

Leibniz Universität Hannover

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science Analytik

INBETRIEBNAHME EINES TRIPEL-QUADRUPOLO- ICP-MASSENSPEKTROMETERS FÜR DIE RADIOCÄSIUMISOTOPENANALYSE

Lena J. Grüger

September 2018

Erstprüfer: Prof. Dr. Georg Steinhauser

Zweitprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Georg Steinhauser bedanken, welcher mir die Möglichkeit gab, diese Masterarbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen.

Herrn Prof. Dr. Clemens Walther danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Weiterhin richte ich meinen Dank an Rebecca Querfeld für die wunderbare Betreuung und den konstruktiven Austausch.

Des Weiteren danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover für ihre Unterstützung und anregenden Diskussionen.

Abschließend möchte ich meiner Familie danken, die mich während des Studiums immer unterstützt hat. Besonderes möchte ich dabei meinem zukünftigen Ehemann Benjamin Danken. Ohne euch wäre vieles schwerer und manches unmöglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Cäsium	3
2.1.1	Allgemeines	3
2.1.2	Radioaktive Isotope des Cäsiums	4
2.2	Radiochemische Trennung von Cäsium	7
2.3	Reduzierung von Interferenzen in der Massenspektrometrie	9
3	Analytische Methoden	13
3.1	Massenspektrometrie	13
3.1.1	Einführung	13
3.1.2	Aufbau	13
3.2	Gammapektrometrie	18
3.2.1	Gammastrahlung	18
3.2.2	Aufbau eines Gammapektrometers	20
4	Probenvorbereitung	25
5	Bedienungsanleitung des Agilent 8900 für die Radiocäsiumanalytik	29
6	Versuche zur Methodenoptimierung mit Ergebnissen und Diskussionen	39
6.1	Chemische Trennung von Cs und Ba	39
6.2	Optimierung der N ₂ O Flussrate für die Cs/Ba Separation	40
6.3	Nachweis- und Bestimmungsgrenze für ¹³⁷ Cs	42
7	Zusammenfassung und Ausblick	45
	Literatur	47
	Abbildungsverzeichnis	V

Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	XI
Anhang	XIII
Eidesstattliche Erklärung	XXIII

1 Einleitung

Die anthropogene Freisetzung von Radionukliden aus Kernkraftwerken, Wiederaufbereitungsanlagen, nuklearen Unfällen und oberirdischen Kernwaffenexplosionen belasten die Umwelt. Diese Belastungen treten, sowohl in hohen lokalen als auch in geringen globalen Aktivitätskonzentrationen auf. Da ionisierende Strahlung ein großes Gefährdungspotenzial besitzt, werden diese Radionuklidfreisetzungen untersucht.[37]

Um zu verstehen, wie Radionuklide in der Umwelt verteilt und transportiert werden, ist die Zuordnung der Kontamination zu der Emissionsquelle entscheidend. Um die Zuordnung zu realisieren, kann die Isotopenanalyse herangezogen werden, da sich die Isotopenzusammensetzung manchmal je nach Reaktor-, Brennstoff- und Waffentyp unterscheidet und einen "forensischen Fingerabdruck" liefert.

Als eine feste Größe im Strahlenschutz und der Umweltüberwachung hat sich das Radionuklid ^{137}Cs etabliert. Das liegt zum einen daran, dass es bei der Kernspaltung mit einer hohen Ausbeute produziert wird (6,221 % für die thermische Spaltung von ^{235}U [16]), zum anderen an seinem schnellen und einfachen Nachweis (starker γ -Emitter) und an der Halbwertszeit von ca. 30 a. Da nach den Kernwaffentests in der gesamten Umwelt niedrige ^{137}Cs -Werte allgegenwärtig sind, sind für die Unterscheidung der Radiocäsiumquellen (z.B. Tschernobyl, Fukushima, Sellafield, etc.) die Analyse weiterer Radiocäsiumisotope (z.B. ^{134}Cs und ^{135}Cs) notwendig, um den Transport über einen Zeitraum von mehreren Jahren nach der Freisetzung verfolgen zu können.

Analytisch lässt sich das Verhältnis $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ relativ einfach mittels Gammaskopie bestimmen. Die Bestimmung des $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisses ist dagegen schwerer zu realisieren, da ^{135}Cs keine γ -Emission hat und somit keine Gammaskopie angewendet werden kann. Auch die Bestimmung über Betaspektrometrie ist nicht möglich, da die Beta-Energie-Verteilung mit der anderer Cäsiumisotope überlagert und zudem wegen der langen Halbwertszeit eine geringe spezifische Aktivität aufweist. Eine Möglichkeit für die Bestimmung liegt in der Massenspektrometrie.

Die Unterscheidung der Herkunft ist mit beiden Verhältnissen möglich, jedoch ist es nach einiger Zeit nicht mehr möglich, ^{134}Cs aufgrund seiner Halbwertszeit von 2,06 a nachzuwei-

sen. So kann z.B. kein ^{134}Cs mehr aus Zeiten des Tschernobylunglücks (1986) nachgewiesen werden, da mit über 30 Jahren nach dem Unfall bereits mehr als 10 Halbwertszeiten vergangen sind und ^{134}Cs nahezu vollständig zerfallen ist. Beim ^{135}Cs mit einer Halbwertszeit von $2,3 \times 10^6$ a ist dies nicht der Fall.

Da über einen längeren Zeitraum, als durch die Halbwertszeit von ^{134}Cs limitiert, der Transport von Radiocäsium in der Umwelt verfolgt werden soll, ist die Bestimmung des Verhältnisses von $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ in den letzten Jahren vermehrt in den Fokus gelangt. Wie zuvor erläutert, ist der Nachweis von ^{135}Cs nicht durch eine einfache radiometrische Detektion möglich, jedoch durch die Analyse mittels Massenspektrometrie. Für die Bestimmung des $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisses mithilfe der Massenspektrometrie ist eine umfangreiche Probenvorbereitung notwendig, in der das Cäsium aus der Probe separiert und aufkonzentriert wird.[9, 30, 35]

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Implementierung einer solchen Methode zur Bestimmung der $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse aus wässrigen Umweltproben. Hierfür wird Ammoniummolybdophosphat (AMP) für die Probenvorbereitung angewendet und das Cäsium mit einem Tripel-Quadrupol-ICP-Massenspektrometer analysiert.[15, 29, 36, 45, 46, 47]

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel erläutert kurz allgemeine Grundlagen zum Cäsium und im Speziellen die Entstehung der, in dieser Arbeit, relevanten Radiocäsiumisotope. Zudem wird beschrieben, wie die Interferenzen in der Massenspektrometrie für die Radiocäsiumanalytik reduziert werden können.

2.1 Cäsium

2.1.1 Allgemeines

Cäsium (Cs), entdeckt von R. W. Bunsen und G. R. Kirchhoff im Jahre 1860, wurde aufgrund seiner blauen Spektrallinien nach dem lateinischen Wort für himmelblau (*caesius*) benannt. Es zählt wie u.a. Natrium und Kalium zu den Alkalimetallen, der 1. Gruppe des Periodensystems. Mit einer Häufigkeit von etwa $6,5 \times 10^{-4} \%$ in der Erdhülle zählt es zu den seltenen Elementen (42. Stelle der Elementhäufigkeit). In der Natur kommt Cs wegen seiner hohen Reaktivität nicht elementar, sondern nur in kationisch gebundenem Zustand vor. Das wichtigste Cäsiummineral ist das Pollcuit $(\text{Cs,Na})_4[\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{26}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. [7, 43]

Als eines von 22 Elementen zählt Cäsium zu den anisotopen Elementen mit dem natürlichen Isotop ^{133}Cs . Zudem sind 40 künstliche Isotope mit den Massenzahlen 112 bis 152 und 14 Kernisomere bekannt. Die Halbwertszeiten liegen zwischen $17 \mu\text{s}$ (^{113}Cs) und $2,3 \times 10^6 \text{ a}$ (^{135}Cs).

Die Herstellung des reinen Metalls wird durch Erhitzen der Dichromate mit Zirconium im Hochvakuum bei etwa 500°C erreicht, wobei das Cs abdestilliert:



Andere Möglichkeiten sind die Reduktion der Cäsiumhydroxide mit Magnesium im Wasserstoffstrom bzw. mit Calcium im Vakuum. [7, 43]

Anwendung findet Cäsium unter anderem in der Herstellung von Photozellen. Auch in

Atomuhren wird Cäsium eingesetzt, da die Sekunde über das Cäsium definiert ist: “Die Sekunde ist das 9.192.631.770fache der Periodendauer, der dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstrukturniveaus des Grundzustandes von Atomen des Nuklids ^{133}Cs entsprechenden Strahlung.“[31] In ionischer Form wird Cäsium in Raketentreibstoffen und für die Fertigung von Spezialgläsern verwendet. Das radioaktive ^{137}Cs findet technische Anwendung in der Dickemessung von z.B. Papier, Metall oder Beton. Außerdem wird es in der Nuklearmedizin als Strahlenquelle für die Krebsbehandlung eingesetzt.[6, 7]

Aus biologischer Sicht ist nicht bekannt, dass Cs essentiell für den Menschen sein könnte. Es gilt als nicht toxisch. Die radioaktiven Cs-Isotope ^{134}Cs und ^{137}Cs sind hingegen wegen ihrer β - und γ -Strahlung radiotoxisch. Aufgrund der Homologie zum Kalium wird das Cäsium im Margen-Darm-Trakt resorbiert und im Weichteil- und Muskelgewebe eingelagert, wodurch es zu einer annähernd gleichmäßigen Bestrahlung des Körpers kommt. Die biologische Halbwertszeit beträgt etwa 110 Tage.[7, 27, 43]

2.1.2 Radioaktive Isotope des Cäsiums

Charakteristika von Radiocäsium

Neben dem stabilen ^{133}Cs sind 40 weitere radioaktive Isotope mit Halbwertszeiten von einigen Mikrosekunden bis zu Millionenjahren bekannt. Die in dieser Arbeit relevanten Isotope sind ^{135}Cs ($2,3 \times 10^6$ a) und ^{137}Cs (30,08 a) (s.Abb. 2.1).

Der Zerfall des ^{135}Cs ist in der Abbildung 2.2 gezeigt. Der angeregte Zustand des $^{135\text{m}}\text{Cs}$ geht durch einen isomeren Übergang gefolgt von γ -Emission in das ^{135}Cs über. Anschließend zerfällt das ^{135}Cs zu 100 % durch β^- -Emission zum stabilen ^{135}Ba .

Das ^{137}Cs zerfällt ausschließlich durch β^- -Emission. 94,7 % zerfallen dabei mit einer β -Maximalenergie von 0,514 MeV zum $^{137\text{m}}\text{Ba}$. Der Kern des metastabilen Zustands des Bariums emittiert γ -Strahlung mit einer Energie von 662 keV und wandelt sich zum stabilen ^{137}Ba um. Mit einer Emissionswahrscheinlichkeit von 85,1 % ist die charakteristische γ -Strahlung gut messbar. Zu 5,3 % zerfällt ^{137}Cs durch einen β^- -Zerfall mit einer Energie von 1,176 MeV zum stabilen ^{137}Ba (Abb. 2.3).

Cs 133 100	Cs 134	Cs 135	Cs 136	Cs 137	Cs 138
	2.912 h	53 m	19 s	30.08 a	2.91 m
	2.0652 a	2.3·10 ⁶ a	13.16 d		33.41 m
	β^- 0.7...	β^- 0.3	β^- 0.3	β^- 0.5, 1.2...	β^- 2.8
	γ 605	no γ	0.7...	γ (284)	3.9...
	796...		γ 819		γ 1436
	ϵ	IT 846	1048...	m, g	γ 1436
	σ 140	γ 787	σ 1.3	σ 0.20 + 0.07	463
σ 2.7 + 27.3	γ 11, e ⁻	σ 8.3	β^- ?		463, 192...
					1010...

Abbildung 2.1: Auszug aus der Karlsruher Nuklidkarte für Cäsium.[16]

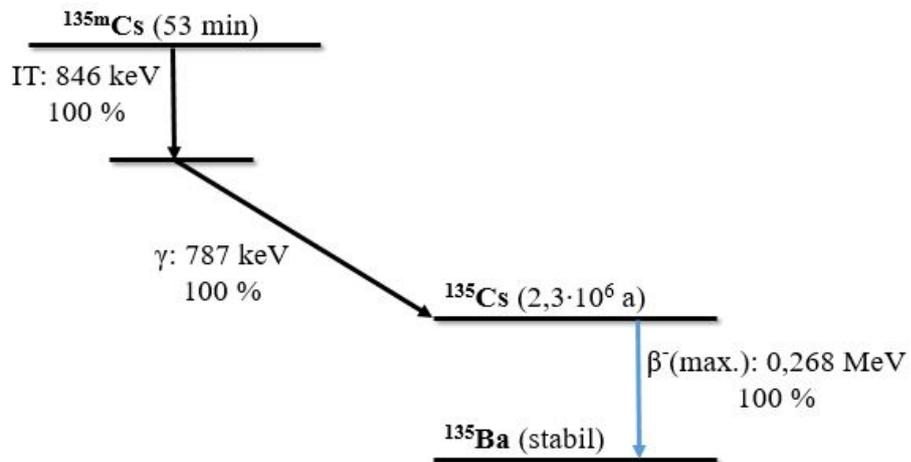


Abbildung 2.2: Zerfallsschema von ^{135}Cs . Nach: [22]

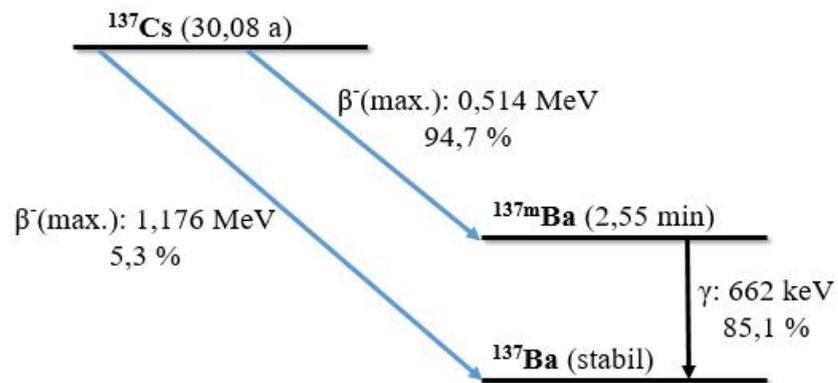


Abbildung 2.3: Zerfallsschema von ^{137}Cs . Nach: [16]

Entstehung von Radiocäsium

Bei der Kernspaltung von Uran und Plutonium werden eine Vielzahl verschiedener Elemente und Isotope gebildet. Die relevanten Isobaren für die Cäsiumisotope 134, 135 und 137 entstehen dabei mit einer Wahrscheinlichkeit von 6,2 bis 7,8 %. Wie bereits erwähnt, kann aus dem Verhältnis der Isotope $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ und $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ermittelt werden, aus welcher Quelle die freigesetzten Cäsiumisotope stammen, da nicht alle Cäsiumisotope durch den β^- -Zerfall der jeweiligen Isobare gebildet werden (s. Abb. 2.4).

^{134}Cs wird nicht direkt aus der Kernspaltung gebildet, da der β -Zerfall der 134-Isobare beim stabilen ^{134}Xe endet. Stattdessen wird es im Reaktor durch Neutroneneinfang vom ^{133}Cs gebildet. Die Folge ist, je länger ein Reaktor betrieben wird, desto mehr ^{134}Cs bildet sich (s. Abb. 2.5). Bei dem Einsatz von Kernwaffen entsteht kein ^{134}Cs , da eine einmalige schnelle Reaktion stattfindet, die beendet ist, bevor ^{133}Cs gebildet wurde.

Das ^{135}Cs hingegen wird über die 135-Isobare durch β^- -Zerfall gebildet. In einem aktiven Reaktor wird jedoch wenig ^{135}Cs gebildet, da das Mutternuklid ^{135}Xe einen sehr großen Wirkungsquerschnitt für Neutronen von $2,65 \times 10^6$ b aufweist und durch Neutroneneinfang das stabile ^{136}Xe bildet. Wird der Reaktor heruntergefahren, entsteht ^{135}Cs , da keine Neutronen zur Verfügung stehen und das ^{135}Xe zum ^{135}Cs zerfällt. Bei Kernwaffen mit kurzer Neutronenaktivierungszeit wird das ^{135}Cs gebildet, weil zum Zeitpunkt der Entstehung des ^{135}Xe keine Neutronen für eine Kernreaktion vom ^{135}Xe zum ^{136}Xe mehr vorhanden sind.

Beim ^{137}Cs treten keine Hindernisse auf. Es entsteht durch den β -Zerfall der 137-Isobare, in welcher sonst nur kurze Halbwertzeiten auftreten.

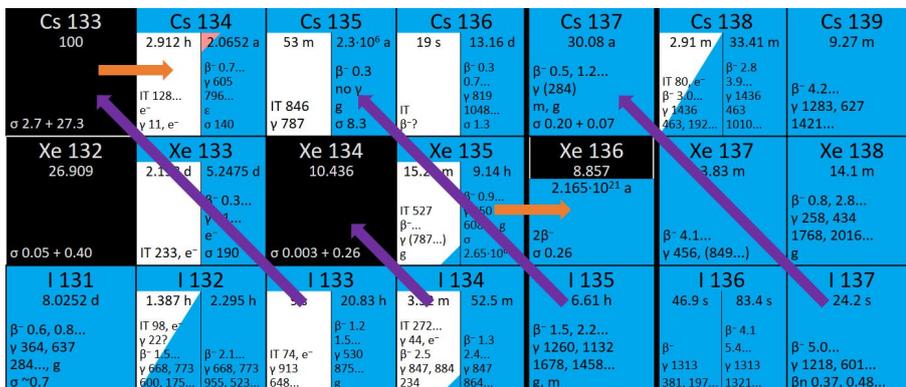


Abbildung 2.4: Auszug aus der Karlsruher Nuklidkarte. Die violetten Pfeile zeigen einen β -Zerfall und die orangen Pfeile eine Neutroneneinfangreaktion. Nach: [16]

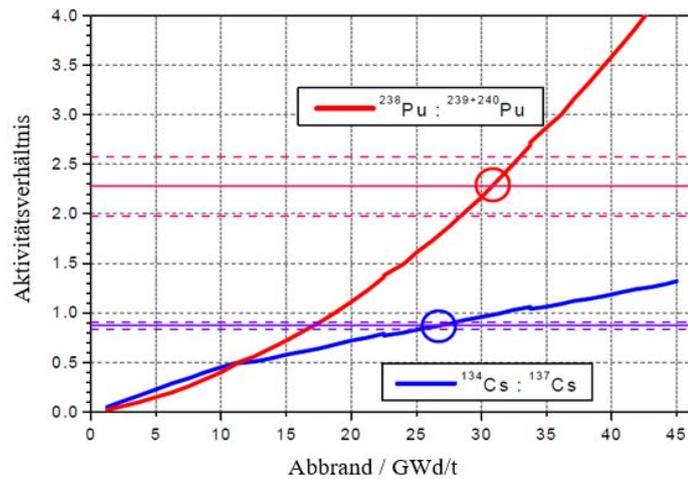
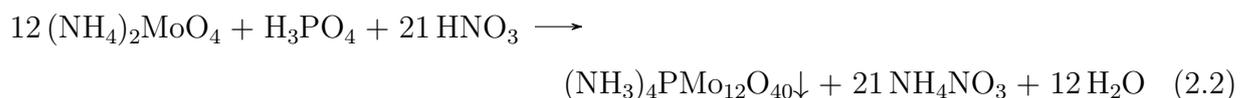


Abbildung 2.5: Abbrandabhängige Variation der $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ und $^{238}\text{Pu}/^{239/240}\text{Pu}$ Aktivitätsverhältnisse, berechnet für den Brennstoff der Fukushima Dai-ichi-Einheiten. [19]

2.2 Radiochemische Trennung von Cäsium

Die Abtrennung und Konzentrierung von Cäsium aus flüssigen Medien, wie Meer- und Süßwasser, radioaktiven Abfällen oder aufgeschlossenen Umweltproben, erfolgt mit einem Cs-Resin aus Ammoniummolybdophosphat auf Polyacrylnitril (AMP-PAN). [8, 4, 15, 18, 26, 28, 29, 45] Entwickelt wurde das Harz von F. Šebesta et. al. [33] von der Technischen Universität in Prag, der die mechanischen Eigenschaften des AMP durch Einbetten in ein organisches Bindungspolymer auf Basis von Polyacrylnitril (PAN) verbesserte. Hierdurch wurde es möglich, das AMP als Harz in Ionenaustauschersäulen zu verwenden. Die Ionenaustauscherkomponente ist der Ammoniummolybdophosphat(AMP)-Komplex (s. Abb. 2.6, links).

Die Darstellung des AMP erfolgt durch Zugabe von Ammoniummolybdat zu Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung, in welcher das entstehende AMP als gelber Niederschlag ausfällt [43]:



Die Struktur des Phosphomolybdations ($[(\text{PO}_4)\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]^{3-}$) wird als Keggin-Struktur (s. Abb. 2.6, rechts) bezeichnet. Sie besteht aus 12 MoO_6 -Oktaedern die Ecken- und Kantenverknüpft eine Hohlkugelstruktur bilden, in deren Zentrum sich das tetraedrisch koordinierte

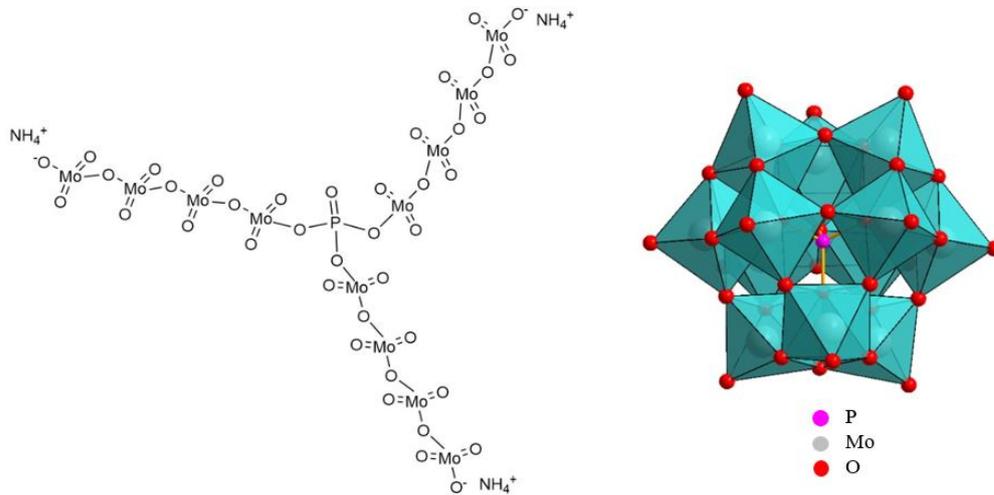
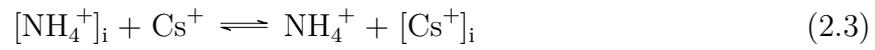


Abbildung 2.6: links: Ionische Strukturformel des Ammoniummolybdophosphats (AMP).
rechts: Keggin-Struktur des Phosphomolybdations $[(\text{PO}_4)\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]^{3-}$. [48]

Phosphation (PO_4^{3-}) befindet. Die Ammoniumionen (3NH_4^+) bilden die Gegenionen. [30, 43]

Die Separation basiert auf dem Austausch von Cs^+ - mit NH_4^+ -Ionen, gemäß der folgenden Gleichung:



wobei i das am AMP adsorbierte Ion ist. Die Reaktion erfolgt schnell und selektiv mit Wiederfindungsraten $>95\%$ unter sauren Bedingungen. Bei Säurekonzentrationen von $1-3\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3$ wird die höchste Selektivität erreicht. Unter schwach sauren und neutralen Bedingungen bleibt die Cs-Aufnahme hoch, die Selektivität ist jedoch geringer. [30, 44]

Eine Desorption des Cäsiums vom AMP ist nur unter Verwendung konzentrierter Ammoniumlösungen möglich. Bei der Verwendung von 10 Säulenvolumen einer $5\text{ mol L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}$ -Lösung werden 92% des Cäsiums von der Säule eluiert [33]. Alternativ ist auch die Verwendung einer $5\text{ mol L}^{-1}\text{ NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung möglich. [8]

Da die Affinität des Cäsiums zum AMP sehr hoch ist und somit eine quantitative Desorption sehr schwierig ist, kann alternativ das AMP auch zersetzt werden. Dazu eignen sich alkalische Lösungen wie $5\text{ mol L}^{-1}\text{ NaOH}$ oder NH_4OH -Lösungen, die den AMP-PAN-Komplex lösen und das Cäsium so aus dem Bindungspolymer herausgelösn. [15, 33, 36, 47]

Neben der Anwendung in einer Säule kann das AMP-PAN auch direkt in die wässrige Probe gegeben werden. Als nächstes wird die Probe gerührt, um darauffolgend das AMP-PAN mit dem adsorbierten Cäsium abzufiltrieren. [29, 47]

Das verwendete Cs-Resin (Fa. Triskem, AMP-PAN-Resin, $100-600\text{ }\mu\text{m}$) weist eine Cs-Kapazität von $33\text{ mg Cs/g AMP-PAN Resin}$ auf. [40]

	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	
Cd	12,22	28,73		7,49													Cd
In	4,29		95,71														In
Sn		0,66	0,34	14,54	7,68	24,22	8,59	32,58		4,63		5,79					Sn
Sb									57,21		42,79						Sb
Te								0,09		2,55	0,89	4,74	7,07	18,84		31,74	Te
I															100		I
Xe												0,09		0,09		1,91	Xe
	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	
Te		34,08															Te
Xe	26,40	4,07	21,23	26,91		10,44		8,86									Xe
Cs					100												Cs
Ba		0,11		0,10		2,42	6,59	7,85	11,23	71,70							Ba

Abbildung 2.7: Auszug aus der relativen Isotopenhäufigkeitstabelle. [3]

2.3 Reduzierung von Interferenzen in der Massenspektrometrie

Bei der Bestimmung von ^{135}Cs und ^{137}Cs mittels Massenspektrometrie treten Probleme mit spektralen Interferenzen auf. Spektrale Interferenzen sind Störungen, die zu Verlusten des Analytsignals oder zu Überlappungen des Analytsignals mit Probenbestandteilen führen. Für die Radiocäsiumanalytik stören besonders die isobaren und polyatomaren Interferenzen, die das Analytsignal überlagern.

Bei den isobaren Interferenzen hindern die stabilen Isotope des Bariums, ^{135}Ba und ^{137}Ba mit relativen Häufigkeiten von 6,6 % und 11,2 % eine ungestörte Messung (s. Abb. 2.7).

Bilden sich Molekülionen aus den Elementen der Probe, des Lösungsmittels und des Plasmagases aus, wird von polyatomaren Interferenzen gesprochen. Die relevanten Interferenzen bei der Radiocäsiumbestimmung sind Molekülionen aus $^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}$ und $^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$ für die Masse 135 und $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}$ sowie $^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$ für die Masse 137.

In Tabelle 2.1 sind die Interferenzen für die Cäsiumisotope 135 und 137 noch einmal zusammengefasst.

Die Reduzierung oder Verhinderung dieser Interferenzen wird zum Teil durch die Probenvorbereitung erreicht. Dort wird mit dem in Kapitel 2.2 beschriebenen AMP-PAN gearbeitet, welches eine hohe Affinität zu einwertigen Kationen, besonders zu Cs^+ -Ionen, auf-

Tabelle 2.1: Übersicht der relevanten Interferenzen auf den Massen 135 und 137 in der Massenspektrometrie

Masse	135	137
Interferenz-Isotop	^{135}Ba	^{137}Ba
Interferenz-Molekül	$^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}$, $^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$	$^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}$, $^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$

weist. Dadurch werden die störenden Ionen verringert, da diese in wässrig-sauren Lösungen bevorzugt als höherwertige Kationen vorliegen. Molybdän, welches Bestandteil des AMP-PAN-Komplexes ist, wird über Kationenaustauscherharze abgetrennt, da es als Molybdat (MoO_4^{2-}) vorliegt. Ein Großteil des Bariums wird ebenfalls bei der Anwendung der Kationenaustauscherharze entfernt, da die Elution von Art und Menge des Eluenten abhängt. Die am Ende der Probenvorbereitung noch enthaltenen Störionen werden bei der Messung durch Anwendung einer speziellen massenspektrometrischen Methode instrumentell entfernt.

Diese Methode beruht auf der Nutzung eines Tripel-Quadrupol-ICP-Massenspektrometers und der Anwendung dieses als MS/MS-System mit N_2O als Reaktionsgas zur Unterdrückung der Bariuminterferenz. Die thermodynamischen Daten bei der Verwendung von N_2O als Reaktionsgas deuten darauf hin, dass nur Barium gemäß der folgenden Reaktionen reaktiv sein sollte [23]:



Die Reaktion (2.4) ist endotherm und daher nicht zu erwarten, während die Reaktion (2.5) exotherm und thermodynamisch begünstigt ist. In einer Studie von Granet et. al. [17] wurden diese Annahmen bestätigt. Zheng et. al. [9, 45, 46, 47, 12] entwickelte auf dieser Grundlage massenspektrometrische Methoden zur Entfernung der Ba-Interferenz und Bestimmung von ^{135}Cs und ^{137}Cs aus Umweltproben. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde die, in dieser Arbeit angefertigte, Methode entwickelt.

In den Abbildungen 2.8 und 2.9 wird grafisch gezeigt, warum für eine massenspektrometrische Analyse von Radiocäsium eine MS/MS-Analyse mit einem Reaktionsgas von Vorteil ist.

Bei der Verwendung nur eines Massenanalysators (Q) mit vorgeschalteter Reaktionszelle (ORS) (Abb. 2.8) können nur die Interferenzen der Bariumisotope unterdrückt werden. Da alle Ionen in die Reaktionszelle gelangen und mit N_2O reagieren können, bilden sich dabei die Oxide von Zinn und Antimon deren Massen auf denen der Cäsiumisotope liegen und das Analytsignal stören.

Mit einem MS/MS-System kann dieses Problem unter Anwendung der Produktionsanalyse umgangen werden (Abb. 2.9). Dabei wird der Massenanalysator (Q1) auf die m/z-Verhältnisse 135 und 137 eingestellt. Damit gelangen nur noch die Cäsium- und Bariumionen, sowie etwaige polyatomare Interferenzen, in die Reaktionszelle. Dort reagieren, wie oben erläutert, hauptsächlich die Bariumionen mit dem Reaktionsgas zum Oxid und die Cäsium-

mionen bleiben unverändert. Die polyatomaren Interferenzen reagieren genauso mit dem Reaktionsgas und ändern somit ihr m/z -Verhältnis. Der zweite Massenanalysator (Q2), der ebenfalls auf die m/z -Verhältnisse 135 und 137 eingestellt ist, lässt nur noch die Cäsiumionen passieren, welche nun störungsfrei gemessen werden können.

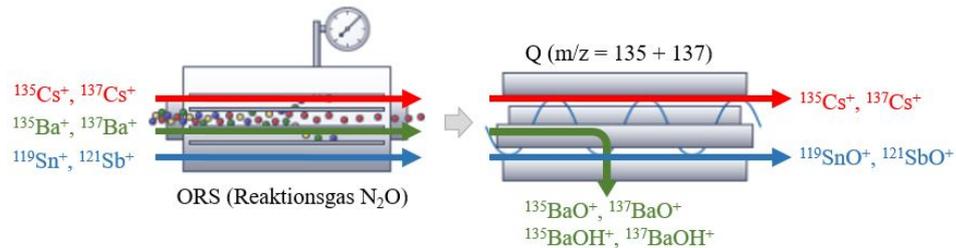


Abbildung 2.8: Single-Quadrupol-MS. Alle Ionen gelangen in die Reaktionszelle und können dort mit dem Reaktionsgas reagieren. Q ist auf ein m/z von 135 und 137 eingestellt. Die Ba-Ionen reagieren in der Reaktionszelle und werden entfernt, jedoch entstehen neue polyatomare Interferenzen, die die Messung der Cs-Ionen jetzt stören. Nach: [1]

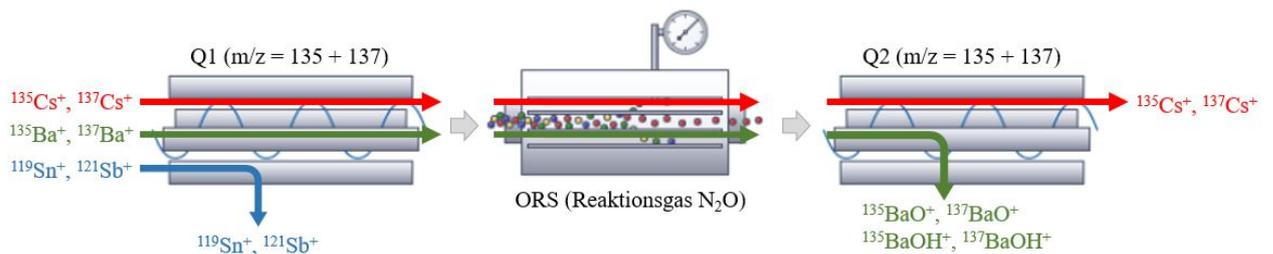


Abbildung 2.9: Tripel-Quadrupol-MS. Alle Ionen mit einem m/z von 135 und 137 passieren Q1. $^{135}\text{Ba}^+$ und $^{137}\text{Ba}^+$ reagieren mit N_2O in der Reaktionszelle zu $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ und $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$. Q2 misst weiterhin bei einem m/z von 135 und 137, sodass die Ionen $^{135}\text{Cs}^+$ und $^{137}\text{Cs}^+$ störungsfrei gemessen werden können. Nach: [1]

3 Analytische Methoden

Dieses Kapitel gibt einen Einblick in die verschiedenen analytischen Methoden, die zur Anfertigung dieser Arbeit verwendet wurden.

3.1 Massenspektrometrie

3.1.1 Einführung

Die Massenspektrometrie (MS) ist ein Analyseverfahren, welches Ionen nach ihrem Masse zu Ladungs Verhältnis (m/z) durch ein elektrisches oder magnetisches Feld oder der Kombination aus beiden trennt. Dadurch ist es möglich, sowohl qualitative als auch quantitative Informationen für organische und anorganische Analyten zu erhalten. Schon kleinste Substanzmengen reichen aus, um massenspektrometrisch die relativen Molekülmassen, Elementzusammensetzungen, Isotopenhäufigkeiten, Ionisationspotentiale und Struktureinheiten zu bestimmen. Zudem können ionenbildende Substanzen über einen weiten dynamischen Massenbereich von 5 Da bis 1,5 MDa analysiert werden. Die MS zeichnet sich durch ihr großes Einsatzgebiet aus und weist für eine Vielzahl an Elementen sehr geringe Nachweisgrenzen bis in den ppt- und ppq-Bereich auf. Zudem gibt es ein großes Spektrum an Massenspektrometern mit unterschiedlichen Aufbauten mit daraus resultierten Empfindlichkeiten und Auflösungen, sodass vielseitige Fragestellungen bedient werden können.[5, 11, 20, 34]

3.1.2 Aufbau

Im Bereich der Massenspektrometrie gibt es eine beachtliche Anzahl an unterschiedlichen Aufbaumöglichkeiten. Unter anderem auch die Kombination mit anderen Analysensystemen, wie die Gas- oder Hochleistungsflüssigkeitschromatographie. Im Folgenden wird der Aufbau des Tripel-Quadrupol-ICP-Massenspektrometers (ICP-QQQ-MS) (s.Abb. 3.1), welches in dieser Arbeit verwendet wurde, gezeigt und erläutert. Die dazugehörigen technischen Details können der Tabelle 3.1 im Anhang entnommen werden.

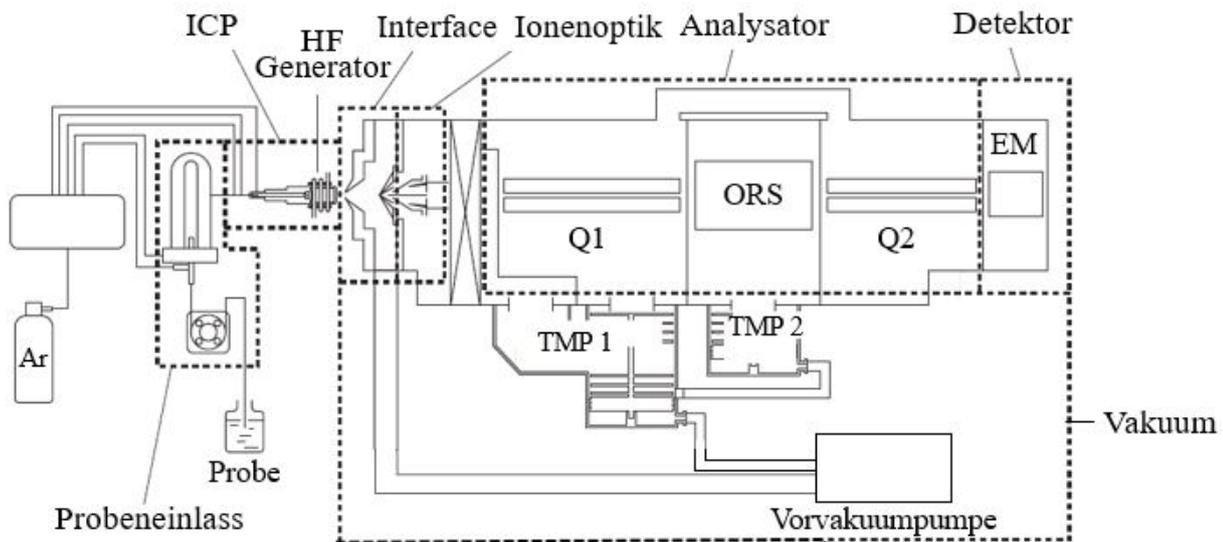


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des verwendeten Massenspektrometers. (HF = Hochfrequenz, EM = Elektronenmultiplier, Q = Quarupol, ICP = Induktiv gekoppeltes Plasma, ORS = Kollisions-/Reaktionszelle, TMP = Turbomolekulpumpe) Nach: [2]

Bei dem verwendeten Massenspektrometer handelt es sich um ein MS/MS-System auch Tandem-Massenspektrometer genannt. Ein MS/MS zeichnet sich dadurch aus, dass zwei Massenanalysatoren, getrennt von einer Kollisions-/Reaktionszelle, hintereinander geschaltet sind.[25, 39]

Einlasssystem

Das Einlasssystem ist dafür verantwortlich, die Probe in die Ionenquelle zu überführen. Je nach Probenart (fest, flüssig, gasförmig) kommen verschiedene Ausführungen zum Einsatz.

Für flüssige Proben werden meist Zerstäuber eingesetzt, die die Lösung in ein Aerosol überführen, welches dann in die Ionenquelle gelangt. Bei dem eingesetzten Zerstäuber handelt es sich um einen Meinhard-Zerstäuber. Der Meinhard-Zerstäuber ist ein pneumatischer Zerstäuber, bei dem durch ein Inertgasstrom (Argon) eine Sogwirkung auf die Probenlösung ausgeübt wird. Dadurch wird die Lösung mitgerissen und in kleine Tröpfchen zerteilt. Größere Tropfen werden durch eine Sprühkammer abgefangen, sodass nur die feinsten Tröpfchen in die Ionenquelle transportiert werden. Der Aufbau des verwendeten Probeneinlasssystems ist in Abbildung 3.2 gezeigt.[5, 11]

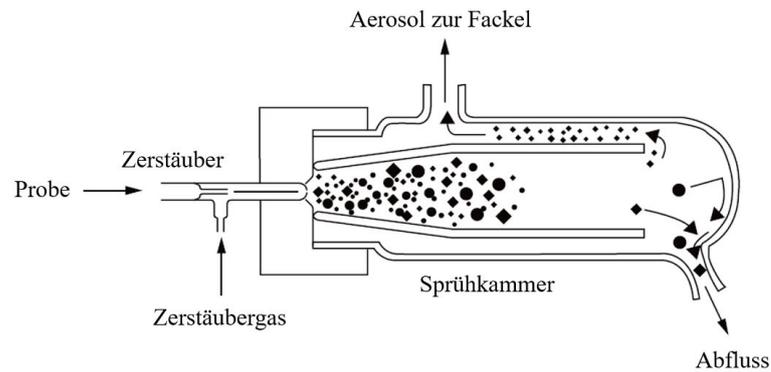


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines Probeneinlasssystems für flüssige Proben.[2]

Ionenquelle

Die Erzeugung der Ionen erfolgt in einem induktiv gekoppeltem Plasma (ICP, engl.: *Inductively Coupled Plasma*). Das Plasma ist eine elektrisch leitende gasförmige Mischung aus Ionen und Elektronen und wird am Ende einer Plasmafackel erzeugt (s. Abb. 3.3).

Die Plasmafackel besteht aus drei konzentrischen Quarzröhren. Durch das innere Rohr erfolgt der Transport des Proben-aerosols, durch das mittlere Rohr die Zufuhr von Argon als Hilfsgas und durch das äußere Rohr wird Argon als eigentliches Plasmagas eingeleitet. Das obere Ende der Plasmafackel ist von einer Hochfrequenzinduktionsspule (HF-Spule) umgeben. Durch den Funken einer Tesla-Spule erfolgt die Anfangsionisierung des Argons. Die gebildeten Ionen und Elektronen treten mit dem fluktuierenden Magnetfeld der Induktionsspule in Wechselwirkung, nehmen Energie auf und erzeugen weitere Elektronen und Ionen. Diese bewegen sich auf einer geschlossenen Kreisbahn innerhalb der Spule. Der Widerstand gegen diese Bewegung führt zu ohmscher Aufheizung mit Temperaturen bis zu 10 000 K. Gelangt das Proben-aerosol in das Plasma, wird zunächst das Lösungsmittel verdampft und anschließend die Probenbestandteile atomisiert und ionisiert.[5, 20, 24]

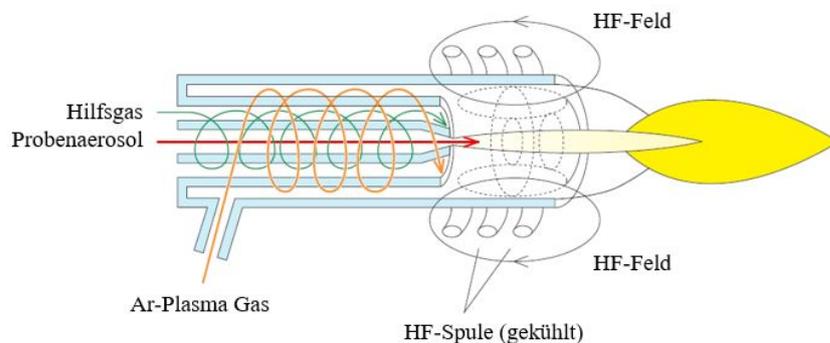


Abbildung 3.3: Darstellung einer ICP-Fackel.[2]

Interface und Ionenoptik

Die bei Normaldruck im Plasma erzeugten Ionen müssen in den bei Hochvakuum arbeitenden Massenanalysator überführt werden. Dies wird durch das sogenannte Interface (s. Abb. 3.4) realisiert. Das Interface besteht aus zwei Conen. Der Sampler-Cone, auf deren Öffnung direkt das Plasma gerichtet ist, und der Skimmer-Cone, die die Abgrenzung zur Ionenoptik und dem dahinter befindlichen Massenanalysator ist. Die Conenspitzen bestehen aus einem Metall mit hoher Wärmeleitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit, meist Nickel (wie in dieser Arbeit) oder Platin. Zwischen den beiden Conen befindet sich der erste Vakuumbereich mit einem Druck von 150 Pa. Durch diesen Unterdruck werden die im Plasma erzeugten Ionen Richtung Massenanalysator gezogen. Hinter der Skimmer-Cone beginnt der Hochvakuumbereich mit einem Druck von etwa 10^{-4} Pa.

Darauf folgt die Ionenoptik. Sie dient der Fokussierung des Ionenstrahls und zur Entfernung von Photonen und Neutralteilchen, welche die Detektion stören würden. Der Ionenstrom durchläuft eine Reihe von Ionen-Linsen mit unterschiedlichen Spannungen, wodurch die Ionen abgelenkt werden. Die Photonen und Neutralteilchen hingegen werden nicht aus ihrer Flugbahn abgelenkt, treffen jedoch auf ein Hindernis und gelangen so nicht in den Massenanalysator.[5, 20]

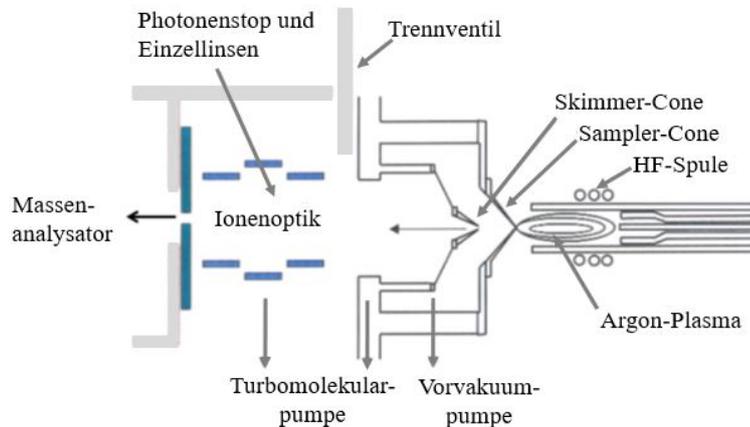


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Interface und der Ionenoptik eines ICP-MS-Systems.[41]

Massenanalysator

Für MS/MS-Anwendungen werden immer zwei Massenanalysatoren benötigt. Im Fall des hier eingesetzten Tripel-Quadrupol-Massenspektrometers handelt es sich dabei um zwei baugleiche Quadrupole.

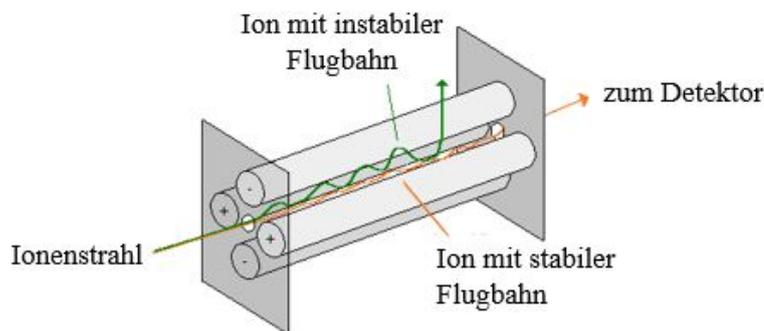


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau eines Quadrupols.[38]

Der Quadrupol (s. Abb. 3.5) selbst besteht aus vier Metallstäben, die parallel zueinander angeordnet sind und die als Elektroden dienen. Die diagonal gegenüberliegenden Stäbepaare besitzen das gleiche elektrische Potential einer Gleichstromquelle, welche zusätzlich von einer variablen Hochfrequenzwechselfeldspannung überlagert wird. Diese beiden Spannungen können so gewählt werden, dass nur Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis eine stabile Flugbahn entlang des Quadrupols haben. Alle anderen Ionen treffen auf die Metallstäbe, werden neutralisiert und erreichen den Detektor nicht.[11, 32, 34]

Kollisions-/Reaktionszelle

Die Kollisions-/Reaktionszelle (ORS, *Octopole Reaction System*) befindet sich zwischen den beiden Quadrupolen. Sie ist ein Oktopol und weist einen sehr ähnlichen Aufbau wie die Quadrupole auf. Im Gegensatz zum Quadrupol wird hier keine Wechselfeldspannung angelegt, sodass alle Ionen, die den ersten Quadrupol verlassen, in die Kollisions-/Reaktionszelle gelangen und auch wieder verlassen können. In die Zelle können verschiedene Gase, wie z.B. He, H₂, O₂ und N₂O eingeleitet werden. Je nach verwendetem Gas kommt es in der Zelle dann zu Kollisionen (He) oder Reaktionen (H₂, O₂, N₂O) zwischen den hindurch geleiteten Ionen und dem eingesetzten Gas.

Detektor

Grundsätzlich haben Detektoren in der Massenspektrometrie die Aufgabe den nach ihrem m/z -Verhältnis aufgetrennten Ionenstrom in einen elektrisch messbaren Strom umzuwandeln. In dem verwendeten Gerät ist dies mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) (s. Abb. 3.6) realisiert. Die Funktionsweise eines SEV-Detektors ähnelt dem eines optischen Photomultipliers. Ein auf die Konversionsdynode auftreffendes Ion generiert zwei bis drei Elektronen, die in Richtung einer diskreten Dynodenkaskade beschleunigt werden und bei

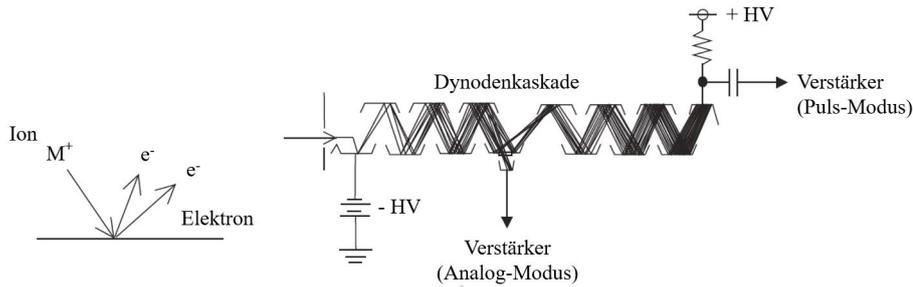


Abbildung 3.6: Schematische Funktionsweise eines Sekundärelektronenvervielfachers.[2]

jedem Auftreffen weitere Elektronen herausschlagen und somit eine Elektronenlawine auslösen, die als Messsignal detektiert wird. Der SEV-Detektor zeichnet sich durch eine geringe Nachweisgrenze sowie einen großen dynamischen Bereich über elf Größenordnungen aus.[11, 20, 24, 34]

3.2 Gammaspektrometrie

Die Gammaspektrometrie ermöglicht es, Radionuklide zu detektieren, welche Gammastrahlung emittieren. Große Anwendung findet es besonders in der Überwachung von Radioaktivität in der Umwelt, da viele relevante Spalt- und Aktivierungsprodukte charakteristische Gammaquanten emittieren. Zudem kann meist auf eine aufwendige Probenaufbereitung verzichtet werden, was auch an dem guten Ansprechvermögen der heutigen Detektoren liegt, sodass Aktivitäten in der Größenordnung von 1 Bq in annehmbarer Zeit gemessen werden können.[10]

3.2.1 Gammastrahlung

γ -Strahlung ist eine ungeladene elektromagnetische Strahlung, mit einer von ihrer Frequenz abhängigen, Energie. Sie entsteht im Inneren von Kernen nach einer vorhergegangenen Kernreaktion, wie es beispielhaft in der folgenden Gleichung (3.1) gezeigt ist:



Die Wechselwirkung von γ -Photonen mit Materie kann auf verschiedene Arten erfolgen. Die Wichtigsten sind der Photoeffekt, der Comptoneffekt und die Paarbildung. Alle drei Prozesse führen zu einer teilweisen oder vollständigen Übertragung der Photonenenergie auf die Elektronenenergie (s. Abb. 3.7).

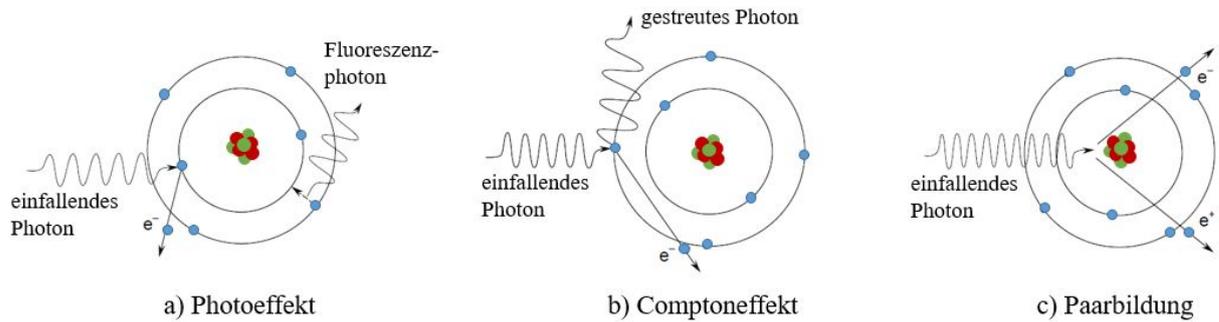


Abbildung 3.7: Mögliche Wechselwirkungsprozesse von Photonen mit Materie. [42]

Beim Photoeffekt findet eine Wechselwirkung des γ -Photons mit einem Elektron des Absorberatoms statt, bei dem das Photon zerfällt und an seiner Stelle ein Photoelektron aus der Elektronenschale erzeugt. Das Photoelektron besitzt dabei eine Energie (E_{e^-}) von:

$$E_{e^-} = h\nu \cdot E_b \quad (3.2)$$

Wobei E_b die Bindungsenergie des Elektrons in seiner ursprünglichen Hülle darstellt. Die entstandene Elektronenvakanz im Absorberatom, wird durch Einfangen eines freien Elektrons oder Umlagerung von Elektronen aus höheren Schalen des Atoms beseitigt.[21, 42]

Der Comptoneffekt findet zwischen einem Elektron im absorbierenden Material und einem γ -Photon statt. Erzeugt wird dabei ein Rückstoßelektron und ein gestreutes γ -Photon. Die Energieverteilung hängt dabei vom Streuwinkel ($\theta = 0^\circ$ bis 180°) ab. Die maximale Energieübertragung auf das Rückstoßelektron erfolgt bei einem Winkel von $\theta = 180^\circ$.[21, 42]

Sind γ -Photonen mit einer Energie, welche oberhalb der doppelten Ruheenergie eines Elektrons (1022 keV) liegt, vorhanden, ist der Prozess der Paarbildung möglich. Das γ -Photon wird im Feld eines Kerns vernichtet und im Zuge dessen durch ein Elektron-Positron-Paar ersetzt. Treffen Positronen auf Elektronen entstehen zwei Quanten mit einer Energie von jeweils 511 keV, die als Vernichtungsstrahlung bezeichnet wird.[21, 42]

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer der beschriebenen Wechselwirkungen ist in Abbildung 3.8 anschaulich dargestellt. Sie ist abhängig von der Energie des γ -Photon $h\nu$ und der Protonenzahl Z . Die Linie links stellt die Energie dar, bei der Photoeffekt und Comptoneffekt als Funktion der Absorber-Protonenzahl gleichermaßen wahrscheinlich sind. Die Linie rechts zeigt die Energie, bei der Compton-Streuung und Paarbildung gleichermaßen wahrscheinlich sind. Auf dem Plot sind also drei Bereiche definiert, in denen jeweils der Photoeffekt, der Comptoneffekt und die Paarbildung dominieren.[21]

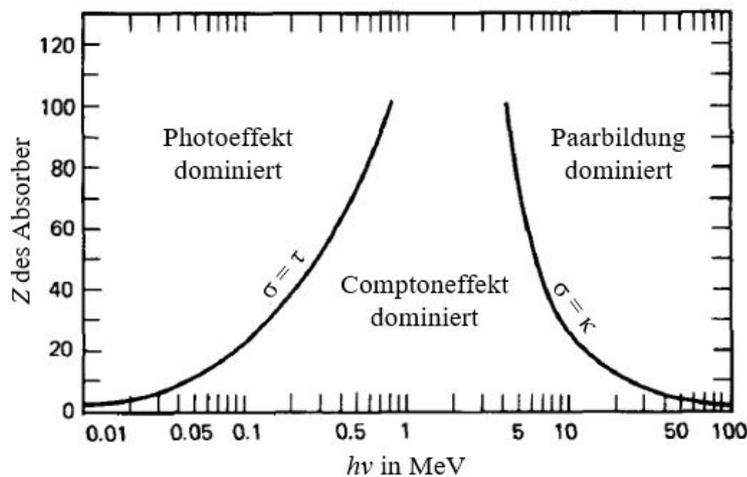


Abbildung 3.8: Relative Wichtungsfaktoren der drei Haupttypen der Gammastrahlenwechselwirkung. Die Linien zeigen die Werte von Z und $h\nu$, bei denen die beiden benachbarten Effekte gerade gleich sind.[21]

3.2.2 Aufbau eines Gammaspektrometers

Der Aufbau eines Halbleiterdetektors besteht grundsätzlich aus einem Germaniumdetektor, der Abschirmung, der Elektronik und einer Auswerteeinheit. Abb. 3.9 zeigt schematisch den typischen Aufbau eines Gammaspektrometers.

Halbleiterdetektoren

Für die Detektion von γ -Photonen müssen diese in ein elektrisches Signal umgewandelt werden. Dafür werden zumeist Halbleiterkristalle aus reinst-Silizium oder -Germanium verwendet. Der Nachweis eines Photons erfolgt beim Durchgang durch den Kristall, bei dem Ladungsträger freigesetzt und gemessen werden (s. Abb. 3.10). Die Ladungsträger sind frei bewegliche Elektronen (Donorelektron, negative Ladung) und Elektronenlöcher (Akzeptorplatz, positive Ladung).[21, 42]

Die Herstellung von hochreinem Germanium mit einer Verunreinigung von kleiner 1 Teil in 10^{12} wird als HPGe (high purity germanium) bezeichnet. Dennoch reichen diese Verunreinigungen und Kristallbaufehler aus, um bei höheren Temperaturen Eigenleitfähigkeit und ein daraus resultierendes elektronisches Grundrauschen zu erzeugen. Damit dies die Detektion der Photonen nicht stört, werden die Kristalle mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt, was die Beweglichkeit der Elektronen reduziert.[21, 42]

Das gezielte Einbringen von Fremdatomen führt zu einem dauerhaften Vorhandensein von Ladungsträgern. Unterschieden wird dabei zwischen p-Typ, wo Elektronenakzeptor-

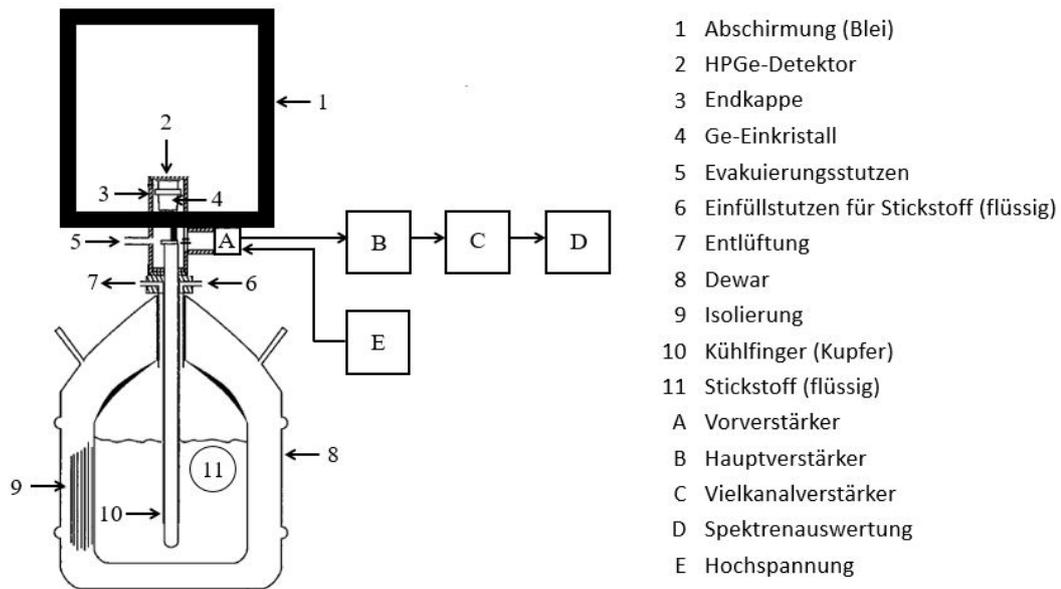


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau eines Gammadetektors. Nach: [10]

Elemente eingebracht werden (Bor, Aluminium) und n-Typ, wo mit Elektronendonator-Elemente (Arsen, Phosphor) dotiert wird. Werden beide Typen kombiniert, so dass sich die Ladungen so gut wie kompensieren, wird dies als i-Typ bezeichnet. Dabei entsteht eine Verarmungszone (intrinsische Zone), die nahezu frei von beweglichen Ladungsträgern ist. Auch in der Grenzschicht zwischen einem n- und p-Halbleiter entsteht eine ladungsträgerfreie Zone durch Diffusion der Ladungen in den komplementären Halbleiterbereich. Diese Zone wird vergrößert, wenn der Detektor in Sperrrichtung betrieben wird. Die Größe der Verarmungszone ist von Relevanz, da es das aktive Volumen im Halbleiterdetektor ist, in welchem der Nachweis von γ -Photonen erfolgt, weil hier zusätzliche Ladungspaare durch die Wechselwirkung erschaffen werden. Die entstehende Spannungsänderung kann gemessen und über einen Vorverstärker und einen Impulshöhenanalysator ausgewertet werden.[21, 24]

Für die Darstellung der Energiespektren werden häufig Vielkanalanalysatoren (engl.: *multichannel analyzer*, MCA) verwendet. Diese zählen und sortieren die Ereignisse im Detektor nach ihrer Energie in Kanäle. Jeder Kanal entspricht einem bestimmten Energiebereich, dessen Zuordnung kalibriert werden muss. Dieses analoge Signal kann dann in eine digitale Information, das Spektrum, konvertiert werden.[21, 42]

In Tabelle 3.9, im Anhang, können die technischen Daten des verwendeten Detektors eingesehen werden.

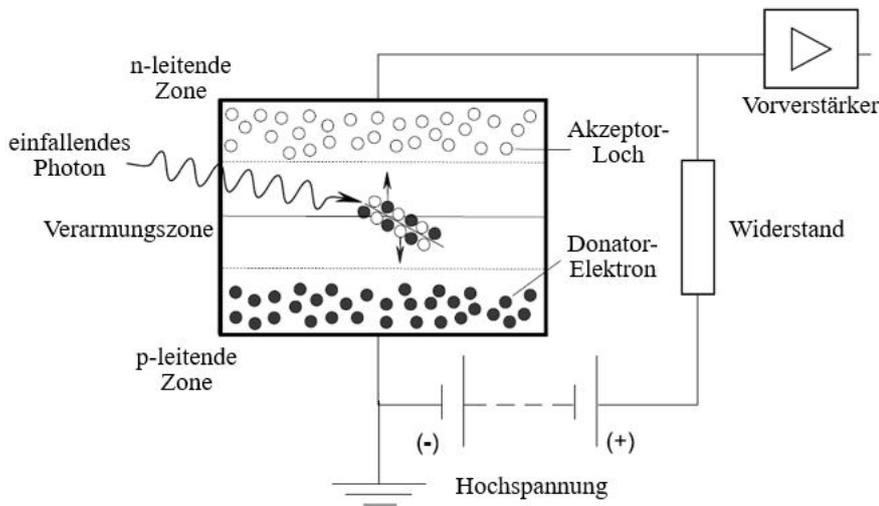


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau eines Halbleiterdetektors.[42]

Gamma-Spektrum

Aufgrund der verschiedenen Wechselwirkungen der Gamma-Strahlung mit Materie weist das Gamma-Spektrum eine Reihe an Peaks auf. An einem Spektrum von ^{40}K (s. Abb. 3.11) werden die wichtigsten gezeigt und erläutert.

Der Photopeak (engl.: *Full-Energy-Peak*) ist das Ergebnis des Photoeffekts, bei dem der Energieübertrag der γ -Photonen ohne Verlust erfolgt. Dieser Peak wird zur Identifizierung der Radionuklide herangezogen. Energieverluste können durch den bereits erläuterten Compton-Effekt auftreten. Da diese Verluste winkelabhängig sind, wird das sogenannte Compton-Kontinuum erzeugt. Die Compton-Kante ist dabei der maximale Energieübertrag (Streuwinkel von 180°). Treten nach einem Compton-Prozess weitere Stöße auf, existiert zu höheren Energien verschoben noch ein Multiple-Compton-Bereich. Ein Rückstreupeak entsteht, wenn ein γ -Photon nach Verlassen des Detektors wieder in Richtung Detektor gelenkt wird.[21, 42]

Bei hohen Gammaenergien ist das Entweichen von Annihilationsstrahlung nach der Paarbildung im Detektor von großer Bedeutung. Das bei der Paarbildung entstandene Positron wird annihiliert und erzeugt dabei zwei Annihilationsphotonen mit einer Energie von jeweils 511 keV, sichtbar als Annihilationspeak. Die Photonen können den Detektor auch ohne Wechselwirkung verlassen und einen Teil der Gammaenergie abtransportieren. Entweicht ein Photon erscheint ein Peak (*single escape*, SE) mit einer Energie von 511 keV kleiner als der Photopeak. Verlassen beide Annihilationsphotonen den Detektor, führt dies zu einem Peak (*double escape*, DE), welcher dem Photopeak mit 1022 keV vorgelagert ist.[21, 24, 42]

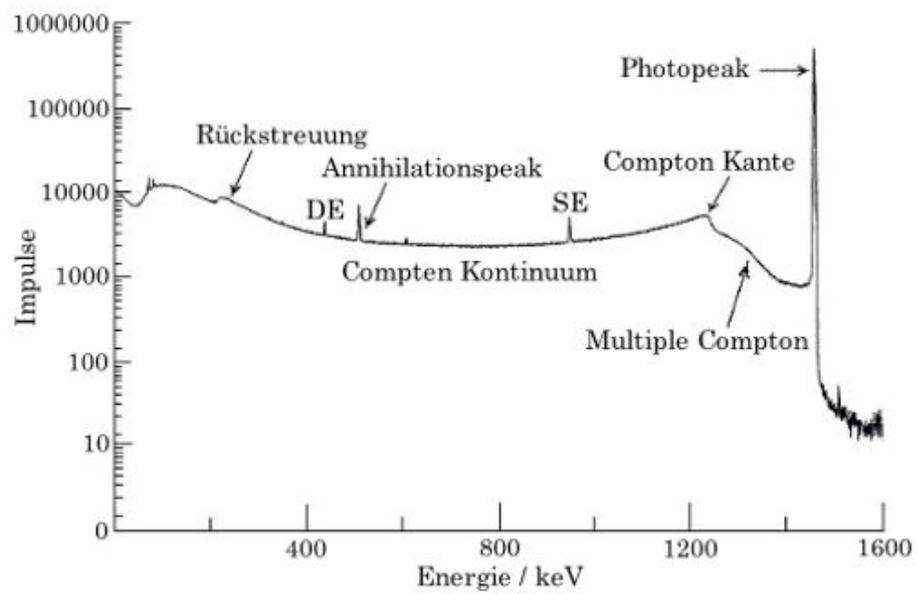


Abbildung 3.11: Beispiel für ein γ -Spektrum von ^{40}K . [21]

4 Probenvorbereitung

In diesem Kapitel wird die Durchführung zur Abtrennung und Anreicherung von Cäsium aus wässrigen Medien mit AMP-PAN beschrieben (s. Abb. 4.3). Die Durchführung basiert auf den bereits erprobten Methoden von Zheng et. al., Russell et. al. und Epov et. al [15, 29, 36, 45, 46] so wie den Erkenntnissen aus den in Kapitel 6 erläuterten Versuchen.

1. Vor der Probenpräparation:

- Die ^{137}Cs Aktivität der Probe mittels Gammaskpektrometrie ermitteln, um festzustellen, ob für die anschließende Bestimmung ausreichend Aktivität vorhanden ist und wie viel Probenmaterial für eine erfolgreiche Analyse eingesetzt werden muss.
- Nur konditionierte Probengefäße verwenden.

2. Cs Abtrennung mit AMP-PAN:

- max. 100 mL Probe mit 50 mg AMP-PAN für 1 h auf einer Rührplatte mit Magnetrührer im Becherglas rühren.
- Anschließend das AMP-PAN über eine 2 mL-Säule mit Fritte abfiltrieren. (Für die Probenaufgabe eignet sich eine Eppendorf-Pipette) Spülen des Becherglases und AMP-PAN mit 10 mL MilliQ- H_2O .

3. Cs-Elution vom AMP-PAN:

- Zum Lösen des Cs vom AMP-PAN wird 3 x 5 mL 1% (v/v) NH_4OH in die 2 mL-Säule gegeben. Es ist von Vorteil, wenn das AMP-PAN dabei aufgewirbelt wird. Das AMP-PAN, welches vorher gelb ist, wird dabei farblos. (s. Abb. 4.1)



Abbildung 4.1: links: AMP-PAN vor der Cs-Desorption. rechts: AMP-PAN nach der Cs-Desorption.

4. Vorbereiten der Kationenaustauschersäule:

- 1 g Harz (Dowex 50WX8) mit MilliQ-H₂O (~5 mL) aufschlämmen, in eine 2 mL-Säule mit Fritte füllen und gravimetrisch absetzen lassen. Wenn das Wasser durchgelaufen ist, auf das Harz vorsichtig eine kleine Quarzglaswollschicht stopfen. (s. Abb. 4.2)
- Konditionieren des Harzes mit:
 - I. 10 mL 1 mol L⁻¹ HNO₃
 - II. 10 mL MilliQ-H₂O
 - III. 10 mL 1 % (v/v) NH₄OH

5. Cs-AMP-Lösung aufreinigen:

- Die Cs-AMP-Lösung aus Schritt 3 auf die vorbereitete Kationenaustauschersäule geben.
- Spülen des Probengefäßes mit 10 mL MilliQ-H₂O und ebenfalls auf die Kationenaustauschersäule geben.

6. Cs-Elution von Kationenaustauschersäule:

- Elution mit 20 mL 1 mol L⁻¹ HNO₃. Eluat in 50 mL Zentrifugenröhrchen auffangen.

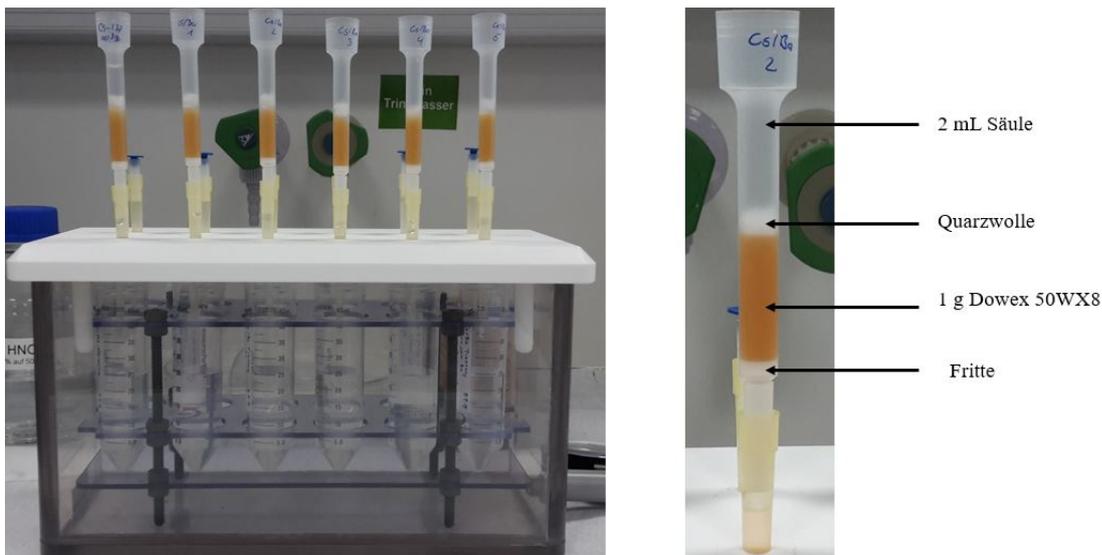


Abbildung 4.2: Aufbau einer Kationenaustauschersäule.

7. Probenvorbereitung für die MS:

- Das Cs-Eluat bis zur Trockene eindampfen und in 5 mL 2%iger HNO_3 aufnehmen.

8. Anmerkungen:

- Alle Säulenelutionen nur gravimetrisch durchlaufen lassen.
- Sollte eine Säule einmal nicht von alleine durchlaufen, kann etwas Druck von oben ausgeübt werden.
- Eine Unterbrechung der Probenvorbereitung eignet sich am besten nachdem das Cs vom AMP-PAN gelöst wurde.

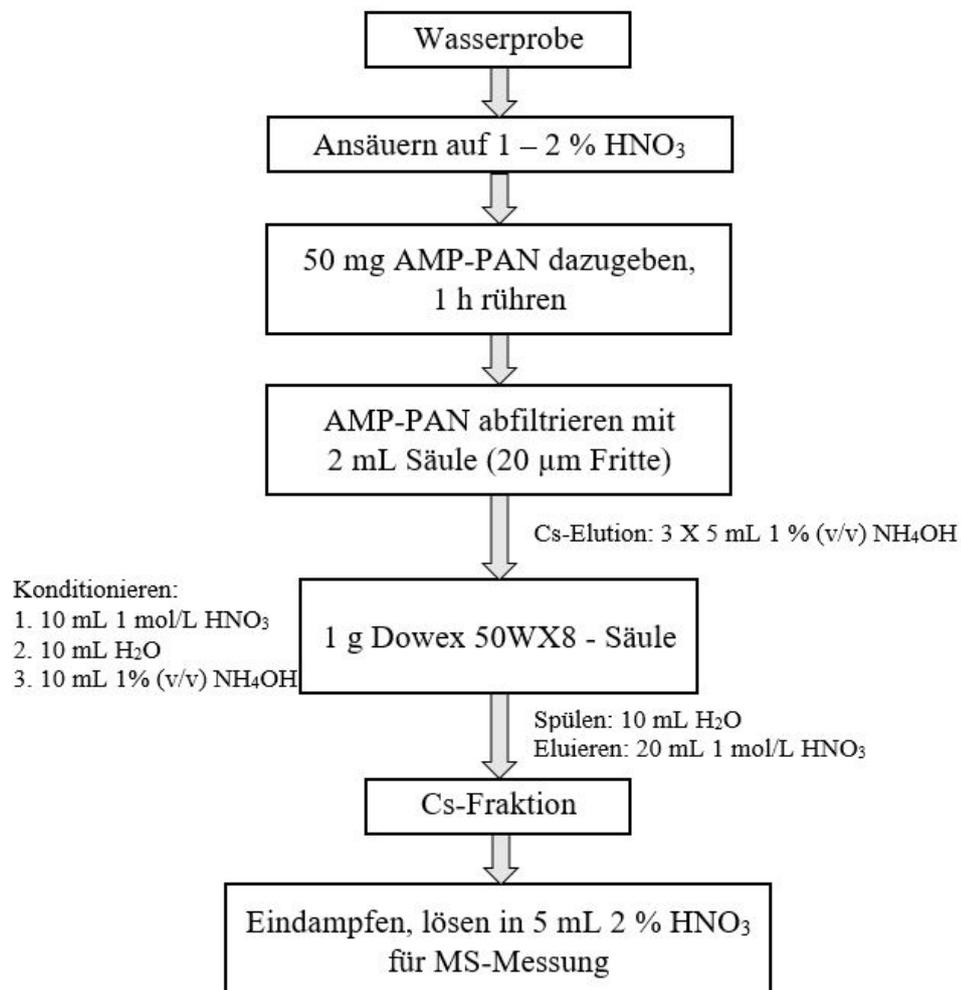


Abbildung 4.3: Flussdiagramm des entwickelten analytischen Verfahrens zur Bestimmung von ^{135}Cs und ^{137}Cs in Umweltproben durch AMP-PAN Cs-Trennung und ICP-MS/MS-Detektion.

5 Bedienungsanleitung des Agilent 8900 für die Radiocäsiumanalytik

Dieser Abschnitt erläutert die Bedienung des ICP-QQQ-MS, für die Durchführung von Messungen für das Verhältnis von $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$.

1. Probenvorbereitung: Die Proben werden wie in Kapitel 4 beschrieben vorbereitet. Für eine einwandfreie Messung sollte ein minimales Probenvolumen von 5 mL vorhanden sein. Die Probengefäße werden offen in den Autosampler gestellt.
2. Vor dem Starten der ICP-QQQ-MS sind folgende Schritte durchzuführen:
 - Füllmengen der Gase kontrollieren. Die Ar-Flaschen befinden sich draußen bei der zentralen Gasversorgung. Die N_2O -Flasche ist unter der MS am Tischbein (links vorne) fixiert und die He-Flasche steht hinter der MS.
 - Öffnen der Ar-Leitung (Manometeranzeige etwa 7 bar, s. Abb. 5.1).



Abbildung 5.1: Position der Argonleitung. Absperrventil in senkrechter Position, Leitung offen (wie in der Abbildung zu sehen). Absperrventil in waagerechter Position, Leitung zu.



Abbildung 5.2: Position des Abfallbehälters und des Kippschalters für die Wasserpumpe.



Abbildung 5.3: Wärmetauscher mit Bedienfeld (rechts).

- Anschalten des Kühlwasserkreislaufes. Hierfür zunächst den Kippschalter der Steckerleiste umlegen (schaltet die Wasserpumpe ein, s. Abb. 5.2) anschließend den Wärmetauscher einschalten (s. Abb. 5.3).
- Spannen der Schläuche an der peristaltischen Pumpe. Auf die richtige Einspannrichtung achten (s. Abb. 5.4).
- Füllstand der Spülsäuren (Vorratsbehälter hinter dem Autosampler und zwei Flaschen im Autosampler) überprüfen und bei Bedarf auffüllen. Die Flaschen im Autosampler öffnen (s. Abb. 5.5).
- Flasche mit der Tune-Lösung öffnen und wenn notwendig auffüllen.
- Füllstand des Abfallbehälters überprüfen und gegebenenfalls entleeren (s. Abb. 5.2).

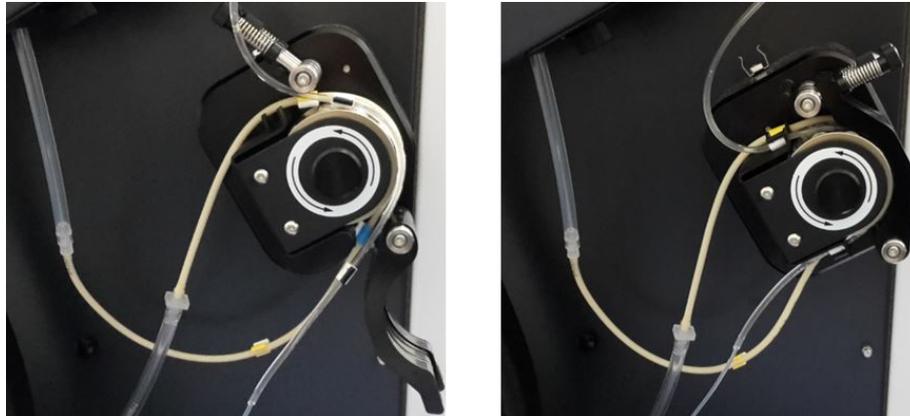


Abbildung 5.4: Peristaltische Pumpe. links: Schläuche nicht eingespannt. rechts: Schläuche eingespannt.

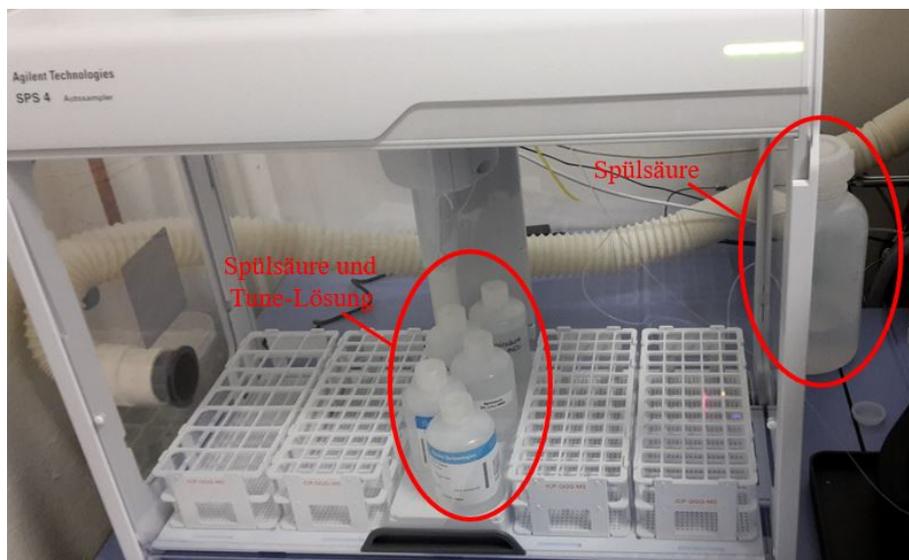


Abbildung 5.5: Autosampler mit den Positionen der Spülsäuren und Tune-Lösung.

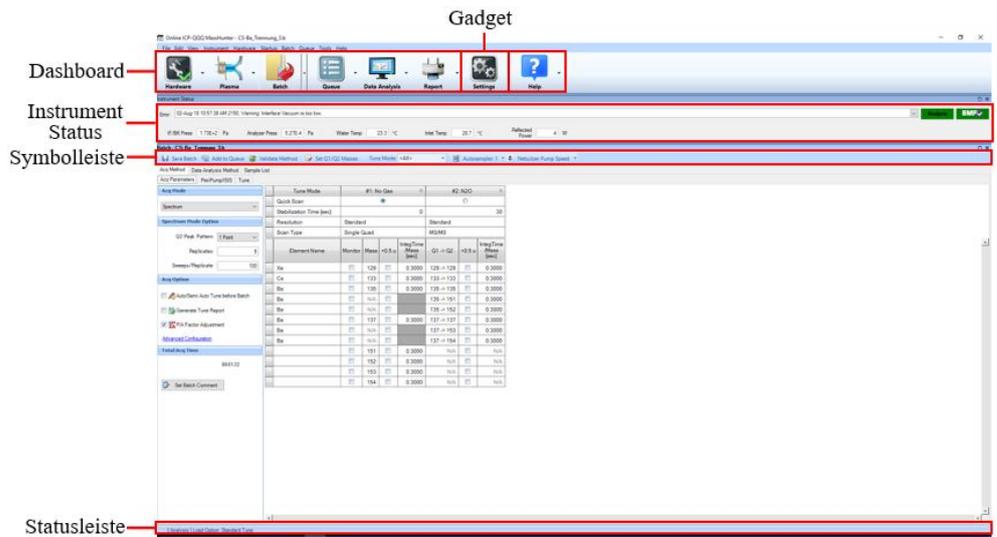


Abbildung 5.6: Übersicht der Bezeichnungen in der Software. Nach: [1]

3. Starten der MS:

- Die MS-Software starten durch Doppelklick auf **ICP-MS Instrument Control** auf dem Windows Desktop und im aufgehenden Dialogfenster **Instrument Control** auswählen. Die Aufteilung der Software ist in Abbildung 5.6 gezeigt.
- Im **Instrument Status**-Bereich muss der Geräte-Modus **Standby** (gelb hinterlegt) angezeigt werden.
- Den Autosampler über den Button **Autosampler** in der Symbolleiste in die Position 1 fahren lassen (s. Abb. 5.7).
- In der Statusleiste auf **Plasma** klicken und die **Hardware Settings** überprüfen.

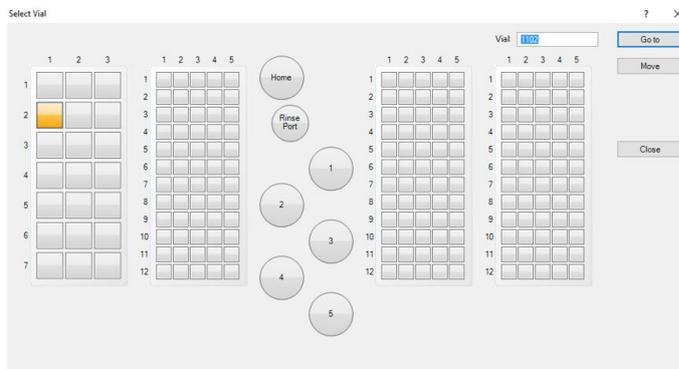


Abbildung 5.7: Autosamplermenü. Position, die orange markiert ist, wird vom Autosampler durch Klicken auf **Go to** angefahren. Nach: [1]

Ausgewählt müssen sein: **Torch Axis**, **Plasma Correction**, **Standard Lenses Tune**, **Resolution/Axis**, **Performance Report** und **Full Spectrum**. Das **EM**-Setting wird einmal im Monat mit durchgeführt.

- Das Plasma zünden durch Doppelklicken auf das **Plasma**-Gadget und im erscheinenden Bestätigungsdialogfeld auf **Yes** klicken. Der Zündvorgang ist abgeschlossen wenn der Geräte-Modus im **Instrument Status**-Feld von **Standby** zu **Analysis** (grün hinterlegt) gewechselt ist.
- Nach Zünden des Plasmas kontrollieren, ob die Probe in die Sprühkammer transportiert und abtransportiert wird.
- Durch Klicken auf das **Queue**-Gadget (im Dashboard) erscheint der **Queue**-Bereich, in welchem der Fortschritt der Hardware-Einstellungen angezeigt wird (Auflistung aller Punkte die durchgeführt wurden oder noch ausstehen).
- Sind alle Punkte ausgeführt worden, muss die Performance überprüft werden. Dazu auf das **Hardware**-Gadget klicken. Mit der rechten Maustaste auf die Abbildung des **MS** klicken (über **Mainframe**) und **Performance Report** auswählen. Die aktuellen Werte für **Sensitivity** und **Background** überprüfen. Die Grenzwerte sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Entsprechen die Werte nicht den Grenzen, sind folgende Punkte zu kontrollieren und auszuführen:
 - Wird die richtige Position vom Autosampler angefahren?
 - Ist ausreichend Tune-Lösung vorhanden?
 - Wird die Tune-Lösung ins Plasma geleitet?
 - Zustand der Schläuche in der peristaltischen Pumpe kontrollieren ggf. Schläuche tauschen.
 - Verbindungsstück zwischen Sprühkammer und Torch reinigen.
 - Conen reinigen.
 - Linsenoptik reinigen.

Tabelle 5.1: Grenzwerte für den Performance Report, ab denen Maßnahmen ergriffen werden sollten

Grenzwerte	Channel 1	Channel 2	Channel 3
Sensitivity / Count	< 10000	< 40000	< 25000
Background / Count	> 0,2	> 0,2	> 0,2

4. Einen Batch (Messmethode und Probenliste) erstellen:

- **New Batch Folder** aus dem Pulldown-Menü des **Batch**-Gadgets auswählen und das Dialogfenster **New Batch Folder** wird angezeigt.
- Aus der **Create From**-Liste **Existing Batch** auswählen.
- Auf die **Select**-Schaltfläche klicken, einen bereits vorhandenen Batch auswählen und auf die **Open**-Schaltfläche klicken. Es erscheint das Dialogfeld **Select Batch Contents**.
- Markieren der Auswahlkästchen, der Elemente, die in den neuen Batch übernommen werden sollen, und auf die Schaltfläche **OK** klicken.
- Im Feld **New Batch Name** einen neuen Batch-Namen eingeben und auf **Create** drücken. Die Methode wird erstellt und im **Batch**-Bereich angezeigt.
- Unter der Registerkarte **Acq Method** → **Tune** wird die tägliche Optimierung des Gerätes für die Analyse mit diesem Batch vorgenommen. Dazu wird eine Cs-Lösung mit $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ in 2% HNO_3 benötigt und offen in den Autosampler gestellt.
- Den Reiter **#2 N2O** auswählen.
- In der **Symbolleiste** auf **Autosampler** klicken und die Position der $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cs-Lösung durch Doppelklick auswählen.
- In der **Symbolleiste** auf **Start Signal Monitor** klicken und im Bestätigungsdialogfeld auf **OK** klicken. Jetzt kann das Live-Signal beobachtet werden. Sobald das Cs-Signal auf einen Wert von ca. 30000 Counts gestiegen ist, kann durch Klicken auf **Stop Signal Monitor** die Live-Beobachtung beendet werden.
- Auf **Start Auto Tune** in der Symbolleiste klicken. Das Dialogfeld **Start Auto Tune** erscheint. Dort **All Tune Modes** und **Skip PeriPump/ISIS Program** auswählen und auf **OK** drücken. Das Auto Tune wird gestartet und dauert einige Minuten.
- Ist der Tune beendet wird der Tune-Report gespeichert.
- In der Registerkarte **Sample List** wird die Probenliste erstellt (s. Abb. 5.8).
- In der Spalte **Sample Type** wird **Sample** ausgewählt.
- In die Spalte **Sample Name** wird der Probenname eingetragen.
- In die Spalte **Comment** kann ein zusätzlicher Kommentar eingetragen werden.

Estimated Time for Batch Acquisition: 02:33:44									
	Skip	Sample Type	Sample Name	Comment	Vial#	File Name	Replicates	Level	Total Dil.
1	<input type="checkbox"/>	Sample	Dummy		Comment				
2	<input type="checkbox"/>	Sample	Cs-Blank		1101				
3	<input type="checkbox"/>	Sample	Cs-Std 1 ppt		1102				
4	<input type="checkbox"/>	Sample	Cs-Std 10 ppt		1103				
5	<input type="checkbox"/>	Sample	Cs-Std 100 ppt		1104				
6	<input type="checkbox"/>	Sample	Cs-Std 1 ppb		1105				
7	<input type="checkbox"/>	Sample	Cs-Std 10 ppb		1106				
8	<input type="checkbox"/>	Sample	Dummy		3				
9	<input type="checkbox"/>	Sample	Dummy		3				
10	<input type="checkbox"/>	Sample	Ba-Blank		3101				
11	<input type="checkbox"/>	Sample	Ba-Std 1 ppt		3102				
12	<input type="checkbox"/>	Sample	Ba-Std 10 ppt		3103				
13	<input type="checkbox"/>	Sample	Ba-Std 100 ppt		3104				
14	<input type="checkbox"/>	Sample	Ba-Std 1 ppb		3105				
15	<input type="checkbox"/>	Sample	Ba-Std 10 ppt		3106				

Abbildung 5.8: Beispiel einer Probenliste. Nach: [1]

- In der Spalte **Vial#** wird die Position der Probe eingetragen. Dazu entweder auf den Pfeil in der Zelle klicken, um das Schema des Autosamplers aufzurufen und dort die Position durch Doppelklick auswählen oder direkt den Positionscode eintragen. (Positionscode: 1. Zahl: Recknummer von links beginnend, 2. Zahl: Reckspalte von links beginnend, 3. und 4. Zahl: Position in der Reckspalte, Beispiel: 2407 = Reck 2, Spalte 4, Position 7)
- Klicken auf **Validate Method** in der Symbolleiste überprüft die Einstellungen im Batch. Wenn ein oder mehr Fehler in der Methode gefunden wurden, werden diese im Fenster **Method Error List** angezeigt. Durch Doppelklicken auf die Fehlermeldung wird die Stelle aufgerufen, wo sich dieser befindet. Ist die Methode in Ordnung, erscheint ein Dialogfeld, welches mit **OK** quittiert wird.
- Batch speichern durch Klicken auf **Save Batch** in der Symbolleiste.
- Klicken auf **Add to Queue** in der Symbolleiste startet die Messung.
- Ein neues Fenster **Online ICP-QQQ Data Analysis** öffnet sich, in welchem die Messdaten angezeigt werden (s. Abb. 5.9).
- Zurückwechseln in das **Online ICP-QQQ MassHunter**-Fenster. Dort wird der Fortschrittsstatus im **Queue**-Bereich angezeigt. Dazu auf das **Queue**-Gadget klicken.
- Im **Queue**-Bereich kann die Probenliste auch während der Messung verändert werden. Dazu in der angezeigten Probenliste eine Probe auswählen, die noch nicht

Sample							129 Xe [No Gas]		131 Xe [No Gas]		133 Cs [No Gas]		135 Ba [No Gas]		137 Ba [No Gas]		
	Rjct	Date File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Comment	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD
1	<input type="checkbox"/>	001SMPL.d	01-Aug-18 10:33:04 AM	Sample		Dummy		1830.16	4.8	1562.79	2.2	20.66	40.2	47.33	23.6	68.67	22.1
2	<input type="checkbox"/>	002SMPL.d	01-Aug-18 10:35:33 AM	Sample		Dummy		1836.16	4.5	1464.11	4.8	16.00	82.5	40.67	21.2	90.67	16.7
3	<input type="checkbox"/>	003SMPL.d	01-Aug-18 10:38:00 AM	Sample		Ba-Blank		1854.16	2.4	1457.44	8.3	34.67	24.1	346.01	12.7	576.02	4.5
4	<input type="checkbox"/>	004SMPL.d	01-Aug-18 10:40:36 AM	Sample		Ba-Std 1 ppt		1791.49	3.8	1496.11	2.9	24.66	31.1	4292.80	4.1	7535.05	1.1
5	<input type="checkbox"/>	005SMPL.d	01-Aug-18 10:43:02 AM	Sample		Ba-Std 10 ppt		1801.49	5.0	1489.44	8.4	24.67	20.5	5303.88	4.6	9391.00	2.1
6	<input type="checkbox"/>	006SMPL.d	01-Aug-18 10:45:27 AM	Sample		Ba-Std 100 ppt		1737.48	2.5	1468.11	5.8	280.01	13.5	19730.52	0.6	34924.57	0.6
7	<input type="checkbox"/>	007SMPL.d	01-Aug-18 10:47:56 AM	Sample		Ba-Std 1 ppb		1758.81	4.6	1491.44	5.1	96.00	20.6	31741.37	1.1	55218.57	1.0
8	<input type="checkbox"/>	008SMPL.d	01-Aug-18 10:50:22 AM	Sample		Ba-Std 10 ppb		1889.50	6.5	1533.45	4.1	690.69	10.0	293353.16	0.4	513203.77	0.4
9	<input type="checkbox"/>	009SMPL.d	01-Aug-18 10:52:46 AM	Sample		Dummy		1792.82	4.1	1485.44	4.7	13.33	30.6	50.67	34.6	90.00	27.1
10	<input type="checkbox"/>	010SMPL.d	01-Aug-18 10:55:21 AM	Sample		Dummy		1828.83	5.3	1561.45	3.4	10.00	23.5	47.33	27.0	83.34	38.0
11	<input type="checkbox"/>	011SMPL.d	01-Aug-18 10:57:50 AM	Sample		Cs-Blank		1844.16	5.5	1585.46	5.9	45.33	42.8	10834.18	2.7	18891.89	0.8
12	<input type="checkbox"/>	012SMPL.d	01-Aug-18 11:00:16 AM	Sample		Cs-Std 1 ppt		1828.83	7.0	1570.79	1.7	407.36	11.8	18685.56	1.6	33002.70	1.2
13	<input type="checkbox"/>	013SMPL.d	01-Aug-18 11:02:51 AM	Sample		Cs-Std 10 ppt		1925.51	3.7	1583.45	2.1	3443.85	2.0	29989.74	1.1	52652.85	1.1
14	<input type="checkbox"/>	014SMPL.d	01-Aug-18 11:05:16 AM	Sample		Cs-Std 100 ppt		1900.84	5.6	1516.78	5.7	32584.81	0.9	24263.20	0.9	42106.81	0.9
15	<input type="checkbox"/>	015SMPL.d	01-Aug-18 11:07:41 AM	Sample		Cs-Std 1 ppb		1892.17	4.1	1580.79	4.5	334778.54	0.3	19001.36	1.3	33435.85	1.4

Abbildung 5.9: Beispiel einer Ergebnisliste. Nach: [1]

gemessen wurde und auf **Start Editing Mode** klicken. Nun können Proben, unterhalb der zuvor gewählten Probe, hinzugefügt oder gelöscht werden. Klicken auf **End Editing Mode** speichert die Veränderungen.

- In der Statusleiste wird die aktuelle Messdauer angezeigt.

5. Nach Beendigung der Messung:

- Plasma durch Doppelklick auf das **Plasma**-Gadget ausschalten. Im angezeigten Bestätigungsdialegfeld auf **Yes** klicken.
- Nachdem das MS wieder im Standby Modus ist (gelbe Leuchten), den Wärmetauscher ausschalten und Schalter an der Steckerleiste umlegen, um Wasserpumpe auszuschalten.
- Ar-Leitung schließen.
- Schläuche aus der peristaltischen Pumpe entspannen.
- Spülsäure- und Tunegefäß verschließen.
- Proben wegräumen.

6. Messdaten als Excel-Datei Exportieren:

- Das Fenster **Online ICP-QQQ Data Analysis** aufrufen.
- Auswählen aller Proben durch Klicken auf das obere linke leere graue Feld in der Batch-Tabelle. An selber Stelle durch Drücken der rechten Maustaste ein Auswahlfenster öffnen und **Export** → **Export Table** auswählen.
- Eine Excel-Datei öffnet sich, die gespeichert werden kann.

- Ist das Fenster **Online ICP-*QQQ* Data Analysis** von der Messung nicht mehr offen, können die Messdaten durch Doppelklick auf **Offline ICP-*QQQ* Data Analysis** auf dem Windows Desktop wieder aufgerufen werden. Dazu **Open Batch Folder** aus dem Pulldown-Menü das **Batch**-Gadgets auswählen und die Datei der Messung öffnen.

7. Anmerkungen:

- Die Tabellen in der Software haben ähnliche Funktionsweisen wie die von Excel-Tabellen.
- Bei Problemen zur Software liegt das **MassHunter Workstation Benutzerhandbuch** am Messplatz.
- Eine Online-Hilfe zu allen Themen wird durch Doppelklick auf das **Help**-Gadget aufgerufen.

6 Versuche zur Methodenoptimierung mit Ergebnissen und Diskussionen

Im folgenden Kapitel werden die Versuche und Ergebnisse gezeigt, die zur Optimierung der Methode zur Bestimmung des $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnis dienen. Die dazu verwendeten Chemikalien sind im Anhang aufgelistet (s. Tab. A.4).

6.1 Chemische Trennung von Cs und Ba

Ein wichtiger Bestandteil der Probenvorbereitung ist, neben der Aufkonzentrierung des Cs, die Reduzierung des, für die MS-Messung störenden, Ba. Ein Teil des Ba wird bereits durch die Eigenschaften des verwendeten AMP-PAN Resin abgetrennt (s. Kapitel 2.2). In einem weiteren Schritt der Probenvorbereitung wird die Probe mit dem bereits angereicherten Cs durch die Anwendung einer Kationentauschersäule aufgereinigt. Das Cs^+ -Ion wird in dem Kationentauscherharz zurückgehalten, störende Anionen, wie z.B. das MoO_4^{2-} (Bestandteil des AMP), binden nicht an das Harz und können mit Wasser von der Säule gespült werden. Das Ba^{2+} -Ion hingegen wird wie das Cäsium von dem Kationentauscherharz zurückgehalten. Um eine Trennung des Cs vom Ba zu ermöglichen, kann die unterschiedliche Adsorptionskraft der Ionen an das Harz ausgenutzt werden. Dazu wurde das Elutionsprofil für Cs und Ba bei unterschiedlichen HNO_3 -Konzentrationen aufgenommen (s. Abb. 6.1, Tab. A.5). Für die Anfertigung der Elutionsprofile wurden jeweils 15 mL einer Lösung aus $10\ \mu\text{g kg}^{-1}$ Cs und Ba in 1 % (v/v) NH_4OH -Lösung auf eine konditionierte Kationentauschersäule mit 1 g Dowex 50WX8 gegeben. Anschließend wurden die Säulen mit 10 mL MilliQ- H_2O gespült. Im Anschluss daran folgte die Elution mit HNO_3 -Konzentrationen von $0,5 - 2\ \text{mol L}^{-1}$. Dabei wurden 25 mal 1 mL Säure auf die Säule gegeben und aufgefangen, sodass am Ende 25 Fraktionen je HNO_3 -Konzentrationen vorhanden waren. Diese wurden mit 1 mL Milli-Q- H_2O verdünnt und an der ICP-QQQ-MS gemessen.

Die Elutionsprofile zeigen in Abhängigkeit der Säurekonzentration deutliche Unterschiede. Bei der Elution mit $0,5\ \text{mol L}^{-1}$ HNO_3 sind nach 25 mL erst etwa 71 % Cs eluiert. Die

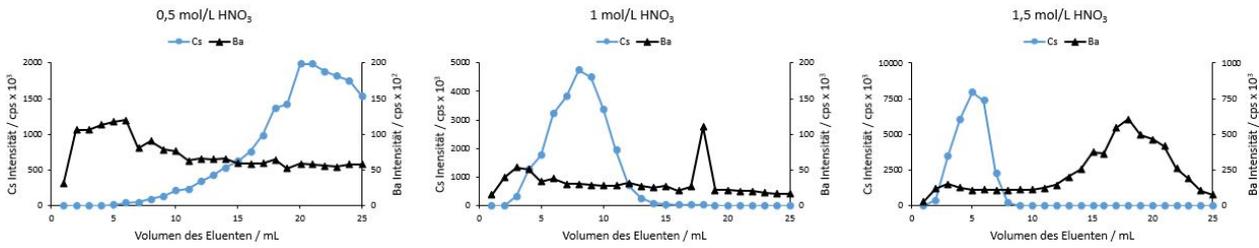


Abbildung 6.1: Elutionsprofile von Cs und Ba mit 0,5 - 2 mol L⁻¹ HNO₃ von einer 1 g Dowex 50WX8 Kationenaustersäule. Fehlerbalken sind kleiner als die Darstellung der Datenpunkte.

Verwendung von 1 und 2 mol L⁻¹ HNO₃ weist hingegen eine komplette Cs-Elution bei 20 bzw. 10 mL auf. Unterschiede zeigen auch die eluierten Ba-Mengen, diese nehmen mit steigender Säurekonzentration zu. Somit fällt die Wahl als Elutionsmittel auf 1 mol L⁻¹ HNO₃, es wird zwar mehr Elutionsmittel als bei der 2 mol L⁻¹ HNO₃ benötigt, allerdings ist die gleichzeitige Menge an eluiertem Ba geringer, welches der ausschlaggebende Faktor ist.

6.2 Optimierung der N₂O Flussrate für die Cs/Ba Separation

Obwohl > 99,9% des Bariums bei der chemischen Trennung aus der Cs-Fraktion entfernt werden, führt dies in der MS zu signifikanten Interferenzen, die einer zuverlässigen Isotopenmessungen von ¹³⁵Cs und ¹³⁷Cs hinderlich sind. Für die Reduzierung der isobaren Interferenzen von ¹³⁵Ba⁺ und ¹³⁷Ba⁺ werden diese durch eine Reaktion mit N₂O in der Reaktionszelle zu höheren m/z-Verhältnissen geschoben.

Die Optimierung der N₂O Flussrate wurde mit Standardlösungen (1 µg kg⁻¹ Cs mit jeweils 1-100 µg kg⁻¹ Ba) durchgeführt. Ziel der Optimierung ist eine möglichst geringe Ba-Intensität bei gleichzeitig möglichst hohen Cs-Intensitäten.

In der Abbildung 6.2 ist, für die Standardlösung mit 5 µg kg⁻¹ Ba, der Verlauf der Intensitäten für ¹³³Cs⁺, ¹³⁷Ba⁺, ¹³⁷BaO⁺ und ¹³⁷BaOH⁺ gegen die N₂O Flussrate gezeigt. Die Abbildungen zu den andern Ba-Gehalten, welche sehr ähnliche Verhältnisse aufweisen, sind im Anhang (Abb. A.1 - A.5) gezeigt. Die Messwerte befinden sich ebenfalls im Anhang (s. Tab. A.6 - A.11). Es ist ein deutlicher Effekt im Bezug auf die N₂O Flussrate zu sehen. Die ¹³⁷Ba⁺ Intensität nimmt um bis zu fünf Größenordnungen ab, während die ¹³³Cs⁺ Intensität um maximal eine Größenordnung abfällt. Gleichzeitig steigen die Intensitäten von ¹³⁷BaO⁺ und ¹³⁷BaOH⁺. Diese Intensitätsverläufe geben genau die, aus der thermodynamischen Be-

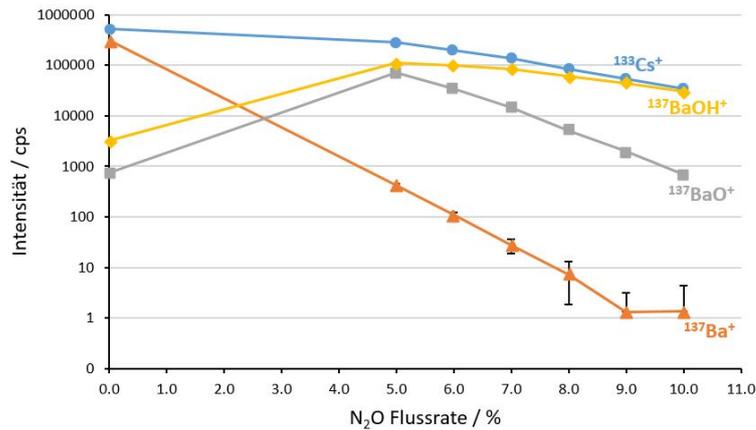


Abbildung 6.2: Auswirkungen der N₂O Flussrate (100 % = 10 mL min⁻¹) auf die Intensität von ¹³³Cs⁺ und ¹³⁷Ba⁺ sowie der von ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg⁻¹) und Ba (5 µg kg⁻¹). Fehlerbalken sind teilweise kleiner als die Darstellung der Datenpunkte.

trachtung (Gl. 2.4, 2.5) geschlossenen, Annahmen wieder. Die Reaktion von Cs⁺ mit N₂O ist endotherm und damit nicht begünstigt, wohingegen die Reaktion von Ba⁺ mit N₂O exotherm und thermodynamisch begünstigt ist.

Für die Bildung des BaOH⁺ ist folgende Reaktion verantwortlich [46]:



Diese Reaktion ist aufgrund der negativen Reaktionsenthalpie ebenso begünstigt wie die Bildung des BaO⁺. Die Wassermoleküle für die Reaktion mit BaO⁺ stammen vermutlich aus der Feuchtigkeit des eingeleiteten N₂O Gases (H₂O-Verunreinigung < 20 ppm).

Die Daten zeigen, dass die optimale N₂O Flussrate, bei einer Ba-Belastung von 5 µg kg⁻¹, bei 0,8 mL min⁻¹ liegt. Da bei dieser Flussrate die Ba-Intensität unterhalb von 10 cps liegt und die Cs-Intensität um weniger als eine Größenordnung gesunken ist.

Die Auswahl der effektivsten N₂O Flussrate hängt jedoch sehr von der Ba-Konzentration in der Cs-Fraktion ab. Die Auswirkung unterschiedlicher Ba-Konzentrationen bei gleichbleibender N₂O Flussrate auf die Signalintensitäten von Ba und Cs sind in Abbildung 6.3 aufgezeigt.

Mit steigender N₂O Flussrate nimmt die Ba-Intensität kontinuierlich ab und mit zunehmender Ba-Konzentration steigt auch die Ba-Intensität an. Die Cs-Intensität weist keine Abhängigkeit von der Ba-Konzentration auf, sie nimmt lediglich mit zunehmender N₂O Flussrate ab.

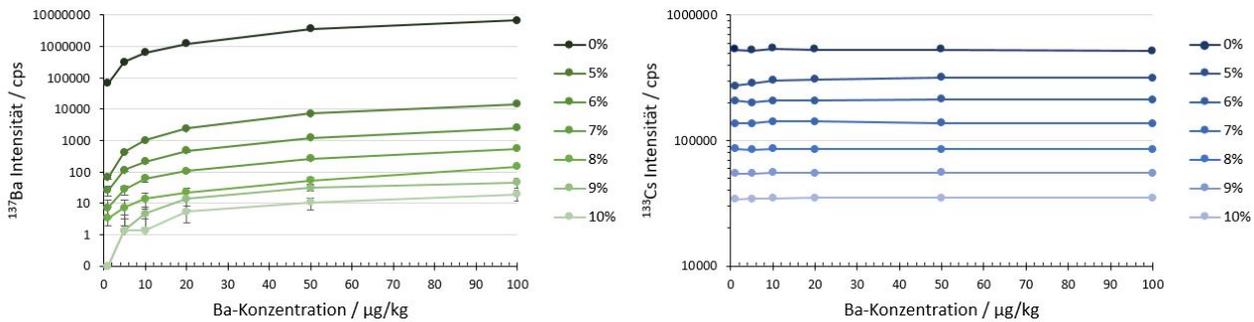


Abbildung 6.3: links: Ba-Intensitäten in Abhängigkeit der Ba-Konzentration bei unterschiedlichen N_2O Flussraten. rechts: Cs-Intensitäten in Abhängigkeit der Ba-Konzentration bei unterschiedlichen N_2O Flussraten. Fehlerbalken sind teilweise kleiner als die Darstellung der Datenpunkte. 100 % = 10 mL min^{-1} N_2O

Um für eine optimale Messung ein Maximum an Cs-Intensität und ein Minimum an Ba-Intensität zu erzielen, ist die Kenntnis der Ba-Konzentration in der Probe unabdingbar.

6.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze für ^{137}Cs

Ein Merkmal für die Leistungsfähigkeit eines Messsystems ist seine Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenze (BG). Die Bestimmung dieser Parameter für die ICP-QQQ-MS erfolgte anhand von Kalibrierdaten nach DIN 32645 [13].

Die Kalibrierung des ICP-QQQ-MS, für die Masse ^{137}Cs wurde, in Anlehnung an die DIN 38402-51 [14], mit einer Kalibrierreihe mit 10 Standards von 1 ng kg^{-1} bis 100 ng kg^{-1} durchgeführt. Die Standards wurden aus einer ^{137}Cs -Lösung (x137Cs-01) mit ca. 19 kBq mL^{-1} angesetzt. Deren Aktivität wurde zuvor mittels Gammaskopie und einem zertifizierten ^{137}Cs -Standard (QCY, Daten s. Tab. A.12) bestimmt.

Für die Kalibrierung wurden die bei der Messung erhaltenen Intensitäten gegen die Konzentration der Standards aufgetragen. Die daraus erstellte Kalibriergerade, für unterschiedliche N_2O Flussraten, ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Die Werte der gemessenen Standards sind im Anhang in Tabelle A.13 aufgelistet.

Die berechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, in Abhängigkeit der für die Messung genutzten N_2O Flussrate, sind in Tabelle 6.1 gezeigt.

Für die Messung von ^{137}Cs mittels ICP-QQQ-MS konnten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen im unteren ppt-Bereich erreicht werden. Die Werte deuten darauf hin, dass die Grenzwerte von der N_2O -Menge abhängig sind. Der Einsatz mit $0,7\text{ mL min}^{-1}$ N_2O weist dabei die besten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen auf.

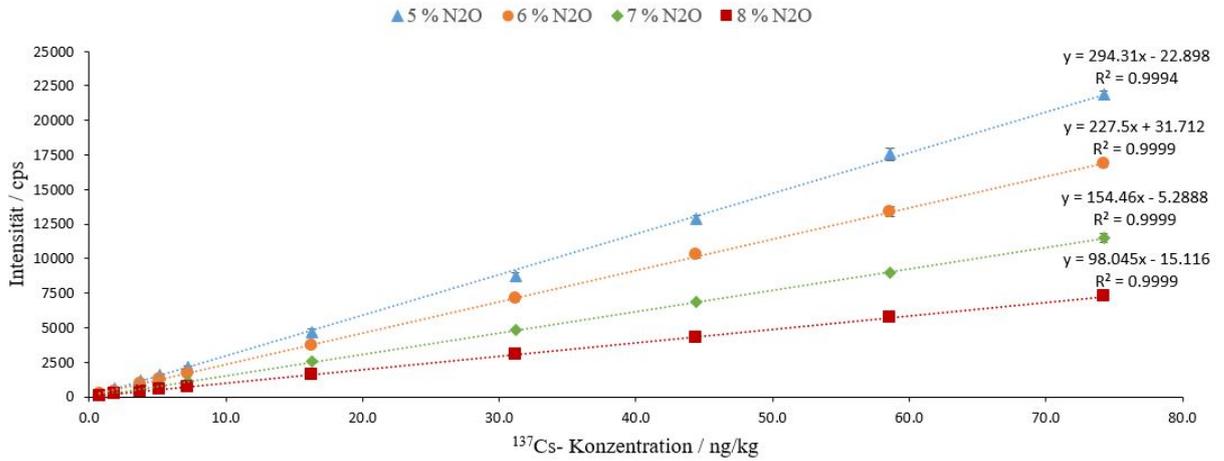


Abbildung 6.4: Kalibriergeraden für ^{137}Cs in Abhängigkeit der N_2O Flussrate inkl. der Ausgleichsgeraden. Die Fehlerbalken sind kleiner als die Darstellung der Datenpunkte. 100 % = $10 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2\text{O}$

Tabelle 6.1: Übersicht der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für ^{137}Cs in Abhängigkeit der eingesetzten N_2O Flussrate. 100 % = $10 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2\text{O}$

N_2O Flussrate	5 %	6 %	7 %	8 %
NG / ng/kg	1,42	0,599	0,429	0,572
BG / ng/kg	5,20	2,21	1,59	2,11
NG / Bq/g	4,56	1,92	1,38	1,84
BG / Bq/g	16,7	7,11	5,11	6,79

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit lag in der Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse von $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ mit einem Tripel-Quadrupol-ICP-Massenspektrometer. Für die Realisierung einer solchen Methode werden hohe Ansprüche an das Messsystem und die Probenvorbereitung gestellt. Die Probenseparation muss in der Lage sein, die Cäsiumisotope aufzukonzentrieren und einen Großteil der spektralen Interferenzen für die MS chemisch zu entfernen. Das MS-System muss anschließend dazu imstande sein, die restlichen Interferenzen zu eliminieren, um so eine verlässliche Messung zu gewährleisten. Anhand von bestehenden Methoden und deren Optimierung konnte dies erfolgreich in die Praxis umgesetzt werden. Bei der Optimierung lag der Fokus vor allem auf der Reduzierung von Ba-Interferenzen für die MS-Messung.

Die Reduzierung der Ba-Interferenzen ist deshalb von großer Bedeutung, weil die natürlichen Ba-Isotope auf den Massen 135 und 137 der gesuchten Radiocäsiumisotope liegen und eine ungestörte Messung verhindern.

Die Verringerung der Ba-Interferenzen war erfolgreich. Dies wurde in der Probenvorbereitung durch die richtige Wahl des Elutionsmittels bei der Kationentrennung erreicht. Anhand der erstellten Elutionsprofile konnte gezeigt werden, dass 20 mL einer $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ das gesamte Cäsium bei gleichzeitig geringem Ba-Austrag von der Kationentauschersäule eluiert.

Eine weitere Möglichkeit der Reduzierung von Interferenzen in der MS ist eine Messmethode mit der Anwendung von N_2O als Reaktionsgas. Thermodynamisch betrachtet reagiert nur das Barium mit dem N_2O und wird zu höheren m/z -Verhältnissen verschoben. Das Cäsium hingegen reagiert nicht und kann weitestgehend ungestört gemessen werden. Die Messungen von Cs-Lösungen mit verschiedenen Ba-Konzentrationen konnten die thermodynamische Betrachtung bestätigen. Dabei wurde gezeigt, dass die Ba-Intensität, in Abhängigkeit der N_2O Flussrate und Ba-Konzentration, um bis zu fünf Größenordnungen verringert werden kann.

Ist die Reduzierung des Ba-Gehaltes in der Messlösung erfolgreich, kann eine Nachweisgrenze für ^{137}Cs von $0,429 \text{ pg g}^{-1}$, was $1,38 \text{ Bq g}^{-1}$ entspricht, erreicht werden. Die Nachweisgrenze von ^{135}Cs konnte nicht direkt ermittelt werden, da es keinen zertifizierten ^{135}Cs -Standard gibt. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Nachweisgrenze von ^{135}Cs der von ^{137}Cs

entspricht, da die Massen dicht beieinander liegen und davon auszugehen ist, dass das Verhalten der beiden Isotope in der MS gleich ist. Unter diesen Voraussetzungen liegt das Detektionslimit für ^{135}Cs bei etwa $1,83 \times 10^{-5} \text{ Bq g}^{-1}$.

Die Nachweisgrenze ist ein limitierender Faktor dafür, ob das Isotopenverhältnis aus einer Probe bestimmt werden kann oder nicht. Damit auch schwach belastete Proben analysiert werden können, ist eine niedrige Nachweisgrenze notwendig. Für die Reduzierung der aktuellen Nachweisgrenze kann an mehreren Punkten gearbeitet werden. In der Probenvorbereitung sollten Gefäße aus PFA (Perfluoralkoxy), PTFE (Polytetrafluorethylen) oder FEP (Fluorethylenpropylen) verwendet werden, da diese besonders chemikalienbeständig und sehr gut zu reinigen sind. Bei den eingesetzten Chemikalien muss auf höchste Reinheit geachtet werden. Im Bereich der MS empfiehlt es sich nur Gase mit einer Qualität von > 5.0 (Reinheit $> 99,9990\%$) zu verwenden. Darüber hinaus wäre es ideal, wenn die Probenvorbereitung und die Analysen unter Reinraumbedingungen durchgeführt werden könnten.

Weiterhin ist die Erprobung der entwickelten Methode an realen wässrigen Proben notwendig. Anschließend wäre es sinnvoll, auf Grundlage dieser Arbeit die Methode weiterzuentwickeln um weitere Umweltmedien wie Boden- und Pflanzenproben auf ihr $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Isotopenverhältnis zu untersuchen, um z.B. umfassende Monitorings durchführen zu können.

Literatur

- [1] Agilent Technologies Software. „ICP-MS MassHunter 4.4“. 2017.
- [2] Agilent Technologies. „Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS Hardware Maintenance Manual“. 2017.
- [3] Agilent Technologies. „Relative Isotopic abundance Table“. 2016.
- [4] M. Aoyama, K. Hirose, T. Miyao und Y. Igarashi. „Low level ^{137}Cs measurements in deep seawater samples“. In: *Applied Radiation and Isotopes* 53.1-2 (2000), S. 159–162. ISSN: 09698043. DOI: 10.1016/S0969-8043(00)00128-7.
- [5] D. Beauchemin und C. L. Wilson. *Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry*. 1. ed. Bd. / ed. by Cecil L. Wilson ... ; Vol. 34. Comprehensive analytical chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2000. ISBN: 0-444-89951-0.
- [6] H. H. Binder. *Kleines Lexikon der chemischen Elemente*. 2., überarbeitete Auflage. Chemie. Berlin: Lehmanns Media, 2016. ISBN: 978-3-86541-879-1.
- [7] H. H. Binder. *Lexikon der chemischen Elemente: Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten ; mit vielen tabellarischen Zusammenstellungen*. Stuttgart: Hirzel, 1999. ISBN: 3-7776-0736-3.
- [8] K. N. Brewer, T. A. Todd, D. J. Wood, P. A. Tullock, F. Sebesta, J. John und A. Motl. „AMP-PAN column tests for the removal of ^{137}Cs from actual and simulated INEEL high-activity wastes“. In: *Czechoslovak Journal of Physics* 49 (1999), S. 959–964.
- [9] W. Bu, J. Zheng, X. Liu, K. Long, S. Hu und S. Uchida. „Mass spectrometry for the determination of fission products ^{135}Cs , ^{137}Cs and ^{90}Sr : A review of methodology and applications“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 119 (2016), S. 65–75. ISSN: 05848547. DOI: 10.1016/j.sab.2016.03.008.
- [10] Bundesministerium für Umwelt, Natur, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB) und K. Debertin. *Grundlagen der Gammaskpektrometrie mit Halbleiterdetektoren*. 1992. URL: [\url{www.bmub.bund.de}](http://www.bmub.bund.de).

- [11] K. Cammann, Hrsg. *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*. 1., Aufl., Nachdr. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl., 2010. ISBN: 978-3-8274-2739-7.
- [12] L. Cao, J. Zheng, H. Tsukada, S. Pan, Z. Wang, K. Tagami und S. Uchida. „Simultaneous determination of radiocesium (^{135}Cs , ^{137}Cs) and plutonium (^{239}Pu , ^{240}Pu) isotopes in river suspended particles by ICP-MS/MS and SF-ICP-MS“. In: *Talanta* 159 (2016), S. 55–63. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.06.008.
- [13] DIN 32645. *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*. 2008.
- [14] DIN 38402-51. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 51: Kalibrierung von Analyseverfahren - Lineare Kalibrierfunktion (A 51)*. 2017.
- [15] V. N. Epov, D. Lariviere, K. M. Reiber, R. D. Evans und R. J. Cornett. „Extraction and determination of Cs in natural waters by ICP-MS after ion exchange separation“. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19.9 (2004), S. 1225. ISSN: 0267-9477. DOI: 10.1039/b403013c.
- [16] Nucleonica GmbH. *Nuclide Datasheets ++*. URL: <http://www.nucleonica.com/Application/Datasheet.aspx> (besucht am 08/2018).
- [17] M. Granet, A. Nonell, G. Favre, F. Chartier, H. Isnard, J. Moureau, C. Caussignac und B. Tran. „Cs–Ba separation using N_2O as a reactant gas in a Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer collision-reaction cell: Application to the measurements of Cs isotopes in spent nuclear fuel samples“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63.11 (2008), S. 1309–1314. ISSN: 05848547. DOI: 10.1016/j.sab.2008.09.011.
- [18] J. Kameník, H. Dulaiova, F. Šebesta und K. Štastná. „Fast concentration of dissolved forms of cesium radioisotopes from large seawater samples“. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 296.2 (2013), S. 841–846. ISSN: 0236-5731. DOI: 10.1007/s10967-012-2007-4.
- [19] G. Kirchner, P. Bossew und M. De Cort. „Radioactivity from Fukushima Dai-ichi in air over Europe; par 2: what can it tell us about the accident?“ In: *Journal of Environmental Radioactivity* 114 (2012), S. 35–40. DOI: 10.1016/j.jenvard.2011.12.016.

- [20] N. Kläntschi. *Elementanalytik: Instrumenteller Nachweis und Bestimmung von Elementen und deren Verbindungen*. Spektrum-Analytik. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl., 1996. ISBN: 3-86025-134-1.
- [21] G. F. Knoll. *Radiation detection and measurement*. 3. ed. New York, NY: Wiley, 2000. ISBN: 0-471-07338-5.
- [22] National Nuclear Data Center Brookhaven National Laboratory. *NuDat 2.7*. URL: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/chartNuc.jsp> (besucht am 09/2018).
- [23] S. G. Lias. *Gas-phase ion and neutral thermochemistry*. Bd. 17, Spl1. Journal of Physical and Chemical Reference Data Supplement. New York, N.Y., 1988. ISBN: 0-88318-562-8.
- [24] J.-M. Mermet und R. Kellner, Hrsg. *Analytical chemistry: A modern approach to analytical science*. 2. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2004. ISBN: 3-527-30590-4.
- [25] K. K. Murray, R. K. Boyd, M. N. Eberlin, G. J. Langley, L. Li und Y. Naito. „Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 85.7 (2013), S. 1515–1609. DOI: 10.1351/PAC-REC-06-04-06.
- [26] T. Ohno und Y. Muramatsu. „Determination of radioactive cesium isotope ratios by triple quadrupole ICP-MS and its application to rainwater following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident“. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29.2 (2014), S. 347. ISSN: 0267-9477. DOI: 10.1039/c3ja50291k.
- [27] Römpp Online. *Caesium 137, Caesium 134*. URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-03-00065> (besucht am 09/2018).
- [28] S. M. Pike, K. O. Buesseler, C. F. Breier, H. Dulaiova, K. Stastna und Sebesta, F. „Extraction of cesium in seawater off Japan using AMP-PAN resin and quantification via gamma spectroscopy and inductively coupled mass spectrometry“. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 296.1 (2013), S. 369–374. ISSN: 0236-5731. DOI: 10.1007/s10967-012-2014-5.
- [29] B. C. Russell, I. W. Croudace, P. E. Warwick und J. A. Milton. „Determination of precise ^{137}Cs ratio in environmental samples using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry“. In: *Analytical Chemistry* 86.17 (2014), S. 8719–8726. DOI: 10.1021/ac501894a.
- [30] B. C. Russell, Ian W. Croudace und Phil E. Warwick. „Determination of ^{135}Cs and ^{137}Cs in environmental samples: A review“. In: *Analytica Chimica Acta* 890 (2015), S. 7–20. DOI: 10.1016/j.aca.2015.06.037.

- [31] *SI Das Internationale Einheitensystem: Übersetzung der vom Internationalen Büro für Maß und Gewicht herausgegebenen Schrift Le Système International d'Unités (SI)*. 3. Auflage. Wiesbaden und s.l.: Vieweg+Teubner Verlag, 1977. ISBN: 978-3-528-08282-6. DOI: 10.1007/978-3-322-86478-9.
- [32] G. Schwedt, T. C. Schmidt und O. J. Schmitz. *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. Dritte, überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. ISBN: 978-3-527-34082-8.
- [33] F. Šebesta und V. Štefula. „Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties“. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* 140.1 (1990), S. 15–21. ISSN: 0236-5731. DOI: 10.1007/BF02037360.
- [34] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, R. Nießner und B. Föllner, Hrsg. *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. 6., vollst. überarb. erw. Aufl., [=2. dt. Aufl.] Lehrbuch. Berlin: Springer Spektrum, 2013. ISBN: 978-3-642-38169-0.
- [35] M. S. Snow und D. C. Snyder. „ $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic composition of environmental samples across Europe: Environmental transport and source term emission applications“. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 151 Pt 1 (2016), S. 258–263. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.10.025.
- [36] M. S. Snow, D. C. Snyder, N. R. Mann und B. M. White. „Method for ultra-trace cesium isotope ratio measurements from environmental samples using thermal ionization mass spectrometry“. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 381-382 (2015), S. 17–24. ISSN: 13873806. DOI: 10.1016/j.ijms.2015.03.006.
- [37] Institut für Radioökologie und Strahlenschutz. *Was ist Radioökologie?* URL: https://www.irs.uni-hannover.de/irs_radiooekologie.html (besucht am 09/2018).
- [38] Teach/Me Instrumentelle Analytik. *Quadrupol*. URL: www.vias.org/tmanalytik_germ/hl_ms_quadrupol.html (besucht am 09/2018).
- [39] Teach/Me Instrumentelle Analytik. *Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS)*. URL: www.vias.org/tmanalytik_germ/hl_ms_tandemms.html (besucht am 09/2018).
- [40] Triskem. *Produktblatt Cs Resins*. 2015.
- [41] C. Vogt. *Massenspektrometrie 2: Modul Grundlagen der Analytik I*. 2016.
- [42] H.-G. Vogt und H. Schultz. *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes: Mit ... 56 Tabellen und 76 Diagrammen*. 6., überarb. Aufl. München: Hanser, 2011. ISBN: 978-3-446-42593-4. DOI: 10.3139/9783446428935.

-
- [43] E. Wiberg, N. Wiberg und G. Fischer. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage. Berlin und New York: Walter de Gruyter, 2007. ISBN: 978-3-11-017770-1.
- [44] P. A. Williams und M. J. Hudson, Hrsg. *Recent Developments in Ion Exchange*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987. ISBN: 978-94-010-8044-6. DOI: 10.1007/978-94-009-3449-8. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-3449-8>.
- [45] J. Zheng, W. Bu, K. Tagami, Y. Shikamori, K. Nakano, S. Uchida und N. Ishii. „Determination of ^{135}Cs and ^{137}Cs atomic ratio in environmental samples by combining ammonium molybdophosphate (AMP)-selective Cs adsorption and ion-exchange chromatographic separation to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry“. In: *Analytical Chemistry* 86.14 (2014), S. 7103–7110. DOI: 10.1021/ac501712m.
- [46] J. Zheng, L. Cao, K. Tagami und S. Uchida. „Triple-Quadrupole Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with a High-Efficiency Sample Introduction System for Ultratrace Determination of ^{135}Cs and ^{137}Cs in Environmental Samples at Femtogram Levels“. In: *Analytical Chemistry* 88.17 (2016), S. 8772–8779. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b02150.
- [47] J. Zheng, K. Tagami, W. Bu, S. Uchida, Y. Watanabe, Y. Kubota, S. Fuma und S. Ihara. „ $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio as a new tracer of radiocesium released from the Fukushima nuclear accident“. In: *Environmental Science & Technology* 48.10 (2014), S. 5433–5438. DOI: 10.1021/es500403h.
- [48] R. Zubrzycki. „Structure and functional properties of heteropolyoxomolybdates supported on silica SBA 15“. Dissertation. Berlin: Technische Universität Berlin, 2015.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Auszug aus der Karlsruher Nuklidkarte für Cäsium.[16]	4
2.2	Zerfallsschema von ^{135}Cs . Nach: [22]	5
2.3	Zerfallsschema von ^{137}Cs . Nach: [16]	5
2.4	Auszug aus der Karlsruher Nuklidkarte. Die violetten Pfeile zeigen einen β -Zerfall und die orangen Pfeile eine Neutroneneinfangreaktion. Nach: [16] . . .	6
2.5	Abbrandabhängige Variation der $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ und $^{238}\text{Pu}/^{239/240}\text{Pu}$ Aktivitätsverhältnisse, berechnet für den Brennstoff der Fukushima Dai-ichi-Einheiten. [19]	7
2.6	links: Ionische Strukturformel des Ammoniummolybdophosphats (AMP). rechts: Keggin-Struktur des Phosphomolybdations ($[(\text{PO}_4)\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]^{3-}$).[48]	8
2.7	Auszug aus der relativen Isotopenhäufigkeitstabelle. [3]	9
2.8	Single-Quadrupol-MS. Alle Ionen gelangen in die Reaktionszelle und können dort mit dem Reaktionsgas reagieren. Q ist auf ein m/z von 135 und 137 eingestellt. Die Ba-Ionen reagieren in der Reaktionszelle und werden entfernt, jedoch entstehen neue polyatomare Interferenzen, die die Messung der Cs-Ionen jetzt stören. Nach: [1]	11
2.9	Tripel-Quadrupol-MS. Alle Ionen mit einem m/z von 135 und 137 passieren Q1. $^{135}\text{Ba}^+$ und $^{137}\text{Ba}^+$ reagieren mit N_2O in der Reaktionszelle zu $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ und $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$. Q2 misst weiterhin bei einem m/z von 135 und 137, sodass die Ionen $^{135}\text{Cs}^+$ und $^{137}\text{Cs}^+$ störungsfrei gemessen werden können. Nach: [1]	11
3.1	Schematischer Aufbau des verwendeten Massenspektrometers. (HF = Hochfrequenz, EM = Elektronenmultiplier, Q = Quarupol, ICP = Induktiv gekoppeltes Plasma, ORS = Kollisions-/Reaktionszelle, TMP = Turbomolekularpumpe) Nach: [2]	14
3.2	Schematische Darstellung eines Probeneinlasssystems für flüssige Proben.[2] .	15
3.3	Darstellung einer ICP-Fackel.[2]	15

3.4	Schematische Darstellung des Interface und der Ionenoptik eines ICP-MS-Systems.[41]	16
3.5	Schematischer Aufbau eines Quadrupols.[38]	17
3.6	Schematische Funktionsweise eines Sekundärelektronenvervielfachers.[2]	18
3.7	Mögliche Wechselwirkungsprozesse von Photonen mit Materie. [42]	19
3.8	Relative Wichtungsfaktoren der drei Haupttypen der Gammastrahlenwechselwirkung. Die Linien zeigen die Werte von Z und $h\nu$, bei denen die beiden benachbarten Effekte gerade gleich sind.[21]	20
3.9	Schematischer Aufbau eines Gammadetektors. Nach: [10]	21
3.10	Schematischer Aufbau eines Halbleiterdetektors.[42]	22
3.11	Beispiel für ein γ -Spektrum von ^{40}K .[21]	23
4.1	links: AMP-PAN vor der Cs-Desorption. rechts: AMP-PAN nach der Cs-Desorption.	25
4.2	Aufbau einer Kationenaustauschersäule.	26
4.3	Flussdiagramm des entwickelten analytischen Verfahrens zur Bestimmung von ^{135}Cs und ^{137}Cs in Umweltproben durch AMP-PAN Cs-Trennung und ICP-MS/MS-Detektion.	27
5.1	Position der Argonleitung. Absperrventil in senkrechter Position, Leitung offen (wie in der Abbildung zu sehen). Absperrventil in waagerechter Position, Leitung zu.	29
5.2	Position des Abfallbehälters und des Kippschalters für die Wasserpumpe.	30
5.3	Wärmetauscher mit Bedienfeld (rechts).	30
5.4	Peristaltische Pumpe. links: Schläuche nicht eingespannt. rechts: Schläuche eingespannt.	31
5.5	Autosampler mit den Positionen der Spülsäuren und Tune-Lösung.	31
5.6	Übersicht der Bezeichnungen in der Software. Nach: [1]	32
5.7	Autosamplermenü. Position, die orange markiert ist, wird vom Autosampler durch Klicken auf Go to angefahren. Nach: [1]	32
5.8	Beispiel einer Probenliste. Nach: [1]	35
5.9	Beispiel einer Ergebnisliste. Nach: [1]	36
6.1	Elutionsprofile von Cs und Ba mit $0,5 - 2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ von einer 1 g Dowex 50WX8 Kationenaustauschersäule. Fehlerbalken sind kleiner als die Darstellung der Datenpunkte.	40

6.2	Auswirkungen der N ₂ O Flussrate (100 % = 10 mL min ⁻¹) auf die Intensität von ¹³³ Cs ⁺ und ¹³⁷ Ba ⁺ sowie der von ¹³⁷ BaO ⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷ BaOH ⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg ⁻¹) und Ba (5 µg kg ⁻¹). Fehlerbalken sind teilweise kleiner als die Darstellung der Datenpunkte.	41
6.3	links: Ba-Intensitäten in Abhängigkeit der Ba-Konzentration bei unterschiedlichen N ₂ O Flussraten. rechts: Cs-Intensitäten in Abhängigkeit der Ba-Konzentration bei unterschiedlichen N ₂ O Flussraten. Fehlerbalken sind teilweise kleiner als die Darstellung der Datenpunkte. 100 % = 10 mL min ⁻¹ N ₂ O	42
6.4	Kalibriergeraden für ¹³⁷ Cs in Abhängigkeit der N ₂ O Flussrate inkl. der Ausgleichsgeraden. Die Fehlerbalken sind kleiner als die Darstellung der Datenpunkte. 100 % = 10 mL min ⁻¹ N ₂ O	43
A.1	Auswirkungen der N ₂ O Flussrate (100 % = 10 mL min ⁻¹) auf die Intensität von ¹³³ Cs ⁺ und ¹³⁷ Ba ⁺ sowie der von ¹³⁷ BaO ⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷ BaOH ⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg ⁻¹) und Ba (1 µg kg ⁻¹).	XVI
A.2	Auswirkungen der N ₂ O Flussrate (100 % = 10 mL min ⁻¹) auf die Intensität von ¹³³ Cs ⁺ und ¹³⁷ Ba ⁺ sowie der von ¹³⁷ BaO ⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷ BaOH ⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg ⁻¹) und Ba (10 µg kg ⁻¹).	XVI
A.3	Auswirkungen der N ₂ O Flussrate (100 % = 10 mL min ⁻¹) auf die Intensität von ¹³³ Cs ⁺ und ¹³⁷ Ba ⁺ sowie der von ¹³⁷ BaO ⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷ BaOH ⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg ⁻¹) und Ba (20 µg kg ⁻¹).	XVII
A.4	Auswirkungen der N ₂ O Flussrate (100 % = 10 mL min ⁻¹) auf die Intensität von ¹³³ Cs ⁺ und ¹³⁷ Ba ⁺ sowie der von ¹³⁷ BaO ⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷ BaOH ⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg ⁻¹) und Ba (50 µg kg ⁻¹).	XVII
A.5	Auswirkungen der N ₂ O Flussrate (100 % = 10 mL min ⁻¹) auf die Intensität von ¹³³ Cs ⁺ und ¹³⁷ Ba ⁺ sowie der von ¹³⁷ BaO ⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷ BaOH ⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg ⁻¹) und Ba (100 µg kg ⁻¹).	XVIII

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht der relevanten Interferenzen auf den Massen 135 und 137 in der Massenspektrometrie	9
5.1	Grenzwerte für den Performance Report, ab denen Maßnahmen ergriffen werden sollten	33
6.1	Übersicht der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für ^{137}Cs in Abhängigkeit der eingesetzten N_2O Flussrate. 100 % = $10 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2\text{O}$	43
A.1	Technische Daten des verwendeten ICP-QQQ-MS	XIII
A.2	Technische Daten des verwendeten Gamma-Detektors	XIII
A.3	Optimierte Parameter für die ICP-QQQ-MS für die Cs/Ba-Trennung	XIV
A.4	Übersicht der verwendeten Chemikalien	XV
A.5	Messwerte für die Erstellung der Elutionsprofile	XV
A.6	Messwerte der Auswirkung der N_2O Flussrate auf die Intensität von $^{133}\text{Cs}^+$, $^{137}\text{Ba}^+$, $^{137}\text{BaO}^+$ ($m/z = 153$) und $^{137}\text{BaOH}^+$ ($m/z = 154$). Standardlösung: Cs ($1 \mu\text{g kg}^{-1}$), Ba ($1 \mu\text{g kg}^{-1}$)	XVIII
A.7	Messwerte der Auswirkung der N_2O Flussrate auf die Intensität von $^{133}\text{Cs}^+$, $^{137}\text{Ba}^+$, $^{137}\text{BaO}^+$ ($m/z = 153$) und $^{137}\text{BaOH}^+$ ($m/z = 154$). Standardlösung: Cs ($1 \mu\text{g kg}^{-1}$), Ba ($5 \mu\text{g kg}^{-1}$)	XIX
A.8	Messwerte der Auswirkung der N_2O Flussrate auf die Intensität von $^{133}\text{Cs}^+$, $^{137}\text{Ba}^+$, $^{137}\text{BaO}^+$ ($m/z = 153$) und $^{137}\text{BaOH}^+$ ($m/z = 154$). Standardlösung: Cs ($1 \mu\text{g kg}^{-1}$), Ba ($10 \mu\text{g kg}^{-1}$)	XIX
A.9	Messwerte der Auswirkung der N_2O Flussrate auf die Intensität von $^{133}\text{Cs}^+$, $^{137}\text{Ba}^+$, $^{137}\text{BaO}^+$ ($m/z = 153$) und $^{137}\text{BaOH}^+$ ($m/z = 154$). Standardlösung: Cs ($1 \mu\text{g kg}^{-1}$), Ba ($20 \mu\text{g kg}^{-1}$)	XIX
A.10	Messwerte der Auswirkung der N_2O Flussrate auf die Intensität von $^{133}\text{Cs}^+$, $^{137}\text{Ba}^+$, $^{137}\text{BaO}^+$ ($m/z = 153$) und $^{137}\text{BaOH}^+$ ($m/z = 154$). Standardlösung: Cs ($1 \mu\text{g kg}^{-1}$), Ba ($50 \mu\text{g kg}^{-1}$)	XX

A.11 Messwerte der Auswirkung der N ₂ O Flussrate auf die Intensität von ¹³³ Cs ⁺ , ¹³⁷ Ba ⁺ , ¹³⁷ BaO ⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷ BaOH ⁺ (m/z = 154). Standardlösung: Cs (1 µg kg ⁻¹), Ba (100 µg kg ⁻¹)	XX
A.12 Zertifikatsdaten des verwendeten Standards xQCY-12. Verdünnungsfaktor des Standards: 0,0255 Bezugsdatum der Aktivität: 12.05.2016	XXI
A.13 Konzentrationen und Intensitäten der gemessenen ¹³⁷ Cs-Standards (x137Cs- 01) für die Kalibrierung der MS. Bezugsdatum der Aktivität: 10.07.2018 . . .	XXI

Abkürzungsverzeichnis

AMP	Ammoniummolybdophosphat
b	Barn, Einheit des Wirkungsquerschnittes für Neutronen, $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$
Ba	Barium
BG	Bestimmungsgrenze
Bq	Becquerel, Zerfall pro Sekunde
cps	<i>counts per second</i>
Cs	Cäsium
Da	Dalton, atomare Masseneinheit
ΔH_r	Reaktionsenthalpie
EM	Elektronenmultiplier
HV	Hochspannung
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (engl.: <i>inductively coupled plasma</i>)
ICP-QQQ-MS	Tripel-Quadrupol-ICP-Massenspektrometer
K	Kelvin, Einheit der Temperatur
MCA	Vielkanalanalysator, engl.: <i>multichannel analyzer</i>
MDa	Mega Dalton
Mo	Molybdän
MS	Massenspektrometrie

m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
NG	Nachweisgrenze
ORS	Octopol Reaktions System
PAN	Polyacrylnitril
ppq	<i>parts per quadrillion</i> (pg/kg)
ppt	<i>parts per trillion</i> (ng/kg)
Q	Quadrupol
Sb	Antimon
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
Sn	Zinn
TMP	Turbomolekularpumpe

Anhang

Tabelle A.1: Technische Daten des verwendeten ICP-QQQ-MS

Hersteller	Agilent Technologies
Typ	8900
Model	G3665A
Autosampler	SPS 4
Probenzufuhr	PeriPump
Nebulizer	MicroMist
Ionenlinsen-Model	x-Lens
Plasmagas	Argon (Reinheit 4.8)
Zellgas 1	Helium (Reinheit 5.0)
Zellgas 3	Lachgas (Reinheit 2.0)

Tabelle A.2: Technische Daten des verwendeten Gamma-Detektors

Detektor-Nr.	4
Hersteller	Canberra
Serien-Nr.	b 95691
Modell-Nr.	GR2818
Betriebsspannung	-5000 V
Kristalldurchmesser	53 mm
Kristallhöhe	59,5 mm
Fenstermaterial	Carbon Epoxy

Tabelle A.3: Optimierte Parameter für die ICP-QQQ-MS für die Cs/Ba-Trennung

Plasma	
RF Power / W	1550
RF Matching / V	1,4
Smpl Depth / mm	10
Nebulizer Gas / L/min	1,07
Nebulizer Pump / rps	0,1
S/C Temperatur / °C	2
Makeup Gas / L/min	0,25
Lenses	
Extract 1 / V	-22
Extract 2 / V	-245
Omega Bias / V	-145
Omega Lens / V	8
Q1 Entrance / V	-50
Q1 Exit / V	1
Cell Focus / V	2
Cell Entrance / V	-61
Cell Exit / V	-51
Deflect / V	6
Plate Bias / V	-51
Q1	
Q1 Bias / V	-2
Q1 Prefilter Bias / V	-9
Q1 Postfilter Bias / V	-10
Cell	
He Flow / mL/min	1
N ₂ O Flow (3rd Gas Flow) / %	5-10
OctP Bias / V	-1
OctP RF / V	150
Energy Discrimination / V	-7

Tabelle A.4: Übersicht der verwendeten Chemikalien

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller	Zusatz
Ammoniak	NH ₃	extra pure	Merck	32 %
AMP-PAN Resin - B	-	-	Triskem	100 - 600 µm
Barium ICP Standard	Ba(NO ₃) ₂	-	Merck	β = 1 g/L
Cäsium ICP Standard	CsNO ₃	-	Sigma-Aldrich	β = 1 g/L
¹³⁷ Cs-Lösung	-	-	-	xCs137-01
Dowex 50WX8 H ⁺ -Form	-	-	Sigma-Aldrich	100 - 200 mesh
MilliQ-H ₂ O	H ₂ O	18,2 MΩ cm ⁻¹	-	-
xQCY-12	-	-	Eckert & Ziegler	Standard
Salpetersäure	HNO ₃	Suprapur	Merck	65 %

Tabelle A.5: Messwerte für die Erstellung der Elutionsprofile

Elutions- volumen / mL	0,5 mol/L HNO ₃				1 mol/L HNO ₃				2 mol/L HNO ₃			
	Cs / cps	RSD / %	Ba / cps	RSD / %	Cs / cps	RSD / %	Ba / cps	RSD / %	Cs / cps	RSD / %	Ba / cps	RSD / %
1	497	6,5	3193	3,8	156	22	15185	3,5	795	8,7	27460	0,7
2	2134	3,7	10622	2,0	7593	2,9	39974	0,9	399620	0,3	120932	0,3
3	2310	4,3	10647	1,9	342373	0,3	54208	1,1	3487395	0,5	151675	0,8
4	2866	3,3	11325	1,5	1270801	0,5	50720	0,9	6096166	0,4	126031	0,6
5	11138	2,2	11775	1,7	1772794	1,0	33325	1,1	7957934	0,7	108323	0,5
6	40463	0,4	12018	1,7	3226756	0,5	37994	1,2	7376379	0,4	112667	0,5
7	50306	0,7	8120	1,6	3835104	0,3	31262	1,1	2267024	1,0	108625	0,9
8	94981	0,5	9063	1,7	4752481	0,6	30901	1,0	218279	0,5	108257	0,4
9	142473	0,4	7893	0,7	4504405	1,0	28954	2,1	11273	2,1	110719	1,0
10	205930	0,3	7615	1,7	3395860	0,5	28318	0,9	1203	5,3	112994	0,5
11	231549	0,6	6306	3,2	1963519	0,9	28398	0,7	367	4,9	122939	0,4
12	341216	0,5	6653	1,8	708334	0,3	32181	1,0	299	15	143849	0,5
13	424296	0,5	6553	2,2	269891	0,6	27301	1,1	384	5,9	200532	0,5
14	528635	0,2	6676	1,5	89929	0,4	25583	1,8	284	9,4	253749	0,6
15	622050	0,3	5984	1,3	44732	0,7	27691	0,8	331	15	377541	0,5
16	757737	0,3	5865	3,3	20446	1,7	20651	0,9	253	10	363836	0,4
17	990986	0,4	5959	3,0	21350	0,5	27090	1,6	298	20	545060	0,4
18	1370043	0,4	6461	1,5	22861	1,4	110634	0,7	326	9,4	605310	0,5
19	1417871	0,3	5154	2,7	6745	1,8	21922	1,3	285	6,0	496396	0,4
20	1982518	1,0	5896	1,6	2621	4,1	21628	0,6	431	8,1	463530	0,5
21	1987411	0,6	5815	2,3	849	8,1	20442	1,3	333	5,5	419211	0,4
22	1877197	0,6	5601	2,2	295	5,1	20250	1,2	267	8,8	261961	0,6
23	1812177	1,6	5432	2,3	137	7,4	18525	1,8	265	8,7	192214	0,6
24	1759745	1,3	5829	2,1	84	23	17264	2,2	259	12	107045	1,2
25	1536219	3,7	5757	1,6	106	31	17237	0,9	272	8,6	73928	0,6

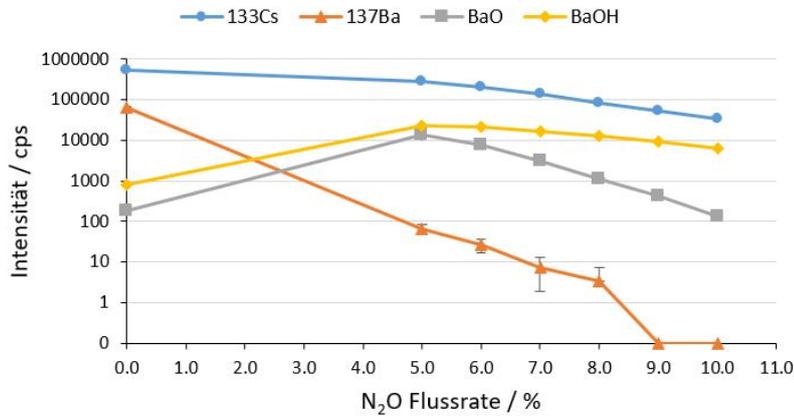


Abbildung A.1: Auswirkungen der N₂O Flussrate (100 % = 10 mL min⁻¹) auf die Intensität von ¹³³Cs⁺ und ¹³⁷Ba⁺ sowie der von ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg⁻¹) und Ba (1 µg kg⁻¹).

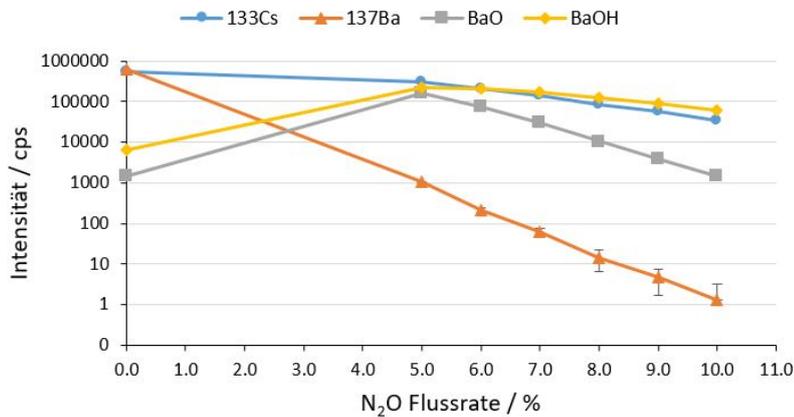


Abbildung A.2: Auswirkungen der N₂O Flussrate (100 % = 10 mL min⁻¹) auf die Intensität von ¹³³Cs⁺ und ¹³⁷Ba⁺ sowie der von ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg⁻¹) und Ba (10 µg kg⁻¹).

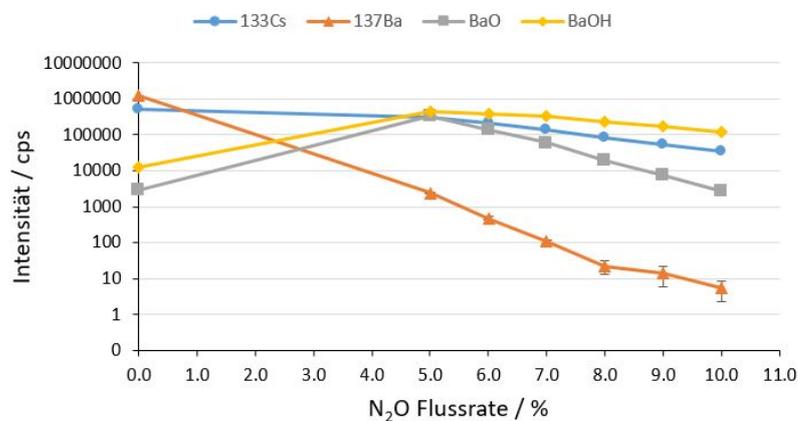


Abbildung A.3: Auswirkungen der N₂O Flussrate (100 % = 10 mL min⁻¹) auf die Intensität von ¹³³Cs⁺ und ¹³⁷Ba⁺ sowie der von ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg⁻¹) und Ba (20 µg kg⁻¹).

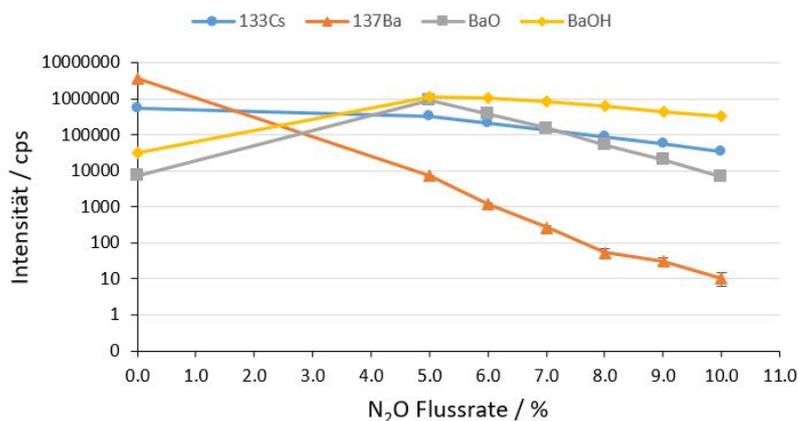


Abbildung A.4: Auswirkungen der N₂O Flussrate (100 % = 10 mL min⁻¹) auf die Intensität von ¹³³Cs⁺ und ¹³⁷Ba⁺ sowie der von ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg⁻¹) und Ba (50 µg kg⁻¹).

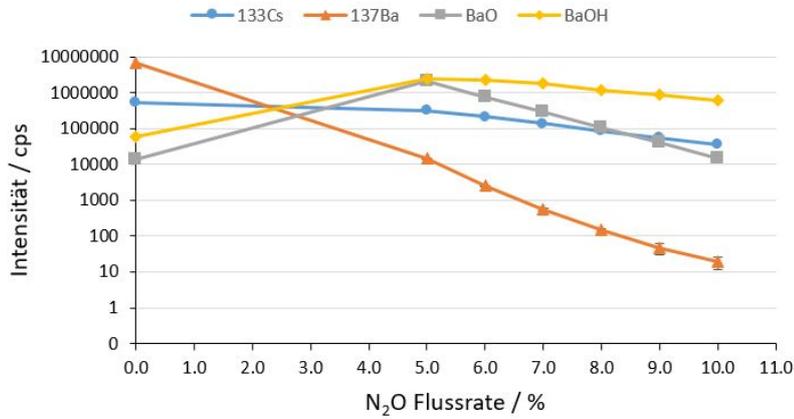


Abbildung A.5: Auswirkungen der N₂O Flussrate (100 % = 10 mL min⁻¹) auf die Intensität von ¹³³Cs⁺ und ¹³⁷Ba⁺ sowie der von ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Ermittelt mit einer Standardlösungen von Cs (1 µg kg⁻¹) und Ba (100 µg kg⁻¹).

Tabelle A.6: Messwerte der Auswirkung der N₂O Flussrate auf die Intensität von ¹³³Cs⁺, ¹³⁷Ba⁺, ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Standardlösung: Cs (1 µg kg⁻¹), Ba (1 µg kg⁻¹)

N ₂ O Flussrate / %	Cs		Ba		BaO		BaOH	
	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %
0	524915	0,4	66091	0,7	180	15	804	5,8
5	273869	0,8	67	29	13310	3,9	23474	1,9
6	207718	1,5	26	37	7592	4,8	21092	2,0
7	136897	0,7	7	75	3160	4,8	16997	1,4
8	85777	0,4	3	123	1101	5,5	12658	1,0
9	54589	0,7	0	N/A	431	12	9256	0,8
10	33989	1,6	0	N/A	133	15	6348	1,6

Tabelle A.7: Messwerte der Auswirkung der N₂O Flussrate auf die Intensität von ¹³³Cs⁺, ¹³⁷Ba⁺, ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Standardlösung: Cs (1 µg kg⁻¹), Ba (5 µg kg⁻¹)

N ₂ O Flussrate %	Cs		Ba		BaO		BaOH	
	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %
0	520789	0,4	316576	0,4	747	9,0	3246	2,5
5	284923	1,0	425	7,9	71957	5,3	112342	1,8
6	200636	1,1	113	7,7	35165	5,4	99553	1,4
7	137239	0,6	27	32	14786	4,2	83450	0,6
8	84717	1,1	7	75	5186	4,0	60654	0,4
9	54723	0,5	1	137	1972	5,6	44374	1,1
10	34298	0,9	1	224	685	3,8	30749	0,7

Tabelle A.8: Messwerte der Auswirkung der N₂O Flussrate auf die Intensität von ¹³³Cs⁺, ¹³⁷Ba⁺, ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Standardlösung: Cs (1 µg kg⁻¹), Ba (10 µg kg⁻¹)

N ₂ O Flussrate %	Cs		Ba		BaO		BaOH	
	/ cps	RSD / %						
0	532889	0,5	633997	0,6	1467	5,7	6375	1,9
5	302189	1,2	1025	2,7	157205	5,2	222479	2,9
6	208421	0,5	211	13	72271	4,1	201229	1,3
7	142033	0,5	61	21	30272	4,3	167853	0,5
8	86248	0,4	14	54	10348	5,6	121476	0,6
9	55527	1,1	5	64	3865	2,4	88342	0,9
10	34765	1,2	1	137	1429	6,2	61504	0,8

Tabelle A.9: Messwerte der Auswirkung der N₂O Flussrate auf die Intensität von ¹³³Cs⁺, ¹³⁷Ba⁺, ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Standardlösung: Cs (1 µg kg⁻¹), Ba (20 µg kg⁻¹)

N ₂ O Flussrate %	Cs		Ba		BaO		BaOH	
	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %
0	530972	0,4	1235052	0,5	2822	4,1	12368	1,4
5	308812	1,0	2407	3,1	324967	5,4	430136	2,7
6	208777	0,4	478	11	140773	4,6	396042	0,9
7	141437	0,7	108	11	59836	4,7	327437	0,4
8	85072	0,8	22	40	19761	4,5	235311	0,1
9	55080	0,6	14	57	7698	5,0	170787	0,9
10	34893	1,1	5	56	2652	4,1	120004	0,8

Tabelle A.10: Messwerte der Auswirkung der N₂O Flussrate auf die Intensität von ¹³³Cs⁺, ¹³⁷Ba⁺, ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Standardlösung: Cs (1 µg kg⁻¹), Ba (50 µg kg⁻¹)

N ₂ O Flussrate %	Cs		Ba		BaO		BaOH	
	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %
0	531536	0,4	3694988	0,6	7285	1,9	31933	1,0
5	318599	1,1	7171	6,0	915891	5,6	1128712	3,0
6	212942	0,8	1213	6,4	383447	4,7	1049058	1,1
7	138276	0,6	267	14	151798	4,1	844085	0,2
8	85386	0,7	53	25	52195	4,1	621080	0,4
9	55450	0,5	31	22	20640	2,6	450249	0,1
10	35047	1,5	11	41	7066	3,6	317753	0,4

Tabelle A.11: Messwerte der Auswirkung der N₂O Flussrate auf die Intensität von ¹³³Cs⁺, ¹³⁷Ba⁺, ¹³⁷BaO⁺ (m/z = 153) und ¹³⁷BaOH⁺ (m/z = 154). Standardlösung: Cs (1 µg kg⁻¹), Ba (100 µg kg⁻¹)

N ₂ O Flussrate %	Cs		Ba		BaO		BaOH	
	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %
0	524083	0,3	7011628	0,7	14035	1,6	61099	0,7
5	317136	0,6	14658	4,3	2109542	5,3	2446953	3,2
6	211862	0,9	2538	3,5	753336	3,7	2308706	1,1
7	136662	0,8	547	8,0	297456	3,6	1846626	1,2
8	85144	0,6	147	7,0	103152	4,2	1203825	0,2
9	55048	1,0	46	32	39872	3,0	876410	0,2
10	34870	1,2	19	37	14424	2,6	614894	0,4

Tabelle A.12: Zertifikatsdaten des verwendeten Standards xQCY-12. Verdünnungsfaktor des Standards: 0,0255 Bezugsdatum der Aktivität: 12.05.2016

γ -Energie / keV	Nuklid	$T_{1/2}$ / a	p / %	A / Bq/g	Quanten / s·g	U / %
60	²⁴¹ Am	432,17	36	1080	388,8	3,1
88	¹⁰⁹ Cd	462,6	3,63	15400	559	2,5
122	⁵⁷ Co	271,79	85,6	521	446	2,3
166	¹³⁹ Ce	137,64	79,9	682	544,9	2,3
279	²⁰³ Hg	46,595	81,5	2140	1744	2,3
392	¹¹³ Sn	115,09	64,9	2740	1778	2,3
514	⁸⁵ Sr	64,849	98,4	3320	3267	2,3
662	¹³⁷ Cs	30,17	85,1	2320	1974	2,3
898	⁸⁸ Y	106,63	94	5340	5020	2,3
1173	⁶⁰ Co	5,272	99,86	2770	2766	2,3
1333	⁶⁰ Co	5,272	99,98	2770	2769	2,3
1836	⁸⁸ Y	106,63	99,4	5340	5308	2,3

Tabelle A.13: Konzentrationen und Intensitäten der gemessenen ¹³⁷Cs-Standards (x137Cs-01) für die Kalibrierung der MS. Bezugsdatum der Aktivität: 10.07.2018

Standard	¹³⁷ Cs Gehalt / ng/kg	¹³⁷ Cs-Aktivität / Bq/mL	¹³⁷ Cs Intensität							
			5% N ₂ O		6% N ₂ O		7% N ₂ O		8% N ₂ O	
			/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %	/ cps	RSD / %
Std 1	0,786	2,52	304	12	172	16	124	22	72	23
Std 2	1,86	5,98	574	13	399	6,6	293	15	192	11
Std 3	3,79	12,2	1140	9,6	941	5,2	563	7	349	10
Std 4	5,18	16,6	1580	6,5	1230	5,2	772	2,6	507	5,4
Std 5	7,23	23,2	2158	3,7	1670	2,6	1086	4,4	674	10
Std 6	16,3	52,3	4681	4,2	3718	2,3	2554	3,7	1591	5
Std 7	31,2	100	8731	2,7	7107	3,1	4842	1,2	3020	3,8
Std 8	44,5	143	12905	1,6	10276	2,1	6866	1,4	4288	3,5
Std 9	58,6	188	17543	2,5	13397	2,6	8986	0,6	5756	3,3
Std 10	74,2	239	21850	1,4	16827	1,5	11488	2,7	7285	1,2

Eidesstattliche Erklärung

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

Hannover, 19. September 2018

.....

Lena J. Grüger