werden.

Die Aufnahme einer Quenchkurve mithilfe einer im Gerät integrierten γ-Quelle bekannter Aktivität, dem sogenannten externen Standard, wird häufig zur Quenchkorrektur verwendet. Hierfür wird eine Quenchreihe aus mehreren Vials mit gleicher Aktivität vorbereitet, deren Zusammensetzung analog der der Proben ist und die einen chemischen Quencher in unterschiedlicher Konzentration enthalten. Diese Vials werden in zwei verschiedenen Modi gemessen, mit und ohne externen Standard. Die Strahlung der γ-Quelle produziert in Wechselwirkung mit der Probe und dem Vial Compton-Elektronen, die ebenso dem Quench ausgesetzt sind, wie die Strahlung der Probe. Da die Aktivität des externen Standards mit meist 37 kBq sehr hoch gegenüber der der Probe ist, ist der Beitrag der Aktivität der Probe vernachlässigbar klein und eine Messzeit von einigen Sekunden bis zwei Minuten ist meist ausreichend. Aus dem Spektrum mit zugeschaltetem Standard wird ein Parameter generiert, der zusätzlich zur Zählrate der Probe angegeben wird. Je nach Hersteller wird dieses Quenchmaß unterschiedlich berechnet und benannt. Beim

Quantulus heißt es SQP und gibt den Schwerpunkt des Spektrums des externen Standards wieder. Je niedriger der SQP-Wert ist, desto stärker ist der Quench. Gleichzeitig wird aus der Zählrate der Probe ohne externen Standard und ihrer bekannten Aktivität die Effizienz der Messung des der Probe zugegebenen Radionuklids (ε_{in}) bestimmt. Im Anschluss wird ε_{in} gegen SQP aufgetragen und gefittet. Wenn nun eine Probe mit unbekannter Aktivität und unbekanntem Quench mit und ohne externen Standard gemessen wird, kann über den SQP-Wert auf die Effizienz (ε_{Probe}) geschlossen werden.

Der ebenfalls verwendete Hidex 300 SL nutzt die TCDR-Methode zur Quenchkorrektur. Dies ist ein relativ neues Verfahren, bei dem drei statt zwei PMT eingesetzt werden. Der TDCR-Wert ergibt sich aus dem Quotienten der Tripelkoinzidenzen und der Summe aller Doppelkoinzidenzen [Cru16]. Bei reinen β-Strahlern ist der TDCR-Wert eine gute Näherung für die Kombination von Quench und Effizienz und kann somit direkt zur Berechnung der Aktivität in DPM verwendet werden. Besonders für Elektroneneinfang-Nuklide ist dies aber nicht der Fall, da wie beschrieben mehrere Effekte, z.B. Auger-Elektronen und Röntgenquanten, zur Zählrate beitragen und damit auch in die Effizienz eingehen [Wan12]. Sind alle entsprechenden Emissionswahrscheinlichkeiten bekannt, lässt sich der TDCR-Wert jedoch korrigieren [Möb15].

3.1.3.2 Die 2-Fenster-Methode

Mithilfe der 2-Fenster-Methode ist es möglich, die Aktivitäten zweier Radionuklide in einer Probe simultan zu bestimmen. Voraussetzung dafür ist, dass die Zähleffizienz beider Nuklide in beiden Fenstern bekannt ist. Innerhalb dieser Arbeit soll eine solche Methode für die Messung des Tracers Sr-85 und des Analyten Sr-90 in Umweltproben entwickelt werden. Dabei geht es vorrangig um die grundsätzliche Eignung des Verfahrens für das Messvorhaben. Die Anpassung der Nachweisgrenzen kann im Anschluss im Rahmen einer Optimierung geschehen, dies liegt jedoch nicht mehr in den zeitlichen Möglichkeiten dieser Arbeit.

Auswertung

Es werden zwei Energie- bzw. Kanalbereiche, sogenannte Fenster, festgelegt. Dabei ist darauf zu achten, dass beide Nuklide in beiden Fenstern eine gewisse Aktivität zeigen, um möglichst geringe Unsicherheiten zu erhalten. Alternativ ist es möglich, das zweite Fenster so zu legen, dass es ausschließlich Teile des Spektrums des

Nuklids mit höherer Energie enthält. Dies war im vorliegenden Fall jedoch nicht möglich, da das Sr-85 durch Compton-Effekt für eine Erhöhung des Untergrunds im hochenergetischen Teil des Spektrums sorgt (siehe Abbildung 19) [Mew04]. Bei sehr niedrigen Zählraten von Sr-90 würde dies zur Überschätzung der Sr-90-Aktivität in der Probe führen.

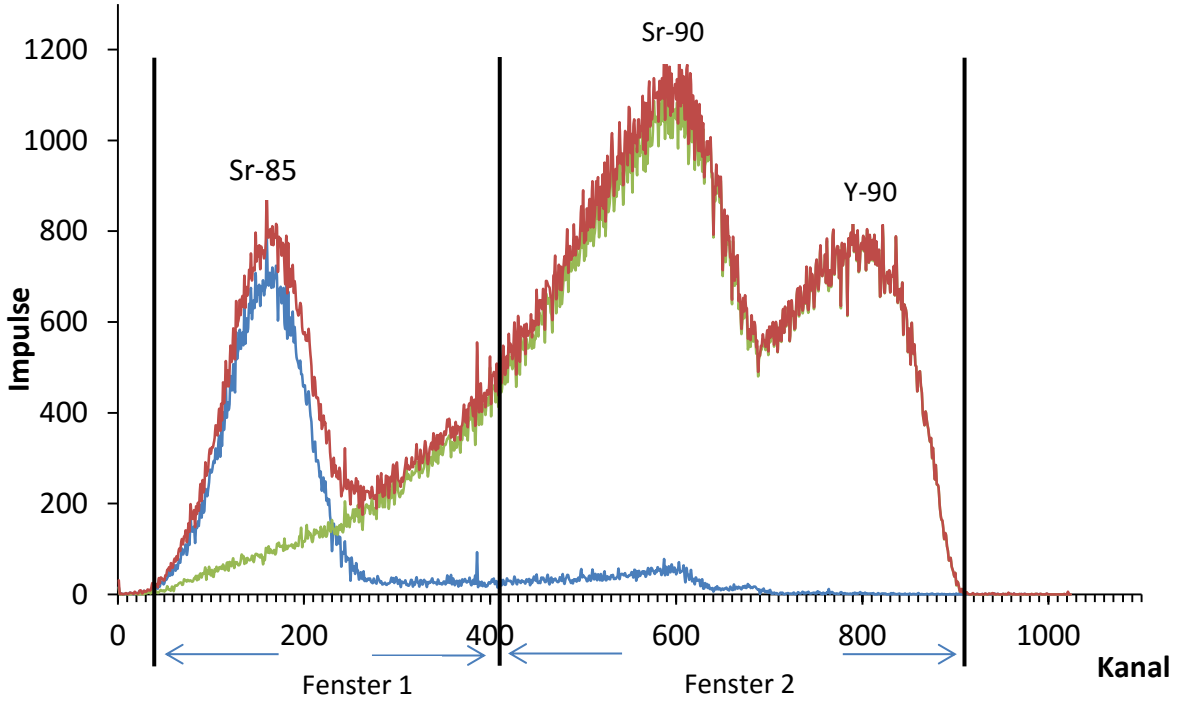


Abbildung 19: Einzelspektren von Sr-85 (blau) und Sr-90/Y-90 (grün) sowie das daraus berechnete Gesamtspektrum (rot)

Eingesetzt wurden je ca. 5 Bq des Sr-Nuklids, die Messzeit betrug 10 Stunden

Deswegen wird davon ausgegangen, dass beide Nuklide Beiträge zu den Zählraten beider Messfenster leisten. Dies wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt.

$$c_1 = r_{Sr85,1} \cdot n_{Sr85} + r_{Sr90,1} \cdot n_{Sr90} \qquad (1)$$

$$c_2 = r_{Sr85,2} \cdot n_{Sr85} + r_{Sr90,2} \cdot n_{Sr90} \qquad (2)$$

Dabei bezeichnet c_i die Nettozählrate (in CPM) im Fenster i, die vom Gerät ausgegeben wird. Die Gesamtnettozählrate n_j des Nuklids j in beiden Fenstern ist die gesuchte Größe, die zur Berechnung der jeweiligen Aktivität benötigt wird. Die Faktoren $r_{j,i}$ geben den Anteil der Gesamtnettozählrate des Nuklids j an, der im Fenster i gemessen wird. Diese Parameter müssen zuvor durch Kalibrierung mit Proben bekannter Aktivität, die nur eines der Nuklide enthalten, bestimmt werden. Um nach erfolgreicher Kalibrierung die Sr-90-Aktivität in der Probe zu berechnen,

löst man zunächst Gleichung (1) nach n_{Sr85} und Gleichung (2) nach n_{Sr90} auf:

$$n_{Sr85} = \frac{c_1 - r_{Sr90,1} \cdot n_{Sr90}}{r_{Sr85,1}} \qquad (3)$$

$$n_{Sr90} = \frac{c_2 - r_{Sr85,2} \cdot n_{Sr85}}{r_{Sr90,2}} \qquad (4)$$

Nun wird (4) in (3) eingesetzt und ebenso (3) in (4):

$$n_{Sr85} = \frac{r_{Sr90,2}}{r_{Sr90,2} \cdot r_{Sr85,1} - r_{Sr85,2} \cdot r_{Sr90,1}} \cdot c_1 - \frac{r_{Sr90,1}}{r_{Sr90,2} \cdot r_{Sr85,1} - r_{Sr85,2} \cdot r_{Sr90,1}} \cdot c_2 \qquad (5)$$

$$n_{Sr90} = \frac{r_{Sr85,1}}{r_{Sr90,2} \cdot r_{Sr85,1} - r_{Sr85,2} \cdot r_{Sr90,1}} \cdot c_2 - \frac{r_{Sr85,2}}{r_{Sr90,2} \cdot r_{Sr85,1} - r_{Sr85,2} \cdot r_{Sr90,1}} \cdot c_1 \qquad (6)$$

Zur besseren Bearbeitung werden die Brüche zu eigenen Parametern, da sie sich nach der Kalibrierung nicht ändern:

$$\frac{r_{Sr85,1}}{r_{Sr90,2} \cdot r_{Sr85,1} - r_{Sr85,2} \cdot r_{Sr90,1}} = x_1; \quad \frac{r_{Sr85,2}}{r_{Sr90,2} \cdot r_{Sr85,1} - r_{Sr85,2} \cdot r_{Sr90,1}} = x_2;$$

$$\frac{r_{Sr90,1}}{r_{Sr90,2} \cdot r_{Sr85,1} - r_{Sr85,2} \cdot r_{Sr90,1}} = x_3; \quad \frac{r_{Sr90,2}}{r_{Sr90,2} \cdot r_{Sr85,1} - r_{Sr85,2} \cdot r_{Sr90,1}} = x_4$$

Damit vereinfachen sich (5) und (6) zu:

$$n_{Sr85} = x_4 \cdot c_1 - x_3 \cdot c_2 \qquad (7)$$

$$n_{Sr90} = x_1 \cdot c_2 - x_2 \cdot c_1 \qquad (8)$$

Die Aktivität wird über eine Kalibriergerade bestimmt. Als Bedingung wird vorausgesetzt, dass die Gerade durch den Ursprung gehen soll, da von allen Proben die Untergrundzählrate abgezogen wird. Dadurch entfällt bei einer Kalibriergeraden der Gleichung $y = a + bx$ der Parameter a. Die spezifische Aktivität von Sr-90 in der Probe ergibt sich dann zu:

$$A_{Sr90} = w_{Sr90} \cdot n_{Sr90} \quad mit\ w_{Sr90} = \frac{1}{b_{Sr90} \cdot y \cdot m} \qquad (9)$$

Dabei bezeichnet m die Ausgangsmasse der Probe (in kg) und y die Strontiumausbeute, die über den Tracer, das Sr-85, bestimmt wird. Für die Aktivität von Sr-85 ergibt sich analog folgende Gleichung, wobei y und m entfallen:

$$A_{Sr85} = w_{Sr85} \cdot n_{Sr85} \quad mit\ w_{Sr85} = \frac{k_{Sr85}}{b_{Sr85}} \quad und\ k_{Sr85} = 2^{\frac{T_m - T_0}{HWZ_{Sr85}}} \qquad (10)$$

Der Faktor k_{Sr85} berücksichtigt den Zerfall von Sr-85 zwischen Zugabe des Tracers und Messung. Diese Korrektur ist notwendig, da vor der Messung die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Sr-90 und Y-90 abgewartet werden muss, was

ca. 3 Wochen dauert, und die Halbwertszeit von Sr-85 nur ca. 65 Tage beträgt. Der Zerfall von Sr-90 zwischen Messung und Probenahme ist wegen der verhältnismäßig langen Halbwertszeit von ca. 29 Jahren vernachlässigbar, deswegen wird in (9) auf einen entsprechenden Korrekturfaktor k_{Sr90} verzichtet.

Die Ausbeute an Sr-85 ergibt sich dann wie folgt:

$$y = \frac{A_{Sr85}}{A_{Sr85,0}} = \frac{w_{Sr85} \cdot n_{Sr85}}{A_{Sr85,0}} \qquad (11)$$

Kalibrierung

Zur Kalibrierung der 2-Fenster-Methode sind zwei Kalibrierreihen nötig, eine für Sr-85 und eine für Sr-90. Letzteres wird immer aus der Summe von Sr-90 und Y-90 bestimmt, um höhere Zählraten für die Bestimmung zu haben und somit die Unsicherheiten zu verringern und die Nachweisgrenze zu senken. Das bedeutet aber auch, dass bei jeder Probe das Gleichgewicht zwischen Sr-90 und Y-90 erreicht sein muss. Im Gegensatz zur Messung eines einzigen Standards, wie es häufig in der Literatur vorgeschlagen wird, hat die Nutzung einer Kalibriergeraden den Vorteil, konzentrationsabhängige Unsicherheiten berücksichtigen zu können. Dies gilt sowohl für die Effizienz, also die Steigung der Geraden, als auch für die Parameter $r_{j,i}$, welche für jeden Kalibrierstandard bestimmt werden:

$$r_{j,i,n} = \frac{c_{j,i,n}}{\sum_{i=1}^{2} c_{j,i,n}} = \frac{c_{j,i,n}}{c_{j,1,n} + c_{j,2,n}} = \frac{n_{j,i,n}}{n_{j,n}} \qquad (12)$$

Als Parameter $r_{j,i}$ wird der Mittelwert $\bar{r}_{j,i}$ aller $r_{j,i,n}$ verwendet, als Unsicherheit die einfache Standardabweichung vom Mittelwert:

$$u(r_{j,i}) = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{k} (r_{j,i,n} - \bar{r}_{j,i})^2}{(n-1)}} \qquad (13)$$

Die Steigung der Kalibriergeraden wird mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Dieser Wert und auch seine Unsicherheit werden in der Excel-Funktion RGP mithilfe der folgenden Gleichungen berechnet.

$$b_j = \frac{\sum_{n=1}^{k} [(A_{j,n} - \bar{A}_j) \cdot (n_{j,n} - \bar{n}_j)]}{\sum_{n=1}^{k} (A_{j,n} - \bar{A}_j)^2} \qquad (14)$$

$$u(b_j) = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{k} (n_{j,n} - b_j \cdot A_{j,n})^2}{(k-1) \cdot \sum_{n=1}^{k} A_{j,n}^2}} \qquad (15)$$

Unsicherheiten

Die Unsicherheit $u(y)$ einer Funktion Y aus mehreren voneinander unabhängigen Größen X_i wird aus den partiellen ersten Ableitungen und den jeweiligen Unsicherheiten $u(x_i)$ folgendermaßen berechnet [GUM08]:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^{n} \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \right]$$

Demnach ergibt sich für die Unsicherheit des Endergebnisses:

$$u^2(A_{Sr90}) = {n_{Sr90}}^2 \cdot u^2(w_{Sr90}) + {w_{Sr90}}^2 \cdot u^2(n_{Sr90}) \qquad (16)$$

Mit:

$$u^2(n_{Sr90}) = c_1^2 \cdot u^2(x_2) + {x_2}^2 \cdot u^2(c_1) + c_2^2 \cdot u^2(x_1) + {x_1}^2 \cdot u^2(c_2) \qquad (17)$$

$$u^2(w_{Sr90}) = {w_{Sr90}}^2 \cdot \left(\left(\frac{u(b_{Sr90})}{b_{Sr90}} \right)^2 + \left(\frac{u(y)}{y} \right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m} \right)^2 \right) \qquad (18)$$

Dabei steht y hier nun für die Strontium-Ausbeute und nicht mehr für den Schätzwert für Y, wie in [GUM08; DIN11] verwendet.

Bei Kernstrahlungsmessungen werden Zählraten als poissonverteilt aufgefasst. Die Unsicherheit ist abhängig von der Messzeit und der Zählrate c selbst.

$$u^2(c) = \frac{c}{t}$$

Um eine gute Genauigkeit zu erreichen, ist demnach bei kleinen Zählraten, die bei der Bestimmung von Sr-90 in Umweltproben normalerweise auftreten, eine lange Messzeit notwendig.

Die Gleichungen zur Berechnung der Unsicherheiten der Eingangsgrößen y, $x_{i,j}$ und m sind im Anhang 6.4 zu finden.

Charakteristische Grenzen

Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 berechnet [DIN11]. Die Erkennungsgrenze a^* gibt an, ab welchem Wert man davon ausgehen kann, tatsächlich einen physikalischen Effekt beobachtet zu haben. Auf den betrachteten Fall übertragen bedeutet dies, dass nur dann sicher sagen kann, dass Sr-90 in der Probe vorhanden ist, wenn das Ergebnis oberhalb der Erkennungsgrenze liegt.

$${a^*}_{Sr90} = k_{1-\alpha} \cdot u(A_{Sr90} = 0)$$

Der Faktor $k_{1-\alpha}$ gibt das Quantil der Standardnormalverteilung für die

Wahrscheinlichkeit eines Fehlers 1. Art an. Ist $A_{Sr90} > a^*{}_{Sr90}$, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Annahme, Sr-90 sei in der Probe enthalten, falsch ist, kleiner oder gleich α. Hier wurde eine Fehlerwahrscheinlichkeit von $\alpha = 0{,}05$ angesetzt, dafür ergibt sich $k_{1-\alpha} = 1{,}645$.

Durch Einsetzen von $n_{Sr90} = \frac{A_{Sr90}}{w_{Sr90}}$ in Gleichung (16) ergibt sich:

$$u(A_{Sr90}) = \sqrt{\left(\frac{A_{Sr90}}{w_{Sr90}}\right)^2 \cdot u^2(w_{Sr90}) + w_{Sr90}{}^2 \cdot u^2(n_{Sr90})} \qquad (19)$$

Mit der Voraussetzung $A_{Sr90} = 0$ ergibt sich:

$$u(A_{Sr90} = 0) = w_{Sr-90} \cdot u(n_{Sr-90}) \qquad (20)$$

$$a^*{}_{Sr90} = k_{1-\alpha} \cdot w_{Sr-90} \cdot u(n_{Sr-90}) \qquad (21)$$

Die Nachweisgrenze $a^{\#}$ gibt an, ab welchem Wert davon auszugehen ist, dass die Wahrscheinlichkeit, einen Effekt nicht zu beobachten, obwohl er existiert, kleiner oder gleich einem vorgegebenen Wert β ist.

$$a^{\#}{}_{Sr90} = a^*{}_{Sr90} + k_{1-\beta} \cdot u(a^{\#}{}_{Sr90}) \qquad (22)$$

Nun wird $A_{Sr90} = a^{\#}{}_{Sr90}$ gesetzt. Daraus folgt:

$$a^{\#}{}_{Sr90} = a^*{}_{Sr90} + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\left(\frac{a^{\#}{}_{Sr90}}{w_{Sr90}}\right)^2 \cdot u^2(w_{Sr90}) + w_{Sr90}{}^2 \cdot u^2(n_{Sr90})} \qquad (23)$$

$$a^{\#}{}_{Sr90} = a^*{}_{Sr90} + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\left(\frac{a^{\#}{}_{Sr90}}{w_{Sr90}}\right)^2 \cdot u^2(w_{Sr90}) + \left(\frac{a^*{}_{Sr90}}{k_{1-\alpha}}\right)^2} \qquad (24)$$

Die Nachweisgrenze kann durch ein Iterationsverfahren in einem Tabellenkalkulationsprogramm wie Microsoft Excel berechnet werden. Der Faktor $k_{1-\beta}$ gibt das Quantil der Standardnormalverteilung für den Fehler 2. Art an. Hier wurde ebenfalls eine Fehlerwahrscheinlichkeit von 0,05 angesetzt, woraus sich $k_{1-\beta} = k_{1-\alpha} = 1{,}645$ ergibt. Sowohl Nachweis- als auch Erkennungsgrenze sind für jede Probe unterschiedlich, da probenspezifische Werte wie Probenmasse und Zählraten in die Gleichungen eingehen. Bei jeder Probe müssen demnach zunächst die charakteristischen Grenzen geprüft werden.

Vertrauensbereich

Für Ergebnisse, deren Standardunsicherheit nicht auf Mehrfachbestimmungen beruht, müssen Vertrauensgrenzen angegeben werden, innerhalb derer mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit der wahre Wert zu finden ist. Nach DIN ISO 11929 erfolgt die Berechnung der unteren ${A_{Sr90}}^u$ bzw. oberen Vertrauensgrenze ${A_{Sr90}}^o$ mit:

$$ {A_{Sr90}}^u = A_{Sr90} - k_p \cdot u(A_{Sr90}) \quad (25) $$

$$ {A_{Sr90}}^o = A_{Sr90} + k_q \cdot u(A_{Sr90}) \quad (26) $$

Die Faktoren k_p und k_q geben dabei die Quantile der Standardnormalverteilung für die Wahrscheinlichkeiten p bzw. q an, dass der wahre Wert nicht außerhalb der jeweiligen Grenze liegt. In dieser Arbeit wurde mit $p = q = 0{,}95$ gearbeitet, womit sich für $k_p = k_q = 1{,}645$ ergibt und ein symmetrischer Vertrauensbereich des Schätzwerts entsteht, der immer gemeinsam mit dem Ergebnis angegeben wurde:

$$ \Delta(A_{Sr90}) = \pm k_p \cdot u(A_{Sr90}) \quad (27) $$

Nur wenn also $A_{Sr90} - \Delta(A_{Sr90}) \leq {a^{\#}}_{Sr90}$ gilt, kann mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % davon ausgegangen werden, dass der wahre Wert innerhalb $A_{Sr90} \pm \Delta(A_{Sr90})$ liegt.

3.1.3.3 Validierung

Die Validierung der entwickelten 2-Fenster-Methode wurde mit zwei Referenzmaterialien der IAEA durchgeführt, deren spezifische Sr-90-Aktivität bekannt ist. Nach [Wei94] kann mittels einer Konformitätsprüfung entschieden werden, ob zwei in unterschiedlichen Versuchen erhaltene Messwerte y_1 und y_2 derselben Messgröße Y miteinander verträglich sind. Als Kriterium gilt dabei immer

$$ |y_1 - y_2| \leq \beta \cdot s \quad mit\ s = \sqrt{u(y_1)^2 + u(y_2)^2} \quad und\ 1 \leq \beta \leq 3 $$

Übertragen auf die vorliegende Anwendung und aufgelöst nach β ergibt sich das Kriterium für den Prüfwert PW:

$$ PW = \frac{|A_{Sr90,ref} - A_{Sr90,exp}|}{\sqrt{u(A_{Sr90,ref})^2 + u(A_{Sr90,exp})^2}} \leq \beta \quad (28) $$

Für diese Arbeit wurde das als relativ streng beschriebene Kriterium $\beta = \sqrt{2}$ verwendet, da für die Messung von sehr niedrigen Aktivitäten eine hohe Genauigkeit nötig ist.

3.2 Vergleich von Strontium-85 und stabilem Strontium als Tracer

Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob stabiles Sr eine Alternative zu Sr-85 als Tracer für Sr-90 darstellen kann, werden zunächst die allgemeinen Eigenschaften beider Varianten dargelegt. Dabei wird auch auf die sich unmittelbar daraus bereits ergebenden Vor- und Nachteile eingegangen. Anschließend werden diese Annahmen in einem praktischen Versuch überprüft.

3.2.1 Theoretische Gegenüberstellung

Grund für die Erwägung, stabiles Sr als Tracer zu verwenden, ist die längere Haltbarkeit gegenüber Sr-85. Das Radionuklid hat eine relativ kurze Halbwertszeit von etwa zwei Monaten. Auch bei niedrigem Bedarf wird damit schon eine mehrmonatige Nutzung problematisch, während längere bedarfslose Zeiträume zu einer Verschwendung des Materials führen. Stabiles Strontium gehört dagegen, z.B. in Lösung als Standard für die Massenspektrometrie oder Atomspektroskopie, in den meisten Laboren zum selbstverständlichen Inventar und kann über mehrere Jahre gelagert werden.

Sr-85 wird auch deswegen sehr gerne bei der Bestimmung von Sr-90 eingesetzt, weil sich beide Nuklide, wie in 3.1.3.2 dargestellt, zeitsparend simultan mit der Flüssigkeitsszintillationszählung (LSC) messen lassen. Einmal eingerichtet, ist die Auswertung kaum aufwändiger als bei einem einzigen Analyten. Die Messung des stabilen Sr müsste aus Aliquots geschehen, beispielsweise mittels ICP-MS oder -OES. Dadurch wird mindestens eine zusätzliche Messung erforderlich.

Ein weiterer Unterschied besteht in der Abhängigkeit vom natürlichen Sr-Gehalt der Probe. Diese ist bei der Verwendung von Sr-85 nicht gegeben, während bei stabilem Sr nur die Summe von Sr-Tracer und natürlichem Sr bestimmt werden kann. Deswegen ist es notwendig, den natürlichen Gehalt zu berücksichtigen. Auf der einen Seite wäre es bei ausreichender Konzentration möglich, ausschließlich das natürliche Sr als Tracer zu verwenden. Damit könnte man alle Schritte der Anreicherung in die Ausbeutekalkulation integrieren, denn die Zugabe von Tracern kann erst erfolgen, wenn sich die gesamte Probe in einem einzigen Gefäß befindet. Auf der anderen Seite könnte man den natürlichen Gehalt dadurch vernachlässigbar machen, dass man sehr viel Sr zugibt. Dafür muss aber zumindest die Größenordnung des natürlichen Sr-Gehalts in Umweltmedien bekannt sein. Außerdem hat das Sr-Resin eine endliche Kapazität, die man bei Zugabe unbedingt

berücksichtigen muss. In entsprechend hoch konzentrierten Proben ist die Zugabe von Sr in großem Überschuss also nicht besonders sinnvoll.

3.2.2 Stabiles Strontium in der Umwelt

Natürliches Strontium kommt in der Erdkruste mit einem Gewichtsanteil von etwa 0,01 % vor [Hol07]. Es besitzt vier stabile Isotope, das häufigste ist Sr-88 mit 82,74 %, den restlichen Anteil machen Sr-86 (9,75 %), Sr-87 (6,96 %) und Sr-84 (0,55 %) aus. Seine chemischen Eigenschaften, wie z.B. die Löslichkeit seiner Salze, ähneln denen von Ca und Ba sehr und nehmen eine mittlere Position zwischen beiden ein [Ino81]. Durch die Ähnlichkeit mit Ca und die ubiquitäre Verteilung des Ca, ist Sr als Spurenbestandteil praktisch in jedem Medium zu finden. Dabei kann als sehr grobe Näherung ein Massenverhältnis Sr:Ca von 0,01 % angegeben werden [Hol07].

Sr kommt in der Natur nicht gediegen sondern nur gebunden vor, es sind über 200 verschiedene Sr-haltige Minerale bekannt, die bei weitem häufigsten sind Strontianit ($SrCO_3$) und Coelestin ($SrSO_4$) [Sic16]. Reine Phasen dieser Minerale sind jedoch selten, da Sr bis zu Konzentrationen von mehreren hundert ppm Ca in dessen Mineralen, z.B. Calcit ($CaCO_3$), ersetzt [Kru99].

Tabelle 4: Sr-Gehalte ausgewählter Gesteine (nach [Tur61])

Gestein	Sr in mg/kg
Ultramafische Gesteine (Silikate, Fe-/Mg-reich)	1
Basalte (Silikate, Fe-/Mg-reich mit Ca-Anteil)	465
Ca-reiche Granite	440
Ca-arme Granite	100
Syenite (quarz-arm, Alkalifeldspate)	200
Schiefer (Schichtsilikate)	300
Sandstein	20
Karbonate	610
Tiefseekarbonate	2000
Tiefseetone	180

In Ca-reichen Gesteinen ist daher mit einem höheren Sr-Gehalt zu rechnen als in Ca-armen, wobei die höchsten Sr-Gehalte in Carbonaten zu finden sind (vgl. Tabelle 4). In Bodenmineralen ist eine durchschnittliche Konzentration von

240 ppm Sr zu erwarten, während 0,2 bis 20 ppm in der austauschbaren Fraktion vorhanden sind [Cap98].

In Wasser gelangt Sr über Niederschlag, Verwitterung und anthropogenen Eintrag, z.B. über Ca-haltige Düngemittel [Nég06]. Daraus folgt, dass Sr-Gehalte in Wasservorkommen abhängig von den geologischen Gegebenheiten und dem Klima im Einzugsgebiet sind. So erklärt sich die starke Spannweite von 6-800 ppb in Flüssen und 0,7-383 ppb in Regen, während Meerwasser einen konstanten Gehalt von etwa 7,63 ppm Sr aufweist [Cap98]. Es ist auch mit erheblicher Variabilität im Verlauf eines Jahres zu rechnen [Wei13].

Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, ist die Sr-Konzentration weit von der Löslichkeitsgrenze des Carbonats oder Sulfats entfernt.

Tabelle 5: Löslichkeit von Sr als Carbonat und Sulfat in Wasser im Vergleich mit der Konzentration in natürlichen Wasservorkommen (nach [Hol07])

	c in mol/L
Löslichkeit $SrCO_3$	$1{,}26 \cdot 10^{-4}$
Löslichkeit $SrSO_4$	$1{,}29 \cdot 10^{-3}$
1 ppm Sr	$1{,}14 \cdot 10^{-5}$

Über einen weiten pH-Bereich liegt gelöstes Sr hauptsächlich als freies Sr^{2+}-Ion vor und nur zu einem geringen Anteil in solvatisierten Sulfat-Komplexen (vgl. Abbildung 20). Im alkalischen Bereich gewinnt der solvatisierte Carbonat-Komplex an Stabilität. Mit anderen anorganischen Liganden bildet Sr nur schwache Komplexe und auch mit Humin- oder Fulvinsäuren, die sowohl im Boden als auch in der Bodenlösung zu finden sind, ist keine relevante Wechselwirkung zu erwarten. Dies ist auf die chemische Ähnlichkeit des Ca zurückzuführen, wodurch Ca ähnlich stabile organische Komplexe bildet, und weil es außerdem in viel höherer Konzentration vorliegt als Sr [Kru99].

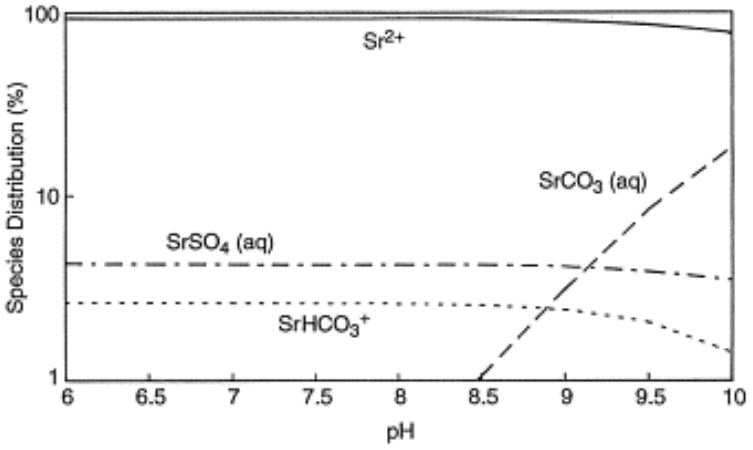


Abbildung 20: Verteilung der Spezies von Sr in Grundwasser (228 ppb Sr) als Funktion des pH-Werts [Col99]

Für die Verteilung zwischen fester und flüssiger Phase im Boden ist demnach hauptsächlich Kationenaustausch relevant. Für die Adsorption von Sr ist die Kationenaustauschkapazität (KAK) eines Bodens ein wichtiger Parameter. Der KAK-Wert ist stark abhängig vom Tongehalt des Bodens, da die Tonminerale viele Adsorptionsplätze stellen. An Tonminerale adsorbierte Huminsäuren haben bis in den alkalischen Bereich ebenfalls einen positiven Effekt auf die Sr-Sorption [Yu15].

3.2.3 Praktische Gegenüberstellung

Die theoretischen Überlegungen führen zu dem Schluss, dass beide Tracervarianten unterschiedliche Vor- und Nachteile haben und durchaus auch beide für die gewünschte Anwendung geeignet scheinen. In einem Versuch sollte nun geprüft werden, ob dies auch in der Praxis der Fall ist. Dafür wurde die Sr-90-Bestimmung an Referenzmaterialien der IAEA, den „kontaminierten Böden“ IAEA Soil-6 und IAEA-375 durchgeführt, deren spezifische Aktivität bekannt ist. Um ein realistisches Level für die später zu untersuchenden Proben zu simulieren, wurden nur ca. 1,5 g der Referenzmaterialien zur Analyse verwendet. Als Ausbeutetracer wurden etwa 10 Bq Sr-85 (bezogen auf das Referenzdatum) und 1 mg stabiles Sr (1 mL ICP-OES Standard 1000 ppm) eingesetzt. Die Proben wurden zunächst bis zur Massenkonstanz getrocknet und dann wie in 3.3.2 beschrieben verascht und aufgeschlossen. Beide Tracer wurden zu Beginn des Aufschlusses zugegeben. Dann wurde die Strontiumextraktion durchgeführt (Anhang 6.5), wobei vor und nach der Trennung je 1 mL für die ICP-OES-Messung des stabilen Sr entnommen wurde. Das Sr-Eluat wurde komplett eingedampft, in 2,5 mL MilliQ-Wasser aufgenommen und in ein LSC-Vial aus Glas umgefüllt. Das Becherglas wurde mit 2,5 mL MilliQ-Wasser gespült und das Wasser ebenfalls ins Vial überführt. Das Vial wurde dann für mindestens einen Tag mittels γ-Spektrometrie gemessen. Ein gleiches Vial mit 10 Bq Sr-85 in 5 mL MilliQ-Wasser diente als externer Standard. Durch Bezug der Ergebnisse der Proben auf diesen Standard konnte auf eine Effizienzkalibrierung des Detektors für diese Probengeometrie verzichtet werden. Nach der Gamma-Spektrometrie wurde den Vials 15 mL Ultima Gold AB LSC-Cocktail zugegeben. Die LSC-Messung am Hidex dauerte 20 Stunden. Später wurden die Proben in Kunststoff-Vials aus PE umgefüllt und für 10 Stunden im Quantulus gemessen. Durch die Verwendung des Sr-85 als interner Standard, können Überführungsverluste für die Sr-90-Bestimmung berücksichtigt werden. Für den Vergleich der Tracervarianten ist dies aber nicht möglich, deswegen wird hierfür die Messung am Hidex herangezogen.

Die Proben für die ICP-OES wurden zunächst in LSC-Vials mit 14 mL MilliQ-Wasser verdünnt. Daraus wurden 2 mL entnommen und in OES-Vials aus Kunststoff mit verd. HNO_3 (2 %) auf 40 mL aufgefüllt. Diese wurden gemeinsam mit zwei externen Standards (60 und 600 ppb Sr) und einem Blindwert gemessen. Die Verdünnungsfaktoren wurden durch Wiegen bestimmt. Mit den Ergebnissen wurde

auf die Masse des Sr in den Referenzproben zurückgerechnet. Das Verhältnis zwischen der Sr-Menge nach der SPE und der Sr-Menge vor der SPE ergibt die Ausbeute.

Bei allen drei Verfahren musste die Abnahme der Aliquots für die OES-Messung berücksichtigt werden, um die Ausbeuten miteinander vergleichen zu können. Für die Bestimmung von Sr-90 darf diese Korrektur aber nicht durchgeführt werden. Die Berechnungen sind im Anhang zu finden.

3.2.4 Ergebnisse

In Abbildung 21 werden die erhaltenen Ausbeuten einander gegenübergestellt. Es fällt auf, dass alle Werte oberhalb 90 % liegen, was auf die hohe Selektivität des Sr-Resins zurückzuführen ist. Die mittels stabilen Sr bestimmte Ausbeute liegt etwas höher als die der Sr-85-Werte. Eine Konformitätsprüfung nach 3.1.3.3 liefert Prüfwerte zwischen 2,5 und 2,7, die deutlich über dem Verträglichkeitskriterium β von $\sqrt{2}$ liegen.

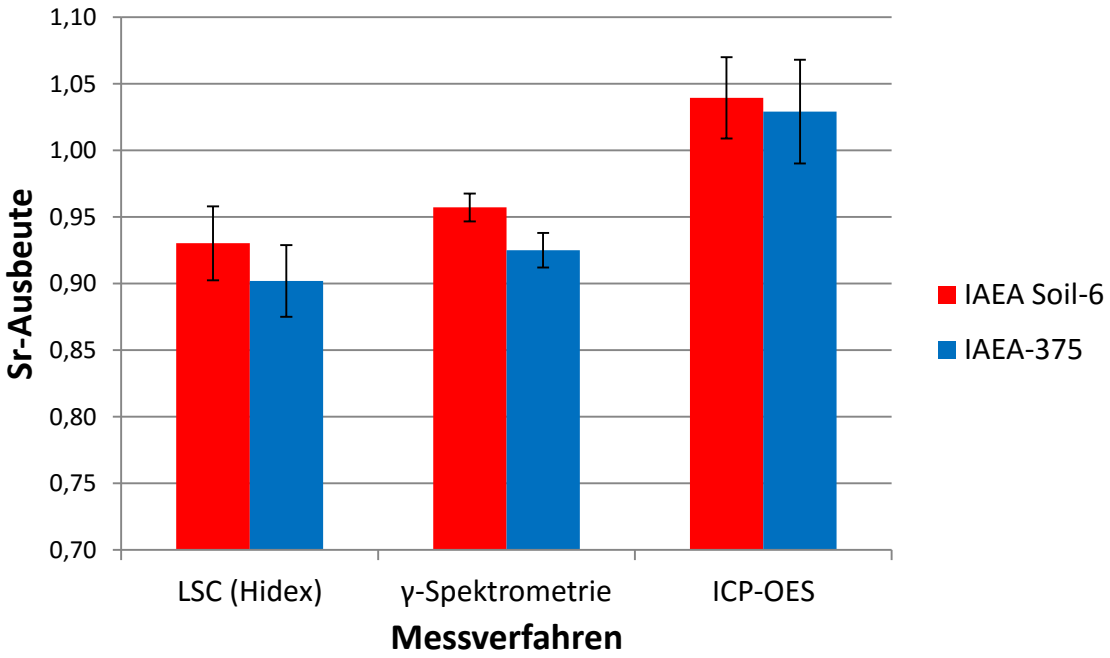


Abbildung 21: Vergleich der ermittelten Ausbeuten aus drei verschiedenen Messverfahren
Unsicherheiten sind als 95%-Vertrauensbereich nach DIN ISO 11929 (Sr-85) bzw. als 2σ-Bereich (ICP-OES) angegeben.

Es ist außerdem zu sehen, dass die Werte des stabilen Sr größer als 100 % sind, auch wenn der Unsicherheitsbereich zumindest bei IAEA-375 noch bis unter 100 % reicht. Die Ausbeuten aus LSC- und γ-Spektrometrie stehen mit einander im Einklang (β<1), wobei die Unsicherheit des LSC-Ergebnisses deutlich größer ist.

3.2.5 Diskussion

Die niedrigere Ausbeute des Sr-85 kann durch Verluste während des Aufschlusses erklärt werden. Denkbar sind Überführungsverluste, einerseits durch die Sorption an Gefäßwänden und andererseits durch Sorption an Feststoffe während der Filtration. Da die OES-Aliquots direkt vor und nach der SPE genommen wurden, können mit dieser Methode nur Verluste während der SPE angezeigt werden.

Dass die Ausbeuten bei der Bestimmung mittels ICP-OES geringfügig über 100 % liegen, könnte durch die fehlende Matrixabtrennung in der Aliquotprobe vor der SPE erklärt werden. Matrixeffekte können die Signalintensität schwächen, was zu einer Unterschätzung des Sr-Gehalts führt. Durch die SPE wird das Sr von der Matrix abgetrennt, bei der Messung gibt es folglich keine Interferenzen mehr und dadurch kann es dazu kommen, dass der Gehalt nach der SPE scheinbar höher ist als vor der SPE. Da bei den Sr-85-Verfahren ein externer Standard für die zugegebene Aktivität verwendet wird (γ-Spektrometrie) bzw. die zugegebene Aktivität als bekannte Größe direkt in die Berechnung der Ausbeute eingesetzt wird (LSC), ist hier ein Matrixeinfluss auf die Ergebnisse ausgeschlossen.

Die radioanalytischen Verfahren bestätigen sich. Die Unsicherheit des LSC-Ergebnisses ist jedoch mehr als doppelt so hoch als die der mittels γ-Spektrometrie erhaltenen Ausbeute. Dies spiegelt den bestehenden Optimierungsbedarf der LSC-Methode wieder.

Die Unsicherheit der OES-Ergebnisse ist ähnlich groß wie die aus der LSC-Messung. Sie ergibt sich hauptsächlich aus der Standardabweichung der Dreifachmessung jeder Probe. Da diese bei der Probe des IAEA-375-Referenzmaterials vor der SPE deutlich größer war als bei allen anderen, ist bei diesem Material der Fehlerbalken auch etwas größer.

Dass die Sr-Ausbeute bei IAEA-375 etwas geringer ist als bei IAEA Soil-6, kann auf Unterschiede in der Probenbeschaffenheit zurückgeführt werden. Dafür spricht auch, dass der Unterschied bei der OES-Messung kleiner zu sein scheint als bei LSC und γ-Spektrometrie, denn der Einfluss der Matrix auf den Aufschluss ist größer einzuschätzen als der Einfluss auf die SPE. Wird mehr Material nicht aufgeschlossen, bietet sich dem Sr beispielsweise eine größere Sorptionsfläche, die Ausbeute wird geringer. Dagegen sind nur wenige aufgeschlossene Matrix-bestandteile zu erwarten, die eine größere Selektivität für Sr bieten als Sr-Resin.

3.2.6 Fazit

Sr-85 ist als Tracer für Sr-90 einfacher zu verwenden als stabiles Sr. Die simultane Bestimmung beider Nuklide mittels LSC ist dabei von besonderem Vorteil. Für Einrichtungen, die Sr-90 nicht im Routinebetrieb messen, ist die kurze Halbwertszeit des Sr-85 jedoch ein entscheidender Nachteil. Es konnte gezeigt werden, dass stabiles Sr zumindest für Wasserproben eine mögliche Alternative darstellt. In großvolumigen Proben ist es nicht einmal nötig, Sr hinzuzugeben, da der natürliche Gehalt für eine Ausbeutebestimmung mittels ICP-OES in der Regel ausreichend ist. Dieser muss jedoch unbedingt zu Beginn des Messverfahrens bestimmt werden. Für Bodenproben stellt dies ein Hindernis dar, weil lediglich der Sr-Gehalt der Aufschlusslösung gemessen werden kann und dadurch Verluste während des Aufschlusses nicht berücksichtigt werden können. Für die untersuchten Referenzmaterialien waren diese Verluste relativ gering, doch es kann nicht vorausgesetzt werden, dass dies für jegliche Bodenproben zutrifft. Durch die unterschiedlichen Matrices der Aufschluss- und der Elutionslösung kann es zudem zu falschen Ergebnissen bei der Ausbeutebestimmung kommen. Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass, sofern vorhanden, Sr-85 als Tracer zu bevorzugen ist. Arbeitet man ausschließlich mit Wasserproben und steht kein Sr-85 zur Verfügung, ist gegen die Verwendung des natürlichen Sr aber nichts einzuwenden. Bei Bodenproben ist es dagegen nur bedingt geeignet, z.B. wenn die Sr-Ausbeute des Aufschlusses vorher bestimmt wurde. Für diese Arbeit wurde im Folgenden Sr-85 verwendet, da es im Rahmen anderer Projekte bereits vorhanden war.

3.3 Verfahrensentwicklung

3.3.1 Vorversuch zur Ausfällung von Strontiumfluorid

Für den Aufschluss von Bodenproben wird in der Regel Flusssäure verwendet, um auch stark gebundene Radionuklide zu lösen. Dies ist vor allem für Proben aus Chernobyl relevant, da dort auch Brennstoffpartikel zu finden sind, die komplett aufgeschlossen werden müssen. Calcium geht mit Fluorid-Ionen eine sehr starke Bindung ein und wird in der Regel bei Kontakt mit Flusssäure als Calciumfluorid aus einer Lösung ausgefällt. Durch die Analogie des Strontiums wäre die entsprechende Ausfällung von Strontiumfluorid aus der Aufschlusslösung einer Bodenprobe denkbar, wenn Flusssäure im Aufschluss verwendet wird. Dies würde gerade bei makroskopischen Mengen an Strontium zu einer erheblichen Verringerung der zu erreichenden Ausbeute führen. Ein kurzer Vorversuch soll Aufschluss darüber geben, in welchem Maße die Zugabe von Flusssäure ggf. die Strontiumausbeute beeinflusst.

Als Modellboden wurde RefeSol 01-A verwendet, ein Referenzboden mit hohem Sandanteil[6], der den Boden des Fuhrberger Feldes am besten repräsentiert (vgl. 1.2). Dieser wurde nach dem in 3.3.2 beschriebenen Vorgehen aufgeschlossen, wobei für eine Probe Salpeter- und Flusssäure eingesetzt wurden und bei der anderen das Volumen der Flusssäure durch entsprechende Mengen Salpetersäure ersetzt wurde. Beide Proben wurden jeweils zweimal angesetzt. Als Ausbeutetracer wurde allen Proben zu Beginn des Aufschlusses ein definiertes Volumen einer Sr 90-Lösung zugegeben, das einer Aktivität von ca. 200 Bq entspricht. Die Aufschlusslösung sollte am Ende auf einem Filterpapier in einer Messschale eingedampft werden. Als Standard für eine Ausbeute von 100 % wurde ein Filterpapier direkt mit dem gleichen Volumen der Sr-90-Lösung versetzt und getrocknet. Die Detektion geschah aufgrund der einfacheren Handhabung mit einem WIMP 60 Festkörperszintillationsdetektor der Firma S.E.A. GmbH. Dieses Gerät zeigte einen Nulleffekt von ca. 2,3 cps, der kontinuierlich gemessen und automatisch vom Messergebnis abgezogen wurde.

Da das Eindampfen der kompletten Aufschlusslösung nicht möglich war, wurde nur ein Teil für die Auswertung verwendet. Dies hatte zur Folge, dass die absoluten

[6] Quelle: Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME), Umweltbundesamt http://www.refesol.de/boden01a.shtml; abgerufen am 24.10.2016

Werte der Ausbeute nicht bestimmt werden konnten, die relative Vergleichbarkeit der Proben untereinander war aber weiterhin gegeben. Auf die Angabe von Unsicherheiten wurde verzichtet, da diese für alle Proben gleich sein dürften und deswegen nur für die Bestimmung der Ausbeute relevant wären, welche aber aus den genannten Gründen gar nicht erfolgen konnte.

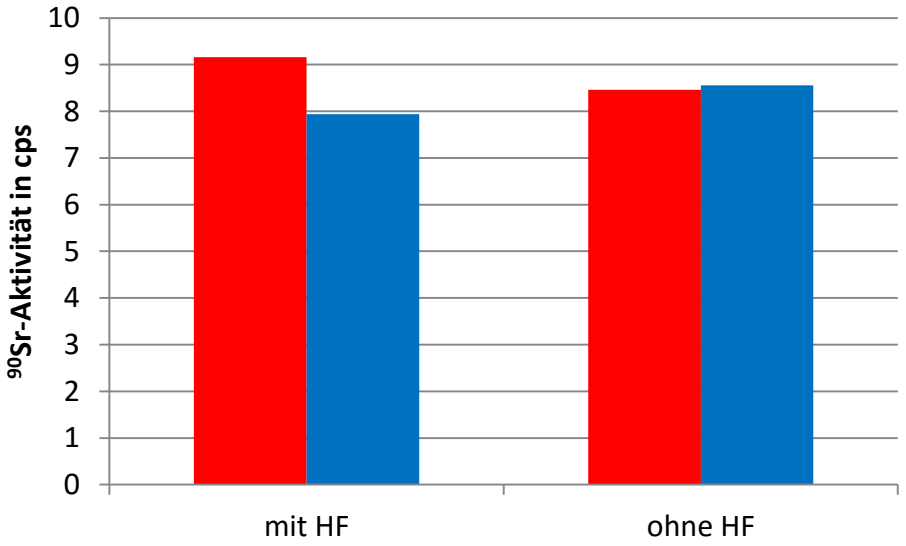


Abbildung 22: Ergebnisse des Vorversuchs zur Ausfällung von Strontium durch Flusssäure

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Schwankung zwischen Parallelproben größer ist als zwischen den beiden Aufschlussverfahren. Dies gibt keinen Anlass zu der Annahme, dass der Einsatz von Flusssäure beim Aufschluss von Bodenproben ein signifikantes Problem darstellt. Daher werden keine weiteren Untersuchungen zu diesem Thema unternommen und der Aufschluss im Folgenden mit Flusssäure durchgeführt.

3.3.2 Aufschlussverfahren

Zur Aufbereitung von Bodenproben wurde ein Veraschungs- und Aufschlussverfahren verwendet. Zu Beginn wurden die Proben in Prozellantiegel eingewogen und in einem Muffelofen verascht. Die einzelnen Schritte sind in Anhang 6.5 aufgeführt.

Die veraschten Proben wurden nach einer mehrstündigen Abkühlzeit in ein Becherglas eingewogen und mit etwas MilliQ-Wasser benetzt, bis eine Suspension entstand. Dann wurde so lange tropfenweise Salpetersäure (3 M) hinzugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Danach wurde der mehrstufige Aufschluss mit konzentrierter Salpetersäure (69 %) und Flusssäure (48 %) durchgeführt (Tabelle 6), wobei die Proben nach jedem Schritt unter einer Heizlampe bis zur Trockenheit eingeengt wurden.

Tabelle 6: Aufschlussverfahren für veraschte Bodenproben

Nr.	$V(HNO_3)$ in mL	V(HF) in mL
1	20	-
2	10	10
3	-	20
4	10	15
5	20	-
6	20 mL $Al(NO_3)_3$ (3 M) in 3M HNO_3	

Vor der Zugabe des Aluminiumnitrats wird die Probenlösung durch einen Spritzenvorsatzfilter (1,2 µm) filtriert und das Becherglas und der Filter je zweimal mit 2,5 mL HNO_3 (3 M) gespült. Die Aufgabe des Aluminiumnitrats ist die Bindung von eventuell noch vorhandenen Fluoriden. Der gesamte Vorbereitungsprozess dauert etwa 10 Tage.

3.3.3 Quantifizierung potentieller Stör-Ionen der SPE in Wasserproben

Wie beschrieben stellen einige Kationen ein Problem bei Trennungen mit SPE-Harzen dar. Um eine Entscheidung hinsichtlich notwendiger zusätzlicher Vorbereitungsschritte treffen zu können, werden die Kationenkonzentrationen von diversen Wasserproben aus dem Fuhrberger Feld mittels ICP-OES bestimmt. Besonders bei Wasserproben, können hohe Salzgehalte problematisch werden, da in der Regel ein großes Volumen eingesetzt werden muss. Bestimmt wurden Barium, Blei, Calcium, Eisen, Kalium, Magnesium, Natrium und Strontium. Blei ist zwar nicht in großen Mengen zu erwarten, verbleibt aber nach der Strontiumtrennung auf der Säule und beeinflusst daher die Kapazität. Für Barium zeigt das Sr-Resin eine relativ hohe Selektivität, daher kann die Trennung von Barium und Strontium problematisch sein. Calcium wird wegen seinem sehr ähnlichen chemischen Verhalten durch die Probenvorbereitung nur in geringem Maße von Sr abtrennbar sein, zumindest wenn man auf mehrstufige Fällungen verzichten möchte. Zu dem Sr-Resin zeigen Calcium und auch Natrium zwar vor allem in 8 M HNO_3 nur eine geringe Affinität, ab Konzentrationen von ca. 0,3 mol/L haben sie aber trotzdem einen negativen Einfluss auf die Retention von Strontium [Hor92]. Dieser Effekt ist für die Anwesenheit von Kalium noch ausgeprägter, hier setzt die Verringerung der Sr-Retention schon bei ca. 0,01 mol/L ein. Auch die absolute Menge an Calcium spielt eine Rolle, so stellen 300 mg noch kein Problem dar, bei 600 mg sinkt die Sr-Ausbeute aber bereits auf unter 80 % [TKI14]. Zusammen mit Magnesium stellen diese drei Elemente die Hauptkationen im Wasser dar.

3.3.3.1 Ergebnisse

Abbildung 23 zeigt die ermittelten Ca- und Sr-Konzentrationen in den untersuchten Wasserproben. Die Regenwasserproben haben erwartungsgemäß sehr geringe Konzentrationen, in allen anderen Proben variiert der Ca-Gehalt zwischen 7 und 100 ppm und der Sr-Gehalt zwischen 46 und 246 ppb. Das Verhältnis von Sr zu Ca beträgt im Mittel 0,4 % mit einer Spannweite von ±0,2 %. Es ist kein besonderer Unterschied zwischen Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser zu erkennen, selbst zwischen Proben aus unterschiedlichen Tiefen desselben Multilevelbrunnens variieren die Konzentrationen sehr stark. Eine Tabelle mit allen Ergebnissen ist in Anhang 6.2 zu finden.

Als hauptsächliche Stör-Ionen für die SPE wurden Ca, K, Na und das Sr selbst

ausgemacht. Die Ba-Gehalte bewegen sich im gleichen Bereich wie Sr, Pb lag nur in zwei Proben oberhalb der Nachweisgrenze von 3 ppb, aber unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ppb. Auch Eisen konnte teilweise nicht nachgewiesen werden (< 0,6 ppb). Im Regenwasser liegt das an den allgemein sehr geringen Salzgehalten. In den Proben ReinW und MT_II liegt durch den hohen pH-Wert und das niedrige Redox-Potential Fe als schwerlösliches Fe(III) vor. Im Grundwasser, das in der Regel anoxisch ist, und in den anderen Proben schwanken die Fe-Gehalte dagegen sehr stark. Es werden Konzentrationen von 35 ppb bis 6,7 ppm erreicht.

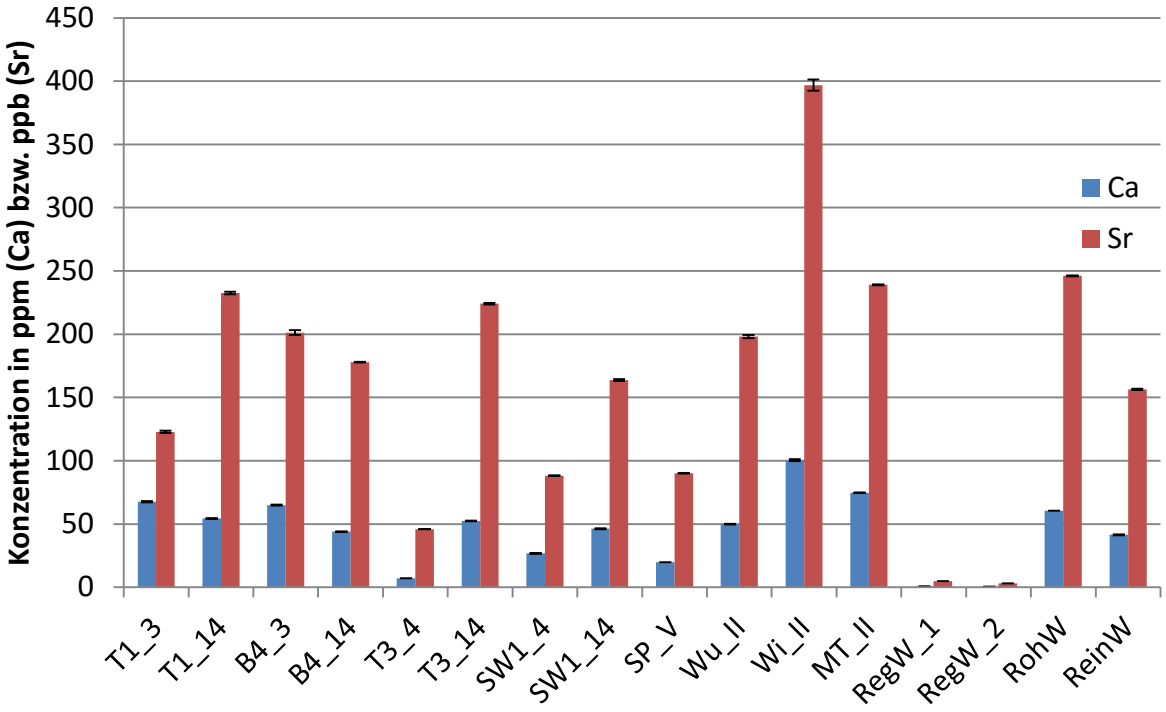


Abbildung 23: Konzentrationen von Ca (in ppm bzw. mg/kg) und Sr (in ppb bzw. µg/kg) in den untersuchten Wasserproben

Eine Hochrechnung für aufkonzentrierte Proben, ausgehend von den gemessenen Gehalten, ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Hochrechnung der gemessenen Gehalte auf eine von 40 L auf 100 mL eingeengte Probe

Element	m in mg		c in mol/L	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Ca	284	4019	0,071	1,003
K	82	1089	0,021	0,279
Na	161	2946	0,070	1,282
Sr	2	16	0,0002	0,0018

Ermittelt wurden die absoluten Massen und die Stoffmengenkonzentrationen der Elemente Ca, K, Na und Sr, die man erhalten würde, wenn man 40 L Rohprobe auf 100 mL einengt. Aufgeführt sind jeweils die minimalen und maximalen erhaltenen Werte für jedes Element.

3.3.3.2 Diskussion

Außer im Regenwasser stellen die Salzgehalte der Proben ein großes Problem für das Sr-Resin dar und erfordern für die meisten Proben eine Probenvorbereitung, die über die doppelte SPE (TEVA und Sr-Resin) hinausgeht. Diese scheint nämlich nur für die Probe T3_4 realisierbar, wenn man sie in ein Volumen von 200 mL bringt um die K-Konzentration zu verringern. Bei den anderen müsste man mehrere Säulen einsetzen, weil v.a. der Ca-Gehalt viel zu hoch ist. Eine Verdünnung der Proben verringert zwar die Konzentration, die Masse aber nicht. Außerdem spült man ab einem gewissen Probenvolumen bereits gebundenes Sr wieder ab [Faß15]. Ein weiterer zu beachtender Punkt ist, dass der beschriebene Einfluss der Stör-Ionen jeweils in Proben mit nur einem einzigen bestimmt wurde. Dagegen gibt es keine Aussagen darüber, wie sich die Anwesenheit mehrerer problematischer Elemente auswirkt. Es scheint also zunächst sinnvoll, sich auf ein Stör-Ion zu beschränken, d.h. die anderen vor der Sr-SPE bereits abzutrennen. Das könnte z.B. mit einer Carbonat- oder Oxalat-Fällung von Ca, Ba und Sr geschehen. Durch die hohe Ca-Konzentration ist eine quantitative Fällung des Sr wahrscheinlich.

Der zweitniedrigste Wert für Ca ist 788 mg, hier sind definitiv zwei, besser drei Säulen nötig. Zwei Säulen kann man durchaus übereinander montieren, wobei man natürlich zunächst die gesamte Menge Ca auf die obere gibt. Insofern führt wahrscheinlich kein Weg daran vorbei, alle nötigen Säulen parallel zu bearbeiten, was bei größtenteils 2 bis 3 g Ca in 40 L sehr aufwändig ist. Nach Möglichkeit sollte das Aliquotvolumen pro Säule nicht größer als 100 mL sein, um ein versehentliches Auswaschen des Sr zu verhindern. Da das Eluat sowieso eingedampft werden muss, spielt dessen Volumen keine Rolle. Überführungsverluste werden durch den internen Sr-Tracer berücksichtigt.

Alternativ wäre zu überlegen, eine größere rekonditionierbare Säule mit mehreren Gramm Sr-Resin selbst zu präparieren. Diese würde es ermöglichen ein größeres Volumen aufzugeben und mit den hohen Salzgehalten zurechtzukommen.

Alle diese Überlegungen gelten ausschließlich für das Sr-Resin. Aufgrund der

Selektivität für vierwertige Elemente ist davon auszugehen, dass das TEVA-Resin nicht ganz so empfindlich auf Alkali- und Erdalkalielemente reagiert. Ob aber derart hohe Konzentrationen, wie sie die hier untersuchten Proben aufweisen, keine Auswirkungen haben, sollte zuvor überprüft werden. Auch das Volumen der aufzugebenden Probenlösung sollte beachtet werden, denn der Salzrückstand, der beim Einengen von 40 L Wasser übrig bleibt, erfordert eine gewisse Menge an Flüssigkeit um sich wieder zu lösen.

Eventuell sind zwei Fällungen eine gute Option, da Sr und Pu nicht in hoher Ausbeute parallel gefällt werden können. Zumindest die erste sollte dann einen möglichst hohen Trennfaktor für Sr und Pu haben, um Verluste zu vermeiden.

3.3.4 Einrichtung der 2-Fenster-Methode

Für die LSC-Messungen wurden ein Hidex 300 SL und ein Wallac Quantulus 1220 von PerkinElmer verwendet. Beide zeichnen sich durch die Eignung für low-level-Anwendungen aus. Der Hidex ist ein modernes, kompaktes Gerät, das mit der TDCR-Technik arbeitet. Es gibt sowohl die gemessene Zählrate c als auch den TDCR-Wert und die damit berechnete Aktivität A in jedem Fenster an. Der Quantulus ist ein älteres Gerät mit schwerer Bleiabschirmung und einer Ra-226 γ-Quelle mit einer Aktivität von 37 kBq als externem Standard. Als Ergebnisse erhält man Zählraten in den jeweiligen Fenstern und den Quenchparameter SQP. Bei beiden Geräten ist es außerdem möglich, die Spektren als Textdatei zu exportieren. Der Hidex gibt sowohl das Spektrum der Doppelkoinzidenzen als auch das der Tripelkoinzidenzen aus. Damit können für beide Geräte die Zählraten und Effizienzen in anderen als den eingestellten Fenstern manuell berechnet werden. Der Hersteller rät bei niedrigen Aktivitäten zu einer Untergrundkorrektur des TDCR-Wertes, da sich dieser dann dem TDCR-Wert des Untergrunds annähert und nicht mehr für das zu messende Nuklid gültig ist [Wis15]. Diese Korrektur wurde für alle Proben in beiden Fenstern durchgeführt:

$$A_{Probe} = A_{Analyt} + A_{Untergrund}$$

$$c_{Probe} \cdot TDCR_{Probe} = c_{Analyt} \cdot TDCR_{Analyt} + c_{Untergrund} \cdot TDCR_{Untergrund}$$

$$A_{Analyt} = \frac{\left(c_{Probe} - c_{Untergrund}\right)^2}{c_{Probe} \cdot TDCR_{Probe} - c_{Untergrund} \cdot TDCR_{Untergrund}}$$

Die Messungen am Hidex erfolgten in kaliumarmen Glas-Vials, die am Quantulus in LSC-Vials aus Polyethylen (PE), jeweils mit einem Fassungsvermögen von 20 mL. Als Cocktail wurde Ultima Gold AB von PerkinElmer verwendet.

3.3.4.1 Kalibrierung

Der Messbereich der Geräte umfasst 1024 Kanäle. Für die beiden Fenster wurden die Kanäle 50-410 und 411-900 gewählt. Für die Kalibrierung des Quantulus wurden acht Sr-90-Standards in Aktivitäten von 0,05 bis 5 Bq/Vial und sechs für Sr-85 zwischen 0,25 und 8,2 Bq/Vial angesetzt. Die Messzeit betrug für jeden Standard, sowie für Untergrundmessungen 10 Stunden. Dabei wurde jede Stunde für 15 Sekunden der externe Standard gemessen um den Quenchparameter SQP zu bestimmen. Da dieser nur in sehr geringem Maß (zwischen 830 und 834) schwankte, wurde auf eine Quenchkorrektur mittels Quenchreihen zunächst verzichtet. Im

Rahmen der Optimierung der Nachweisgrenzen sollte diese Korrektur allerdings durchgeführt werden.

Zur Untergrundkorrektur wurde vor und nach den Kalibrierproben eine Untergrundmessung durchgeführt. Die Kalibriergeraden sind in den folgenden Diagrammen dargestellt

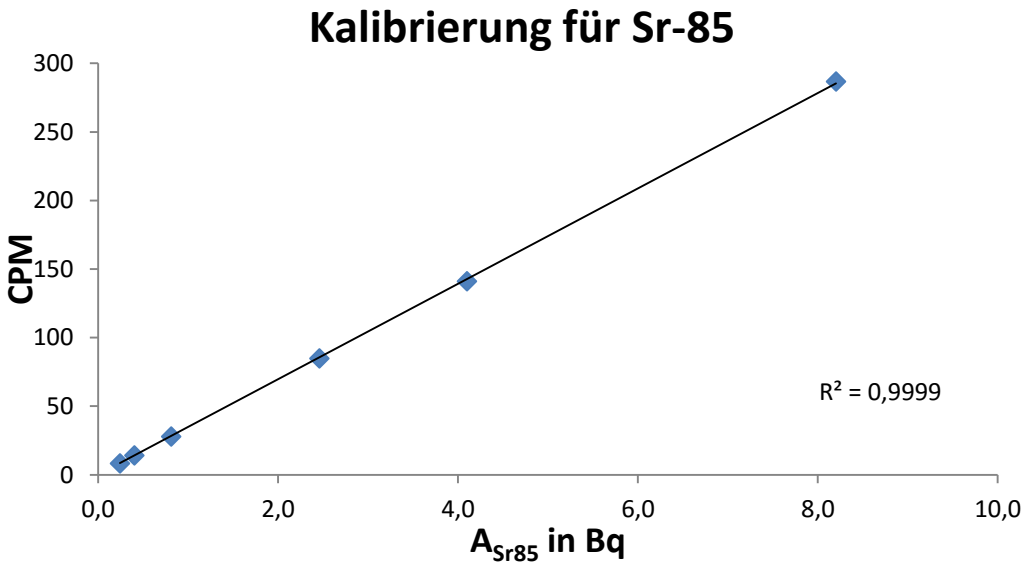


Abbildung 24: Kalibriergerade für Sr-85 in PE-Vials am Quantulus in den Kanälen 50-900

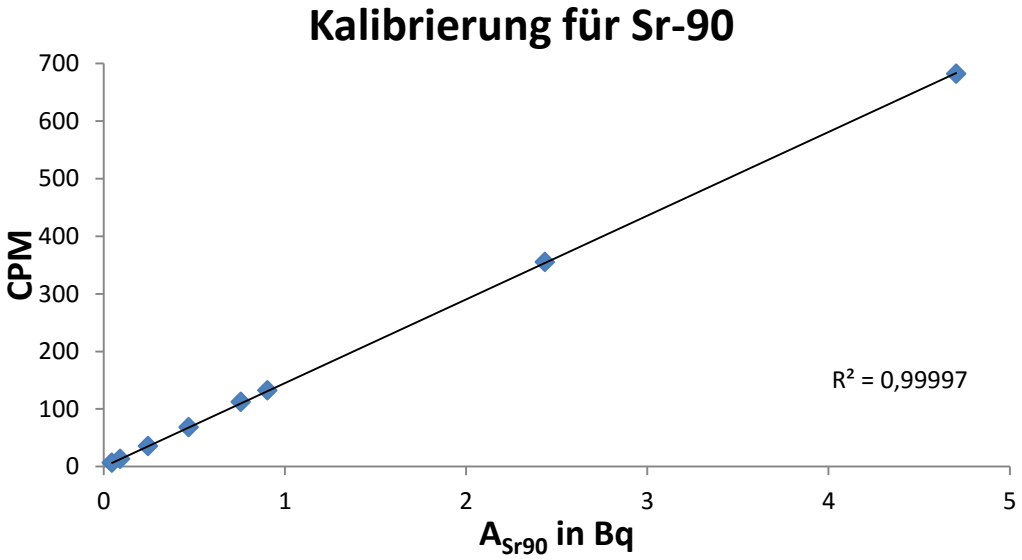


Abbildung 25: Kalibriergeraden für Sr-90 in PE-Vials am Quantulus in den Kanälen 50-900

Für die Kalibrierung des Hidex wurden acht Sr-90-Standards in Aktivitäten von 0,4 bis 18 Bq/Vial und sechs für Sr-85 zwischen 0,2 und 11 Bq/Vial angesetzt. Die Messzeit betrug ebenfalls 10 Stunden.

Die für die 2-Fenster-Methode erforderlichen Parameter wurden aus den Daten der

Kalibrierreihen wie in 3.1.3.2 beschrieben berechnet und sind Tabelle 8 aufgeführt. Jedem Wert wurden außerdem seine absolute und die daraus berechnete relative Unsicherheit zugeordnet.

Tabelle 8: Aus den Kalibrierreihen berechnete Parameter der 2-Fenster-Methode für PE-Vials am Quantulus

	Einheit	**Wert**	u_{abs}	u_{rel}
$r_{Sr85,1}$		0,900	0,004	0,40%
$r_{Sr85,2}$		0,100	0,004	3,6%
$r_{Sr90,1}$		0,142	0,010	7,0%
$r_{Sr90,2}$		0,858	0,010	1,2%
b_{Sr85}	CPM/Bq	34,80	0,11	0,33%
b_{Sr90}	CPM/Bq	145,27	0,22	0,15%

3.3.5 Vergleich von Hidex und Quantulus

Zunächst wurden alle Proben in kaliumarmen Glas-Vials mit dem Hidex gemessen, da bereits eine Sr-90-Kalibrierreihe in Glas-Vials bestand. Da der Untergrund im Vergleich zu den Proben relativ hoch zu sein schien, wurden außerdem Vials aus PE und der Quantulus ausprobiert.

Die Blindproben bestanden aus 5 mL MilliQ-Wasser und 15 mL Ultima Gold AB LSC-Cocktail. Angesetzt wurde je eine Blindprobe im Glas- und im PE-Vial. Diese wurden dann im Hidex und im Quantulus gemessen. Die Zählraten der Messfenster, die aus diesen Spektren resultieren, sind in Abbildung 26 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die PE-Vials erwartungsgemäß für einen geringeren Untergrund sorgen als Vials aus Glas, die außerdem im ersten Fenster deutlich höhere Zählraten zeigen als im zweiten. Während für Glas der Untergrund im Quantulus etwa ein Viertel von dem des Hidex beträgt, ist der Unterschied für PE sogar etwa eine Größenordnung. Dies ist gerade für Proben mit sehr geringen Aktivitäten interessant.

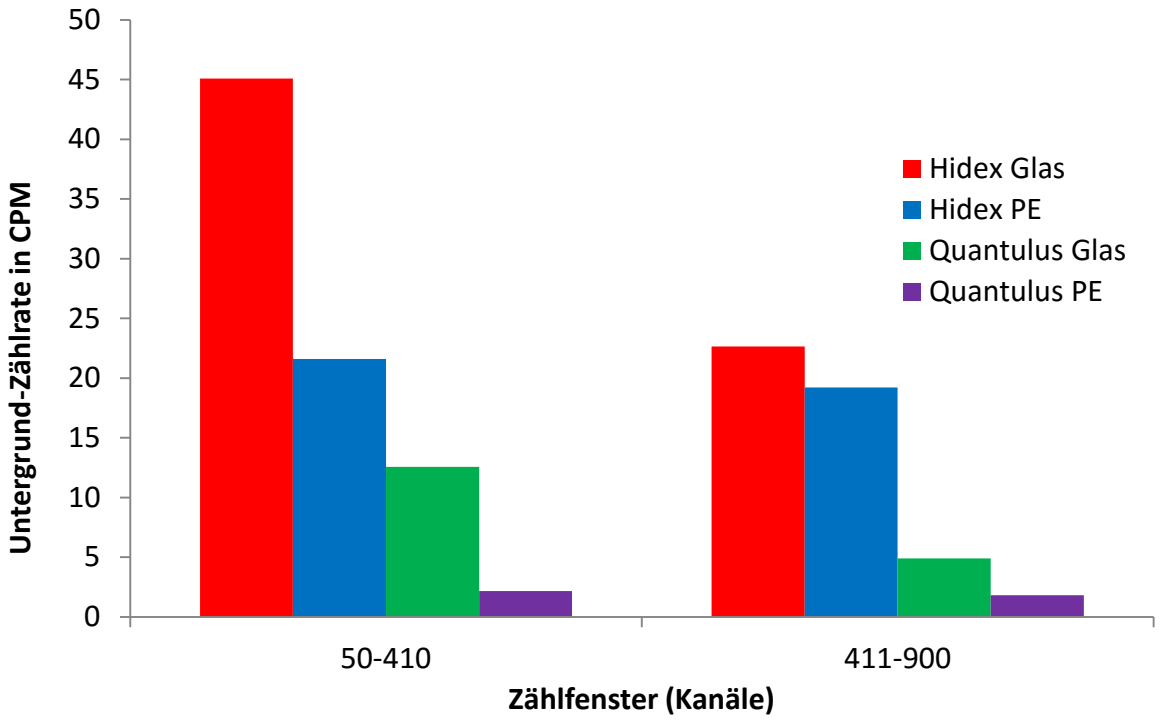


Abbildung 26: Vergleich der Untergrund-Zählraten der jeweiligen Messfenster

Die Unterschiede der Geräte und Vial-Materialien machen sich in den Unsicherheiten und Nachweisgrenzen bemerkbar. In Tabelle 9 sind die Nachweisgrenzen einander gegenübergestellt. Außerdem findet sich dort eine Hochrechnung der Nachweisgrenze für eine aus 43 L angereicherte Wasserprobe. Dafür wurden die Zählraten von IAEA Soil-6 eingesetzt. Dementsprechend ergibt sich für die Messung

am Hidex in Glas-Vials eine Nachweisgrenze von 1,4 mBq/L, mit PE-Vials am Quantulus sind es 0,33 mBq/L. Durch Umstieg auf PE-Vials und den Quantulus konnten die Nachweisgrenzen also schon stark verringert werden. Außerdem besteht weiteres Optimierungspotential, beispielsweise in der Kalibrierung.

Tabelle 9: Vergleich der Nachweisgrenzen der Referenzmaterialien und Hochrechnung für eine Wasserprobe von 43 L

Probe	$a^{\#}$ Hidex Glas in Bq/kg	$a^{\#}$ Quantulus PE in Bq/kg
IAEA Soil-6	38	9
IAEA-375	45	11
Wasser	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	$3{,}26 \cdot 10^{-4}$

Aufgrund des niedrigeren Untergrunds im Quantulus, sollte dieser für die Bestimmung niedriger Aktivitäten verwendet werden, um optimale Ergebnisse zu erhalten.

3.3.6 Validierung

Zur Validierung wurden nur die Ergebnisse der Messungen am Quantulus herangezogen. Die Sollwerte der Referenzmaterialien wurden aus den Zertifikaten erhalten und auf das Datum der Messung bezogen.

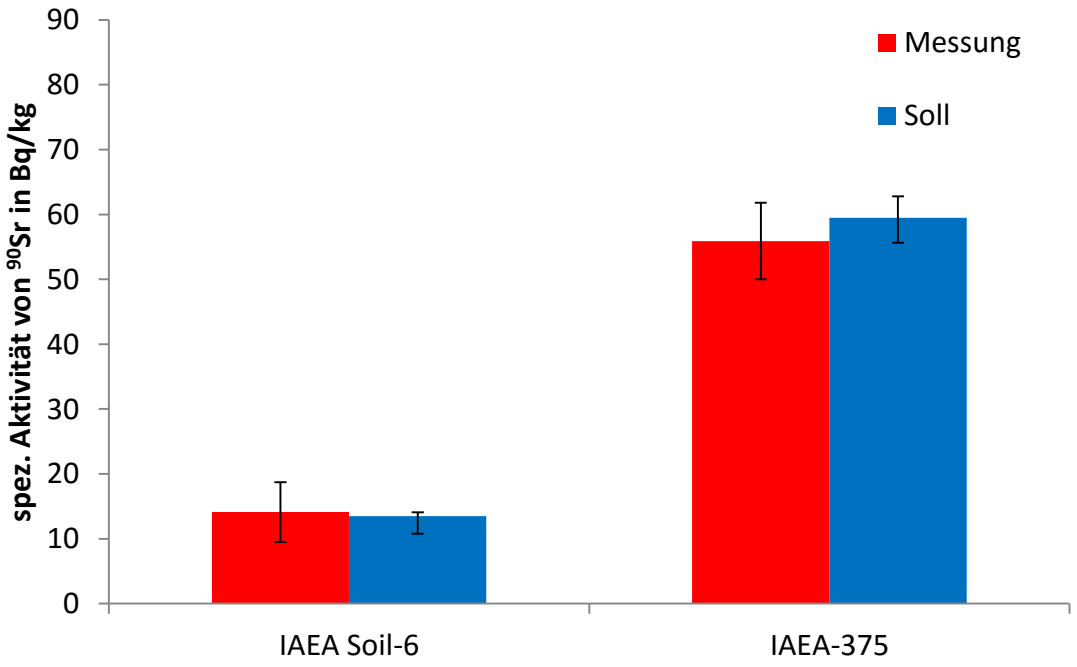


Abbildung 27: Vergleich der bestimmten spezifischen Sr-90-Aktivitäten der Referenzmaterialien mit den Zertifikatswerten

Da die angegebenen Vertrauensbereiche asymmetrisch sind, wurde die Unsicherheit des Sollwerts aus der oberen Vertrauensgrenze berechnet, welche jeweils näher am Sollwert lag als die untere Vertrauensgrenze. Bei Verringerung der Unsicherheiten sinkt der Nenner des Bruchs, wodurch der Prüfwert steigt. Durch die Auswahl der geringeren Unsicherheit soll verhindert werden, dass ein zu geringer Prüfwert erhalten wird.

Tabelle 10: Soll-, Mess- und Prüfwerte der Referenzmaterialien für die Validierung der 2-Fenster-Methode

Referenzmaterial	**Sollwert $A_{Sr90,ref}$ in Bq/kg**	**Messwert $A_{Sr90,exp}$ in Bq/kg**	**PW**
IAEA Soil-6	13,49 ± 0,59	14 ± 5	0,220
IAEA-375	59 ± 3	56 ± 6	0,739

Da für beide Referenzmaterialien der Prüfwert kleiner als $\beta = \sqrt{2}$ ist, konnte das Verfahren erfolgreich validiert werden.

4 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Proben aus verschiedenen Umweltmedien mittels γ-Spektrometrie untersucht. Sowohl im Oberflächen- und Grundwasser, als auch im Boden und der Litterauflage des Waldes konnten zahlreiche Zerfallsprodukte aus der Uran-Radium- und der Thorium-Reihe mit spezifischen Aktivitäten von wenigen mBq/L im Wasser bzw. wenigen Bq/kg im Boden und Litter nachgewiesen werden. An den Oberflächen wird Cs-137 akkumuliert und fixiert, sofern keine mechanische Durchmischung stattfindet. Im Grundwasser wurde dagegen kein Cs-137 festgestellt. Nach ergiebigen Regenfällen ist zudem Be-7 im Oberflächenwasser nachweisbar.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde untersucht, ob sich stabiles Sr als Alternative zu Sr-85 als Tracer für Sr-90 eignet. Es stellte sich heraus, dass die Konzentration von natürlichem Sr in Wasserproben, die aus einem großen Volumen aufkonzentriert wurden, ausreicht, um als Tracer zu dienen. Durch die starke Variabilität des Sr-Gehalts, muss dieser jedoch für jede Probe zu Beginn der Präparation bestimmt werden. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Kapazität des Sr-Resins von großer Bedeutung. Für Bodenproben ist der Aufschluss ein kritischer Schritt, da Sr-Verluste mit stabilem Tracer nicht bestimmt werden können. Grund hierfür ist, dass der Ausgangsgehalt erst nach dem Aufschluss gemessen werden kann. In der Regel muss Sr zugegeben werden, da der natürliche Gehalt bei kleinen Probenmengen nicht ausreicht. Das radioaktive Sr-85 bietet im Vergleich mit stabilem Sr vor allem den Vorteil, dass keine zusätzlichen Messungen erfolgen müssen, der entscheidende Nachteil ist die kurze Halbwertszeit von etwa zwei Monaten.

Außerdem sollte ein Verfahren für die Bestimmung von Sr-90 in Umweltproben entwickelt werden, wobei der Fokus darauf lag, dass aus derselben Probe auch Pu bestimmt werden sollte. Hier konnte eine 2-Fenster-Messmethode mittels LSC bei Verwendung von Sr-85 als Tracer erfolgreich validiert werden. Die vorläufige theoretische Nachweisgrenze für großvolumige Wasserproben liegt bei ca. 0,3 mBq/L. Die Versuche zeigten allerdings, dass bei der Isolierung des Sr mit der vorgesehenen SPE aus einem Volumen um 40 L erhebliche Probleme mit Stör-Ionen auftreten. Vor allem Ca, K und Na sind für die direkte Verwendung des Sr-Resins viel zu hoch konzentriert. Ein zusätzlicher Schritt zur Abtrennung der Matrix vor der Sr-Extraktion ist dadurch unumgänglich. Da die Trennung von Ca und

Sr sehr aufwändig ist, wird die Abtrennung aller anderen Matrixelemente im Vorfeld der Sr-Extraktion vorgeschlagen. Zu überdenkende Möglichkeiten wären Fällungen vor oder nach der Pu-Extraktion.

5 Fazit

Es konnte das Vorkommen natürlicher radioaktiver Elemente im Fuhrberger Feld und die Verteilung von unsupported Pb-210 gezeigt werden. Für das Projekt TransAqua sind jedoch nur anthropogene Radionuklide von Interesse. Als Vertreter dieser Gruppe konnte Cs-137 in Boden, Litter, Regen- und Oberflächenwasser nachgewiesen werden. Die Ergebnisse legen nahe, dass Cs-137 auch im relativ sandigen Boden und der Litterauflage so stark zurückgehalten wird, dass es zumindest in den letzten 70 Jahren noch nicht den Weg ins Grundwasser gefunden hat. Diese Aussage stützt sich jedoch nur auf zwei Proben des Grundwassers, wovon die aus dem Wasserwerk zudem aus großer Tiefe stammt, und muss mit weiteren Messpunkten belegt werden.

Der Einsatz von natürlichem Sr als Tracer für Sr-90 ist vor allem in Wasserproben möglich, die Variante mit Sr-85 ist aber weniger aufwändig und dem natürlichen Sr vorzuziehen. Für Bodenproben ist stabiles Sr dagegen nur bedingt geeignet.

Die erfolgreiche Validierung der 2-Fenster-Methode zur Bestimmung von Sr-90 ist ein erster Schritt, auch dieses Nuklid im Fuhrberger Feld messen zu können. Durch weitere Optimierung ist eine Verringerung der Nachweisgrenze unter 0,3 mBq/L möglich. Die Implementierung von Quenchkurven und eine engere Kalibrierung für Sr-90 im Bereich sehr geringer Aktivitäten kommen dafür in Betracht und sollten durchgeführt werden, bevor Realproben eingesetzt werden. Ebenfalls im Vorfeld erster Messungen muss die Probenvorbereitung für Wasserproben weiter angepasst werden. Vollständiges Einengen großer Volumina reicht nicht aus, in folgenden Arbeiten sollte die Möglichkeit verschiedener Fällungen geprüft werden. Am sinnvollsten erscheint es, Pu und Sr sequentiell auszufällen und Sr in einer folgenden SPE mit mehreren Säulen von Ca zu trennen.

6 Anhang

6.1 Gamma-Spektrometrie

Auswertung und Kalibrierung

Die spezifischen Aktivitäten wurden aus den gemessenen Zählraten r der Probe wie folgt berechnet:

$$A = (r - r_0)\frac{1}{m \cdot \varepsilon \cdot \rho}$$

Dabei stehen ε für die Effizienz des Detektors für die Energie der ausgewerteten Linie, ρ für die Emissionswahrscheinlichkeit der Linie, m für die dem Präparat zugrunde liegende Masse der Probe und r_0 die Untergrundzählrate für diese Energie. Für Boden- und Litterproben ist die Masse des Präparats gleich der Masse der Probe, bei eingeengten Wasserproben ist die Masse der Rohprobe einzusetzen.

Die Effizienzkalibrierung erfolgte mithilfe der Jäckel-Westmeier-Funktion:

$$\varepsilon_\gamma = e^{\frac{2}{\pi}\left(a_0 + a_1 E_\gamma + a_2 {E_\gamma}^2\right) \cdot arctan\left(e^{a_3 + a_4 E_\gamma + a_5 {E_\gamma}^3}\right) - 25}$$

In der Formel bezeichnet ε_γ die Effizienz für die Energie E_γ einer γ-Linie. Es wurde ein auf einem Filterpapier eingedampfter Multinuklid-Standard verwendet, für dessen Emissionslinien jeweils eine Effizienz berechnet wurde. Die Effizienz-Energie-Korrelation wurde mit der Jäckel-Westmeier-Funktion gefittet, um für jede beliebige Energie eine Effizienz berechnen zu können. Um die Selbstabsorption der Proben in Petrischalen zu berücksichtigen, wurde der Standard zusätzlich auf die Proben gelegt und gemessen. Aus den erhaltenen Effizienzen mit und ohne Probe wurde der logarithmische Mittelwert gebildet, da γ-Strahlung in Materie exponentiell abgeschwächt wird, und dann für jede Probe eine eigene Kalibrierung wie oben beschrieben durchgeführt [Bro16]. Die Proben wurden dafür als homogen betrachtet. Als Messzeit waren jeweils 2 Stunden ausreichend.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{Std+Probe} - \varepsilon_{Std}}{ln(\varepsilon_{Std+Probe}) - ln(\varepsilon_{Std})}$$

Die Berechnung von spezifischen Aktivitäten aus Linien, die auflösungsbedingt nicht von benachbarten Linien zu trennen sind, wurde nach [Bir09] durchgeführt. Messergebnisse werden mit 1σ-Unsicherheit angegeben, sofern sie oberhalb der Nachweisgrenze liegen, ansonsten wird die Nachweisgrenze angegeben. Für

Nuklide, die mehrere Emissionslinien zeigen, wurden gewichtete Mittelwerte gebildet. Die dafür verwendete Formel findet sich in 3.1.2.2.

Probenahme

Das Oberflächenwasser wurde in der Bachmitte in vier 10 L Plastikkanistern genommen, nachdem die Kanister dreimal mit Bachwasser gespült worden waren. Der Deckel wurde unter Wasser verschlossen. Die Probe Schwengelpumpe wurde ebenfalls in vier 10 L Plastikkanister eingefüllt, dabei wurde das Wasser vom Pumpenausgang zum Kanister durch einen Plastikschlauch geleitet. Die ersten gepumpten Liter wurden verworfen, die Kanister wurden dreimal mit dem Wasser gespült.

Die Boden- und Litterproben T3 und SW1 wurden in Waldgebieten auf einer Fläche von 10x20 m bzw. 12x22 m genommen. Es erfolgten 20 Einstiche mit 30 cm (Boden) bzw. 10 cm (Litter) Tiefe mit einem Bohrstock, die möglichst homogen innerhalb der Beprobungsfläche verteilt wurden. Durch den Bewuchs und Bedeckung mit Totholz war das Einhalten eines genauen Rasters nicht möglich. Die Fläche SW1 wies Dämme und Gräben auf, die Einstichstellen befanden sich bis auf zwei Ausnahmen auf den Dämmen, die Fläche T3 war dagegen relativ eben. Die Bodenproben wurden mit einem Bohrstock mit 3,5 cm Durchmesser genommen. Die Litterauflage wurde vor der Probenahme entfernt. Für die Litterproben wurde ein Bohrstock mit 5 cm Durchmesser verwendet. Vor dem Einstich wurden Blätter, Kiefernzapfen und Zweige entfernt.

Die Bodenproben B4 und T1 wurden auf Ackerflächen einer Größe von ca. 45x120 m. Es erfolgten jeweils 20 Einstiche mit 30 cm Tiefe mit einem Bohrstock mit 3,5 cm Durchmesser.

Probenpräparation und Messung

Die etwa 43 L umfassenden Wasserproben aus 2016, Schwengelpumpe V, Wietze II und Wulbeck II wurden im Labor über Faltenfiltern (4-7 µm) filtriert und mit 69 % HNO_3 auf pH 1-2 angesäuert. Anschließend wurde das Volumen in einem Rotationsverdampfer auf wenige Liter eingeengt, dann in zwei 1 L Teflon-Bechergläser unter Heizlampen bis auf wenige mL eingedampft. Dieser Rest wurde in ein 250 mL PFA-Becherglas überführt. Die großen Bechergläser wurden mit etwas MilliQ-Wasser und 3 M Salpetersäure gespült, dabei wurde die Wand mit einem Gummischaber gereinigt. Auch die Spülflüssigkeit wurde in das PFA-Becherglas

gegeben. Schließlich wurde das Restvolumen zwischen den beiden Heizlampen bis zur Trockenheit eingeengt. Der zurückgebliebene Rückstand wurde in eine Petrischale gefüllt. Dabei bildete sich durch das hygroskopische Verhalten der Probe eine Salzpaste, die mit dem Kleber zum Verschließen der Petrischale reagierte. Darum war es nötig, mehrere Lagen Kleber aufzutragen. Dies sollte für die Messung allerdings kein Problem darstellen, da sich der Kleber nur am Rand des Präparats befindet. Abschließend wurden die Petrischalen in einen Plastikbeutel eingeschweißt.

Die Regenwasserproben und die Reinwasserprobe wurden ebenfalls filtriert, angesäuert und einrotiert. Das Restvolumen wurde dann auf zwei bis drei Filterpapieren eingedampft und die Filterpapiere einzeln in Folien eingeschweißt. Die Filterpapiere einer Probe wurden übereinander gemessen, mit der Annahme dass es durch die dünne Folie und die Papiere zu keiner nennenswerten Selbstabsorption kommt.

Bei den Bodenproben wurden die einzelnen Einstichproben zu einer Mischprobe vereinigt, getrocknet, von Pflanzenmaterial und groben Steinen befreit und homogenisiert. Für das Messpräparat wurde eine Petrischale gefüllt. Die Litterproben wurden getrocknet, in einem Häcksler zerkleinert, anschließend durch ein 2 mm Sieb gesiebt und in Petrischalen gefüllt. Außer dem Siebrückstand wurde dabei kein Material verworfen.

Die Boden- und Litterproben wurden je 24 Stunden gemessen, die Proben Schwengelpumpe V, Wietze II und Wulbeck II etwa 4,5 Tage und die Regen- und Reinwasser-Proben 8-12 Tage.

Ergebnisse

Ergebnisse der γ-Spektrometrie der Wasserproben

Nuklid	ReinW		SP_V		RegW_Jun2		RegW_Jul1		Wi_II		Wu_II	
	A in mBq/L	1σ	A in mBq/L	1σ	A in mBq/L	1σ	A in mBq/L	1σ	A in mBq/L	1σ	A in mBq/L	1σ
K-40	154	6	102	4	83	6	14	4	329	4	229	4
Cs-137	/	/	/	/	2,1	0,3	/	/	2,9	0,3	3,9	0,3
Pb-210	5,3	0,9	7,5	0,9	7,7	1,2	17,4	1,9	12,1	1,5	11,4	1,3
Pb-214	2,5	0,3	7,2	0,4	/	/	/	/	5,3	0,5	5,5	0,3
Bi-214	1,8	0,5	7,2	0,6	/	/	/	/	3,6	0,6	3,7	0,5
Tl-208	/	/	6,8	1,4	/	/	/	/	1,8	0,9	/	/
Pb-212	1,45	0,2	7,2	0,4	/	/	/	/	/	/	1,74	0,17
Ac-228	3,4	0,7	8,9	0,8	/	/	/	/	/	/	/	/

Ergebnisse der γ-Spektrometrie der Boden- und Litterproben

Nuklid	Acker B4		Wald SW1		Acker T1		Wald T3		Litter SW1		Litter T3	
	A in mBq/L	1σ	A in mBq/L	1σ	A in mBq/L	1σ	A in mBq/L	1σ	A in mBq/L	1σ	A in mBq/L	1σ
K-40	2119,6	1,3	15,4	1,3	182,5	1,4	131,1	1,1	127,6	1,6	53,8	0,3
Cs-137	7,3	0,4	5,5	0,3	10,0	0,5	6,0	0,3	125	6	132	7
Pb-210	9,5	1,6	5,1	1,3	10,1	1,6	/	/	/	/	/	/
Pb-214	6,2	0,3	5,9	0,2	7,6	0,3	4,7	0,2	8,5	0,3	5,3	0,3
Bi-214	6,1	0,4	5,6	0,3	6,9	0,4	4,4	0,3	7,1	0,4	4,0	0,4
Th-234	8	3	5	2	11	3	7	2	7	2	< 9	/
Tl-208	5,8	0,7	6,3	0,7	7,1	0,7	4,5	0,5	7,4	0,7	4,3	0,6
Pb-212	6,1	0,3	6,5	0,3	7,4	0,4	5,6	0,3	8,5	1,1	4,4	0,3
Bi-212	6,5	1,0	6,4	1,0	6,6	1,0	4,8	0,7	7,8	1,1	4,0	1,0
Ac-228	5,7	0,4	6,0	0,4	6,6	0,4	5,0	0,3	8,0	0,5	3,7	0,5

6.2 ICP-OES

Durchführung

Zur Quantifizierung verwendete Emissionslinien

Element	Linie in nm	Detektion
Ba	223,5	axial
	455,4	axial
Ca	315,8	radial
	317,9	radial
	422,6	radial
Fe	238,2	axial
	259,9	axial
K	766,4	radial
	769,8	radial
Mg	279,0	radial
	279,8	radial
Na	589,5	radial
	818,3	radial
Pb	220,3	axial
Sr	407,7	axial
	421,5	axial

Konzentrationen der angesetzten Multielement-Standards

Element	Standard 1	Standard 2
Ba in ppb	7,87	78,8
Ca in ppm	5,07	50,7
Fe in ppb	47,2	472
K in ppm	0,197	1,97
Mg in ppm	4,53	45,3
Na in ppm	10,3	103
Pb in ppb	49,7	497
Sr in ppb	50,7	507

Ergebnisse

Ergebnisse der ICP-OES der Proben T1_3, T1_14, B4_3, B4_14, T3_4 und T3_14

Element	T1_3		T1_14		B4_3		B4_14		T3_4		T3_14	
	w	2σ	w	2σ	w	2σ	w	2σ	w	2σ	w	2σ
Sr in ppb	122,9	1,0	232,6	1,1	201,2	1,9	177,9	0,3	45,92	0,17	224,1	0,7
Ca in ppm	67,6	0,4	54,4	0,1	64,9	0,3	43,99	0,06	7,10	0,04	52,4	0,2
K in ppm	15,83	0,17	7,9	0,2	27,2	0,3	10,03	0,15	4,6	0,3	12,33	0,12
Na in ppm	16,4	0,5	16,5	0,1	6,85	0,05	24,43	0,07	4,02	0,10	17,8	0,3
Mg in ppm	18,7	0,2	5,7	0,1	7,03	0,10	7,20	0,06	0,757	0,009	6,88	0,08
Ba in ppb	115,9	0,2	76,7	0,1	130,2	1,0	103,3	0,2	207,5	0,2	68,3	0,3
Fe in ppb	35,6	0,4	113,4	1,1	159,4	0,4	142,4	0,8	2678	3	6761	21
Pb in ppb	< 10	/	< 3	/	< 10	/	< 3	/	< 3	/	< 3	/

Ergebnisse der ICP-OES der Proben SW1_4, SW1_14, SP_V, Wu_II, Wi_II und MT_II

Element	SW1_4		SW1_14		SP_V		Wu_II		Wi_II		MT_II	
	w	2σ	w	2σ	w	2σ	w	2σ	w	2σ	w	2σ
Sr in ppb	88,20	0,10	163,8	0,7	90,1	0,3	198,1	1,2	397	4	239,1	0,3
Ca in ppm	26,8	0,4	46,2	0,3	19,71	0,04	49,9	0,3	100,5	0,7	74,6	0,3
K in ppm	2,15	0,13	2,05	0,11	2,8	0,2	7,20	0,12	13,2	0,19	3,18	0,18
Na in ppm	10,9	0,3	26,94	0,16	9,85	0,10	18,1	0,2	73,7	0,8	46,1	0,3
Mg in ppm	2,450	0,009	2,79	0,06	2,77	0,04	5,43	0,06	8,05	0,08	3,86	0,05
Ba in ppb	6,32	0,04	85,48	0,18	51,3	0,2	58,43	0,19	119,4	0,9	176,82	0,06
Fe in ppb	116	2	1393	4	4781	5	666	3	296,9	0,5	< 0,6	/
Pb in ppb	< 3	/	< 3	/	< 3	/	< 3	/	< 3	/	< 3	/

Ergebnisse der ICP-OES der Proben RegW_1, RegW_2, RohW und ReinW

Element	RegW_1		RegW_2		RohW		ReinW	
	w	2σ	w	2σ	w	2σ	w	2σ
Sr in ppb	4,80	0,05	2,98	0,02	246,1	0,3	156,3	0,5
Ca in ppm	0,84	0,03	0,64	0,02	60,53	0,10	41,4	0,3
K in ppm	0,6	0,2	0,21	0,12	3,71	0,05	3,46	0,12
Na in ppm	0,77	0,05	0,96	0,03	25,02	0,19	23,3	0,2
Mg in ppm	0,16	0,02	0,14	0,08	4,92	0,06	4,62	0,05
Ba in ppb	3,80	0,07	2,19	0,03	81,2	0,2	11,97	0,03
Fe in ppb	< 0,6	/	< 0,6	/	483	3	< 0,6	/
Pb in ppb	< 3	/	< 3	/	< 3	/	< 3	/

6.3 Berechnungen der Ausbeute

Ausbeutebestimmung mittels Gamma-Spektrometrie von Sr-85:

$$y = \frac{N_{Probe}}{t_{Probe}} \cdot k_{z,Probe} \cdot k_m \cdot \frac{1}{A_{Std}}$$

$$A_{Std} = \frac{N_{Std}}{t_{Std}} \cdot k_{z,Std}$$

$$k_z = 2^{-\left(\frac{T_m - T_{ref}}{HWZ_{Sr85}}\right)};\ k_m = \left(1 + \frac{m_{ICP,vor}}{m_{Probe,vor}}\right) \cdot \left(1 + \frac{m_{ICP,nach}}{m_{Probe,nach}}\right)$$

$$u^2(y) = y^2 \cdot \left[\left(\frac{u(N_{Probe})}{N_{Probe}}\right)^2 + \left(\frac{u(k_m)}{k_m}\right)^2 + \left(\frac{u(N_{Std})}{N_{Std}}\right)^2\right]$$

$$u^2(k_m) = {u_{Waage}}^2 \cdot \left[\left(\frac{1 + \frac{m_{ICP,vor}}{m_{Probe,vor}}}{m_{Probe,nach}}\right)^2 + \left(\frac{m_{ICP,nach} \cdot \left(1 + \frac{m_{ICP,vor}}{m_{Probe,vor}}\right)}{{m_{Probe,nach}}^2}\right)^2 + \left(\frac{1 + \frac{m_{ICP,nach}}{m_{Probe,nach}}}{m_{Probe,vor}}\right)^2 + \left(\frac{m_{ICP,vor} \cdot \left(1 + \frac{m_{ICP,nach}}{m_{Probe,nach}}\right)}{{m_{Probe,vor}}^2}\right)^2\right]$$

Mit:	y	Ausbeute
	N_{Probe}	Anzahl der gemessenen Counts von Sr-85 in der Probe
	t_{Probe}	Dauer der Messung der Probe (in s)
	A_{Std}	Sr-85 Aktivität des Standards
	N_{Std}	Anzahl der gemessenen Counts von Sr-85 im Standard
	t_{Std}	Dauer der Messung des Standards (in s)
	k_z	Korrekturfaktor für den Zerfall von Sr-85
	u_{Waage}	absolute Unsicherheit der verwendeten Waage (in g)
	k_m	Korrekturfaktor für die Abnahme der Aliquot-Proben
	$m_{ICP,vor}$	Masse der Aliquot-Probe für die ICP-OES vor der SPE (in g)
	$m_{Probe,vor}$	Masse der Gesamt-Probe vor der SPE (in g)
	$m_{ICP,nach}$	Masse der Aliquot-Probe für die ICP-OES nach der SPE (in g)
	$m_{Probe,nach}$	Masse der Gesamt-Probe nach der PE (in g)
	T_m	Datum der Messung
	T_{ref}	Referenzdatum der Sr-85-Stammlösung

Ausbeutebestimmung mittels ICP-OES von stabilem Sr:

$$y = \frac{m_{Sr,nach}}{m_{Sr,vor}}$$

$$m_{Sr,vor} = \frac{w_{ICP,vor} \cdot m_{Probe,vor}}{f_{vor}}; f_{vor} = \frac{m_{ICP,vor}}{m_{Verd.1,vor}} \cdot \frac{m_{ICP,Verd.1,vor}}{m_{Verd.2,vor}}$$

$$m_{Sr,nach} = \frac{w_{ICP,nach} \cdot m_{Probe,nach,korr.}}{f_{nach}}$$

$$m_{Probe,nach,korr.} = m_{Probe,nach} \cdot \left(1 + \frac{m_{ICP,vor}}{m_{Probe,vor}}\right)$$

$$f_{nach} = \frac{m_{ICP,nach}}{m_{Verd.1,nach}} \cdot \frac{m_{ICP,Verd.1,nach}}{m_{Verd.2,nach}}$$

$$u_{rel}{}^2(y) = u_{rel}{}^2(m_{Sr,nach}) + u_{rel}{}^2(m_{Sr,vor})$$

$$u_{rel}{}^2(m_{Sr,vor}) = u_{rel}{}^2(w_{ICP,vor}) + u_{rel}{}^2(m_{Probe,vor}) + u_{rel}{}^2(f_{vor})$$

$$u_{rel}{}^2(f_{vor}) = \left(\frac{u_{Waage}}{m_{ICP,vor}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Waage}}{m_{Verd.1,vor}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Waage}}{m_{ICP,Verd.1,vor}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Waage}}{m_{Verd.2,vor}}\right)^2$$

$$u_{rel}{}^2(m_{Sr,vor}) = u_{rel}{}^2(w_{ICP,vor}) + u_{rel}{}^2(m_{Probe,vor}) + u_{rel}{}^2(f_{vor})$$

$$u_{rel}{}^2(m_{Sr,nach}) = u_{rel}{}^2(w_{ICP,nach}) + u_{rel}{}^2(m_{Probe,nach,korr.}) + u_{rel}{}^2(f_{nach})$$

$$u^2(m_{Probe,nach,korr.}) = u_{Waage}{}^2 \cdot \left[\left(1 + \frac{m_{ICP,vor}}{m_{Probe,vor}}\right)^2 + \left(\frac{m_{Probe,nach}}{m_{Probe,vor}}\right)^2 + \left(\frac{m_{Probe,nach} \cdot m_{ICP,vor}}{m_{Probe,vor}{}^2}\right)^2\right]$$

$$u_{rel}{}^2(f_{vor}) = \left(\frac{u_{Waage}}{m_{ICP,nach}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Waage}}{m_{Verd.1,nach}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Waage}}{m_{ICP,Verd.1,nach}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Waage}}{m_{Verd.2,nach}}\right)^2$$

Mit:

$m_{Sr,vor}$	Masse an Sr vor der SPE (in g)
$m_{Sr,nach}$	Masse an Sr nach der SPE (in g)
f	Verdünnungsfaktor zwischen Aliquot- und Analyse-Probe
$m_{Verd.1}$	Masse der ersten Verdünnung (in g)
$m_{ICP,Verd.1}$	Masse der Aliquot-Probe für die Analyse-Probe (in g)
$m_{Verd.2}$	Masse der Analyse-Probe (in g)
$m_{Probe,nach,korr.}$	Masse der Probe nach der SPE inkl. Korrektur der Aliquot-Abnahmen

6.4 2-Fenster-Methode

Berechnung der Unsicherheiten in der 2-Fenster-Methode

$$u^2(n_{Sr85}) = c_1^2 \cdot u^2(x_4) + {x_4}^2 \cdot u^2(c_1) + c_2^2 \cdot u^2(x_3) + {x_3}^2 \cdot u^2(c_2)$$

$$u^2(x_1) = \begin{aligned} &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr85,1}) + \\ &\left(\frac{{\mathrm{r_{Sr85,1}}}^2}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr90,2}) + \\ &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr85,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr90,1}) + \\ &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr85,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr90,1}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr85,2}) \end{aligned}$$

$$u^2(x_2) = \begin{aligned} &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr85,1}) + \\ &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr85,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr90,2}) + \\ &\left(\frac{{\mathrm{r_{Sr85,2}}}^2}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr90,1}) + \\ &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr85,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr90,2}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr85,2}) \end{aligned}$$

$$u^2(x_3) = \begin{aligned} &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr90,2}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr85,1}) + \\ &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr85,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr90,1}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr90,2}) + \\ &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr85,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr90,2}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr90,1}) + \\ &\left(\frac{{\mathrm{r_{Sr90,1}}}^2}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr85,2}) \end{aligned}$$

$$u^2(x_4) = \begin{aligned} &\left(\frac{{\mathrm{r_{Sr90,2}}}^2}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr85,1}) + \\ &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr85,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr90,1}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr90,2}) + \\ &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr85,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr90,2}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr90,1}) + \\ &\left(\frac{\mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr90,2}}}{(\mathrm{r_{Sr90,2}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,1}} - \mathrm{r_{Sr90,1}} \cdot \mathrm{r_{Sr85,2}})^2}\right)^2 \cdot u^2(r_{Sr85,2}) \end{aligned}$$

$$u^2(A_{Sr90}) = {n_{Sr90}}^2 \cdot u^2(w_{Sr90}) + {w_{Sr90}}^2 \cdot u^2(n_{Sr90})$$

$$u^2(y) = y \cdot \left(\left(\frac{u(n_{Sr85})}{n_{Sr85}}\right)^2 + \left(\frac{u(b_{Sr85})}{b_{Sr85}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_{Sr85,0})}{A_{Sr85,0}}\right)^2\right)$$

6.5 Probenpräparation für die Bestimmung von Pu und Sr-90

Temperaturprogramm der Veraschung

Nr.	Schritt	Dauer	Zieltemperatur
1	Heizen	24 h	260 °C
2	Halten	12 h	260 °C
3	Heizen	4 h	300 °C
4	Halten	12 h	300 °C
5	Heizen	5 h	350 °C
6	Halten	12 h	350 °C
7	Heizen	6 h	410 °C
8	Halten	12 h	410 °C
9	Heizen	4 h	450 °C
10	Halten	12 h	450 °C

Plutoniumtrennung (TEVA)

Die Abtrennung von Pu aus der Probe wird mit dem SPE-Harz TEVA Resin der Firma TrisKem International durchgeführt.

Die Probe wird auf eine Konzentration von 3 M HNO_3 eingestellt, da dort das Retentionsmaximum für Pu(IV) liegt. Da Pu gleichzeitig in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen kann und weil Salpetersäure zusätzlich oxidierende Eigenschaften zeigt, wird durch Zugabe von 0,2 mL Eisensulfamatlösung (0,6 M) zunächst das gesamte Pu zu Pu(III) reduziert. Nach etwa fünf Minuten wird dann Pu(III) zu Pu(IV) oxidiert, als Oxidationsmittel werden 0,5 mL $NaNO_2$ (3,5 M) eingesetzt. Da bei der Reaktion nitrose Gase entstehen, ist im Abzug zu arbeiten. Um sicherzustellen, dass die Reaktion vollständig abläuft, wird die Probe für 20 Minuten im Wasserbad auf 85 °C erwärmt. Während des anschließenden Abkühlens wird die Vakuumbox für die SPE vorbereitet.

Durchführung der Pu-Festphasenextraktion auf TEVA Resin

Nr.	v in mL/min	V in mL	Aufgabe von	Zweck
1	1	10	3 M HNO3	Vorkonditionierung
2	0,5	15-25	Probe	Beladung des Resins
3	0,5	2x2,5	3 M HNO3	Spülen des Becherglases
4	3	15	3 M HNO3	Eluieren von U(VI), Am(III)
5	3	5	9 M HCl	Eluieren von Th
6	0,5	5	0,1 % Hydroxylamin	Eluieren von Pu

Die Fraktionen der Schritte 1-4 werden in einem sauberen Gefäß aufgefangen und für die Sr-90-Bestimmung verwendet. Das Pu(IV) wird durch Hydroxylamin zu Pu(III) oxidiert, für das das TEVA Resin nur noch eine geringe Selektivität aufweist. Die Pu-Fraktion wird ebenfalls in einem sauberen Gefäß aufgefangen, das weitere Verfahren ist abhängig davon, ob die Detektion des Pu mit α-Spektrometrie oder mit AMS erfolgen soll.

Strontiumtrennung (Sr-Resin)

Die Extraktion von Sr wird mit dem Sr-Resin von TrisKem International durchgeführt. Die Probe für die Bestimmung von Sr-90 wird zunächst unter einer Heizlampe eingedampft, da die Konzentration der Salpetersäure für eine bessere Retention auf 8 M erhöht werden muss. Der Rückstand wird in ca. 20 mL HNO_3 aufgenommen. In der folgenden Tabelle ist das Vorgehen bei der SPE von Sr dargestellt.

Durchführung der Sr-Festphasenextraktion auf Sr-Resin

Nr.	v in mL/min	V in mL	Aufgabe von	Zweck
1	1	5	8 M HNO_3	Vorkonditionierung
2	0,5	15-25	Probe	Beladung des Resins
3	0,5	2x2,5	8 M HNO_3	Spülen des BG
4	1	5	0,05 M Oxalsäure in 3 M HNO_3	Eluieren vierwertiger Elemente, z.B. Ce, Np
5	1	5	8 M HNO_3	Eluieren von Cs, Rb, Ba, Ra
6	0,5	10	0,05 M HNO_3	Eluieren von Sr
7	0,5	5	0,01 M HNO_3	Eluieren von Sr

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Lage des Fuhrberger Felds 2
Abbildung 2: Zerfallsschema von Sr-90 [Mew04] 3
Abbildung 3: Zerfallsschema von Sr-85 [Sch04] 4
Abbildung 4: Zerfallsschema von Cs-137 [Hel06] 5
Abbildung 5: Spezifische Aktivität natürlicher Radionuklide und Cs-137 in den untersuchten Wasserproben 11
Abbildung 6: Natürliche Radionuklide der Boden- und Litterproben, außer K-40 12
Abbildung 7: Spezifische Aktivitäten der Nuklide K-40 und Cs-137 in den untersuchten Boden- und Litterproben 12
Abbildung 8: Tägliche Niederschlagsmengen in Hannover zwischen Oktober 2015 und Oktober 2016 [DWD16] 14
Abbildung 9: 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-18-Krone-6 [Hor92] 16
Abbildung 10: Selektivität des Sr-Resins für Alkali- und Erdalkalielemente in HNO_3 [Hor92] 17
Abbildung 11: Selektivität des Sr-Resins für Sr, Pb und Aktiniden in HNO_3 [Hor92] 18
Abbildung 12: TEVA-Extraktant Aliquat 336 (Handelsname) [TKI15] 18
Abbildung 13: Selektivität des TEVA Resins für Aktiniden in HNO_3 und HCl [Hor95] 19
Abbildung 14: Probenzufuhrsystem mit Parallelpfad-Zerstäuber und Zyklon-Sprühkammer 21
Abbildung 15: Schema des iCAP6200 [Mar12] 23
Abbildung 16: Szintillationsmechanismus 26
Abbildung 17: Hauptzusammensetzung des Szintillationscocktails Ultima Gold AB von Perkin Elmer (MSDS) 27
Abbildung 18: Prinzip der LSC [Möb08] 27
Abbildung 19: Einzelspektren von Sr-85 (blau) und Sr-90/Y-90 (grün) sowie das daraus berechnete Gesamtspektrum (rot) 31
Abbildung 20: Verteilung der Spezies von Sr in Grundwasser als Funktion des pH-Werts [Col99] .. 40
Abbildung 21: Vergleich der ermittelten Ausbeuten aus drei verschiedenen Messverfahren 42
Abbildung 22: Ergebnisse des Vorversuchs zur Ausfällung von Strontium durch Flusssäure 46
Abbildung 23: Konzentrationen von Ca (in ppm bzw. mg/kg) und Sr (in ppb bzw. µg/kg) in den untersuchten Wasserproben 49
Abbildung 24: Kalibriergerade für Sr-85 in PE-Vials am Quantulus in den Kanälen 50-900 53
Abbildung 25: Kalibriergeraden für Sr-90 in PE-Vials am Quantulus in den Kanälen 50-900 53
Abbildung 26: Vergleich der Untergrund-Zählraten der jeweiligen Messfenster 55
Abbildung 27: Vergleich der bestimmten Sr-90-Aktivitäten der Referenzmaterialien mit den Zertifikatswerten 56

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Proben für die γ-Spektrometrie ... 10
Tabelle 2: Einstellungen der Parameter der ICP-OES ... 24
Tabelle 3: Informationen zu den mittels ICP-OES gemessenen Proben ... 25
Tabelle 4: Sr-Gehalte ausgewählter Gesteine (nach [Tur61]) ... 38
Tabelle 5: Löslichkeit von Sr als Carbonat und Sulfat in Wasser im Vergleich mit der Konzentration in natürlichen Wasservorkommen (nach [Hol07]) ... 39
Tabelle 6: Aufschlussverfahren für veraschte Bodenproben ... 47
Tabelle 7: Hochrechnung der gemessenen Gehalte auf eine von 40 L auf 100 mL eingeengte Probe ... 49
Tabelle 8: Aus den Kalibrierreihen berechnete Parameter der 2-Fenster-Methode für PE-Vials am Quantulus ... 54
Tabelle 9: Vergleich der Nachweisgrenzen der Referenzmaterialien und Hochrechnung für eine Wasserprobe von 43 L ... 56
Tabelle 10: Soll-, Mess- und Prüfwerte der Referenzmaterialien für die Validierung der 2-Fenster-Methode ... 57

Literaturverzeichnis

[Ann12] L'Annunziata, M.F. und Kessler, M.J. (2012) Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice. In: *Michael F. L'Annunziata (Hg.) Handbook of radioactivity analysis. 3. Aufl., Elsevier*, *Amsterdam, Boston*, S. 423–573.

[Bir09] Birkhan, J.H. (2009) γ-Spektrometrie an Bodenproben von als Grünland genutzten Auenflächen der Zwickauer und Vereinigten Mulde. *Diplomarbeit*, *Institut für Radioökologie und Strahlenschutz*, *Leibniz Universität Hannover*.

[Bro16] Brozynski, P. (2016) Migration von Radionukliden in Bodenproben aus der Nördlichen Ukraine. *Masterarbeit*, *Institut für Radioökologie und Strahlenschutz*, *Leibniz Universität Hannover*.

[Bur03] Burgener, J.A. (2003) *Enhanced parallel path nebulizer with a large range of flow rates*, Patent-Nr. US6634572 B1.

[Cap98] Capo, R.C., Stewart, B.W. und Chadwick, O.A. (1998) Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes - Theory and methods. *Geoderma,* 82, S. 197–225.

[Cho13] Choppin, G., Ekberg, C. et al. (2013) *Radiochemistry and nuclear chemistry.* 4. Aufl., Elsevier, Amsterdam.

[Col99] Cole, T., Bidoglio, G. et al. (1999) Diffusion mechanisms of multiple strontium species in clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 64, S. 385–396.

[Cru16] da Cruz, P.A.L., da Silva, C.J. et al. (2016) TDCR and CIEMAT/NIST Liquid Scintillation Methods applied to the Radionuclide Metrology. *Journal of Physics: Conference Series,* 733.

[DIN11] Deutsches Institut für Normung (2011) DIN ISO 11929: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung - Grundlagen und Anwendungen*, Beuth Verlag, Berlin.

[DWD16] Deutscher Wetterdienst (2016) *Hannover - Niederschlag - Tageswerte*. Online verfügbar unter http://www.dwd.de/DE/wetter/wetterundklima_vorort/niedersachsen_bremen/hannover/_node.html;jsessionid=1FBE0C01C828B1BE61389C2579A25038.live11042, zuletzt geprüft am 24.10.2016.

[Edl15] Edler, R. (2015) *Cocktails for Liquid Scintillation.* PerkinElmer GmbH, Rodgau-Jügesheim.

[Faß15] Faßbender, S. (2015) Anreicherung von Strontium-90 aus großvolumigen Trinkwasserproben. *Bericht Forschungspraktikum*, *Institut für Radioökologie und Strahlenschutz*, *Leibniz Universität Hannover*.

[Fra09] Franken, G., Postma, D. et al. (2009) Acid groundwater in an anoxic aquifer - Reactive transport modelling of buffering processes. *Applied Geochemistry,* 24, S. 890–899.

[GUM08] Bureau International des Poids et Mesures (2008) GUM: *Guide to the expression of uncertainty in measurement*, BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML.

[Han04] Hansen, C. und van Berk, W. (2004) Retracing the development of raw water quality in water works applying reactive controlled material flux analyses. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries,* 66, S. 60–77.

[Har14] Harris, D.C. (2014) *Lehrbuch der Quantitativen Analyse.* 8. Aufl., Springer Spektrum, Berlin.

[Hel04] Helmer, R.G. und Schönfeld, E. (2004) Beryllium-7. In: *Bureau International des Poids et Mesures (Hg.) Table of radionuclides. Vol. 1 - A = 1 to 150, BIPM*, *Sèvres*, S. 1–5.

[Hel06] Helmer, R.G. und Chechev, V.C. (2006) Cesium-137. In: *Bureau International des Poids et Mesures (Hg.) Table of radionuclides. Vol. 3 - A = 3 to 244, BIPM*, *Sèvres*.

[Hol07] Holleman, A.F., Wiberg, E. und Wiberg, N. (2007) *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* 102. Aufl., de Gruyter, Berlin.

[Hor92] Horwitz, E.P., Chiarizia, R. und Dietz, M.L. (1992) A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. *Solvent Extraction and Ion Exchange,* 10, S. 313–336.

[Hor95] Horwitz, E.P., Dietz, M.L. et al. (1995) Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger - Application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Analytica Chimica Acta,* 310, S. 63–78.

[Ino81] Inoue, S. (1981) Chemistry of Strontium. In: *Stanley C. Skoryna (Hg.) Handbook of Stable Strontium. 1. Aufl., Plenum Press*, *New York*, S. 11–18.

[Kon12] Kónya, J. und Nagy, N.M. (2012) *Nuclear and radiochemistry.* 1. Aufl., Elsevier, London, Waltham.

[Kru99] Krupka, K.M., Kaplan, D.I. et al. (1999) *Understanding variation in partition coefficient, Kd, values - Volume II: Review of Geochemistry and Available Kd Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (3H) and Uranium.* U.S. Environmental Protection Agency; U.S. Department of Energy, Washington, D.C.

[Mag06] Magill, J., Pfennig, G. und Galy, J. (2006) *Karlsruher Nuklidkarte.* 7. Aufl., Haberbeck, Lage, Lippe.

[Mar12] Marquardt, D. (2012) *Basiswissen der ICP-Spektrometrie.* Thermo Fisher Scientific, Dreieich.

[Max13] Maxwell, S.L., Culligan, B.K. und Shaw, P.J. (2013) Rapid determination of radiostrontium in large soil samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* 295, S. 965–971.

[Max16] Maxwell, S.L., Culligan, B.K. et al. (2016) Rapid method to determine 89Sr/90Sr in large concrete samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.

[Mew04] Mewis, A. (2004) Strontium-90 in der Umwelt - Migrationsverhalten im Boden, Transfer in die Nahrungskette und Strahlenexposition in der nördlichen Ukraine. *Dissertation*, *Institut für Radioökologie und Strahlenschutz*, *Leibniz Universität Hannover*.

[Möb08] Möbius, S.-S. und Möbius, T.L. (2008) *Flüssigszintillation - Stand der Technik und neuere Entwicklungen zur Bestimmung natürlicher Radionuklide.* Forschungszentrum Karlsruhe, Eggenstein-Leopoldshafen.

[Möb15] Möbius, S.-S., Erat, S. et al. (2015) *Liquid scintillation - Measuring procedures, new developments.* Karlsruhe Institute of Technology, Eggenstein-Leopoldshafen.

[Nég06] Négrel, P. (2006) Water–granite interaction - Clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. *Applied Geochemistry,* 21, S. 1432–1454.

[Nöl05] Nölte, J. (2005) *ICP-Emissionsspektrometrie für Praktiker - Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele.* Wiley-VCH, Weinheim.

[Rob16] Roberg, R. (2016) Herstellung eines Beryllium-7 Tracers aus Regenwasser. *Masterarbeit*, *Institut für Radioökologie und Strahlenschutz*, *Leibniz Universität Hannover*.

[Sch04] Schönfeld, E. und Dersch, R. (2004) Strontium-85. In: *Bureau International des Poids et Mesures (Hg.) Table of radionuclides. Vol. 1 - A = 1 to 150, BIPM*, *Sèvres*, S. 147–152.

[Sic16] Sicius, H. (2016) *Erdalkalimetalle - Elemente der zweiten Hauptgruppe - eine Reise durch das Periodensystem.* 1. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden.

[Sko96] Skoog, D.A. und Leary, J.J. (1996) *Instrumentelle Analytik - Grundlagen - Geräte - Anwendungen.* 4. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg.

[TA15] Helmholtz Zentrum München (2015) *Homepage des Verbundprojekts TransAqua*. Online verfügbar unter https://transaqua.helmholtz-muenchen.de/verbund/ueberblick/index.html, zuletzt geprüft am 26.10.2016.

[Tay16] Taylor, A., Keith-Roach, M.J. et al. (2016) Temporal variability of beryllium-7 fallout in southwest UK. *Journal of Environmental Radioactivity,* 160, S. 80–86.

[TKI14] TrisKem International (2014) *Produktblatt SR Resin.*

[TKI15] TrisKem International (2015) *Produktblatt TEVA Resin.*

[Tur61] Turekian, K.K. und Wedepohl, K.H. (1961) Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin,* 72, S. 175–192.

[Vaj10] Vajda, N. und Kim, C.-K. (2010) Determination of radiostrontium isotopes - A review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes,* 68, S. 2306–2326.

[Ver12] Verplancke, J., Fettweis, P.F. et al. (2012) Semiconductor Detectors. In: *Michael F. L'Annunziata (Hg.) Handbook of radioactivity analysis. 3. Aufl., Elsevier*, *Amsterdam, Boston*, S. 299–362.

[Vog11] Vogt, H.-G. und Schultz, H. (2011) *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes.* 6. Aufl., Hanser, München.

[Vol12] Volkmer, M. (2012) *Radioaktivität und Strahlenschutz.* Deutsches Atomforum e.V., Berlin.

[Wan12] Wanke, C., Kossert, K. und Nahle, O.J. (2012) Investigations on TDCR measurements with the HIDEX 300 SL using a free parameter model. *Applied Radiation and Isotopes,* 70, S. 2176–2183.

[Wei13] Wei, G., Ma, J. et al. (2013) Seasonal changes in the radiogenic and stable strontium isotopic composition of Xijiang River water - Implications for chemical weathering. *Chemical Geology,* 343, S. 67–75.

[Wei94] Weise, K. und Woger, W. (1994) Comparison of two measurement results using the Bayesian theory of measurement uncertainty. *Measurement Science and Technology,* 5, S. 879–882.

[Wis15] Wisser, S. (2015) *Benutzerhandbuch Hidex 300 SL - Version 3.05.* FCI, Hidex, Mainz.

[Yu15] Yu, S., Mei, H. et al. (2015) Impact of environmental conditions on the sorption behavior of radionuclide 90Sr(II) on Na-montmorillonite. *Journal of Molecular Liquids,* 203, S. 39–46.