



Leibniz Universität Hannover

Fakultät für Mathematik und Physik

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Masterarbeit

**Herstellung und Charakterisierung partikelförmiger
Isotopenstandards für die SIMS und SNMS**

Vorgelegt von: Paul Hanemann

Matrikelnummer: 3227810

12. August 2022

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Zweitprüfer: Prof. Dr. Georg Steinhauser

Eigenständigkeitserklärung

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

Hannover, den 12. August 2022.

Paul Hanemann

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich zunächst Sandra, Stefan und Manuel für die viele Hilfe, die ich von ihnen im Labor erhalten habe danken. Ohne Eure Betreuung wäre meine Arbeit nicht in dieser Form entstanden. Darüber hinaus habe ich von vielen meiner Kollegen Ratschläge und Hilfe erhalten, besonders möchte ich hier Annika, Sandra, Manuel, Julia und Laura dafür danken, dass sie sehr geduldig diese Arbeit für mich korrekturgelesen haben. Neben der vielen fachlichen Hilfe, die ich von meinen tollen Kollegen erhalten habe, freue ich mich auch sehr über die freundschaftliche Unterstützung. Das gemeinsame Tee- und Kaffeetrinken mit euch hat meine Masterarbeit für mich zu einer schönen Zeit gemacht. Die Unterstützung von Familie und Freunden war sehr wichtig für mich. Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Prüfern bedanken, dass sie mir die Möglichkeit gegeben haben, diese Arbeit zu schreiben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Messmethoden und Theoretische Grundlagen	5
2.1	Rasterelektronenmikroskop	5
2.2	Partikelextraktion	8
2.3	Sekundärionenflugzeitmassenspektrometrie	9
2.4	SNMS und rL-SNMS	11
2.5	<i>Grated</i> Titan Saphir Laser	13
3	Vergleich von ToF-SIMS und SNMS Messungen an Uranreferenzpartikeln	15
3.1	Herstellung der Partikel	16
3.2	ToF-SIMS-Messung der Uranpartikel	17
3.3	Korrektur der Hydrideffekte	19
3.4	rL-SNMS-Messung der Uranpartikel	20
3.5	Einfluss des <i>extraction delays</i> auf die ^{234}U Messung	22
3.6	Wellenlängen- und Leistungsabhängigkeit der Ionisationseffizienz	25
3.7	Bestimmung der Isotopenverhältnisse durch die Uranoxide	26
3.8	Diskussion der Ergebnisse	27
4	Herstellung homogener Uran-Plutonium-Referenzpartikel	29
4.1	Plutoniumfreie Vorversuche	30
4.2	Herstellung der Uran-Plutonium-Referenzpartikel	43
4.3	Überprüfung der Homogenität mithilfe ToF-SIMS	43
5	rL-SNMS-Messungen an Uran-Plutonium-Referenzpartikel	47
5.1	Bestimmung der Leistungsabhängigkeit der relativen Unterdrückung von Uran	47
5.2	Messung der Unterdrückung von Uran in resonanten Plutonium-Messungen	50
6	Zusammenfassung und Ausblick	53
6.1	Weitere Ergebnisse der Eisencopräzipitation von Uran-Zirkonium-Partikeln	55
6.2	Zertifikat des IRMM-2029 Standards	64

1 Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von Feststoffproben mit bekannten Element- und Isotopenverhältnissen. Diese Proben wurden als Referenzmaterial für verschiedenen massenspektrometrische Verfahren verwendet. Eine dieser Methoden ist die Sekundärionenflugzeitmassenspektrometrie (ToF-SIMS englisch *Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*). Sie erlaubt eine orts aufgelöste Untersuchung von Probenoberflächen. Feststoffproben können so mit minimaler Präparation untersucht werden. Auf Grund dieser Eigenschaften ist die ToF-SIMS eine vielseitig anwendbare Methode. Am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS) wird eine modifizierte ToF-SIMS 5 vom Hersteller IONTOF für die Analyse von einzelnen Brennstofffragmenten, sogenannten *hot particles*, aus Tschornobyls Sperrzone verwendet, bei der die Vorteile von resonanter Laserionisation mit der ToF-SIMS gekoppelt werden. Diese Modifikation ermöglicht die sogenannte Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS), die für verschiedene Elemente sehr hohe Sensitivitäten aufweist. Die starke Selektivität der Resonanzionisation ermöglicht darüber hinaus eine Unterdrückung von isobaren Interferenzen.

Um die Ergebnisse der Untersuchungen von *hot particles* zu vergleichen, ist es üblich, den Abbrand dieser Partikel zu bestimmen. Analog zu Mironov et al. [1] kann der Abbrand mit

$$\text{Abbrand} = 0,909 \text{ MWd/kgU} \left(\frac{\rho_{238}}{\rho_{236}} \frac{1}{4180} \right)^{-1,224} [2]$$

mit ρ_{238} als relativer Anteil von ^{238}U
und ρ_{236} als relativer Anteil von ^{236}U

bestimmt werden. Wird das ^{238}U zu ^{236}U Verhältnis mithilfe von ToF-SIMS bestimmt, stellt ^{235}U eine messtechnische Herausforderung dar. In dem in Abbildung 1.1 gezeigten exemplarischen Massenspektrum einer abgereicherten Uranprobe sind bei $m/z = 236$ und $m/z = 239$ Peaks zu erkennen, die von ^{235}U und ^{238}U stammen. Daher ist eine Korrektur notwendig, um belastbare Werte für den ^{236}U -Anteil zu erhalten. Die Problematik von erhöhten ^{236}U -Anteilen bei ToF-SIMS Messungen wurde in verschiedenen Publikationen (unter anderem [3] und [4]), sowie in der dieser Masterarbeit vorangegangenen Bachelorarbeit [5] beobachtet.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden partikelförmige Referenzmaterialien aus Uran mit bekannten Isotopenverhältnissen hergestellt und mit ToF-SIMS analysiert, um diesen Effekt zu untersuchen.

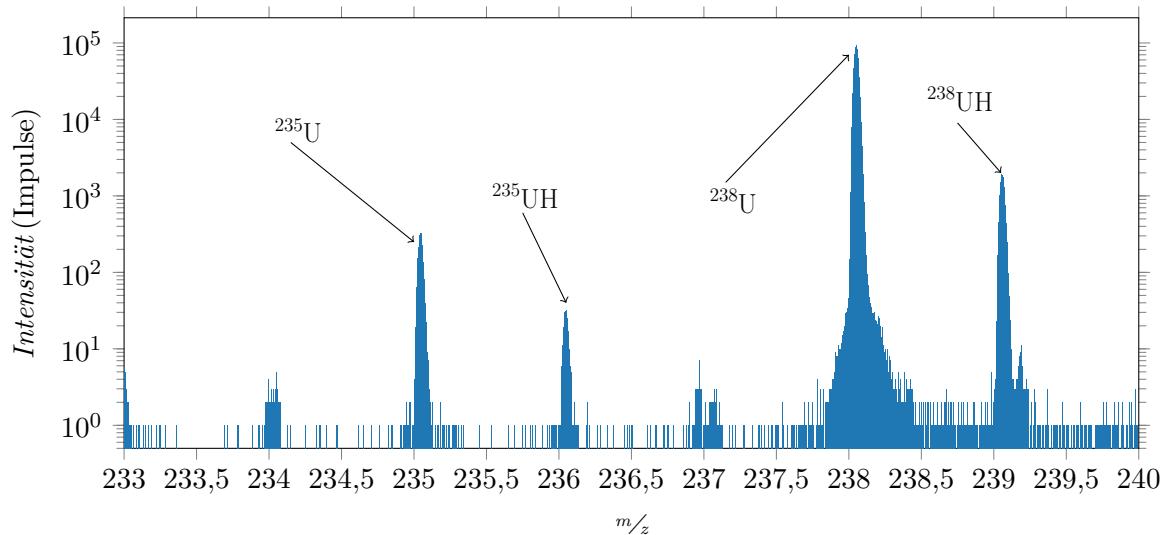


Abbildung 1.1: **ToF-SIMS-Spektrum einer Probe mit abgereicherten Uran**

Dieses Spektrum wurde bei der Messung einer Probe mit abgereicherten Uran aufgenommen. Diese Probe beinhaltet die Isotope ^{238}U und ^{235}U . Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den markierten Peaks bei $m/z = 236$ und $m/z = 239$ um Uranhydrid handelt.

Eine Herausforderung bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen mithilfe von SNMS stellen die unterschiedlichen Effizienzen für Laserionisation verschiedener Isotope dar. Für Plutonium ist dieser Effekt bereits unter anderem durch Raeder et al.[6] bekannt und sorgt dafür, dass eine erfolgreiche Bestimmung der Isotopenverhältnisse mit SNMS nur unter der Berücksichtigung von Korrekturfaktoren möglich ist. An den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Uranreferenzpartikeln wurde die Wellenlängenabhängigkeit für die Ionisationseffizienz untersucht, sowie Sättigungsleistungen der Anregungsschritte bestimmt. Diese Messungen wurden von Manuel Raiwa durchgeführt und veröffentlicht [7].

Neben der Wellenlängenabhängigkeit der Ionisationseffizienzen für verschiedene Isotope ist die Unterdrückung isobarer Interferenzen eine weitere wichtige Größe für SNMS Messungen. Ein relevantes Paar von Nukliden mit isobarer Überlagerung bei der Untersuchung von Kernbrennstoff ist ^{238}U und ^{238}Pu . Da beide Isotope üblicherweise in abgebranntem Kernbrennstoff enthalten sind, der Anteil von ^{238}U den von ^{238}Pu jedoch, je nach Abbrand, um 5 bis 6 Größenordnungen übersteigt [8], ist eine ^{238}Pu Messung nur bei geeigneter Unterdrückung des ^{238}U -Signals möglich.

Es wurden verschiedene Ansätze benutzt, um homogene Uran-Plutonium-Mischpartikel

zu erzeugen. Diese Partikel wurden verwendet, um die Unterdrückung des Uran-Signals in resonanten Plutoniummessungen zu bestimmen. Es wurde gezeigt, dass es mit dem verwendeten SNMS System möglich ist, ^{238}Pu trotz ^{238}U -Untergrund zu detektieren.

2 Messmethoden und Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Instrumente und Methoden gegeben werden. Insbesondere wird auf Limitation der Methoden eingegangen, die für die vorliegende Arbeit von besonderer Relevanz sind.

2.1 Rasterelektronenmikroskop

In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop REM vom Typ XL30 ESEM der Herstellers PHILLIPS verwendet, um Probenoberflächen zu untersuchen. Das verwendete REM besteht aus drei Hauptkomponenten, der Elektronenquelle, der Elektronenoptik und drei Detektoren. In der Elektronenquelle werden Elektronen aus der Kathode herausgelöst und durch eine Spannung im Bereich einiger 10 kV beschleunigt. Anschließend werden sie durch die Elektronenoptik auf die Probenoberfläche fokussiert. Der Elektronenstrahl wird über die Probenoberfläche gerastert, daher kann die Interaktion mit der Probe durch die Detektoren räumlich aufgelöst werden [9].

Aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie sind die Elektronen aus dem Elektronenstrahl in der Lage, sogenannte Sekundärelektronen (SE) aus den unteren Schalen der Probenatome zu schlagen. Diese haben eine deutlich kleinere kinetische Energie und können durch elektrische Felder in den sogenannten SE-Detektor geleitet und dort detektiert werden. Die orts aufgelöste Intensität dieses Signals gibt einen Oberflächenkontrast und wird verwendet, um die Topographie der Probe darzustellen.

Bei der Interaktion mit den Probenatomen werden Primärelektronen zurückgestreut. Diese werden vom sogenannten Rückstreuelektronen (englisch „*Back Scattered Electrons*“), BSE) Detektor gemessen. Die Intensität dieses Signals wächst mit steigender Kernladungszahl der Probenatome, was zu einen Elementkontrast führt. Eine eindeutige Zuordnung der in der Probe enthaltenen Elemente ist mithilfe des BSE-Signals jedoch nicht möglich.

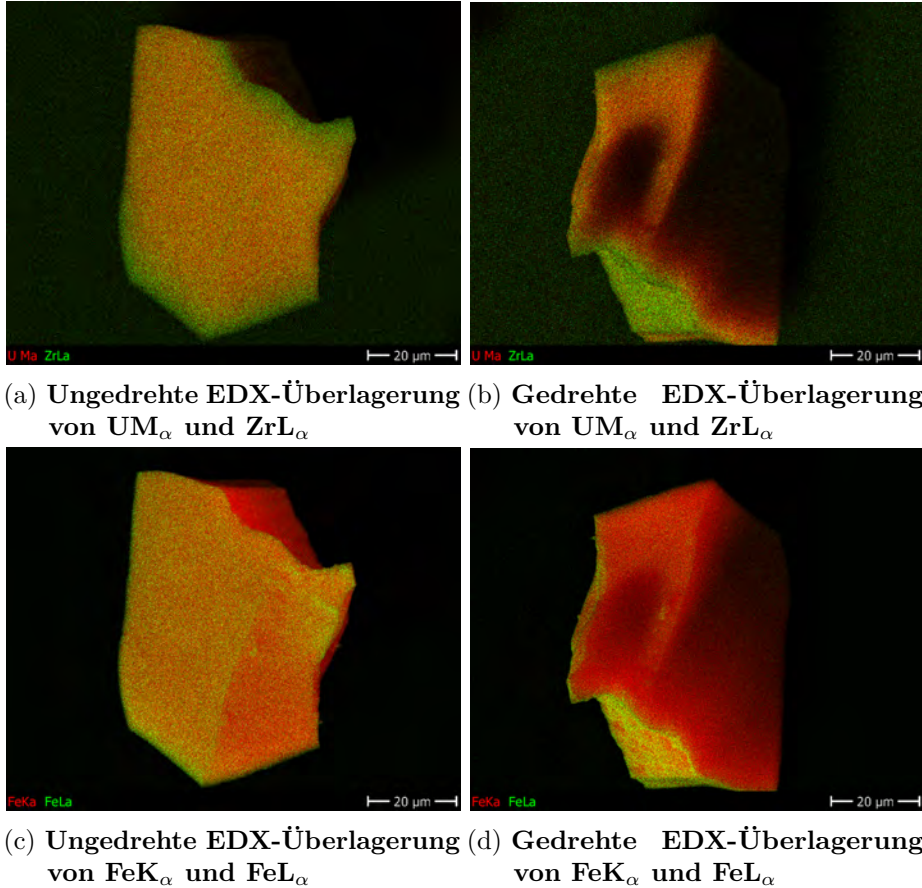


Abbildung 2.1: **Unterschiedliche EDX-Überlagerungen an einem Partikel**

In den Überlagerungen des FeK_{α} und FeL_{α} (c und d) ist zu erkennen, dass aufgrund von unterschiedlich starker Abschirmung die beiden Signale nicht vom selben Ort auf der Probenoberfläche stammen. Das niederenergetische FeL_{α} -Signal stammt hauptsächlich von den Kanten des Partikels und wird im Gegensatz zum höherenergetischen FeK_{α} -Signal deutlich stärker abgeschirmt. Aus dem Vergleich der beiden Abbildungen aus verschiedenen Richtung ist zu erkennen, dass Unterschiede in beiden Signalen auch durch Abschattungseffekte auftreten können. Dieselben Effekte sind in den Abbildungen a und b zu erkennen, in denen das niederenergetische UM_{α} -Signal und das höherenergetische ZrL_{α} -Signal überlagert sind. Es ist davon auszugehen, dass die Unterschiede in a und b durch diese Effekte und nicht durch Inhomogenitäten in der Elementverteilung stammen.

Für die Elementzuordnung wird ein Detektor zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (englisch „*Energy dispersive X-Ray Spectroscopy*“, EDX) verwendet. Er detektiert die charakteristische Röntgenstrahlung, die bei Stößen der Primärelektronen mit den Probenatomen emittiert wird. Da der BSE-Detektor funktionsbedingt direkt oberhalb der Probe verbaut ist, befindet sich der EDX-Detektor in einem Winkel von etwa 30° zur Oberfläche. Dies kann bei unebenen Proben zu Abschattungseffekten bei EDX-Messungen führen. Da höherenergetische Röntgenlinien ein größeres Durchdringungsvermögen als niederenergetische Röntgenlinien aufweisen, sind diese Abschattungseffekte für verschiedene Elemente unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies kann dazu führen, dass trotz homogener Verteilung eines bestimmten Elements in einer rauen Probe das dazugehörige niederenergetische EDX-Signal nur von bestimmten Teilen der Probenoberfläche aus detektiert werden kann. Wird die Probe aus verschiedenen Richtungen per EDX vermessen, kann dieser Effekt zu einem gewissen Grad kompensiert werden. In Abbildung 2.1 sind die Überlagerungen von EDX-Signalen derselben Probe gezeigt. In c und d sind das FeK_α (rot) und FeL_α (grün) Signal überlagert. Da beide Signale vom Eisen stammen, ist davon auszugehen, dass Unterschiede in beiden Signalen auf diese energieabhängigen Abschirmungseffekte zurückzuführen sind. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, wurde die Probe gedreht. Diese beiden Abbildungen zeigen die richtungsabhängigen Effekte der Abschirmung von verschiedenen Röntgenlinien. Beim Vergleich der Eisensignale mit a und b, in denen das UM_α (rot) und ZrL_α (grün) Signal überlagert sind, fällt auf, dass die Inhomogenitäten auf diesen Abschirmungseffekt und nicht auf Unterschiede in der Verteilung beider Elemente zurückgeführt werden können.

Neben dem Durchdringungsvermögen verschiedener Röntgenenergien stellen Interferenzen der Röntgenlinien unterschiedlicher Elemente eine noch größere Herausforderung für EDX-Messungen dar. In Abbildung 2.2 ist das EDX-Spektrum einer reinen uranhaltigen Probe sowie einer Uran und Plutonium enthaltenden Mischprobe aufgetragen. Die Peaks der PuM_α Energie bei 3,35 keV und UM_β Energie bei 3,34 keV [10] liegen so dicht beieinander, dass sie im Spektrum nicht von einander getrennt werden können. Daher ist eine orts aufgelöste EDX-Messung mit beiden Elementen nicht möglich.

Wie in der Abbildung 2.2 dargestellt, ist es jedoch möglich, die Anteile von Uran und Plutonium im Spektrum voneinander zu trennen. Durch das Subtrahieren eines normierten Uranspektrums vom Spektrum der Mischprobe bleibt der Plutoniumanteil zurück. Die entsprechenden Peakflächen sind in Abbildung 2.2 markiert. Das Verhältnis der beiden Peakflächen ist proportional zum Verhältnis der Elemente in der Probe.

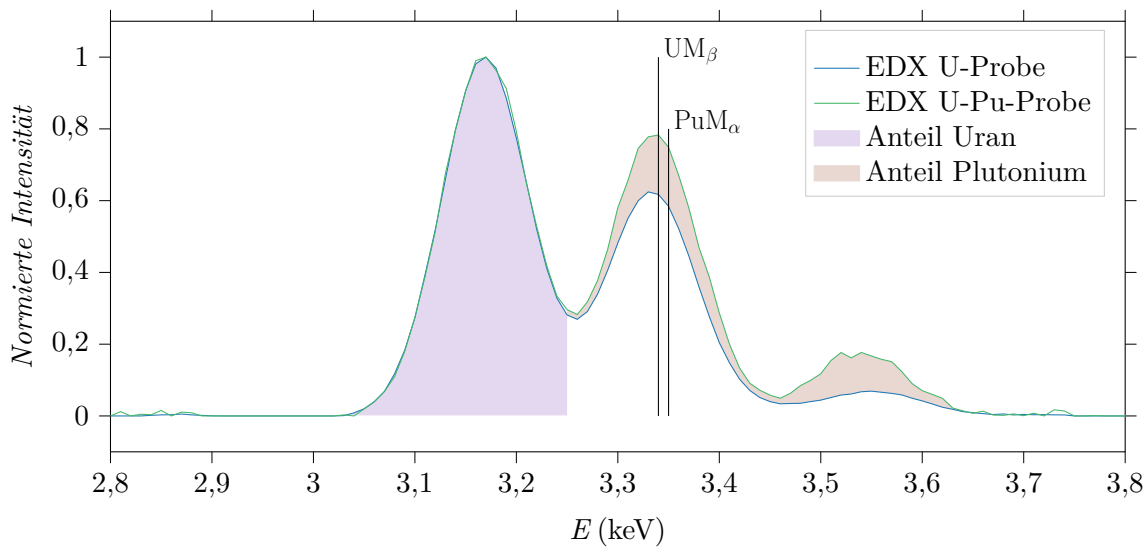


Abbildung 2.2: **EDX-Spektrum von Uran und Plutonium**

Beim Vergleich des normierten EDX-Spektrums einer reinen Uranprobe mit dem eines Uran-Plutonium-Partikels ist zu erkennen, dass die M_α -Energie des Plutoniums und die M_β -Energie des Urans so dicht beieinander liegen, dass die Peaks einander überlagern. Daher ist die simultane Messungen von Uran und Plutonium in orts aufgelösten EDX-Aufnahmen nicht möglich. Durch Subtraktion des normierten Uranspektrums kann jedoch der Anteil des Plutoniums ermittelt werden. Das Verhältnis der Flächen des Uran- und Plutoniumsignals ist proportional zum Verhältnis beider Elemente in der Probe.

2.2 Partikelextraktion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die hergestellten partikelförmigen Elementstandards auf Wolframnadeln für anschließende Messungen fixiert. Dieses Verfahren wird am IRS regelmäßig für die Separation und Extraktion von *hot particles* aus der Sperrzone Tschornobyls eingesetzt. Hierzu wird ein Mikromanipulator von KLEINDIG NANOTECHNOLOGIE verwendet, der im REM verbaut ist. Durch den Einsatz von REM-kompatiblen, vakuumtauglichem Kleber werden die Partikel aus der Probenmatrix extrahiert. Zur einfachen Handhabbarkeit werden die Nadeln mit den fixierten Partikeln für weitere Messungen in einen speziell hierfür angefertigten Aluminiumprobenträger geschraubt. Das Verfahren wird in verschiedenen, am IRS verfassten Abschlussarbeiten im Detail beschrieben ([11],[5],[12],[13]).

2.3 Sekundärionenflugzeitmassenspektrometrie

Sekundärionenflugzeitmassenspektrometrie (ToF-SIMS) verbindet eine hohe Massenauflösung mit einer hohen lateralen Auflösung [14]. Statische ToF-SIMS ist eine quazierstörungsfreie massenspektrometrische Methode. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Methode ideal für die räumlich aufgelöste Untersuchung von Isotopenverhältnissen in Umweltproben. In dieser Arbeit wurde eine ToF-SIMS 5 von IONTOF verwendet. Diese ist in Abbildung 2.3 zusammen mit einem schematischen Aufbau der wichtigsten Komponenten dargestellt. Abhängig vom verwendeten Messmodus liefert die ToF-SIMS 5 eine Massenauflösung von bis zu $m/\Delta m = 12000$. Bei der Messung wird die Probe zunächst mit einem gepulsten Primärionenstrahl beschossen. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Bi_3^+ -cluster als Primärionenspezies verwendet. Beim Auftreffen auf der Probenoberfläche werden durch elastische Stöße Sekundärionen und Sekundärneutralteilchen erzeugt. Dieser Prozess wird als Sputtern bezeichnet.

Die erzeugten Sekundärionen werden durch eine an den sogenannten Extraktor angelegte gepulste Spannung beschleunigt. Ihre Geschwindigkeit ist von ihrem Masse- zu Ladungsverhältnis abhängig. Durch elektromagnetische Optiken wird das Ionenpaket in den Flugzeitseparator geleitet, in dem es feldfrei *driften* kann.

Am Ende des Flugzeitseparators werden die Ionen mithilfe eines sogenannten Reflektrons durch elektrische Felder umgelenkt. Hierdurch verlängert sich einerseits die Flugbahn, darüber hinaus können Unterschiede in der kinetischen Energie kompensiert werden. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeit werden die Ionen nach ihrem Masse- zu Ladungsverhältnis (m/z) aufgetrennt.

Am Ende der Flugbahn werden die Ionen mithilfe eines Mikrokanaldetektors mit Photomultiplier gemessen. Aus der zeitlichen Differenz zwischen Extraktion und Detektion wird die Flugzeit der Ionen ermittelt. Es ergibt sich ein zeitabhängiges Ionensignal, welches als Massenspektrum dargestellt wird.

Da der gepulste Primärionenstrahl über die Probenoberfläche gerastert werden kann, wird eine räumliche Auflösung der massenspektrometrischen Untersuchung erreicht. Je nach Schwerpunkt der Messung kann der Bi_3^+ -Primärionenstrahl unterschiedlich fokussiert werden. Ist eine möglichst hohe Massenauflösung gewünscht, können die Primärionenpakete in eine oblate Form gebracht werden. Dabei erreichen die Primärionen gleichzeitig die Probenoberfläche, was zu geringen Unterschieden in der Flugzeit der Sekundärionen führt. In diesem Messmodus sinkt jedoch die laterale Auflösung der Messung, da der Auftrittspunkt des Primärionenpakets größer ist. Soll der Schwerpunkt der Messung jedoch auf einer hohen Ortsauflösung liegen, können Bi_3^+ -Primärionenpakete in eine prolate Form fokussiert werden. Auf diese Weise ist der Auftrittspunkt der Primärionenpakete und somit die laterale Auflösung der Messung feiner. Die ausgedehnten Primärionenpulse besitzen

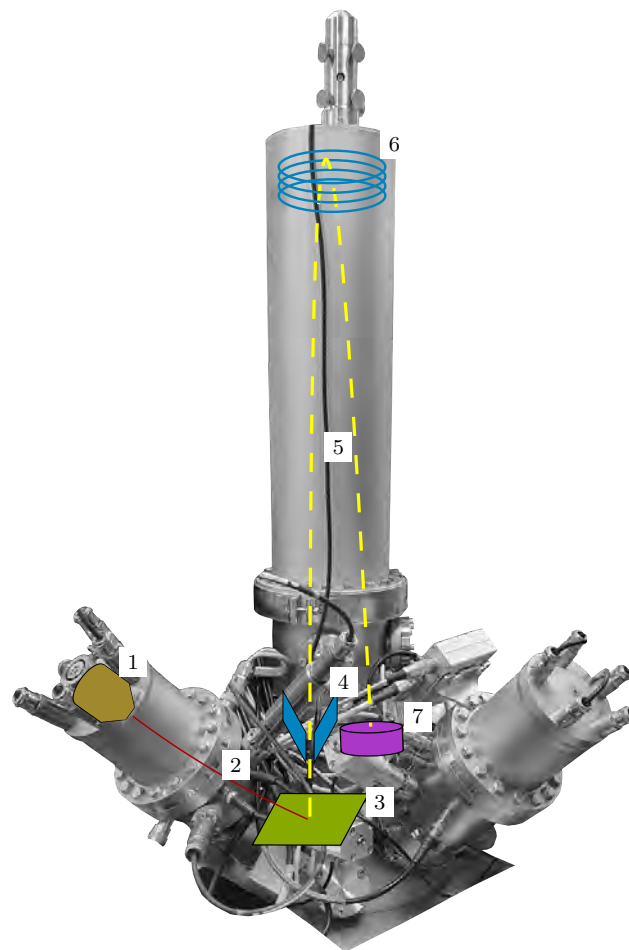


Abbildung 2.3: **Schema der ToF-SIMS**

Die dargestellten Elemente sind: 1: Primärionenquelle, 2: Primärionenstrahl, 3: Probenoberfläche, 4: Extraktor, 5: Sekundärionenstrahl, 6: Reflekttron, 7: Detektor

eine längere Auftreffdauer. Dadurch werden ausgedehnte Sekundärionenpakete erzeugt und die Massenauflösung der Messung sinkt. Es ist möglich, beide Messmodi miteinander zu verbinden, indem die Primärionenpakete in eine möglichst kleine, runde Form gebracht werden. Dieser Messmodus verbindet eine hohe räumliche und gute Massenauflösung miteinander. Da diese Primärionenpakete jedoch das kleinste Volumen haben und die Menge der gesputterten Sekundärionen direkt zusammenhängen, ist die Signalstärke in diesem Modus die schwächste. Je nach Ziel der Messungen kann abgewogen werden, wie die Messung durchgeführt werden soll.

Um die Massenauflösung einer Messung weiter zu verbessern, können vor der eigentlichen Messung die elektrischen Parameter des Flugzeitseparators optimiert werden. Dafür wird die Spannung an den elektrischen Linsen und dem Reflekttron variiert und in kurzen Messungen der Einfluss auf das Massenspektrum überprüft. Auf diese Weise wird bei allen

Messungen sichergestellt, dass alle Parameter ideal eingestellt sind.

2.4 SNMS und rL-SNMS

Bei Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (englisch „*Secondary Neutral Mass Spectrometry*“, SNMS) handelt es sich um eine Variante der ToF-SIMS, bei der statt der Sekundärionen die Sekundärneutralteilchen analysiert werden. Die Sekundärionen werden mithilfe eines elektrischen Felds verdrängt, bevor die verbliebenen Sekundärneutralteilchen ionisiert werden. In dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau geschieht diese Ionisation durch mehrere Laser. Der Ablauf eines Messzyklus bei SNMS wird in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Da bei dem Sputterprozess ungefähr 99% des gesputterten Materials neutral bleibt [15], kann bei geeignet hoher Ionisationseffizienz die Signalstärke bei SNMS gegenüber ToF-SIMS gesteigert werden.

Das volle Potential von SNMS zeigt sich, wenn die Ionisation mithilfe mehrerer überlagerter Laser stattfindet, deren Wellenlänge für die resonante Ionisation eingestellt sind. Dieser Spezialfall der ToF-SIMS wird oft als resonante Laserionisationssekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (rL-SNMS) oder resonanter SNMS bezeichnet. Mit einem geeigneten Anregungsschema ist es möglich, durch Ausnutzung der Elektronenstruktur bestimmte Elemente selektiv zu ionisieren. Daher besitzen rL-SNMS Messungen einen sehr niedrigen Hintergrund und es ist möglich, isobare Interferenzen zu unterdrücken. Aufgrund dieser Eigenschaft wird rL-SNMS eingesetzt, um die isotopische Zusammensetzung von Bruchstücken abgebrannten Kernbrennstoffs zu analysieren [16], [17], [7]. In dieser Arbeit wurden für die resonante Ionisation ausschließlich zweistufige Anregungsschemata verwendet. Hierbei wird das zu analysierende Atom durch einen ersten Anregungsschritt (FES, aus dem englischen für „*First Excitation Step*“) in einen Zwischenzustand gebracht. Durch einen zweiten Anregungsschritt (SES, aus dem englischen für „*Second Excitation Step*“) wird es anschließend in einen Autoionisations- oder Rydbergzustand gebracht und dabei ionisiert.

Die in dieser Arbeit verwendeten Anregungsschemata wurden durch Raiwa et al. [7] beschrieben. Für resonante SNMS-Messungen an Uran wurde der SES auf $24\,751,2\text{ cm}^{-1}$ eingestellt. Die verwendete Wellenzahl des FES war $25\,235,77\text{ cm}^{-1}$. Für resonante SNMS-Messungen an Plutonium wurde der SES nach Blaise et al. [18] auf $24\,188,7\text{ cm}^{-1}$ eingestellt, für den FES wurde ein Laser auf eine Wellenzahl von $24\,690,306\text{ cm}^{-1}$ eingestellt, dieser Wert wurde von Kneip et al. [19] publiziert. Aufgrund eines Autoionisationszustands bei $50\,471,5\text{ cm}^{-1}$ kann Uran in einer resonanten Plutoniummessung durch die Absorption zweier blauer Photonen ionisiert werden. Dieser Effekt wurde durch Savina et al. [20] zuerst beschrieben. Er führt dazu, dass bei der resonanten Messung der Plutoniumisotopenverhältnisse in

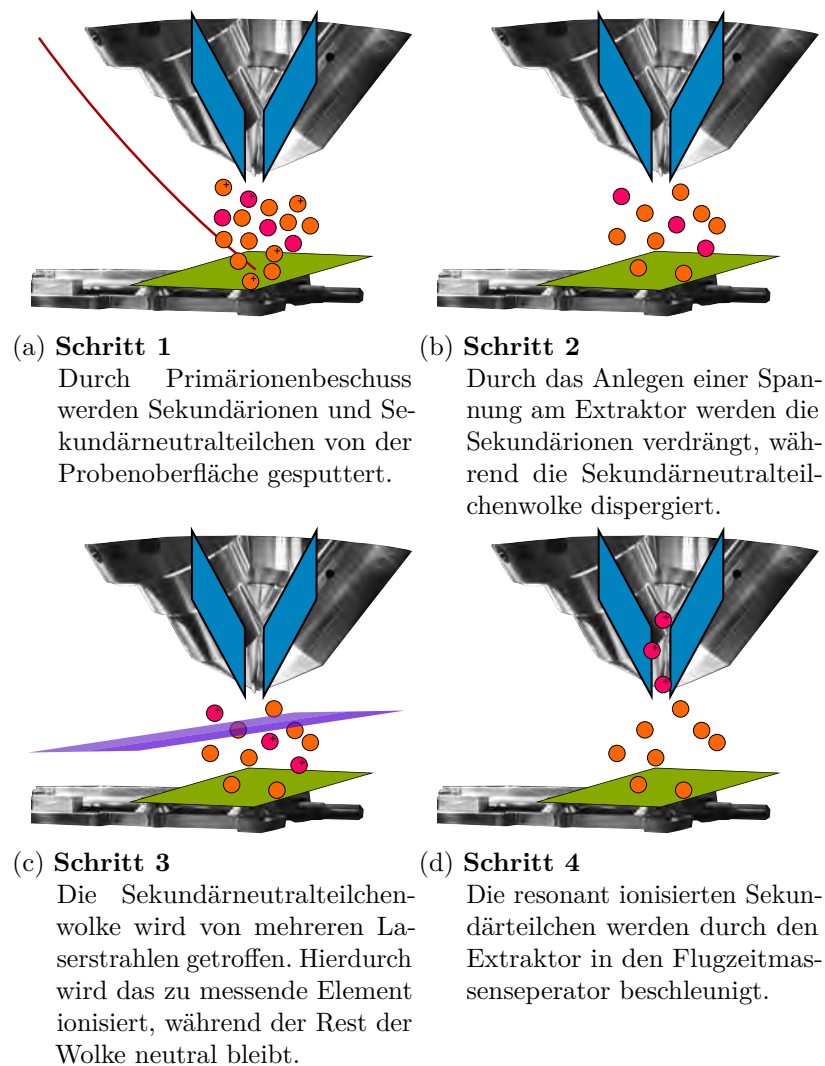


Abbildung 2.4: **Schema der SNMS-Messung**

In den Abbildungen a-d sind die vier Schritte von SNMS-Messungen dargestellt.

Proben, die ebenfalls Uran enthalten, trotz der hohen Elementselektivität von rL-SNMS, Uran gemessen wird.

Nichtresonante Ionisation kann jedoch auch gezielt ausgenutzt werden. So wird Uranoxid nichtresonant ionisiert, da es als Molekül keine Hyperfeinstrukturaufspaltung besitzt, werden die gemessenen Uran-Isotopenverhältnisse der Oxide nicht durch verschiedene Ionisationseffizienzen für die unterschiedlichen Uranisotope beeinflusst. Die für die SNMS beziehungsweise rL-SNMS Messungen verwendeten Lasersysteme werden im folgenden Kapitel beschrieben.

2.5 Grated Titan Saphir Laser

Das für die SNMS und rL-SNMS Messungen verwendete Lasersystem besteht aus zwei *intracavity* frequenzverdoppelten Titan Saphir (TiSa) Lasern mit automatisch verstellbarer Wellenlänge und Leistung. Das System basiert auf den an der Johannes Gutenberg Universität Mainz entwickelten und durch Mattolat et al. [21] und Teigelhöfer et al. [22] beschriebenen Resonatoren und wurde in der Promotion von Manuel Raiwa [23] weiterentwickelt. Eine schematische Darstellung des Resonators ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Der TiSa Kristall ist in einem Z-Resonator verbaut und wird durch einen gepulsten Pumplaser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 13 W gepumpt. Die Wiederholungsrate (10 kHz) des gepulsten Pumplasers ist auf die Extraktion der ToF-SIMS abgestimmt.

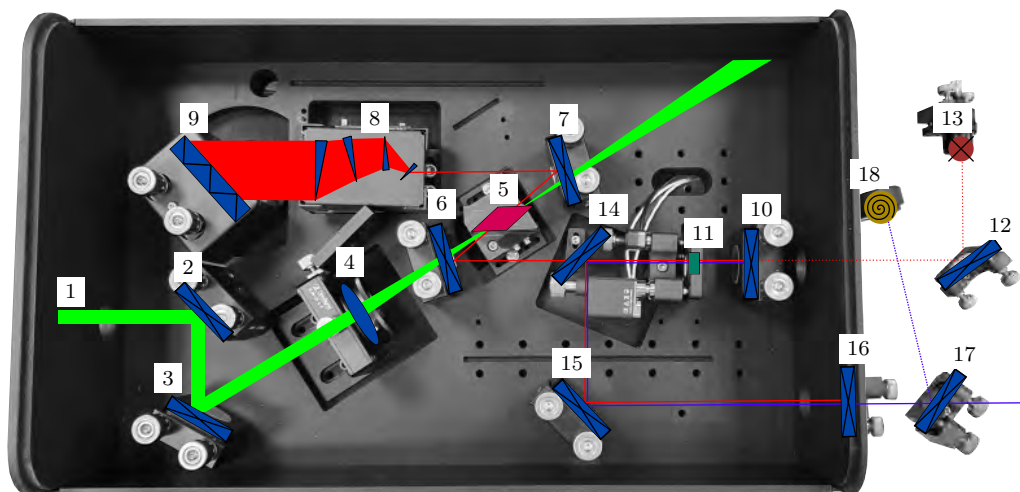


Abbildung 2.5: Schema des *Grated* TiSa Lasers

Die dargestellten Elemente sind: 1: Pumpstrahl, 2&3: Transportspiegel für den Pumpstrahl, 4: Fokuslinse, 5: TiSa Kristall, 6&7: Transportspiegel im Z-Resonator, 8: Anamorphe Prismenpaare, 9: Beugungsgitter, 10: Endspiegel des Z-Resonators, 11: BBO-Kristall, 12: Transportspiegel für die Wellenlängenmessung, 13: Fasereinkopplung, 14: Auskoppelspiegel, 15: Transportspiegel, 16: *shortpass* Filter, 17: 5% *pickup* Spiegel für Leistungskontrolle, 18: *powermeter*

Ein optisches Gitter schließt den Z-Resonator. Dieses Gitter ist auf einem Drehtisch angebracht, mit dem es automatisiert verdreht werden kann. Durch eine Veränderung des Auftreffwinkels kann die Wellenlänge des TiSa-Lasers angepasst werden. Zur Frequenzverdoppelung wird ein β -Bariumborat (BBO)-Kristall verwendet. Dieser ist doppelseitig mit einer Antireflexschicht für blaues Licht beschichtet und stellt effektiv ein Etalon dar. Durch weitere Aktuatoren kann der BBO-Kristall automatisiert horizontal und vertikal

angekippt werden. Auf diese Weise können feine Anpassungen an der Wellenlänge und Ausgangsleistung des Lasers durchgeführt werden. Teile des Laserstrahls werden auf ein Leistungs- und ein Wellenlängenmessgerät angekoppelt. Durch eine Steuersoftware kann so die gewünschte Wellenlänge und Ausgangsleistung jederzeit gemessen und darauf basierend aktiv stabilisiert werden. Dies erlaubt stabile rL-SNMS-Messungen über mehrere Stunden [7]. Die Unsicherheiten für Ausgangsleistung und Wellenlänge hängen hierbei wesentlich mit der bauartbedingten Unsicherheit der Messgeräte zusammen. Das verwendete Leistungsmessgerät vom Typ PM100USB von THORLABS mit einem S120VC-Sensor besitzt eine Unsicherheit von weniger als 5%, die Wellenlänge wird mithilfe eines HIGH FINESSE WS6-600 *wavemeter* mit einer Genauigkeit von 600 MHz bestimmt.

3 Vergleich von ToF-SIMS und SNMS Messungen an Uranreferenzpartikeln

Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit dargestellt wurde, stellt Uranhydrid eine messtechnische Herausforderung bei der Bestimmung von Uranisotopenverhältnissen dar. Eine besondere Schwierigkeit ist hierbei die Messung von ^{236}U , da die maximale Auflösung der ToF-SIMS nicht ausreicht, um zwischen ^{236}U und ^{235}UH unterscheiden zu können. Referenzproben mit bekannten Isotopenverhältnissen können genutzt werden, um diesen Effekt genauer zu untersuchen.

Darüber hinaus können weitere isobare Überlagerungen, beispielsweise durch organische Verbindungen an der Probenoberfläche, die Messung der Isotopenverhältnisse von Uranproben stören. Dieses Problem kann durch den Einsatz von SNMS gelöst werden. Aufgrund des unterschiedlichen Kernspins verschiedener Isotope und damit unterschiedlicher Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Energieniveaus in der Elektronenhülle können bei dieser Methode unterschiedliche Ionisationseffizienzen auftreten. So führt die Hyperfeinstrukturaufspaltung bei Uranisotopen mit ungerader Massenzahl zu einer deutlich erhöhten Ionisationseffizienz. Diese Effekte führen zu Verschiebungen in den gemessenen Isotopenverhältnissen und müssen gegebenenfalls korrigiert werden. Zur Untersuchung dieser Effekte können ebenfalls Referenzproben mit bekannten Isotopenverhältnissen eingesetzt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden durch Präzipitation einer uranhaltigen Stammlösung hergestellt. Auf diese Weise entstanden Partikel mit Durchmessern in der Größenordnung einiger $10\ \mu\text{m}$.

Diese Methode zur Probenherstellung hat gegenüber alternativen Möglichkeiten zur Herstellung oder Beschaffung von Referenzproben einige Vorteile. In dieser Arbeit wurde ein IRMM-2029-Standard der europäischen Kommission verwendet, da dieser bekannte Isotopenverhältnisse für ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U und ^{238}U besitzt. Das mitgelieferte Zertifikat ist im Anhang in Kapitel 6.2 zu finden. Der Vorteil von Präzipitation und anschließender Extraktion einzelner Partikel gegenüber anderen Methoden zur Probenherstellung, wie zum Beispiel Elektrodeposition, ist die Herstellung mikroskopischer Uranproben mit extrem hoher Urandichte. Durch die Fixierung an der Spitze einer Wolframnadel ist die Identifikation des Partikels auf dem Probenträger bei einer anschließenden Messung einfach. Die hohe

Urاندichte in den Partikeln erlaubt lange Messungen mit hohem Uransignal, wobei die Aktivität der Probe aufgrund der geringen Gesamtmasse des Urans vernachlässigbar ist.

3.1 Herstellung der Partikel

Als Ausgangsmaterial für die Uranreferenzmaterialien wurde der IRMM-2029-Standard der Europäischen Kommission verwendet. Bei dem Material handelt es sich um eine Urannitratlösung mit einer Konzentration von 2 mg/g Uran gelöst in 5 mL 1 mol/L HNO₃. Um partikelförmiges Referenzmaterial für ToF-SIMS- und SNMS-Messungen herzustellen, wurde das Uran durch Hinzugabe von Ammoniak ausgefällt.

Für die Fällung wurden 500 µL Ammoniak in einem Tiegel mit 250 µL der IRMM-2029

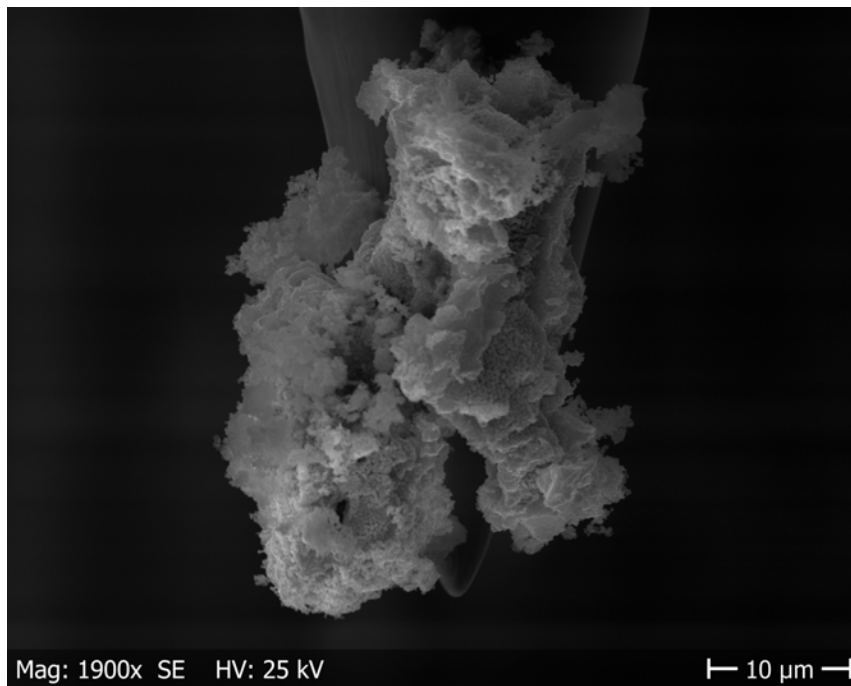


Abbildung 3.1: **REM-Aufnahme eines Uranreferenzpartikels**

Der hier gezeigte Partikel wurde bei den nachfolgenden Messungen in dieser Arbeit als Uran-Isotopenstandard verwendet.

Lösung vermischt. Die verbliebene Flüssigkeit wurde mit einer Heizlampe evaporiert. Um eventuell vorhandene Salzfrachten vom Uranpräzipitat zu trennen, wurde die Probe zweifach mit Methanol gewaschen. Der verbliebene Feststoff wurde bei 800 °C für 7 Stunden getempert, um die mechanische Stabilität der Partikel zu erhöhen. Anschließend wurde das Material auf einen REM-Probenträger transferiert. Mithilfe der in Kapitel 2.2 beschriebenen Technik wurden Uranpartikel auf Wolframnadeln separiert, um sie so für die nachfolgenden

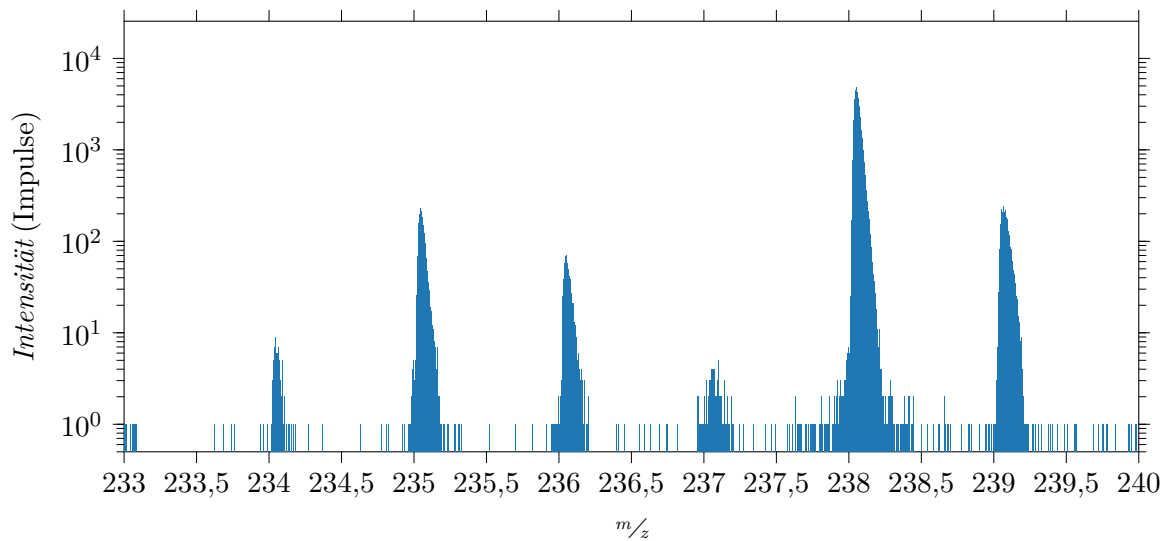
Messungen vorzubereiten. Eine REM-Aufnahme eines Uranreferenzpartikels ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

3.2 ToF-SIMS-Messung der Uranpartikel

An den hergestellten Uranreferenzpartikeln wurden ToF-SIMS-Messung durchgeführt, um die Ergebnisse mit den bekannten Isotopenverhältnissen zu vergleichen. Da davon ausgegangen werden kann, dass die Isotopenverhältnisse innerhalb des Partikels nicht variieren, wurde das Messfenster so gewählt, dass das Uransignal im Vergleich zu den Hintergrundsignalen durch die Wolframnadel und den Kleber maximiert wurde. Da der Fokus der Messungen auf den Isotopenverhältnissen und nicht der räumlichen Auflösung lag, wurden die elektrischen Parameter der Extraktion und des Flugzeitseparators für eine hohe Massenauflösung optimiert.

3.2.1 Ergebnisse: ToF-SIMS-Messung

Ein Ausschnitt des mit der ToF-SIMS aufgenommenen Massenspektrums eines Uranreferenzpartikels ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die aus dem Massenspektrum berechneten Isotopenverhältnisse sowie ein Vergleich mit den Referenzwerten des IRMM-2029 Standards sind in der Tabelle 3.1 aufgetragen. Als Unsicherheiten der bestimmten Isotopenverhältnisse würde die Standardabweichung berechnet. In der Tabelle sind ebenfalls die gewählten Peakflächen aufgetragen.

Abbildung 3.2: **ToF-SIMS-Spektrum eines Uranpartikels**

Im Massenspektrum des Uranreferenzpartikels sind alle im IRMM-2029 Standard enthaltenen Uranisotope zu erkennen. Es sind keine Hinweise auf signifikante isobare Interferenzen zu finden. Der Hintergrund im Spektrum ist verhältnismäßig niedrig. Neben den aufgrund der isotopischen Zusammensetzung des Uranstandards zu erwartenden Peaks bei $m/z = 234$, $m/z = 235$, $m/z = 236$ und $m/z = 238$ sind bei $m/z = 237$ und $m/z = 239$ ebenfalls Peaks zu erkennen.

Tabelle 3.1: **Ergebnisse der ToF-SIMS-Messung eines Uranstandardpartikels**

In der Zeile „Isotopenanteil“ ist der auf Basis dieser Messung berechnete Anteil der jeweiligen Uranisotope am Gesamturansignal zu finden. Die Zeile „IRMM-2029“ enthält die zertifizierten Isotopenverhältnisse des verwendeten Standards. Der Unterschied zu diesen Verhältnissen ist in der Zeile „Abweichung“ aufgetragen.

ToF-SIMS-gemessene Isotopenverhältnisse				
	$m/z = 234$	$m/z = 235$	$m/z = 236$	$m/z = 238$
Bruttointensität	209 Impulse	10 950 Impulse	3267 Impulse	237 823 Impulse
Fläche von	$m/z = 234.0112$	$m/z = 234.9940$	$m/z = 235.9974$	$m/z = 238.0005$
bis	$m/z = 234.0885$	$m/z = 235.1876$	$m/z = 236.1905$	$m/z = 238.2008$
Hintergrund	3 Impulse	3 Impulse	2 Impulse	15 Impulse
Fläche von	$m/z = 233.9159$	$m/z = 234.6671$	$m/z = 235.6469$	$m/z = 237.5335$
bis	$m/z = 233.9932$	$m/z = 234.8607$	$m/z = 235.8400$	$m/z = 237.7338$
Isotopenanteil	0,081(6) %	4,34(4) %	1,29(2) %	94,28(5) %
IRMM-2029	0,080 07(4) %	4,174(1) %	1,0002(2) %	94,746(1) %
Abweichung in Prozentpunkten	0,0009(60)	0,17(4)	0,29(2)	-0,47(5)

3.2.2 Diskussion: ToF-SIMS-Messung

Zwischen den per ToF-SIMS bestimmten Isotopenverhältnissen und den Referenzwerten fällt eine Diskrepanz auf. Der Anteil aller Isotope, mit Ausnahme von ^{238}U , ist gegenüber den Referenzwerten erhöht. Besonders stark ist diese Abweichung bei den Ergebnissen des ^{236}U -Anteils. Dieser Effekt wird dadurch erklärt, dass die Messung von ^{236}U durch ^{235}UH gestört ist. Diese Hypothese wird durch die Peaks bei $m/z = 237$ und $m/z = 239$ unterstützt, die von ^{236}UH und ^{238}UH stammen könnten. Diese Möglichkeit wird im folgenden Abschnitt weitergehend diskutiert. Die große Abweichung der Ergebnisse der ^{236}U -Messung gegenüber den Referenzwerten stellt für die Untersuchung von Kernbrennstofffragmenten ein signifikantes Problem dar, da mithilfe der in der Einleitung gezeigten von Mironov et al. [1] präsentierten Formel der Abbrand des Kernbrennstoffs durch den ^{236}U -Anteil berechnet werden kann. Unkorrigierte Werte für ^{236}U führen so zu einer Überschätzung des Abbrands.

3.3 Korrektur der Hydrideffekte

Bei der Betrachtung der per ToF-SIMS bestimmten Isotopenverhältnisse des Uranreferenzpartikels fällt auf, dass im Rahmen der Unsicherheiten das bestimmte $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis der ToF-SIMS-Messung mit dem Referenzwert des IRMM-2029-Standards übereinstimmt. Da dieses Isotopenverhältnis von möglichen Uranhydriden nicht beeinflusst wird, ist dies ein weiterer Hinweis darauf, dass wie im Kapitel 3.2.2 postuliert, Uranhydride einen Einfluss auf die Ergebnisse der ToF-SIMS-Messung haben.

Da der ^{238}U -Peak und der Peak bei $m/z = 239$ beide ungestört sind, kann über das Verhältnis dieser beiden, der Hydridanteil auf 6,47(7) % bestimmt werden. Unter der Annahme, dass der Hydridanteil nicht isotonenabhängig ist können mithilfe dieses Wertes

alle Isotopenverhältnisse korrigiert werden. Die korrigierten Werte sind in Tabelle 3.2 aufgetragen.

Tabelle 3.2: **Hydridkorrigierte Ergebnisse der ToF-SIMS-Messung eines Uranstandardpartikels**

In der Zeile „Hydridkorrektur“ sind die berechneten Anteile der Hydride der jeweils vorhergehenden Isotope aufgetragen. Durch das Verhältnis von ^{238}U zu ^{238}UH wurde der Hydridanteil auf 6,47(7) % bestimmt. Damit wurden die korrigierten Werte für die Isotopenverhältnisse berechnet, die in der Zeile „Korrigierter Isotopenanteil“ stehen. In der Zeile „IRMM-2029“ sind die Referenzwerte und in der Zeile „Abweichung“ die Abweichung der korrigierten Messwerte von diesen zu finden.

Hydridkorrigierte Isotopenverhältnisse				
	$m/z = 234$	$m/z = 235$	$m/z = 236$	$m/z = 238$
Unkorrigierte Intensität	206 Impulse	10 947 Impulse	3265 Impulse	237 808 Impulse
Hydridkorrektur	0 Impulse	−14 Impulse	−709 Impulse	0 Impulse
Korrigierter Isotopenanteil	0,082(6) %	4,35(4) %	1,02(3) %	94,56(5) %
IRMM-2029	0,080 07(4) %	4,174(1) %	1,0002(2) %	94,746(1) %
Abweichung in Prozentpunkten	0,002(6)	0,18(4)	0,02(3)	−0,19(5)

Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse der Hydridkorrektur deutlich kleinere Abweichungen als die Ergebnisse der ToF-SIMS-Messung zu der IRMM-2029 Referenz aufweisen. Insbesondere die große Abweichung in dem ^{236}U -Anteil wurde erfolgreich korrigiert. Der korrigierte ^{235}U -Anteil stimmte jedoch weiterhin nicht mit den Referenzwerten überein. Dies lässt vermuten, dass die Messung dieses Isotops von weiteren isobaren Überlagerungen durch organische Verunreinigungen der Probe gestört wird. Mit dem berechneten Hydridanteil von 6,47(7) % ergibt sich eine erwartete Intensität von 166(5) Impulsen bei $m/z = 237$. Das passt sehr gut zu den gemessenen 174(15) Impulsen. Es lässt vermuten, dass die Abweichungen der Ergebnisse der ToF-SIMS-Messung auf Hydrideffekte zurückzuführen sind, die sich korrigieren lassen.

3.4 rL-SNMS-Messung der Uranpartikel

Die rL-SNMS-Messungen wurden mit dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Anregungsschema für Uran an den Uranreferenzpartikeln durchgeführt. Die Laserleistung wurde am letzten Transportspiegel für beide Anregungsschritte bestimmt. Der FES wurde auf 10 mW, der SES auf 30 mW eingestellt. Die elektrischen Parameter des Extraktors und Flugzeitseparators

wurden auf eine ideale Massenauflösung optimiert. Aufgrund von Effekten, die im Kapitel 3.5 diskutiert werden, wurde das *extraction delay* auf 750 ns eingestellt.

3.4.1 Ergebnisse: rL-SNMS-Messung

Ein Ausschnitt des mit rL-SNMS aufgenommenen Massenspektrums wird in Abbildung 3.3 gezeigt. Im direkten Vergleich zu dem Spektrum der ToF-SIMS-Messung (Abbildung 3.2) fällt auf, dass hier keine Peaks bei $m/z = 237$ und $m/z = 239$, die auf Uranhydride hindeuten, zu erkennen sind.

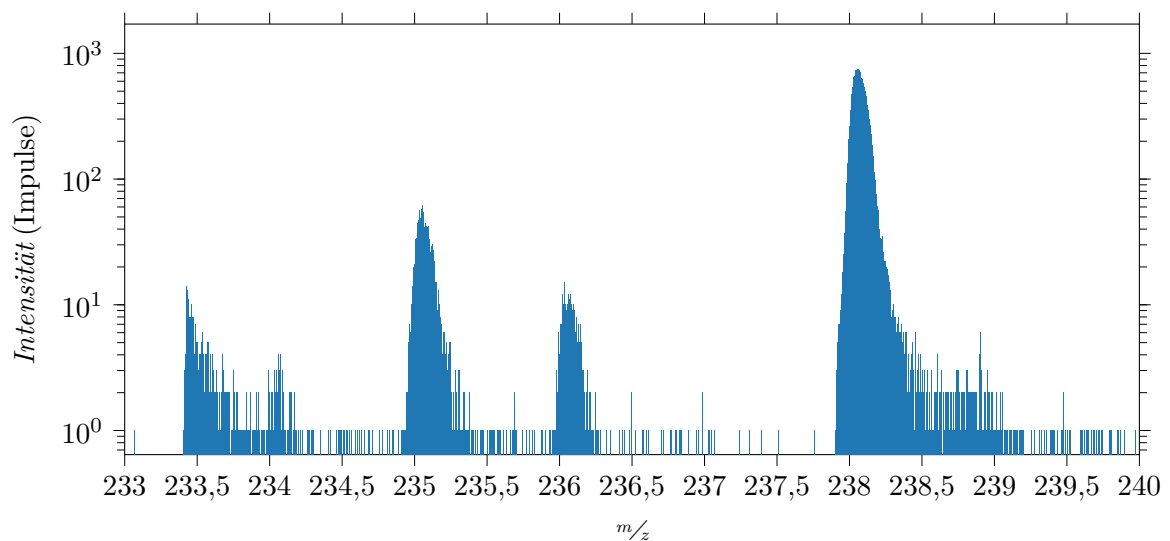


Abbildung 3.3: **rL-SNMS-Spektrum eines Uranpartikels**

Im Spektrum der rL-SNMS-Messung fällt auf, dass im Gegensatz zur ToF-SIMS-Messung (Abbildung 3.2) der schon niedrige Hintergrund noch einmal gesunken ist. Insbesondere die Peaks bei $m/z = 237$ und $m/z = 239$ sind verschwunden. Es ist jedoch ein neuer Peak bei $m/z = 233,5$ zu erkennen. Charakteristisch für rL-SNMS-Messungen sind die relativ breiten Peaks.

Aufgrund der Länge der Laserpulse zur Ionisation bei rL-SNMS-Messungen weist dieses Spektrum die charakteristisch breiten Peaks auf. Die aus dem Massenspektrum bestimmten Isotopenverhältnisse sowie deren Abweichung zum IRMM-2029-Standard sind in Tabelle 3.3 aufgetragen.

Tabelle 3.3: **Ergebnisse der rL-SNMS-Messung eines Uranstandardpartikels**

In der Zeile „Isotopenanteil“ ist der auf Basis dieser Messung berechnete Anteil der jeweiligen Uranisotope am Gesamturansignal zu finden. Die Zeile „IRMM-2029“ enthält die zertifizierten Isotopenverhältnisse des verwendeten Standards. Der Unterschied zu diesen Verhältnissen ist in der Zeile „Abweichung“ aufgetragen.

rL-SNMS-gemessene Isotopenverhältnisse				
	$m/z = 234$	$m/z = 235$	$m/z = 236$	$m/z = 238$
Bruttointensität	137 Impulse	5837 Impulse	1105 Impulse	96 550 Impulse
Fläche von	$m/z = 233.9774$	$m/z = 234.9095$	$m/z = 235.9308$	$m/z = 237.8975$
bis	$m/z = 234.1764$	$m/z = 235.2813$	$m/z = 236.2862$	$m/z = 238.3170$
Hintergrund	12 Impulse	23 Impulse	28 Impulse	4 Impulse
Fläche von	$m/z = 234.2133$	$m/z = 234.4763$	$m/z = 235.5388$	$m/z = 237.2516$
bis	$m/z = 234.4123$	$m/z = 234.8480$	$m/z = 235.8942$	$m/z = 237.6711$
Isotopenanteil	0,12(1) %	5,61(7) %	1,04(3) %	93,23(70) %
IRMM-2029	0,080 07(4) %	4,174(1) %	1,0002(2) %	94,746(1) %
Abweichung in Prozentpunkten	0,04(1)	1,44(7)	0,04(3)	-1,5(7)

3.4.2 Diskussion: rL-SNMS-Messung

Es ist zu erkennen, dass bei der rL-SNMS-Messung das ^{235}U Signal deutlich erhöht ist. Des weiteren sind die Abweichungen der gemessenen Isotopenverhältnissen von den Referenzwerten klein. Hydrideffekte, wie sie bei der ToF-SIMS-Messung aufgetreten sind, sind bei der rL-SNMS-Messung nicht zu beobachten. Die erhöhten Anteile von ^{235}U sind auf Isotopieeffekte zurückzuführen. Aufgrund des Kernspins von $7/2$ spalten die Energieniveaus von ^{235}U gemäß der Hyperfeinstruktur auf. Da alle Niveaus von der Linienbreite des Lasers überdeckt werden, ergeben sich so für ^{235}U mehr erlaubte Übergänge als für die anderen im IRMM-2029-Standard enthaltenen Isotope mit gerader Massenzahl. Dies führt zu einer erhöhten Ionisationseffizienz. Dieser Effekt führt zu der Überschätzung des ^{235}U -Anteils bei rL-SNMS-Messungen. Da dieser Effekt mit der Kernstruktur des Urans und dem gewählten Anregungsschema zusammenhängt und daher unabhängig von der Probengeometrie oder Zusammensetzung der Probe ist, kann mithilfe der Referenzpartikel dieser Effekt quantifiziert und korrigiert werden.

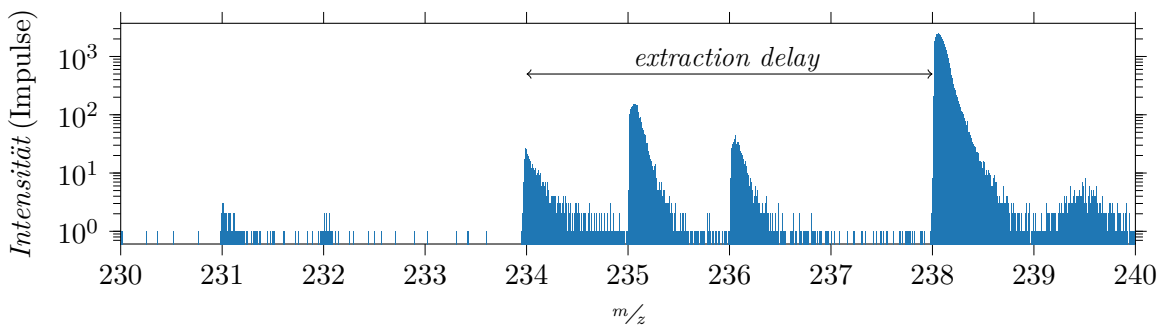
3.5 Einfluss des *extraction delays* auf die ^{234}U Messung

Bei der Optimierung der Parameter für die rL-SNMS-Messung zeigte sich eine isobare Überlagerung für ^{234}U . Bei genauer Betrachtung fielen zusätzliche Peaks bei $m/z = 230$, $m/z = 231$ und $m/z = 232$ auf, die jedoch mindestens eine Größenordnung kleiner als die beobachtete isobare Überlagerung waren. Durch eine Variation des *extraction delays* konnte die absolute Position der Peaks im Massenspektrum verschoben werden, die relative Position zueinander verändert sich dadurch nicht. Dieses Muster passt auf das Verhältnis der im IRMM-2029 enthaltenen Uranisotope. Daher kann angenommen werden, dass diese Signale von nicht vollständig verdrängten Uransekundärionen stammt. Um diese

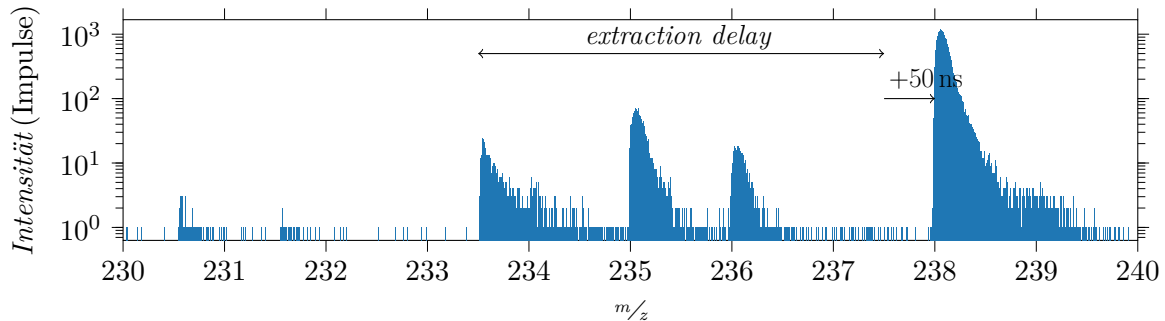
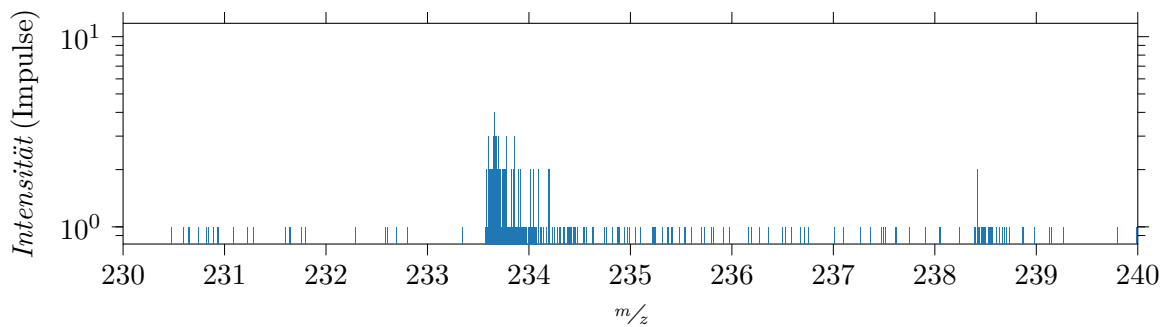
Hypothese zu beweisen, wurden zwei rL-SNMS-Messungen durchgeführt, in denen nur das *extraction delay* variiert wurde. Um zu überprüfen, ob es sich bei den Peaks nicht um Fragmente der Laserionisation handelt, wurde zusätzlich eine Messung mit geblockten Lasern durchgeführt.

3.5.1 Ergebnisse: Variation des *extraction delays*

In der Abbildung 3.4 sind Ausschnitte der drei Messungen aufgetragen. Beim Vergleich von a und b fällt auf, dass die isobare Überlagerung von ^{234}U und die Signale bei $m/z = 231$ und $m/z = 232$ durch die Veränderung des *extraction delays* von 700 ns auf 750 ns um etwa $0,5 m/z$, gegenüber dem Uranpeak, nach vorne verschoben werden. Hierdurch ist es möglich, die isobare Interferenz und das ^{234}U -Signal voneinander zu trennen. Die Position der Peaks zueinander verändert sich nicht. In c ist zu erkennen, dass ohne Laser das resonante Uransignal wegfällt, die Peaks bei $m/z = 230,5$, $m/z = 231,5$ und $m/z = 233,5$ jedoch weiterhin auftreten.



(a) 700 ns *extraction delay*

(b) 750 ns *extraction delay*(c) 750 ns *extraction delay* ohne LaserionisationAbbildung 3.4: **Einfluss des *extraction delays***

Es wurden die Spektren von SNMS-Messungen mit zwei verschiedenen *extraction delays* und eine SNMS-Messung ohne Laserionisation aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Peak von ^{235}U bei $m/z = 234$ in der Messung mit einem *extraction delay* von 700 ns (a) von einem weiteren Peak überlagert wird. Die Position dieser isobaren Interferenz ist vom *extraction delay* abhängig, da sie in der Messung mit einem *extraction delay* von 750 ns (b) nach $m/z = 233,5$ verschoben ist. In der SNMS-Messung ohne Laserionisation (c) ist dieser Peak ebenfalls zu erkennen. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass es sich bei diesem Peak um ein Messfragment handelt, das durch den Primärionenbeschuss oder die Extraktion, jedoch nicht durch die Laserionisation, entsteht.

3.5.2 Diskussion: Variation des *extraction delays*

Es ist zu erkennen, dass die beschriebenen Signale von der Laserionisation unabhängig sind. Eine Veränderung des *extraction delay* verschiebt die Position der Peaks im Massenspektrum. Würde der Effekt mit dem Sputtern oder der Extraktion zusammenhängen, wäre er bereits in den vorrangegangenen ToF-SIMS-Messungen aufgefallen. Da es dort jedoch keinen Hinweis auf diesen Effekt gibt, ist davon auszugehen, dass dieser mit der Verdrängung der Sekundärionen zusammenhängt. Die Ergebnisse zeigen, dass durch eine geeignete Wahl des *extraction delays* diese Signale so verschoben werden können, dass keine isobare Überlagerung von ^{234}U auftritt. Für die Untersuchung von abgebranntem Kernbrennstoff stellt diese Überlagerung keine Herausforderung dar, da der ^{234}U -Anteil in abgebranntem Kernbrennstoff vernachlässigbar gering ist. Für eine hochpräzise Bestimmung der Anteile aller Uranisotope muss der Effekt beachtet werden.

3.6 Wellenlängen- und Leistungsabhängigkeit der Ionisationseffizienz

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Partikel wurden verwendet, um die Wellenlängen- und Leistungsabhängigkeit der Ionisationseffizienz zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden durch Raiwa et al. [7] veröffentlicht. Teile der dort beschriebenen Ergebnisse werden hier im Folgenden zusammengefasst.

Für die Messung der Wellenlängenabhängigkeit wurde jeweils ein Anregungsschritt auf einer Wellenlänge fixiert, während der andere Anregungsschritt in mehreren Messungen sukzessiv durchgestimmt wurde. Aus der Abhängigkeit der gemessenen Intensität von der Wellenzahl lassen sich die Resonanzen für die einzelnen Isotope bestimmen. Die für ^{235}U und ^{238}U gefundenen Resonanzen für den FES decken sich mit anderen Werten aus der Fachliteratur [24] [25] es wurden zusätzlich Resonanzen für ^{234}U und ^{236}U gezeigt.

Für den SES wurde eine Breite von mehreren inversen Zentimetern gemessen wobei signifikante Unterschiede für die Verschiedenen Uranisotope nicht detektiert wurden.

Zur Bestimmung der Leistungsabhängigkeit wurde analog zu den Messungen der Wellenlängenabhängigkeit die Leistung eines Laser stabilisiert, während die des anderen verändert wurde. Aus dem Anstieg des resonanten Uransignals mit steigender Laserleistung wurden Sättigungsleistungen für den FES für die verschiedenen Uranisotope bestimmt.

Aufgrund des von Savina et al. [20] beschriebenen Effekts der Ionisation durch doppelte Absorption von zwei blauen Photonen war eine Bestimmung der Sättigungsleistung für den SES nicht möglich.

3.7 Bestimmung der Isotopenverhältnisse durch die Uranoxide

Neben der resonanten Ionisation von Uran bei rL-SNMS-Messungen wird Uranoxid nicht-resonant ionisiert. Da Moleküle keine Feinstruktur aufweisen, sind bei der SNMS-Messung von Uranoxid die in Kapitel 3.4 beschriebenen Isotopeneffekte nicht zu erwarten. Daher können die Peaks der Uranoxide genutzt werden, um die Isotopenverhältnisse zu bestimmen. Hierfür wurde die selbe Messung wie für die rL-SNMS-Messungen von Uran verwendet.

3.7.1 Ergebnisse: SNMS Messung der Uranoxide

In Abbildung 3.5 ist ein Ausschnitt des Massenspektrums gezeigt. Es sind die Peaks aller Uranoxide zu erkennen. Wie auch schon bei der rL-SNMS-Messung von Uran, ist der Hintergrund in dieser SNMS-Messung der Oxide niedrig. Es sind keine Hinweise auf isobare Überlagerungen zu erkennen. Die, aus diesem Massenspektrum bestimmten, Isotopenverhältnisse der Oxide sowie die IRMM-2029 Referenzwerte sind in Tabelle 3.4 zu finden.

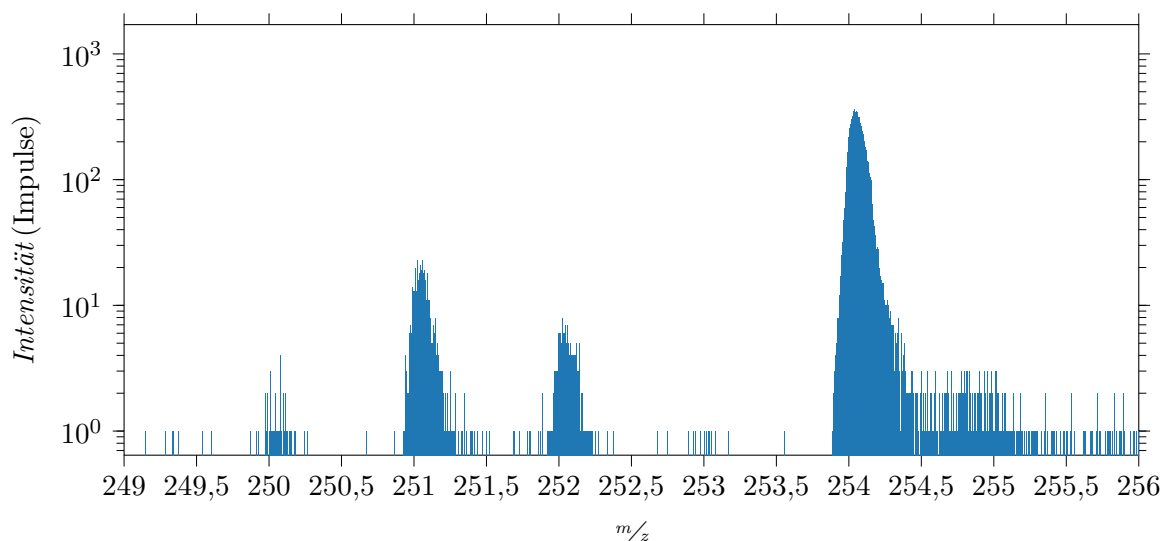


Abbildung 3.5: SNMS-Spektrum der Uranoxide

In diesem Spektrum sind die Peaks der nichtresonant ionisierten Uranoxide in einer SNMS-Messung aufgetragen. Es fällt auf, dass die *extraction delay*-abhängigen Messfragmente, die in Kapitel 3.5 diskutiert wurden, in diesem Spektrum nicht vorhanden sind. Daher ist der Peak von ^{234}UO bei $m/z = 250$ nicht durch isobare Interferenzen gestört.

Tabelle 3.4: **Ergebnisse der SNMS-Messung der Uranoxide**

In der Tabelle sind die Peakflächen und Intensitäten der einzelnen Oxide der Uranisotope, sowie der dazugehörige Hintergrund aufgetragen. In der Zeile „Isotopenanteil“ ist der auf Basis dieser Messung berechnete Anteil der jeweiligen Uranisotope am Gesamturansignal zu finden. Die Zeile „IRMM-2029“ enthält die zertifizierten Isotopenverhältnisse des verwendeten Standards. Der Unterschied zu diesen Verhältnissen ist in der Zeile „Abweichung“ aufgetragen.

SNMS-gemessene Isotopenverhältnisse				
	$m/z = 234 + 16$	$m/z = 235 + 16$	$m/z = 236 + 16$	$m/z = 238 + 16$
Bruttointensität	105 Impulse	3790 Impulse	908 Impulse	85 868 Impulse
Fläche von	$m/z = 249.9652$	$m/z = 250.9604$	$m/z = 251.9632$	$m/z = 253.9644$
bis	$m/z = 250.1626$	$m/z = 251.3299$	$m/z = 252.2679$	$m/z = 254.3943$
Hintergrund	9 Impulse	6 Impulse	8 Impulse	6 Impulse
Fläche von	$m/z = 249.7194$	$m/z = 250.5170$	$m/z = 251.6119$	$m/z = 253.4485$
bis	$m/z = 249.9168$	$m/z = 250.8865$	$m/z = 251.9166$	$m/z = 253.8784$
Isotopenanteil	0,11(1) %	4,18(7) %	0,99(3) %	94,73(8) %
IRMM-2029	0,080 07(4) %	4,174(1) %	1,0002(2) %	94,746(1) %
Abweichung in Prozentpunkten	0,03(1)	0,06(7)	-0,01(3)	-0,02(8)

3.7.2 Diskussion: SNMS Messung der Uranoxide

Mit Ausnahme des Wertes für ^{234}U sind alle gemessenen Isotopenverhältnisse im Rahmen der Unsicherheiten mit den zertifizierten Isotopenverhältnissen des IRMM-2029 verträglich. In dem Massenspektrum sind keine Hinweise auf gemessene UOH-Ionen zu finden. Daher ist im Gegensatz zu den ToF-SIMS-Messungen eine Hydridkorrektur nicht notwendig. Dies kann jedoch mit der Probenmatrix zusammenhängen und muss daher nicht für andere Messungen gelten. Beim Einsatz dieser Methode an unbekanntem Proben kann die Möglichkeit von Hydridbildung der Uranoxide nicht ausgeschlossen werden. Da die Uranoxide nichtresonant bei einer rL-SNMS ionisiert werden, kann die zusätzliche Auswertung der Oxidpeaks genutzt werden, um sicherzustellen, dass die gemessenen Isotopenverhältnisse nicht durch isobare Interferenzen gestört werden.

3.8 Diskussion der Ergebnisse

Die ToF-SIMS-Messungen an den Uranreferenzpartikeln zeigen, dass diese Methode für verschiedene Störungen anfällig ist, die zu Fehlern in der Bestimmung der Isotopenverhältnisse führen können. Es wurde gezeigt, dass insbesondere der Anteil von ^{236}U durch isobare Überlagerungen von ^{235}UH gestört wird, was bei der Berechnung von Kernbrennstoffabbrand nach Mirnov et al. [1] zu einem überschätztem Abbrand führt. Wie in dieser Arbeit gezeigt

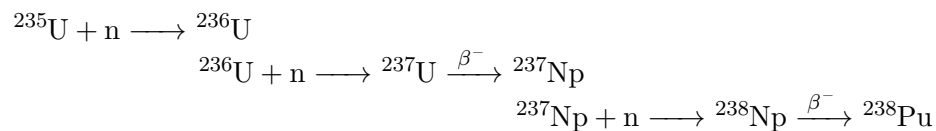
wurde, ist es prinzipiell möglich, die Hydrideffekte zu korrigieren. Diese Korrekturfaktoren sind aufgrund unterschiedlicher Probenzusammensetzungen und Sputtereffizienzen nicht allgemein anwendbar. Da für die Hydridkorrektur ein freies Massenintervall notwendig ist, ist diese bei unbekanntem Probenmassenintervall unmöglich, weil beispielsweise auf $m/z = 239$ auch ^{239}Pu nachgewiesen werden könnten. Darüber hinaus sind ToF-SIMS-Messungen anfällig für isobare Überlagerungen.

Die hohe elementare Selektivität von rL-SNMS stellt eine Lösung dieses Problems dar. Bei rL-SNMS-Messungen können Isotopeneffekte zu einer Verschiebung der gemessenen Isotopenverhältnisse führen. Da diese Effekte von der Kernstruktur der Isotope und dem gewählten Anregungsschema abhängig sind, ist eine Korrektur dieser Effekte probenunabhängig möglich. Mithilfe der hergestellten Partikel und der daran durchgeführten rL-SNMS-Messungen ist eine solche Korrektur für Uran möglich.

Uranisotopenverhältnisse können auch über SNMS-Messungen, in denen die Uranoxide nichtresonant ionisiert werden, bestimmt werden. Es wurde gezeigt, dass dies die Isotopenverhältnisse in den Referenzproben gut wiedergibt. Da die Ionisation nichtresonant erfolgt, kann die Messung der Uranoxide parallel zu anderen Messungen, wie zum Beispiel der resonanten Messung von Plutoniumisotopen stattfinden. Da bei nichtresonanten Messungen von unbekanntem Probenmassenintervall nicht ausgeschlossen werden kann, dass neben der Uranoxide auch Uranhydroxide ionisiert werden können, wodurch die gemessenen Isotopenverhältnisse gestört würden, sollte diese Methode nur als Ergänzung von rL-SNMS-Messungen eingesetzt werden.

4 Herstellung homogener Uran-Plutonium-Referenzpartikel

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist SNMS eine sehr gute Möglichkeit zur Analyse von Kernbrennstofffragmenten. Kernbrennstoff besteht üblicherweise neben dem, mit thermischen Neutronen, spaltbaren ^{235}U zum größten Teil aus dem nicht thermisch spaltbaren ^{238}U . Neben der neutroneninduzierten Spaltung ist es auch möglich, dass über eine Reihe von sukzessiven Neutroneneinfangsreaktionen aus ^{235}U durch die folgenden Kernreaktionen ^{238}Pu entsteht:



Da die Einfangsquerschnitte für diese Reaktion klein sind und ^{238}Pu durch eine Neutroneneinfangsreaktion zu ^{239}Pu reagiert, ist in abgebranntem Kernbrennstoff üblicherweise wenig ^{238}Pu enthalten. Im Fachbuch „Reaktortechnik“ geben Ziegler und Allelein an, dass selbst bei hohem Abbrand der Anteil von ^{238}Pu am gesamten Plutonium im einstelligen Prozentbereich liegt [26]. Da im Kernbrennstoff, abhängig vom Abbrand, fünf bis sechs Größenordnungen mehr ^{238}U als ^{238}Pu enthalten sind [8], ist die Messung der Isotopenverhältnisse vom Plutonium herausfordernd. Durch die Laserresonanzionisation bei SNMS-Messungen kann das Plutoniumsignal verstärkt werden, während Isobare unterdrückt werden.

Um zu untersuchen, wie stark das nicht-resonante Uransignal während SNMS-Messungen von Plutonium unterdrückt werden kann, sollten im Rahmen dieser Arbeit Feststoffproben für SNMS-Untersuchungen hergestellt werden, die sowohl Uran als auch Plutonium enthalten. Während der Doktorarbeit von Hauke Bosco [27] wurde mithilfe eines speziellen Drop-on-Demand-Druckers [28] an der Johannes Gutenberg Universität in Mainz ein Tropfen mit einem Volumen weniger Nanoliter auf einen Aluminiumträger aufgetragen und eingetrocknet. Bei der verwendeten Lösung handelte es sich um eine Mischoxid (MOX) Lösung, die sowohl Uran als auch Plutonium enthält. Bei einer orts aufgelösten SNMS-Messung dieses Tropfens, wie sie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, fällt jedoch auf, dass die Signale von Uran und Plutonium nicht vom gleichen Ort auf der Probenoberfläche stammen. Es ist ein Ring aus Plutonium zu erkennen, der das Uran umschließt. Dies lässt vermuten, dass aufgrund von unterschiedlicher Löslichkeit von Uran und Plutonium beim

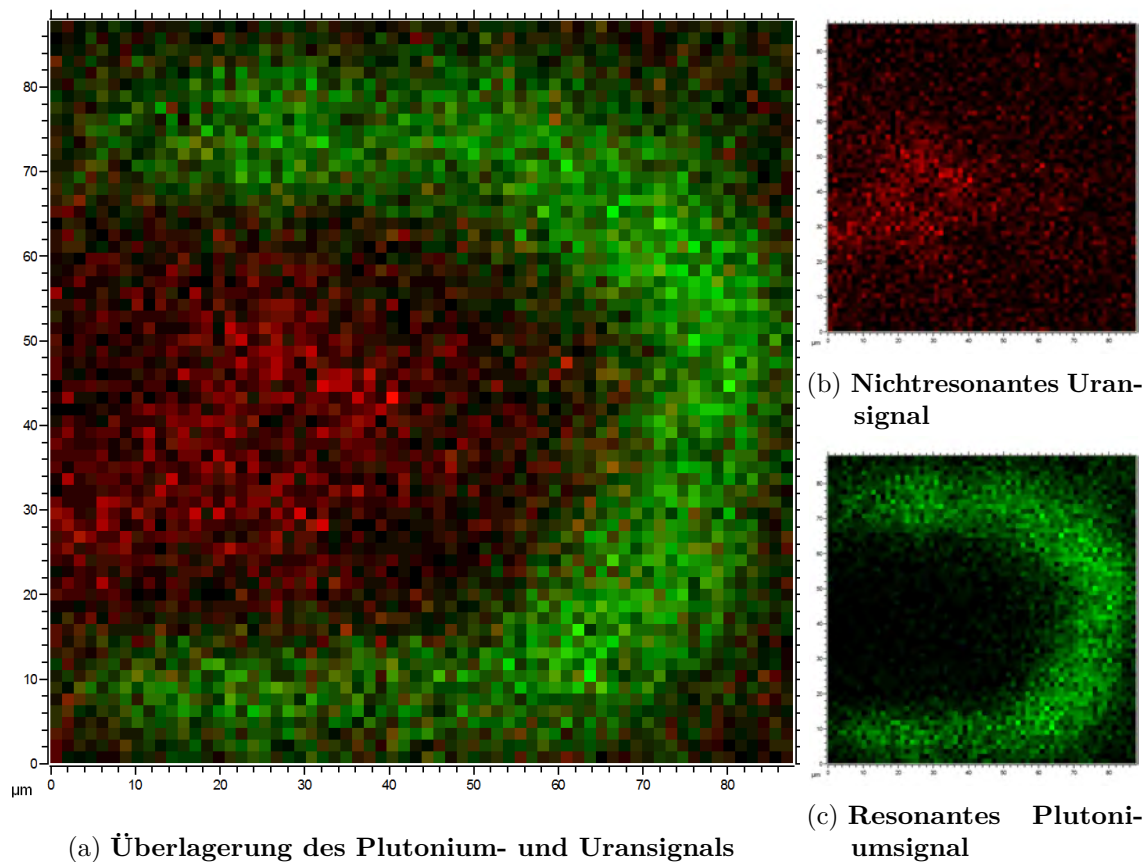


Abbildung 4.1: **SNMS-Messung des MOX-Nanotropfens**

Der Nanotropfen der MOX-Lösung wurde mithilfe orts aufgelöster SNMS untersucht. In a ist die Überlagerung des resonanten Plutoniumsignals (grün) und des nichtresonanten Uransignals (rot) gezeigt. Das Uransignal ist in b, das Plutoniumsignal in c einzeln aufgetragen. Es ist klar zu erkennen, dass beide Signale räumlich voneinander getrennt sind.

Trocknen der Probe eine Separation der beiden Elemente stattgefunden hat. Aufgrund dieser Separation sind diese Proben nicht geeignet, um sie als homogenes Referenzmaterial zur Bestimmung von Unterdrückungsraten zu verwenden. Als Konsequenz dieser Ergebnisse wurde in dieser Arbeit ein anderer Ansatz zur Herstellung der Proben gewählt und ein besonderer Fokus auf ihre Homogenität gelegt.

4.1 Plutoniumfreie Vorversuche

Für die Herstellung der homogenen Uran-Plutonium-Referenzpartikel wurden zunächst Vorversuche durchgeführt. Für die Vorversuche wurde Zirkonium als inaktives Homolog zu vierwertigem Plutonium [29] verwendet. Für das Uran wurde eine abgereicherte Uranlösung mit einem ^{238}U vom 99,7% verwendet. Zur Überprüfung der Homogenität der produzierten

Proben wurden orts aufgelöste EDX-Messungen durchgeführt.

4.1.1 Experiment: Herstellung von Uran-Zirkonium-Partikeln

Das Ziel der ersten Versuchsreihe war die Herstellung von Uran-Zirkonium-Partikeln durch eine schnelle chemische Fällung beider Elemente. Dadurch sollte verhindert werden, dass eine Trennung der Elemente stattfindet. Hierfür wurden die uranhaltige und die zirkoniumhaltige Lösung, die beide in HNO_3 mit einer Konzentration von 0,5 mol/L gelöst waren, miteinander vermischt. Die Zusammensetzung dieser Lösung ist in Tabelle 4.1 aufgetragen. Für eine schnelle Präzipitation wurde in die Lösung das doppelte Volumen Ammoniak injiziert. Der verbliebene flüssige Anteil wurde unter einer Heizlampe evaporiert. Das Präzipitat wurde anschließend zweimal mit Methanol gewaschen und hiernach bei 800°C für 7 Stunden getempert, um die mechanische Stabilität der Partikel zu erhöhen. Anschließend wurde das Material auf einen REM-Probenträger transferiert. Um eine Übersicht über die produzierten Partikel zu erhalten, wurden Oberflächenscans der Probe und Detailaufnahmen einzelner Partikel durchgeführt. Die Homogenität der Partikel wurde anhand von orts aufgelösten EDX-Messungen an fünf Partikeln bewertet.

Tabelle 4.1: **Zusammensetzung der Uran-Zirkonium-Probe**

Da für die Verteilung der Elemente in den Partikeln in erster Linie die Verhältnisse entscheidend sind, wurde der auf die Zirkoniummenge normierte Anteil aufgetragen.

Zusammensetzung			
Element	Konzentration der verwendeten Lösung	Stoffmenge in der Probe	Normierter Anteil
U	0,02 mol/L	0,5 mg	2,5
Zr	0,1 mol/L	0,2 mg	1

4.1.2 Ergebnisse: Herstellung von Uran-Zirkonium-Partikeln

Der REM-Oberflächenscan der Probe ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die produzierten Partikel zeigen eine poröse Struktur. In den BSE-Aufnahmen sind starke Kontraste zu beobachten, die Inhomogenitäten in der Elementverteilung in den Partikeln zeigen.

In Abbildung 4.3 sind die Überlagerungen des Uran-EDX-Signals und des Zirkonium-EDX-Signals für fünf verschiedene Partikel aus der Probe gezeigt. Zwischen der Uran- und der Zirkoniumverteilung in den Partikeln sind große Unterschiede zu erkennen.

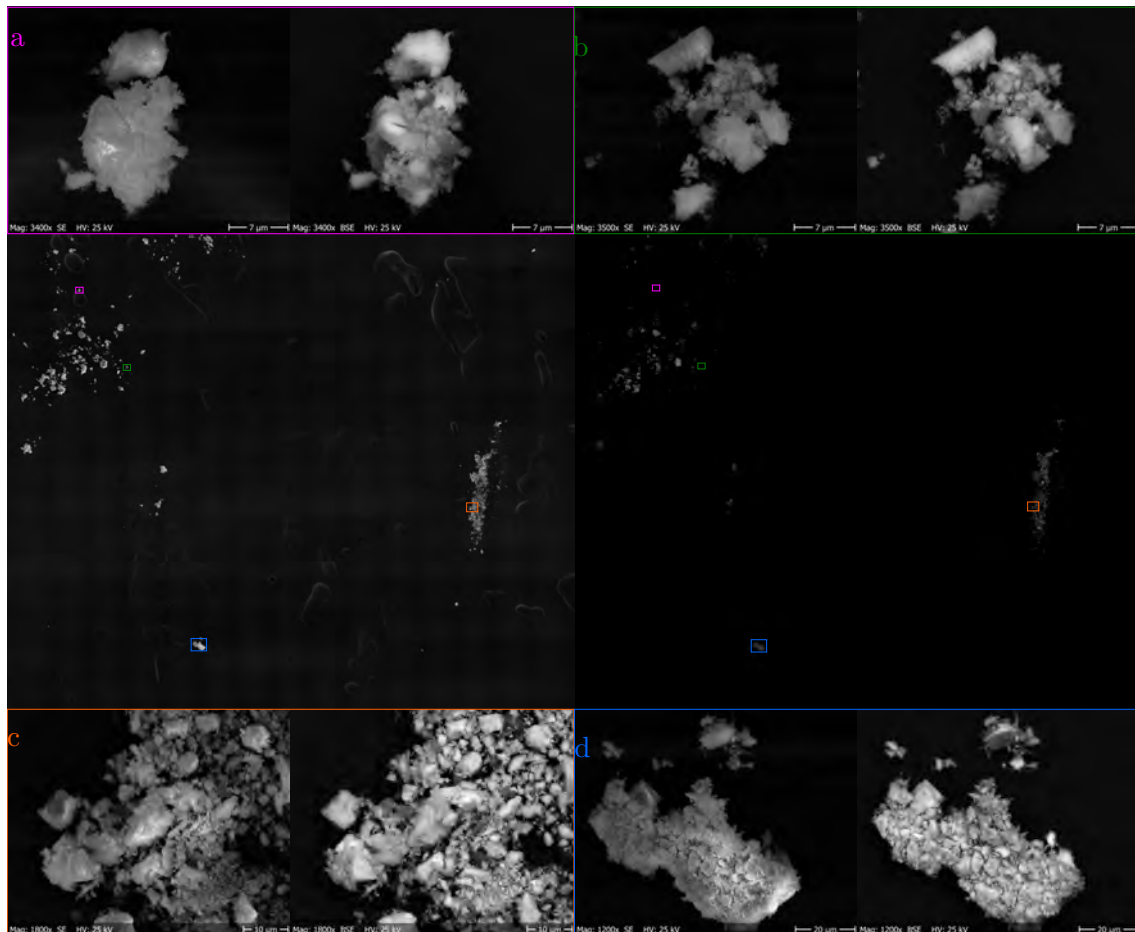


Abbildung 4.2: **REM-Übersicht der Uran-Zirkonium-Probe**

Um einen repräsentativen Eindruck über die Probe zu erhalten, wurde die Probenoberfläche mit dem REM untersucht. In der linken Aufnahme ist der SE-, in der rechten der BSE-Kanal zu sehen. Beide Aufnahmen wurden aus 15×15 Einzelbildern zusammengesetzt und decken ein Fläche von $3097 \mu\text{m} \times 2478 \mu\text{m}$ ab. Um einen besseren Eindruck der Details zu vermitteln, wurden darüber hinaus Aufnahmen von vier Partikel gemacht und ihre Position auf der Probe farblich markiert.

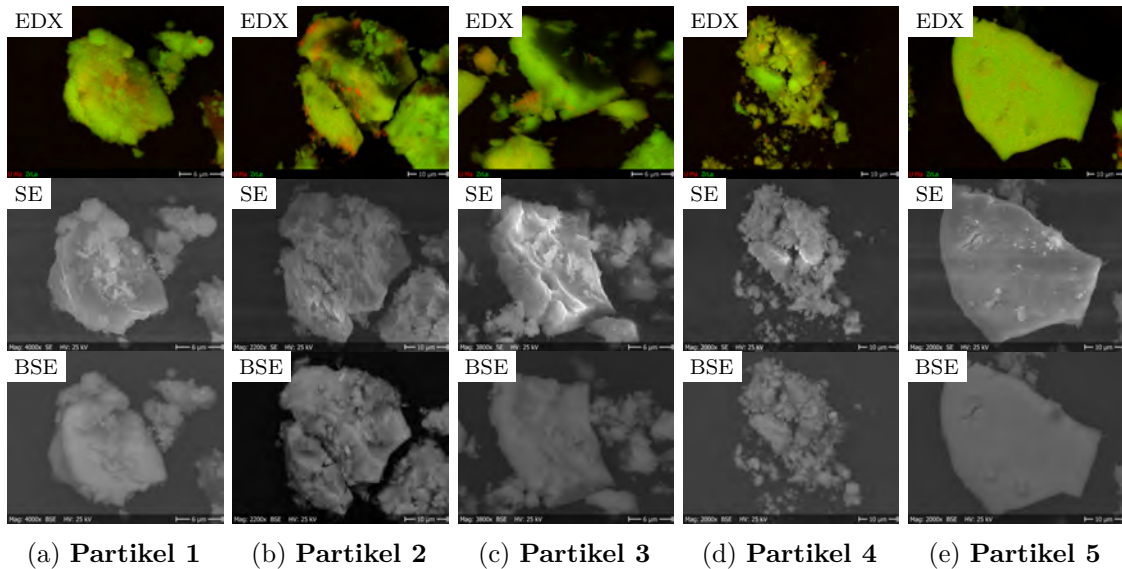


Abbildung 4.3: **EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikel aus der ersten inaktiven Probe**

An fünf Partikeln wurden mithilfe von ortsaufgelöstem EDX-Messungen die Elementverteilung untersucht. Es wurde das Uransignal in rot mit dem Zirkoniumsignal in grün überlagert.

a: In der Überlagerung der EDX-Signale sind Inhomogenitäten in der Elementverteilung zu erkennen. Es fällt auf, dass der Fleck mit erhöhtem Urananteil in der oberen rechten Ecke der EDX-Aufnahme mit einer hellen Stelle im BSE Signal zusammenpasst.

b: In der EDX-Aufnahme sind eine Reihe an Inhomogenitäten zu erkennen. Der größte Teil des Uransignals kommt nur von einzelnen Stellen im Partikel.

c: Auch dieser Partikel weist Inhomogenitäten in der Uran-Zirkonium-Verteilung auf.

d: Wie Partikel 1 a fällt auch bei diesem Partikel auf, das Inhomogenitäten im EDX-Signal mit hellen Stellen in der BSE-Abbildung korrelieren.

e: Dieser Partikel weist von allen Partikeln aus dieser Reihe die geringsten Inhomogenitäten in der Uran-Zirkonium-Verteilung auf. Jedoch sind auch hier Inhomogenitäten zu erkennen.

4.1.3 Diskussion: Herstellung von Uran-Zirkonium-Partikeln

An den gezeigten Ergebnissen ist klar zu erkennen, dass die gewählte Methode nicht geeignet ist, um homogene Partikel herzustellen. Es wurde keine vollständige Trennung von Uran und Zirkonium beobachtet, trotzdem reicht die schnelle Präzipitation beider Elemente nicht aus, um sie gleichmäßig in den Partikeln zu verteilen.

Die Ergebnisse zeigen, dass EDX-Messungen, trotz der in Kapitel 2.1 diskutierten Effekte, geeignet sind, um die Homogenität der produzierten Proben zu bewerten. Daher wurde diese Methode für die im Folgenden gezeigten weiteren Versuchsreihen verwendet.

4.1.4 Experiment: Eisencopräzipitation von Uran-Zirkonium-Partikeln

Aufgrund der Resultate der vorherigen Versuchsreihe sollte in diesen Experimenten versucht werden, homogene Verteilungen von Uran und Zirkonium in den Partikeln durch Eisencopräzipitation zu erreichen. Hierbei wird neben den beiden Elementen zusätzlich Eisen(III)-Nitrat in die Ausgangslösung hinzugegeben. Bei der Fällung des Eisens soll dieses Uran und Zirkonium unabhängig von ihrem chemischen Verhalten in die Struktur der Partikel einbauen.

Um Auskunft über die Wiederholbarkeit dieser Eisencopräzipitation zu erhalten, wurden drei identische Probenreihen parallel angesetzt und miteinander verglichen.

Die Herstellung der Partikel erfolgte nach demselben Ablauf wie bereits in der vorherigen Versuchsreihe (Kapitel 4.1.1) beschrieben. Es wurden lediglich andere Elementverhältnisse verwendet. Zusätzlich wurde eine Eisen(III)-Nitratlösung in 0,1 mol/L HNO₃ der Mischung hinzugegeben. Die Zusammensetzung der Probe ist in Tabelle 4.2 aufgetragen.

Tabelle 4.2: **Zusammensetzung der Eisencopräzipitations-Probe**

Im Rahmen der präparativen Unsicherheiten wurden die drei Proben dieses Versuches gleich hergestellt.

Zusammensetzung			
Element	Konzentration der verwendeten Lösung	Stoffmenge in der Probe	Normierter Anteil
U	0,1 mol/L	0,37 mg	2,8
Zr	0,1 mol/L	0,13 mg	1
Fe	0,09 mol/L	2,5 mg	19,2

4.1.5 Ergebnisse: Eisencopräzipitation von Uran-Zirkonium-Partikeln

Da sich die Ergebnisse der drei Proben dieser Versuchsreihe nicht wesentlich unterscheiden, werden hier nur die Resultate einer Reihe gezeigt, die Ergebnisse der beiden anderen Reihen sind im Anhang zu finden. In Abbildung 4.4 ist ein REM-Oberflächenscan der Probe gezeigt. Im direkten Vergleich mit der vorherigen Reihe sind die hergestellten Partikel größer und sie machen einen stabileren Eindruck. Die Kontraste im BSE-Modus sind im Vergleich

zu der vorherigen Versuchsreihe niedriger, was eine homogenere Elementverteilung in den Partikeln andeutet.

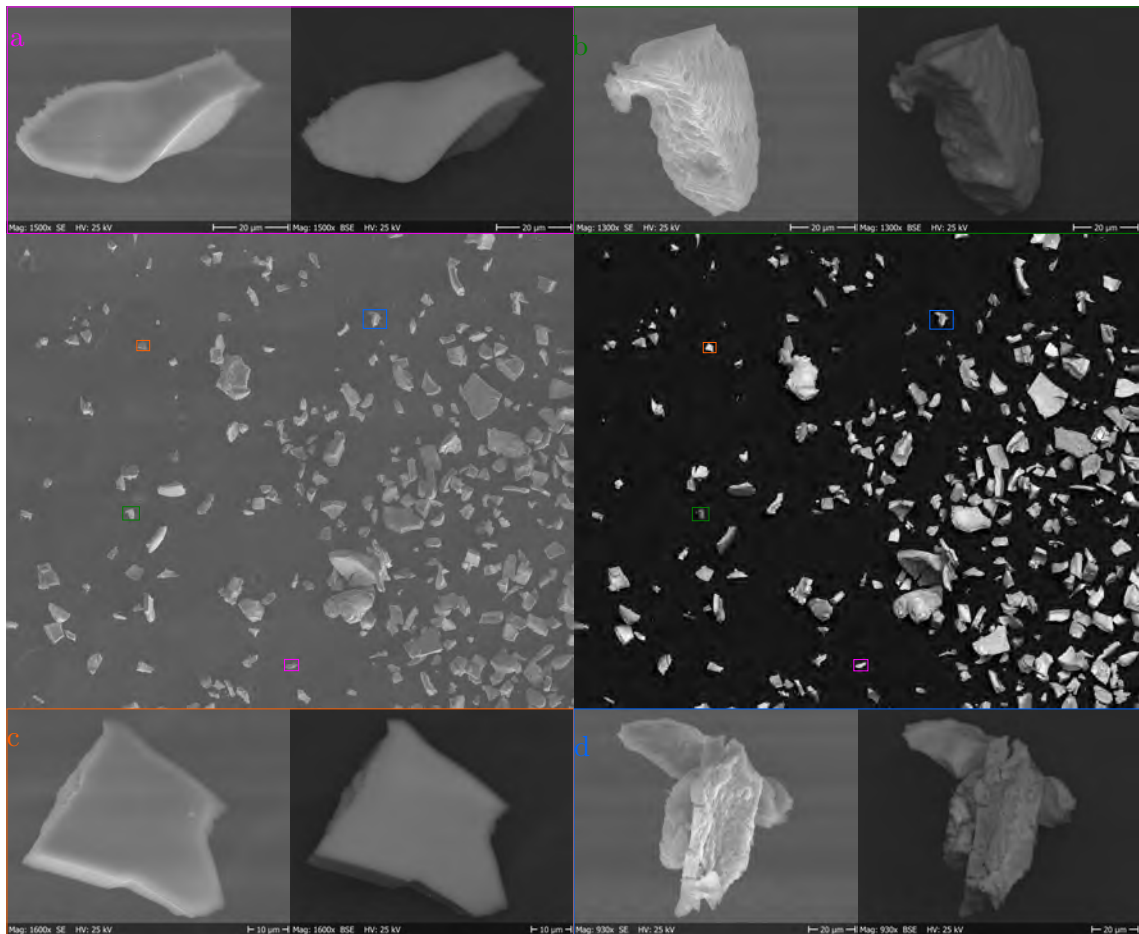


Abbildung 4.4: **REM-Übersicht der Eisencopräzipitations-Probe**

Um einen repräsentativen Eindruck über die Probe zu erhalten, wurde die Probenoberfläche mit dem REM untersucht. In der linken Aufnahme ist der SE-, in der rechten der BSE-Kanal zu sehen. Beide Aufnahmen wurden aus 15×15 Einzelbildern zusammengesetzt und decken ein Fläche von $3097 \mu\text{m} \times 2478 \mu\text{m}$ ab. Um einen besseren Eindruck der Details zu vermitteln, wurden darüber hinaus Aufnahmen von vier Partikel gemacht und ihre Position auf der Probe farblich markiert.

Die Überlagerungen des Uran- und Zirkonium-EDX-Signals für fünf verschiedene Partikel aus dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 4.5 gezeigt. Es sind weiterhin Inhomogenitäten der Elementverteilung in den Partikeln zu erkennen. Diese sind jedoch deutlich schwächer als in der vorherigen Versuchsreihe ohne Eisen. Bei einzelnen Partikeln dieser Reihe können die gemessenen Unterschiede in der Elementverteilung auf die im Kapitel 2.1 beschriebenen energieabhängigen Effekte zurückgeführt werden.

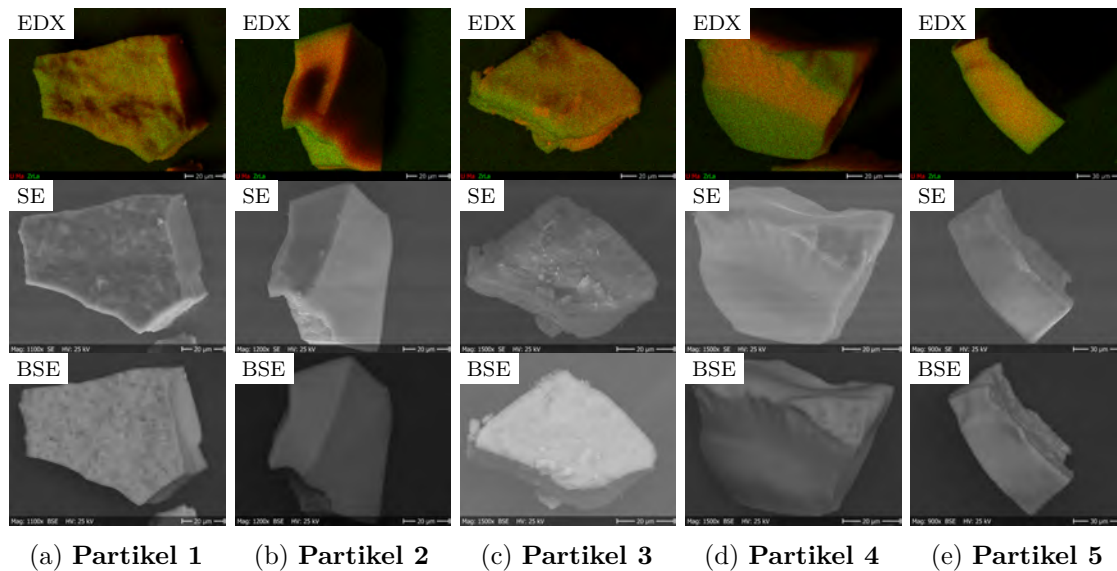


Abbildung 4.5: **EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikel aus der Eisencoppräzipitations-Probe**

An fünf Partikeln wurden mithilfe von orts aufgelösten EDX-Messungen die Elementverteilung untersucht. Es wurde das Uransignal in rot mit dem Zirkoniumsignal in grün überlagert.

a: Auch wenn dieser Partikel im Vergleich zu den Partikeln der vorherigen Versuchsreihe (Abbildung 4.3) insgesamt homogener wirkt, sind *hot spots* in der Uranverteilung zu erkennen.

b: Der Partikel scheint an der unteren Seite und der oberen Kante deutlich mehr Zirkonium als im Rest zu enthalten. Wie in Kapitel 2.1 diskutiert, ist es jedoch möglich, dass dieser Effekt nur ein energieabhängiges Messartefakt ist.

c: Es sind Inhomogenitäten in der EDX Überlagerung zu erkennen.

d: Es ist erkennbar, dass sich quer durch diesen Partikel ein Bereich mit erhöhtem Urananteil zieht.

e: Ähnlich wie bei Partikel 2 (b) ist an den Kanten des Partikels ein erhöhter Zirkoniumanteil zu erkennen. Dies kann jedoch ebenfalls nur eine energieabhängige Störung sein.

4.1.6 Diskussion: Eisencopräzipitation von Uran-Zirkonium-Partikeln

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Eisencopräzipitation die Homogenität der Elementverteilung in den Partikeln erhöht wird. Obwohl einzelne Partikel auf den untersuchten Größenskalen homogen scheinen, weist die Mehrzahl der Partikel jedoch noch leichte Inhomogenitäten auf. Daher ist diese Methode für die Herstellung von Referenzmaterialien nicht optimal geeignet. Der Vergleich der unterschiedlichen Versuche mit identischer Zusammensetzung zeigt, dass die Ergebnisse eine hohe Reproduzierbarkeit aufweisen.

4.1.7 Experiment: Variation des Eisengehalts

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse der vorherigen Versuchsreihe, wurde in diesem Versuch der Eisenanteil variiert, um zu untersuchen, ob sich so durch die Erhöhung des Eisenanteils die Homogenität der produzierten Partikel weiter erhöhen lassen kann. Die Zusammensetzung der Proben ist in Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 aufgetragen. Die Probenpräparation für diesen Versuch erfolgte wie bei allen vorangegangenen Versuchen. Da im vorherigen Versuch gezeigt wurde, dass die Eisencopräzipitation gut reproduzierbare Ergebnisse liefert, wurde in dieser Versuchsreihe für beide Eisengehalte jeweils eine Probe angesetzt.

Tabelle 4.3: **Zusammensetzung der Probe mit 60-fachem Eisengehalt**

Zusammensetzung			
Element	Konzentration der verwendeten Lösung	Stoffmenge in der Probe	Normierter Anteil
U	0,1 mol/L	0,55 mg	2,6
Zr	0,1 mol/L	0,21 mg	1
Fe	0,09 mol/L	12,6 mg	60

Tabelle 4.4: **Zusammensetzung der Probe mit 120-fachem Eisengehalt**

Zusammensetzung			
Element	Konzentration der verwendeten Lösung	Stoffmenge in der Probe	Normierter Anteil
U	0,1 mol/L	0,55 mg	2,6
Zr	0,1 mol/L	0,21 mg	1
Fe	0,09 mol/L	25,2 mg	120

4.1.8 Ergebnisse: Variation des Eisengehalts

Der Oberflächenscan der hergestellten Probe mit 60-fachem Eisengehalt ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Gegenüber der vorherigen Versuchsreihe ist die durchschnittliche Größe der

Partikel noch einmal gewachsen. Darüber hinaus fällt auf, dass gegenüber der vorherigen Versuchsreihe der Anteil der rauen Partikel gestiegen ist. Der Gesamteindruck der Partikel ist ähnlich zu der vorherigen Versuchsreihe. Die Ergebnisse der orts aufgelösten EDX-Messungen, die in Abbildung 4.7 gezeigt sind, deuten darauf hin, dass die Homogenität der Elementverteilung noch einmal gestiegen ist. Bei mehreren Partikeln sind die Unterschiede im Uran- und Zirkoniumsignal nur auf die, in Kapitel 2.1 beschriebenen energieabhängigen Effekte zurückzuführen. Bei einigen Partikeln sind jedoch weiterhin einzelne kleine Inhomogenitäten zu erkennen.

In Abbildung 4.8 ist der Oberflächenscan der Probe mit 120-fachem Eisengehalt gezeigt. Es ist zu erkennen, dass in dieser Versuchsreihe die bisher größten Partikel entstanden sind. Der Anteil rauer Partikel ist gegenüber der vorherigen Versuche noch einmal gestiegen, wohingegen der Gesamteindruck der Probe ähnlich zu den vorangegangenen Eisencopräzipitationsversuchen ist. Die EDX-Überlagerungen der orts aufgelösten Uran- und Zirkoniumsignale sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass viele der Partikel eine homogene Elementverteilung aufweisen. Partikel mit kleinen Inhomogenitäten treten weiterhin in dieser Probe auf. Aufgrund des hohen Eisenanteils stellte sich die EDX-Messung von Uran und Zirkonium aufgrund der relativ schwachen Signale als herausfordernd dar.

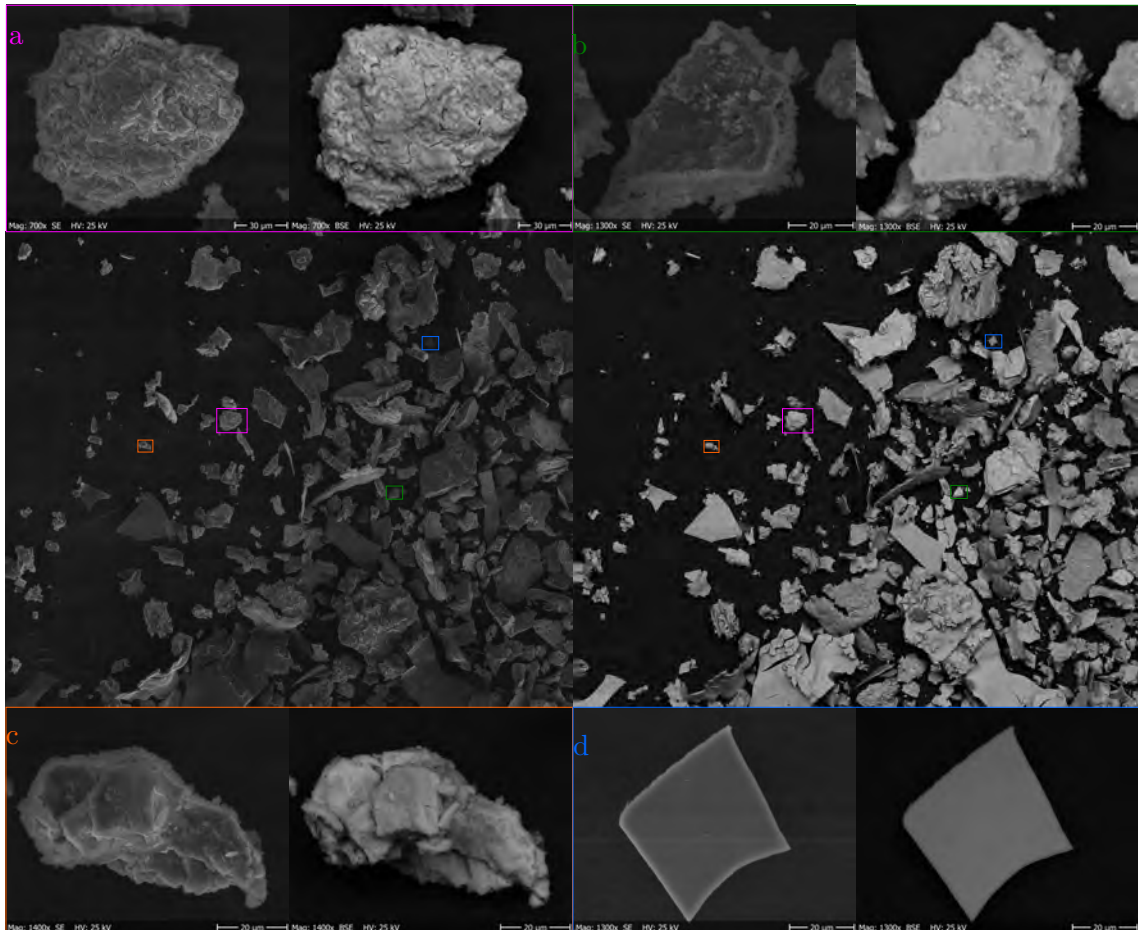


Abbildung 4.6: **REM-Übersicht der Probe mit 60-fachem Eisengehalt**

Um einen repräsentativen Eindruck über die Probe zu erhalten, wurde die Probenoberfläche mit einem REM untersucht. In der linken Aufnahme ist der SE-, in der rechten der BSE-Kanal zu sehen. Beide Aufnahmen wurden aus 15×15 Einzelbildern zusammengesetzt und decken ein Fläche von $3097 \mu\text{m} \times 2478 \mu\text{m}$ ab. Um einen besseren Eindruck der Details zu vermitteln, wurden darüber hinaus Aufnahmen von vier Partikel gemacht und ihre Position auf der Probe farblich markiert.

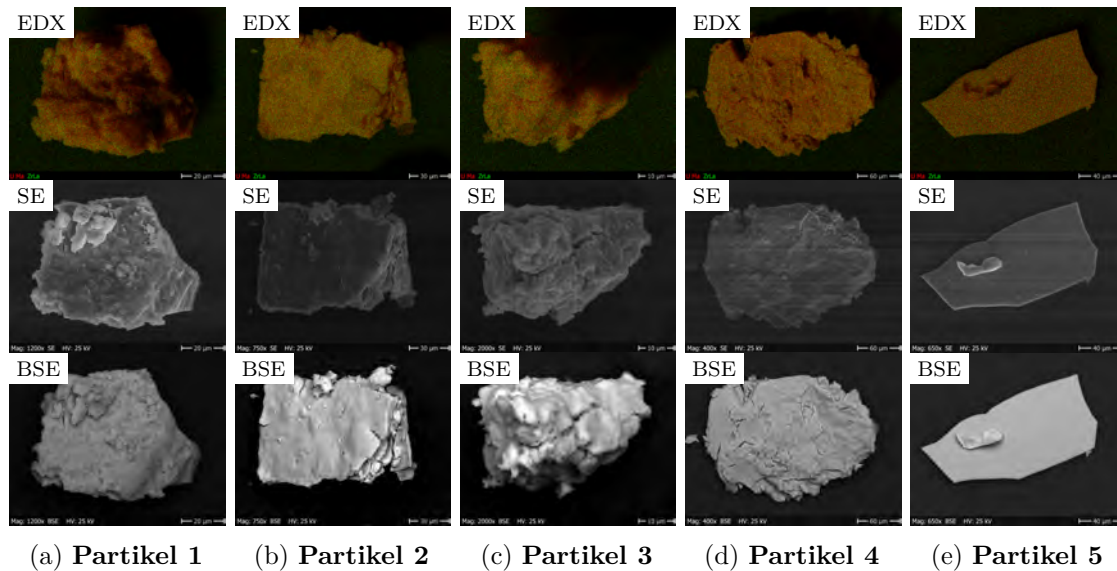


Abbildung 4.7: **EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikel der Probe mit 60-fachem Eisengehalt**

An fünf Partikeln wurden mithilfe von orts aufgelösten EDX-Messungen die Elementverteilung untersucht. Es wurde das Uransignal in rot mit dem Zirkoniumsignal in grün überlagert.

a: In der Überlagerung der EDX-Signale sind leichte Inhomogenitäten in der Uran- Zirkoniumverteilung zu erkennen.

b: In der unteren linken Ecke des Partikels befindet sich ein Uran-*hot-spot*. Dieser *hot spot* korreliert mit einem hellen Fleck im BSE-Signal. Hier sind weitere helle Flecken zu erkennen, potentielle Inhomogenitäten können aufgrund von Schatten in der EDX-Aufnahme nicht erkannt werden.

c: Der Partikel scheint eine inhomogene Zirkoniumverteilung aufzuweisen. Im Vergleich zu den REM-Aufnahmen fällt auf, dass die Erhöhungen im Zirkoniumsignal an den vielen Kanten dieses sehr rauen Partikels auftreten. Daher ist es möglich, dass es sich bei den Inhomogenitäten nur um Abbildungsfehler handelt, die durch in Kapitel 2.1 beschriebene Störeffekte auftreten.

d: Auf der Oberfläche des Partikels sind in der Überlagerung der EDX-Signale leichte Inhomogenitäten im Uran- Zirkoniumverhältnis zu erkennen. Diese Inhomogenitäten sind jedoch so klein, dass sie nicht durch Änderungen im Kontrast der BSE-Aufnahme auffallen.

e: Der Partikel weist keine erkennbaren Inhomogenitäten auf.

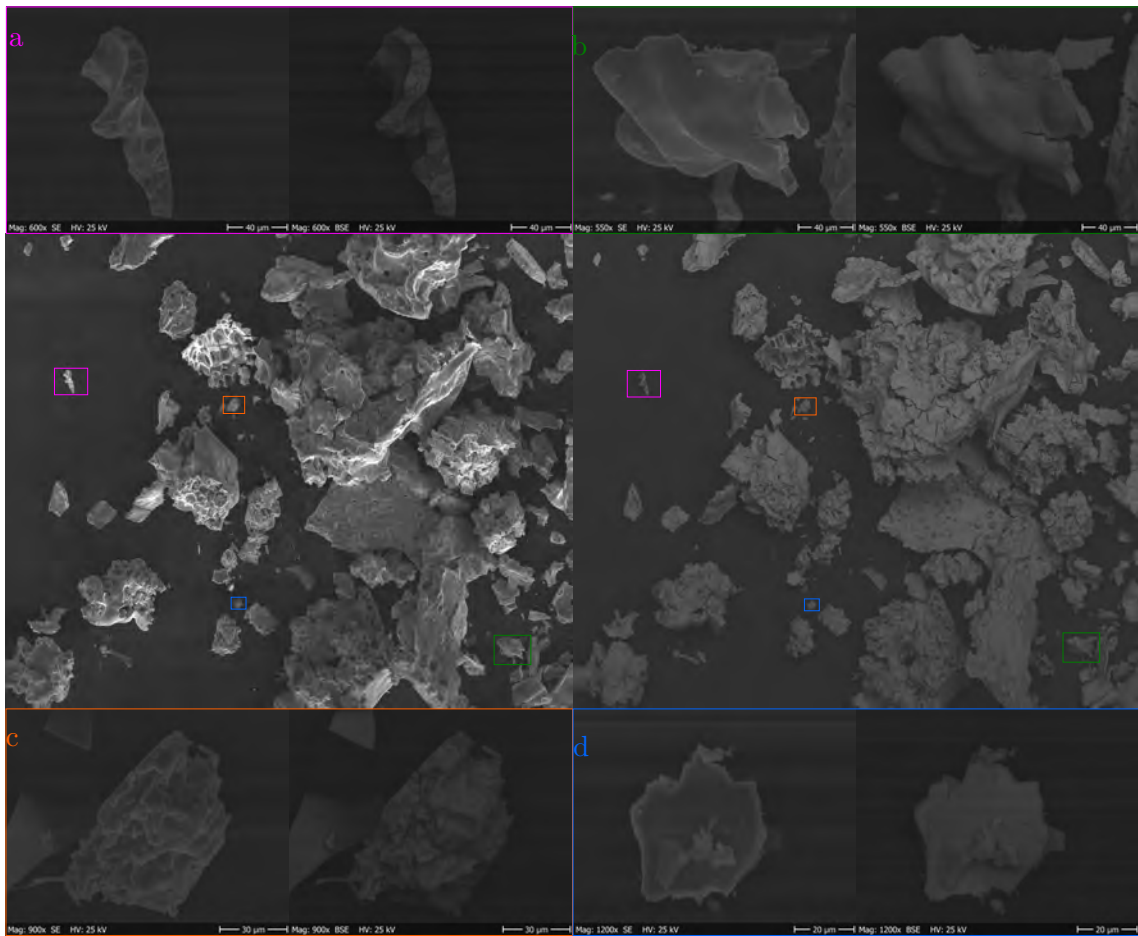


Abbildung 4.8: **REM-Übersicht der Probe mit 120-fachem Eisengehalt**

Um einen repräsentativen Eindruck über die Probe zu erhalten, wurde die Probenoberfläche mit dem REM untersucht. In der linken Aufnahme ist der SE-, in der rechten der BSE-Kanal zu sehen. Beide Aufnahmen wurden aus 15×15 Einzelbildern zusammengesetzt und decken ein Fläche von $3097 \mu\text{m} \times 2478 \mu\text{m}$ ab. Um einen besseren Eindruck der Details zu vermitteln, wurden darüber hinaus Aufnahmen von vier Partikel gemacht und ihre Position auf der Probe farblich markiert.

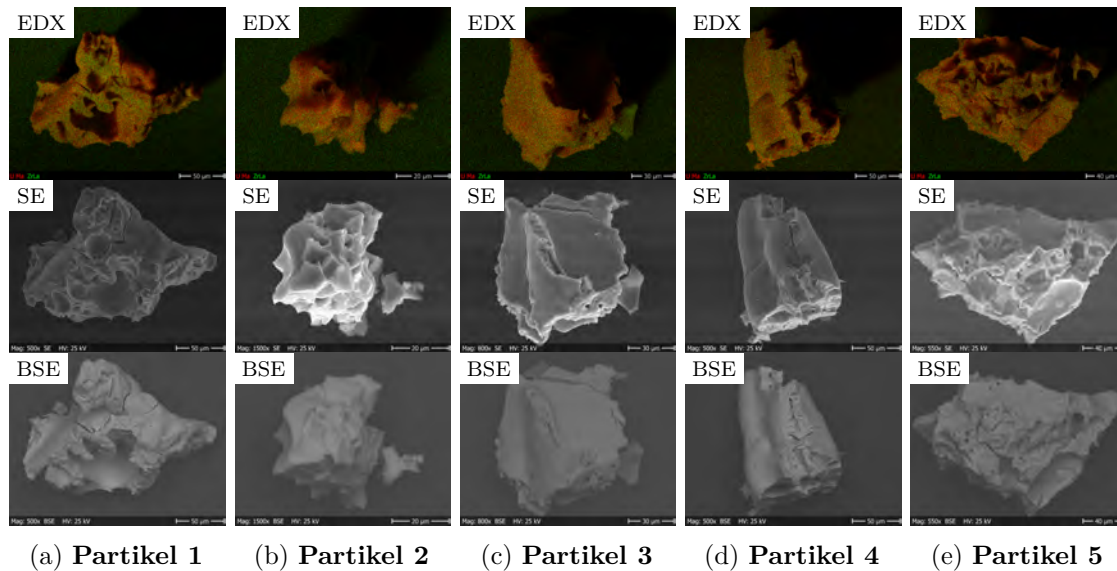


Abbildung 4.9: **EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikel der Probe mit 120-fachem Eisengehalt**

An fünf Partikeln wurden mithilfe von orts aufgelösten EDX-Messungen die Elementverteilung untersucht. Es wurde das Uransignal in rot mit dem Zirkoniumsignal in grün überlagert.

a: In der Überlagerung der EDX-Signale ist eine ungleichmäßige Verteilung des Zirkoniumsignals zu erkennen. Da das erhöhte Zirkoniumsignal mit Kanten des Partikels zusammenfällt, ist es möglich, dass diese Inhomogenitäten auf die in Kapitel 2.1 erläuterten Störeffekte zurückzuführen sind. Dies wird dadurch unterstützt, dass im BSE-Signal keine Helligkeitsunterschiede zu erkennen sind.

b: Die Überlagerung der EDX-Signale zeigt ebenfalls Inhomogenitäten in der Elementverteilung. Das erhöhte Uransignal an der untersten Spitze des Partikels lässt sich in Gegensatz zu den Inhomogenitäten in Partikel 1 (a) nicht mit Störeffekten erklären.

c: Dieser Partikel weist sowohl Uran- als auch Zirkonium *hot spots* auf.

d: In der Überlagerung der EDX-Abbildung sind mehrere Uran-*hot-spots* zu erkennen. Wie bei den anderen Partikeln aus dieser Reihe sind die Inhomogenitäten nicht im BSE-Signal zu erkennen.

e: Dieser Partikel weist eine ähnliche Charakteristik wie Partikel 1 (a) auf. Die Inhomogenitäten im Zirkoniumsignal könnten ebenfalls durch in Kapitel 2.1 beschriebene Störeffekte erzeugt worden sein.

4.1.9 Diskussion: Variation des Eisengehalts

Die Ergebnisse der Probe mit 60-fachem Eisengehalt zeigen, dass durch einen erhöhten Eisenanteil die Homogenität der Partikel, sowie der Anteil von auf der gemessenen Größenskala vollständig homogener Partikel erhöht wird. Die gefunden homogenen Partikel scheinen grundsätzlich die für Referenzpartikel notwendigen Charakteristiken aufzuweisen. Da jedoch weiterhin Partikel mit erkennbaren Inhomogenitäten in der Probe enthalten sind, muss bei dieser Methode eine Vorselektion der Partikel stattfinden, wenn diese als Referenzmaterial verwendet werden sollen.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit 120-fachem Eisengehalt zeigen, dass durch die weitere Vergrößerung des Eisenanteils die Homogenität der Partikel erhöht werden konnte. Die Beurteilung ihrer Homogenität ist jedoch aufgrund der rauen Struktur und dem geringen Anteil von Uran und Zirkonium herausfordernd. Bei der Verwendung der hergestellten Partikel als Referenzproben bei rL-SNMS-Messungen würden sich auf Grund der geringen Elementkonzentration große Schwierigkeiten ergeben.

4.2 Herstellung der Uran-Plutonium-Referenzpartikel

Die Ergebnisse der plutoniumfreien Vorversuche zeigen, dass ein hoher Eisenanteil bei der Produktion von Uran- und Zirkoniumhaltigen Partikeln zu einer Erhöhung der Homogenität der Elementverteilung führt. Gleichzeitig führt ein hoher Eisenanteil zu einer Verdünnung der anderen, im Partikel enthaltenen Elemente, was den Einsatz dieser Partikel als Referenzmaterial erschwert.

Um eine Balance zwischen diesen beiden Effekten zu finden, wurden die Uran-Plutonium-Referenzpartikel mit einer dem dritten Vorversuch (Kapitel 4.1.7) ähnlichen Zusammensetzung hergestellt. Es wurde eine ^{242}Pu enthaltende 4 mol/L HNO_3 -Lösung mit der bereits in den Vorversuchen verwendeten uranhaltigen Lösung und einer Eisennitratlösung vermischt und durch Hinzugabe von 2 mL Ammoniak ausgefällt. Die Konzentrationen und Volumina der Lösungen wurde so gewählt, dass die Gesamtlösung 0,32(3) nmol Plutonium, 1,0(1) nmol Uran und 90(9) nmol Eisen enthielt. Nach der Eisencopräzipitation wurde die Probe, wie die Proben aus den Vorversuchen, mit Methanol gewaschen und getempert.

4.3 Überprüfung der Homogenität mithilfe ToF-SIMS

Sechs Partikel wurden mit der in Kapitel 2.2 beschriebenen Methode auf Wolframnadeln für weitere Untersuchungen separiert. Bei der Extraktion wurde einer der Partikel in zwei Fragmente zerbrochen, beide Stücke konnten extrahiert werden. Die Ergebnisse der Vorversuche zeigen, dass nicht alle Partikel eine vollständig homogene Elementverteilung aufweisen. Daher ist es notwendig die Homogenität der Partikel zu überprüfen, bevor diese als Referenzmaterial verwendet werden können. Wie in Kapitel 2.1 beschriebenen, ist es

aufgrund der Überlagerung von der M_α Energie des Plutoniums und der M_β Energie von Uran nicht möglich, beide Elemente orts aufgelöst voneinander zu trennen. Daher wurden ToF-SIMS-Messungen an den extrahierten Uran-Plutonium-Partikel durchgeführt, um die räumliche Verteilung beider Elemente zu untersuchen.

4.3.1 Experiment: Homogenitätsmessung mit ToF-SIMS

An allen sieben Proben wurden ToF-SIMS-Messung zur Untersuchung ihrer Homogenität durchgeführt. Die Verwendung von ^{238}U und ^{242}Pu ermöglicht diese Messung ohne isobare Überlagerung. Der Fokus der ToF-SIMS-Messungen lag auf einer hohen räumlichen Auflösung. Das Messfenster wurde so gewählt, dass der gesamte Partikel vermessen wurde.

4.3.2 Ergebnisse: Homogenitätsmessung mit ToF-SIMS

Die räumlich aufgelösten ^{238}U - und ^{242}Pu -Signale wurden überlagert, um die Homogenität der Partikel zu untersuchen. In Abbildung 4.10 ist eine solche Überlagerung als Beispiel für einen homogenen Partikel gezeigt. Abbildung 4.11 zeigt einen inhomogenen Partikel.

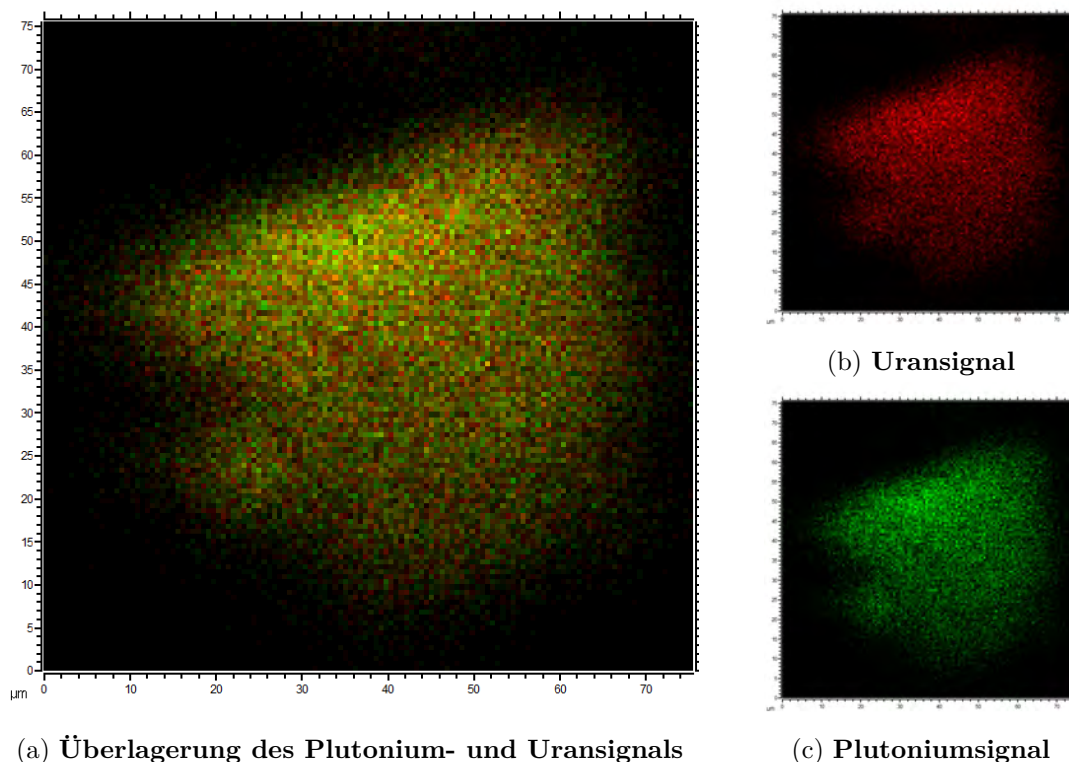


Abbildung 4.10: ToF-SIMS-Messung von Partikel 1

In a ist die Überlagerung des Plutonium- (grün) und des Uransignals (rot) gezeigt. Das Uransignal ist in b, das Plutoniumsignal in c einzeln aufgetragen.

Die Überlagerungen der weiteren Proben sind im Anhang zu finden.

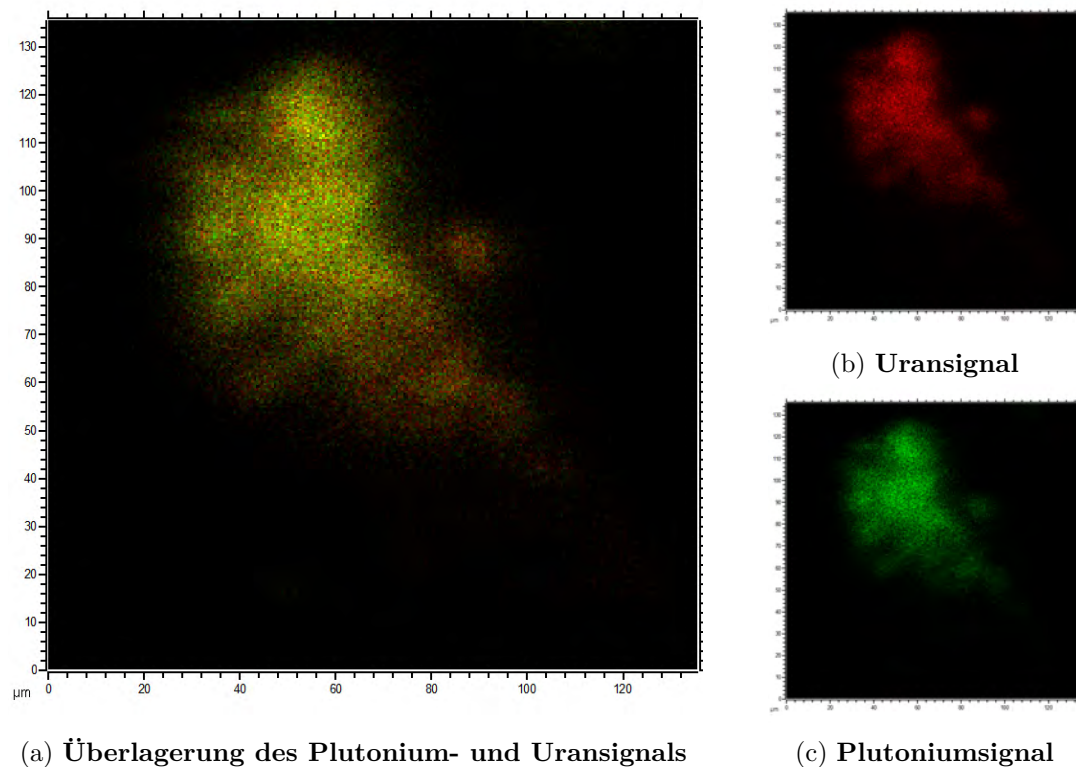


Abbildung 4.11: ToF-SIMS-Messung von Partikel 2

In a ist die Überlagerung des Plutonium- (grün) und des Uransignals (rot) gezeigt. Das Uransignal ist in b, das Plutoniumsignal in c einzeln aufgetragen.

4.3.3 Diskussion: Homogenitätsmessung mit ToF-SIMS

In den Überlagerungen des ^{238}U - und ^{242}Pu -Signals der Messungen von Partikel 2 (Abbildung 4.11) und Partikel 5 (Abbildung 6.7) sind Inhomogenitäten in der unteren rechten Ecke zu erkennen. Daher wurden diese Proben für weitere Untersuchungen nicht verwendet. Bei den anderen fünf Partikeln wurden keine Inhomogenitäten festgestellt. An dem zerbrochenen Partikel wurde die Bruchkante untersucht. Die im Anhang gezeigte Überlagerung der Signale der Bruchstelle zeigt, dass auch innerhalb des Partikels keine Separation stattgefunden hat

Die Ergebnisse der ToF-SIMS-Messung zeigen, dass die produzierten Uran-Plutonium-Partikel als Referenzpartikel geeignet sind.

5 rL-SNMS-Messungen an Uran-Plutonium-Referenzpartikel

Die hergestellten homogenen Uran-Plutonium-Partikel sind geeignet, um die Unterdrückung von nichtresonantem Uransignal bei rL-SNMS-Messungen von Plutonium zu bestimmen. In der Einleitung und Kapitel 4 wurde bereits diskutiert, dass aufgrund von ^{238}U als Isobare zu ^{238}Pu diese Unterdrückungsrate für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse von Plutonium von sehr hoher Bedeutung ist.

Bosco et al. [17] konnten zeigen, dass mit einem dreistufigen Anregungsschema für Plutonium Unterdrückungsraten von bis zu vier Größenordnungen erreicht werden können. Die Bestimmung der Unterdrückungsrate geschah indirekt an einem Kernbrennstofffragment aus der Sperrzone Tschornobyls. Über die Uranisotopenverhältnisse wurde der Abbrand des Partikels berechnet und mithilfe von Werten aus der Fachliteratur daraus der Anteil von Plutonium in der Probe abgeschätzt. Mit den homogenen Uran-Plutonium-Referenzpartikeln ist es in dieser Arbeit möglich, diese Unterdrückungsrate direkt zu bestimmen. Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, wurden die rL-SNMS-Messungen hier mit einem zweistufigem Anregungsschema durchgeführt.

5.1 Bestimmung der Leistungsabhängigkeit der relativen Unterdrückung von Uran

5.1.1 Experiment: Leistungsabhängigkeit der Unterdrückungsrate

Bei rL-SNMS steigt die Intensität des resonanten Plutoniumsignals sowie des Uranhintergrunds bei Steigerung der Laserleistung. Die Intensität des resonanten Plutoniumsignals ist durch die Sättigungsleistung begrenzt, der Hintergrund im Spektrum steigt weiterhin mit Erhöhung der Leistung. Daher ist für eine optimale Unterdrückung des nichtresonanten Signals eine optimal eingestellte Laserleistung notwendig. Da diese Leistung vom individuellen experimentellen Aufbau abhängig ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Zusammenhang zwischen Laserleistung und der Unterdrückung des Uransignals untersucht. Hierzu wurde bei rL-SNMS-Messungen die Leistung beider Laser nacheinander variiert. Alle Messungen wurden in direkter Folge hintereinander gemessen, um den Einfluss aller anderen Parameter so klein wie möglich zu halten. Die bestimmten Laserleistungen beziehen sich auf die Leistung, die am letzten Transportspiegel gemessen wurde.

5.1.2 Ergebnisse: Leistungsabhängigkeit der Unterdrückungsrate

Das Verhältnis des ^{242}Pu - zu ^{238}U -Signals in Abhängigkeit zur FES-Leistung ist in Abbildung 5.1 aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass das höchste $^{242}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis bei einer FES-Leistung von 5 mW gemessen wurde.

In Abbildung 5.2 ist die gemessene Abhängigkeit des ^{242}Pu - zu ^{238}U -Signals zur SES-Leistung aufgetragen. Das $^{242}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis sinkt mit steigender Laserleistung des SES.

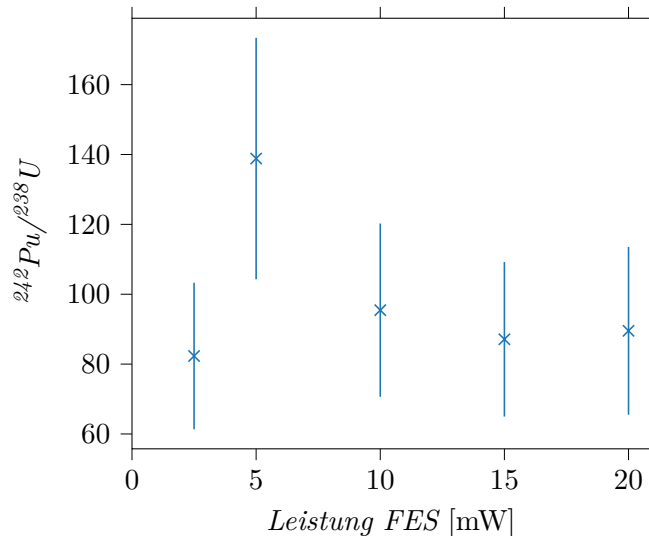


Abbildung 5.1: **Abhängigkeit der Uranunterdrückung von der FES-Leistung**

Es ist das Verhältnis der Zählraten von ^{242}Pu zu ^{238}U gegen die Leistung des FES für verschiedene SNMS-Messungen an demselben Partikel aufgetragen. Mit Ausnahme der FES-Leistung wurden alle Messungen mit den gleichen Parametern aufgenommen, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen. Die Leistung des SES bei der Messung betrug 10 mW. Aufgrund der relativ kurzen Messungen und den daraus resultierenden kleinen Zählraten für das Uransignal ergeben sich die verhältnismäßig großen Fehlerbalken. Durch die relativ hohen Leistung des SES ist der Anteil von nichtresonant ionisiertem Uran relativ hoch, wodurch die Unterdrückungsrate relativ gering sind. Es ist zu erkennen, dass die maximale Unterdrückung von Uran bei einer FES-Leistung von etwa 5 mW erreicht wird. Unterhalb dieses Wertes erhöht sich die Unterdrückungsrate mit zunehmender Leistung, da die resonante Ionisation von Plutonium stärker wächst als die nichtresonante Ionisation Urans. Da nach Eintreten der Sättigung die leistungsbedingte Verstärkung des Plutoniumsignals schwächer wächst, sinkt die Unterdrückungsrate für FES-Leistungen über 5 mW wieder.

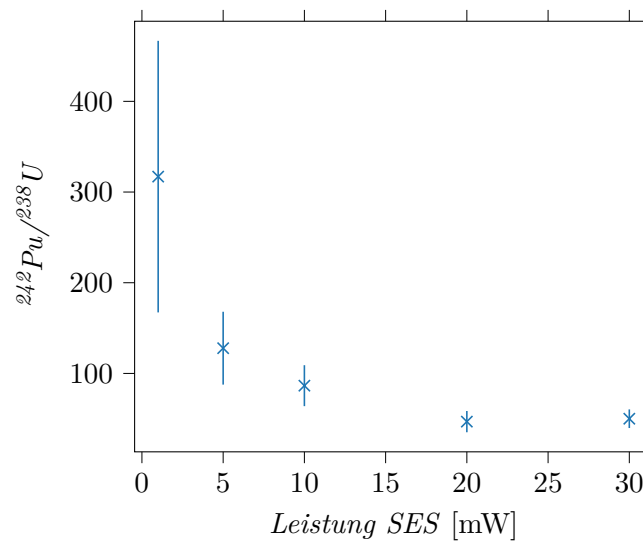


Abbildung 5.2: **Abhängigkeit der Uranunterdrückung von der SES-Leistung**

Es ist das Verhältnis der Zählraten von ^{242}Pu zu ^{238}U gegen die Leistung des SES für verschiedene SNMS-Messungen an demselben Partikel aufgetragen. Mit Ausnahme der SES-Leistung wurden alle Messungen mit den gleichen Parametern aufgenommen, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen. Die Leistung des FES bei der Messung betrug 5 mW. Aufgrund der optimal eingestellten Leistung des FES werden für kleine Leistungen des SES deutlich höhere Unterdrückungsraten für Uran, als in den Messungen der Abbildung 5.1 erreicht. Da bei diesen hohen Unterdrückungsraten die Zählrate für Uran sehr niedrig ist, ist der statistische Fehler bei diesen Messungen entsprechend groß. Es fällt auf, dass mit zunehmender Leistung des SES die Unterdrückungsrate für Uran abnimmt. Dies liegt an dem bereits in Kapitel 2.4 beschriebenen Effekt der Doppelphotonabsorption. Hieraus resultiert eine Erhöhung des Uransignals mit zunehmender Leistung.

5.1.3 Diskussion: Leistungsabhängigkeit der Unterdrückungsrate

Für kleine FES-Leistungen steigt das resonant ionisierte Plutoniumsignal stärker als das Uransignal. In diesem Bereich kann durch eine Leistungssteigerung die Unterdrückungsrate erhöht werden. Nachdem die Sättigungsleistung für Plutonium erreicht ist, ist die leistungsbedingte Erhöhung des Signals für Plutonium schwächer als für Uran. Daher sinkt in diesem Fall das $^{242}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ Verhältnis mit zunehmender FES-Leistung.

Bei einer Steigerung der SES-Leistung fällt das $^{242}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ Verhältnis ab. Die maximale Anzahl der durch den SES resonant ionisierbarer Plutoniumatome ist durch die Leistung des FES begrenzt. Da Uran durch die Absorption von zwei blauen Photonen ionisierbar ist [20], steigt das Uransignal mit größerer SES-Leistung.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau die höchste Uranunterdrückung bei rL-SNMS-Messungen von Plutonium mit einer FES-Leistung von etwa 5 mW und einer niedrigstmöglichen SES-Leistung erreicht wird.

5.2 Messung der Unterdrückung von Uran in resonanten Plutonium-Messungen

In diesem Kapitel werden die Unterdrückungsraten von Uran in resonanten Plutonium-Messungen vorgestellt. Die Messungen fanden an den fünf in Kapitel 4.3 als homogen bewerteten Partikeln statt. Da nicht alle der produzierten und untersuchten Partikel frei von Inhomogenitäten sind, ist davon auszugehen, dass das tatsächliche Elementverhältnis in den Partikeln von dem Verhältnis in der Lösung abweicht und von Partikel zu Partikel variiert.

5.2.1 Experiment: Bestimmung der Unterdrückungsrate

Zur Bestimmung der relativen Elementverhältnisse wurden an allen untersuchten Partikeln EDX-Messungen durchgeführt und wie in Kapitel 2.1 beschrieben ausgewertet. Um die absoluten Elementverhältnisse zu bestimmen, wurden im Anschluss aller anderen Messungen Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (englisch „*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*“, ICP-MS) Messungen an zwei Partikeln vorgenommen. Zur Auflösung der Partikel wurde ein Gemisch aus 20 mL HNO₃ und 200 µL HF mit einer Konzentration von 48 % verwendet. Die an der Wolframnadel fixierten Partikel wurden in 1,5 mL dieses Gemisches bei 80 °C für 4 h in abgeschlossenen Gefäßen einzeln aufgelöst. Anschließend wurden die Wolframnadeln mit 0,5 mL der Säure gespült. Die Fluss säure wurde eingedampft, anschließend wurden 1,5 mL HNO₃ einer Konzentration von 2 % hinzugegeben. Die Lösung wurde in einem abgeschlossenen Gefäß auf 80 °C für zwei Stunden erhitzt. Diese Lösung wurde mithilfe eines iCAPQTM von THERMO FISCHER SCIENTIFIC analysiert. Für die Hintergrundmessung wurde eine Wolframnadel ohne Partikel verwendet, an der dasselbe Verfahren durchgeführt wurde.

Zur Bestimmung der Unterdrückungsrate wurden an den fünf homogenen Partikeln rL-SNMS-Messungen durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse aus dem vorherigen Kapitel wurde eine FES-Leistung von 5 mW und eine SES-Leistung von 1 mW verwendet.

5.2.2 Ergebnisse: Bestimmung der Unterdrückungsrate

In Abbildung 5.3 ist ein Ausschnitt des Massenspektrums einer rL-SNMS-Messung gezeigt. Der Peak von ²⁴²Pu ist bei $m/z = 242$ gut zu erkennen. Die Ansammlung von einzelnen Zählereignissen bei $m/z = 238$ stammt von nichtresonant ionisiertem Uran. Aus dem Verhältnis dieser beide Signale wurde zusammen mit den durch ICP-MS- und EDX-Messungen bestimmten Elementverhältnissen die Unterdrückungsrate von Uran bestimmt. Alle Ergebnisse für die fünf Partikel sind in Tabelle 5.1 aufgetragen.

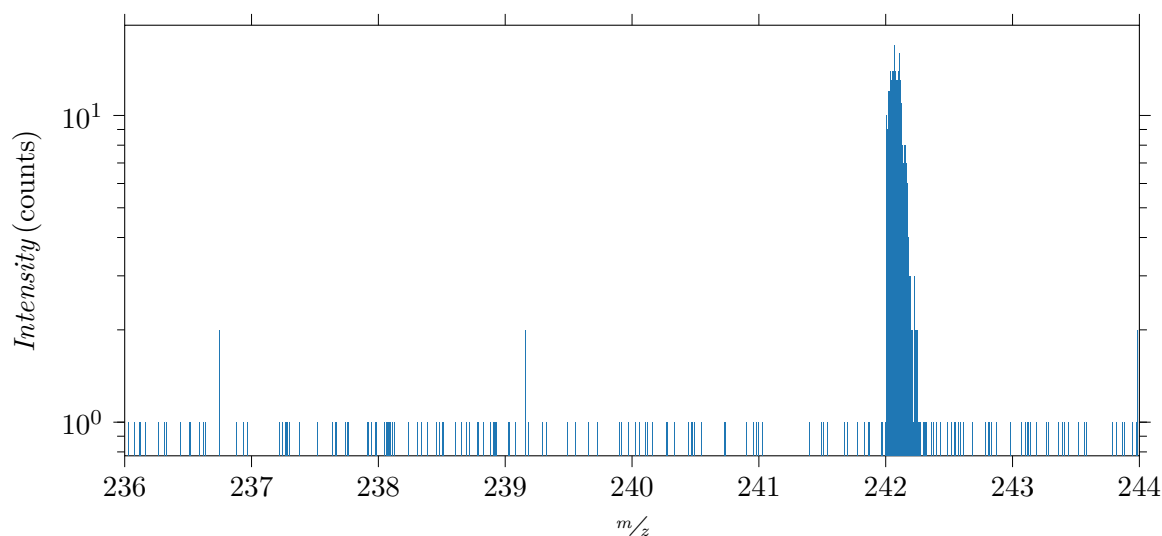


Abbildung 5.3: **Resonante Plutonium SNMS-Messung eines Referenzpartikels**

Der Peak bei $m/z = 242$ stammt vom resonanten Plutoniumsignal, die Ansammlung einzelner Zählereignisse bei $m/z = 238$ vom nichtresonant ionisiertem Uranhintergrund. Aus dem Verhältnis beider Peakflächen und dem bestimmten Elementverhältnis im Partikel kann die Unterdrückungsrate berechnet werden.

Tabelle 5.1: **Ergebnisse der Messung der Unterdrückungsrate an verschiedenen Partikeln**

In der Tabelle ist das Elementverhältnis von Plutonium zu Uran der einzelnen Partikel und verwendeten Messmethoden aufgetragen. Darüber hinaus ist das per SNMS bestimmte Verhältnis von resonantem ^{242}Pu -Signal und nichtresonantem ^{238}U -Signal, sowie die daraus berechneten Unterdrückungsraten eingetragen. Die angegebenen Messunsicherheiten wurden für die ICP-MS-Messungen analog zu DIN 38402 ([30]) berechnet, die weiteren Messunsicherheiten ergeben sich aus der Standartabweichung.

Ergebnisse der Unterdrückungsrate				
Partikel	Pu/U Verhältnis	Bestimmt mit	$^{242}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ Verhältnis bei SNMS	Unterdrückungsrate
1	$0,270 \pm 0,007$	ICP-MS	$(3,2 \pm 0,5) \times 10^2$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^3$
3	$0,26 \pm 0,02$	EDX	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^3$	$(4,4 \pm 1,5) \times 10^3$
4	$0,29 \pm 0,02$	ICP-MS	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^3$	$(3,6 \pm 0,8) \times 10^3$
6	$0,43 \pm 0,05$	EDX	$(4,1 \pm 0,5) \times 10^2$	$(9,3 \pm 2,3) \times 10^2$
7	$0,43 \pm 0,05$	EDX	$(4,9 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^3$
Mittlere Unterdrückungsrate:				$(2,2) \times 10^3$

5.2.3 Diskussion: Bestimmung der Unterdrückungsrate

Die mit ICP-MS bestimmten Elementverhältnisse von Plutonium zu Uran stimmen im Rahmen ihrer Unsicherheiten überein und geben das Elementverhältnis in der Ausgangslösung wieder. Trotzdem kann nicht sicher davon ausgegangen werden, dass alle Partikel diese gleichen Elementverhältnisse aufweisen, da in Kapitel 4.3.3 Partikel mit Inhomogenitäten aus der selben Versuchsreihe gefunden wurden. Daher wurde das Elementverhältnis an weiteren Partikeln zerstörungsfrei mit EDX-Messungen bestimmt. Die Ergebnisse zeigen Unterdrückungsraten für Uran in rL-SNMS-Messungen von Plutonium im Bereich von 10^3 . Diese Unterdrückungsraten sind eine Größenordnung kleiner als die durch Bosco et al. [17] veröffentlichten Werte. Da in dieser Arbeit ein zweistufiges Anregungsschema verwendet wurde, das inhärent weniger selektiv als das durch Bosco et al. verwendete dreistufige Anregungsschema ist, entsprechen diese Ergebnisse der Erwartung. Die Ergebnisse zeigen, dass die erreichbaren Unterdrückungsraten, des am IRS verwendeten, zweiseitigen rL-SNMS-Systems ausreichend hoch sind, um den Anteil von ^{238}Pu in abgebranntem Kernbrennstoff zu bestimmen. Hierzu muss durch eine weitere nichtresonante Messung im Anschluss zu der rL-SNMS-Messung der nichtresonante ^{238}U Anteil korrigiert werden. Dies wurde durch Raiwa et al. [7] in Messungen an abgebranntem Kernbrennstoff erfolgreich gezeigt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung und Charakterisierung von Uranreferenzproben war erfolgreich. Die Messungen aus Kapitel 3 geben einen Einblick in die mit ToF-SIMS, rL-SNMS und nichtresonanter SNMS-Messungen der Oxide erreichbare Präzision und für diese Messungen relevante Effekte.

Es wurde gezeigt, dass bei ToF-SIMS-Messungen insbesondere das ^{236}U -Signal durch die isobare Überlagerung von ^{235}UH gestört wird. Hieraus ergeben sich gegenüber den Referenzwerten Verschiebungen in den Uranisotopenverhältnissen. Wie in Kapitel 3.3 gezeigt wurde, ist es prinzipiell möglich, diese Hydrideffekte zu korrigieren. Da diese Effekte von der Zusammensetzung der Probe und ihrer Oberfläche abhängig sind, ist es nicht möglich, diese Korrektur allgemein auf andere Proben anzuwenden. Diese Ergebnisse zeigen, dass ToF-SIMS-Messungen für Störungen durch isobare Überlagerungen anfällig sind.

Aufgrund der hohen Elementselektivität stellen diese isobaren Überlagerungen bei rL-SNMS-Messungen kein Problem dar. Es wurde gezeigt, dass, von Hyperfeinstruktureffekten abgesehen, mit rL-SNMS die Uranisotopenverhältnisse sehr präzise bestimmt werden können. Wegen dieser Hyperfeinstruktureffekte ist das ^{235}U -Signal stark erhöht. Als Isotop mit ungerader Massenzahl ist ^{235}U das einzige der relevanten Uranisotope mit einer Hyperfeinstruktur. Hieraus ergibt sich eine erhöhte Ionisationseffizienz gegenüber den anderen Uranisotopen. Da dieser Effekt jedoch ausschließlich von der Kernstruktur der Uranisotope und dem gewählten Anregungsschema abhängt, können mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit diese Effekte allgemein korrigiert werden.

In Kapitel 3.7 wurde gezeigt, dass durch SNMS-Messungen der Uranoxide die Isotopenverhältnisse ebenfalls mit sehr hoher Präzision bestimmt werden können. Da die Uranoxide als Moleküle keine Feinstruktur besitzen, ist bei dieser Messung keine Korrektur der Isotopenverhältnisse notwendig. Da die Ionisation der Uranoxide nichtresonant ist, kann die Bestimmung der Uranisotopenverhältnisse in abgebrannten Kernbrennstoff parallel zu rL-SNMS-Messungen von anderen Elementen, wie Plutonium stattfinden. In Proben, die ein deutlich höheres Plutonium zu Uran Verhältnis aufweisen, ist dies jedoch vermutlich nicht möglich, da hier Plutoniumoxide die Messungen stören.

Die Ergebnisse aus dem Kapitel 4 zeigen, dass im Rahmen dieser Arbeit homogene Uran-Plutonium-Referenzpartikel hergestellt werden konnten. Die Partikel, bei denen Inhomogenitäten festgestellt worden sind, zeigen deutlich schwächer ausgeprägte Separationen der Elemente als die MOX-Probe. Aufgrund der hohen Homogenität in der Elementvertei-

lung der hergestellten Proben war es möglich, zu zeigen, dass mit dem in dieser Arbeit verwendeten Anregungsschema Unterdrückungsraten von Uran in Plutoniummessungen in der Größenordnung von 10^3 erreichbar sind.

In zukünftigen Arbeiten sollte es möglich sein, an den hier produzierten Uran-Plutonium-Referenzpartikeln die Unterdrückungsraten für dreistufige Anregungsschema oder an anderen rL-SNMS-Systemen zu bestimmen.

Mit dem hier vorgestellte Verfahren zur Herstellung der Referenzproben sollte es möglich sein, weitere Referenzproben mit unterschiedlichen Elementen herzustellen. Es wäre denkbar auf diese Weise Unterdrückungsraten für andere isobare Überlagerungen, wie ^{241}Pu und ^{241}Am zu bestimmen.

Anhang

6.1 Weitere Ergebnisse der Eisencopräzipitation von Uran-Zirkonium-Partikeln

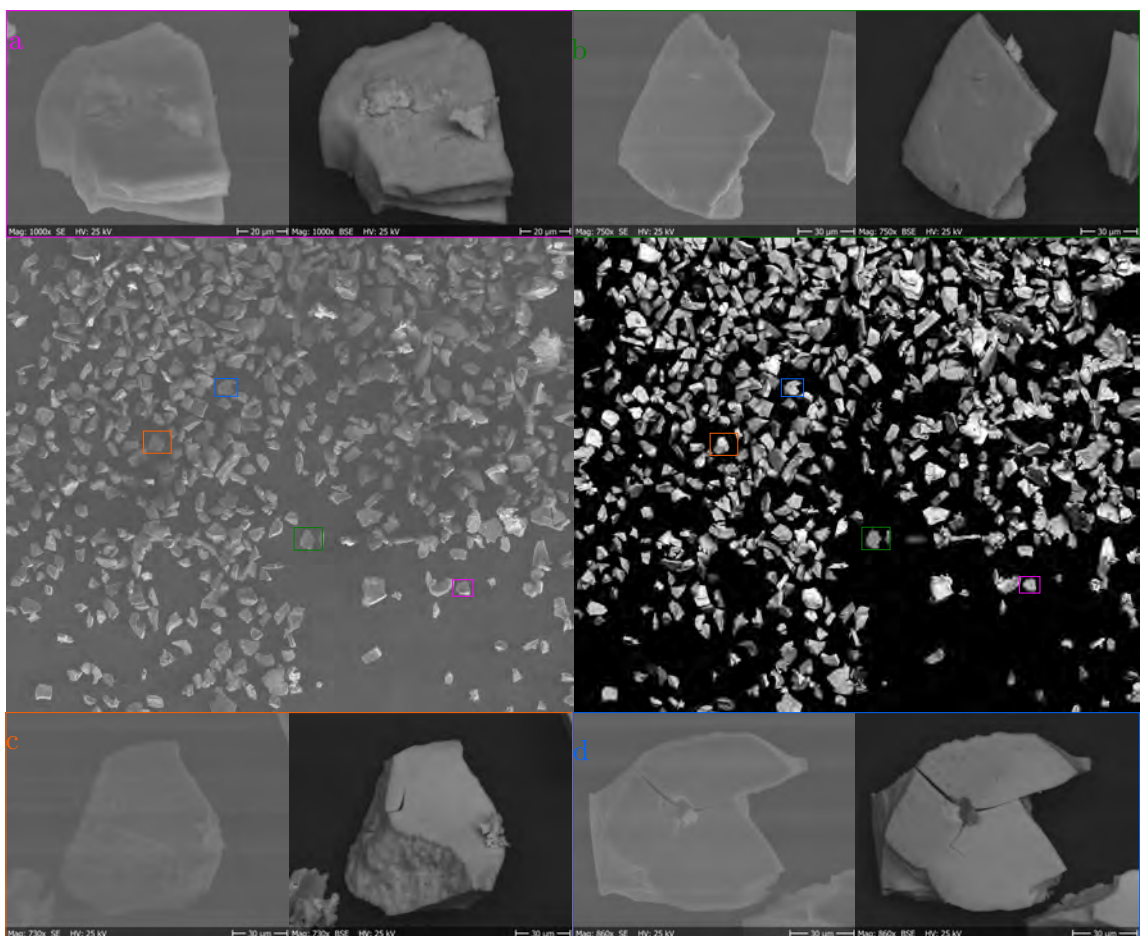


Abbildung 6.1: **REM-Übersicht der zweiten Eisencopräzipitations-Probe**

Um einen repräsentativen Eindruck über die Probe zu erhalten, wurde die Probenoberfläche mit dem REM untersucht. In der linken Aufnahme ist der SE-, in der rechten der BSE-Kanal zu sehen. Beide Aufnahmen wurden aus 15×15 Einzelbildern zusammengesetzt und decken ein Fläche von $3097 \mu\text{m} \times 2478 \mu\text{m}$ ab. Um einen besseren Eindruck der Details zu vermitteln, wurden darüber hinaus Aufnahmen von vier Partikel gemacht und ihre Position auf der Probe farblich markiert.

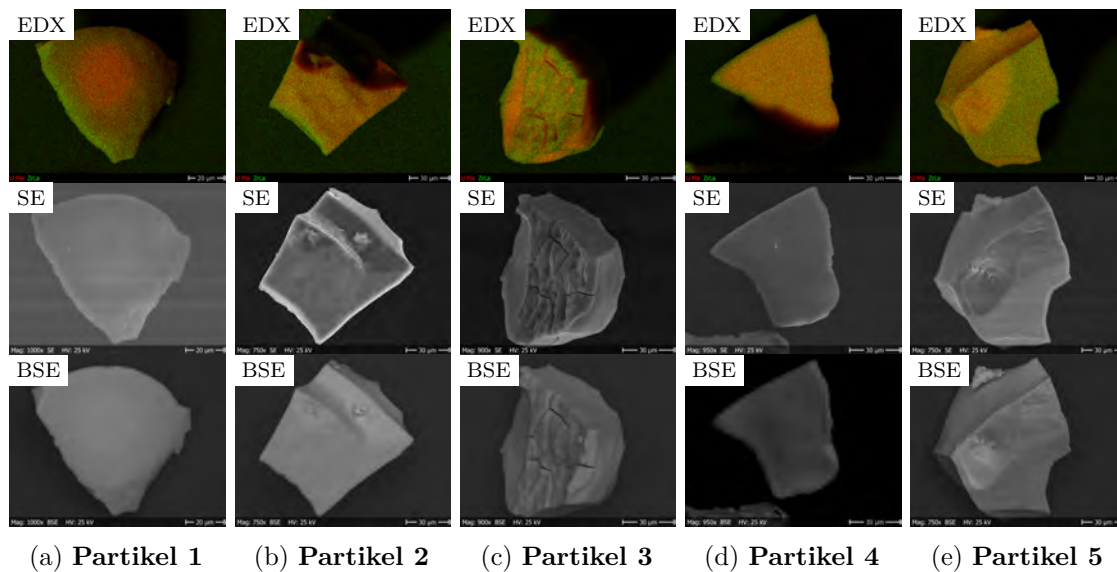


Abbildung 6.2: **EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikel aus der zweiten Eisencopräzipitations-Probe**

An fünf Partikeln wurden mithilfe von orts aufgelösten EDX-Messungen die Elementverteilung untersucht. Es wurde das Uransignal in rot mit dem Zirkoniumsignal in grün überlagert.

a: Aus der Überlagerung der EDX-Signale geht hervor, dass das Uran hauptsächlich im Zentrum dieses Partikels vorhanden ist. Diese Beobachtung deckt sich mit dem BSE-Signal.

b: Von den Kanten des Uranpartikels geht ein stärkeres Zirkoniumsignal aus, dies kann ein aus Kapitel 2.1 bekannter Störeffekt sein.

c: An verschiedenen Stellen sind auf diesem Partikel Inhomogenitäten in der Elementverteilung zu erkennen.

d: Mit Ausnahme einer leichten Erhöhung des Zirkoniumsignals sind keine Inhomogenitäten in diesem Partikel zu erkennen. Es fällt auf, dass in der EDX-Abbildung Teile des Partikels durch einen größeren Partikel auf dem Probenträger verdeckt werden.

e: In der oberen linken Hälfte des Partikels dominiert das Uransignal, während in der unteren rechten Hälfte das Zirkoniumsignal dominiert. Da der Effekt jedoch nicht im BSE-Signal erkennbar ist, ist davon auszugehen, dass die Unterschiede in der Elementverteilung verhältnismäßig klein sind.

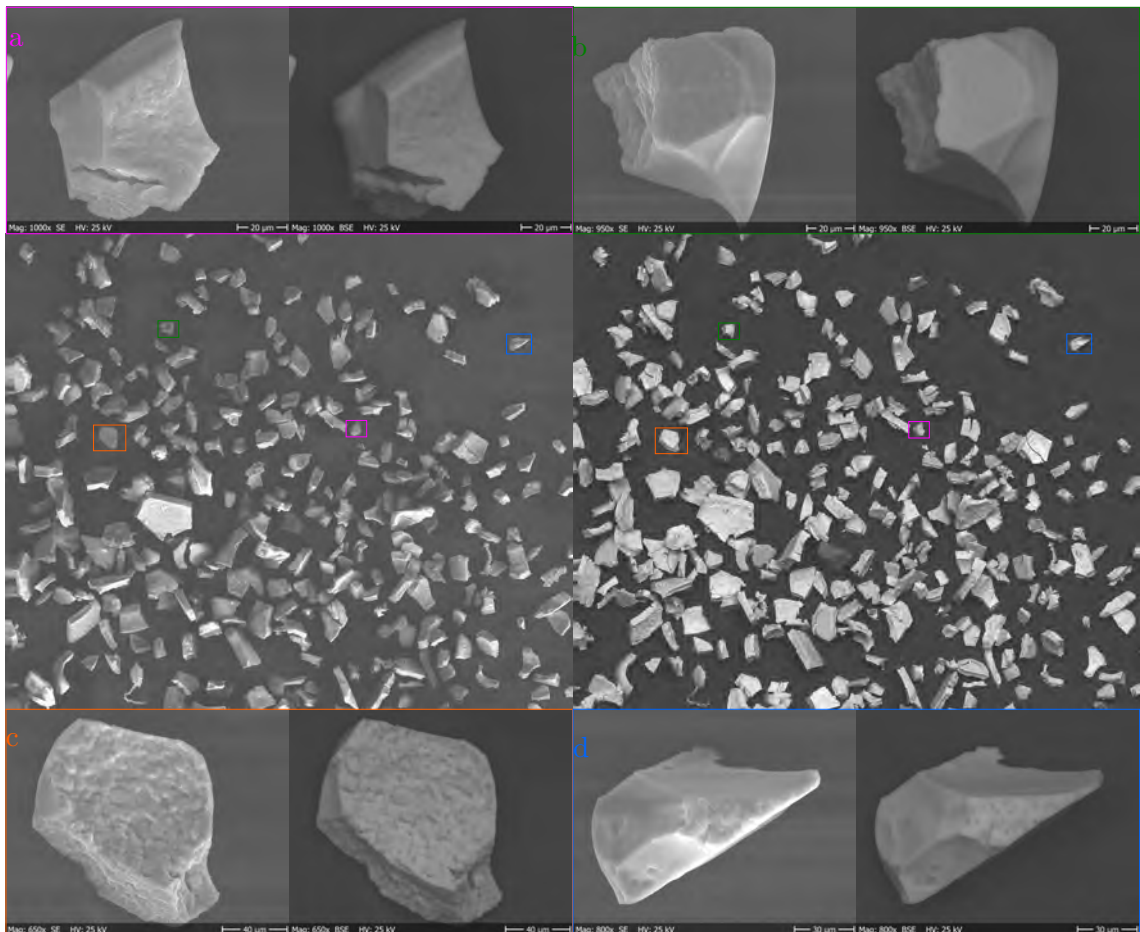


Abbildung 6.3: **REM-Übersicht der dritten Eisencopräzipitations-Probe**

Um einen repräsentativen Eindruck über die Probe zu erhalten, wurde die Probenoberfläche mit dem REM untersucht. In der linken Aufnahme ist der SE-, in der rechten der BSE-Kanal zu sehen. Beide Aufnahmen wurden aus 15×15 Einzelbildern zusammengesetzt und decken ein Fläche von $3097 \mu\text{m} \times 2478 \mu\text{m}$ ab. Um einen besseren Eindruck der Details zu vermitteln, wurden darüber hinaus Aufnahmen von vier Partikel gemacht und ihre Position auf der Probe farblich markiert.

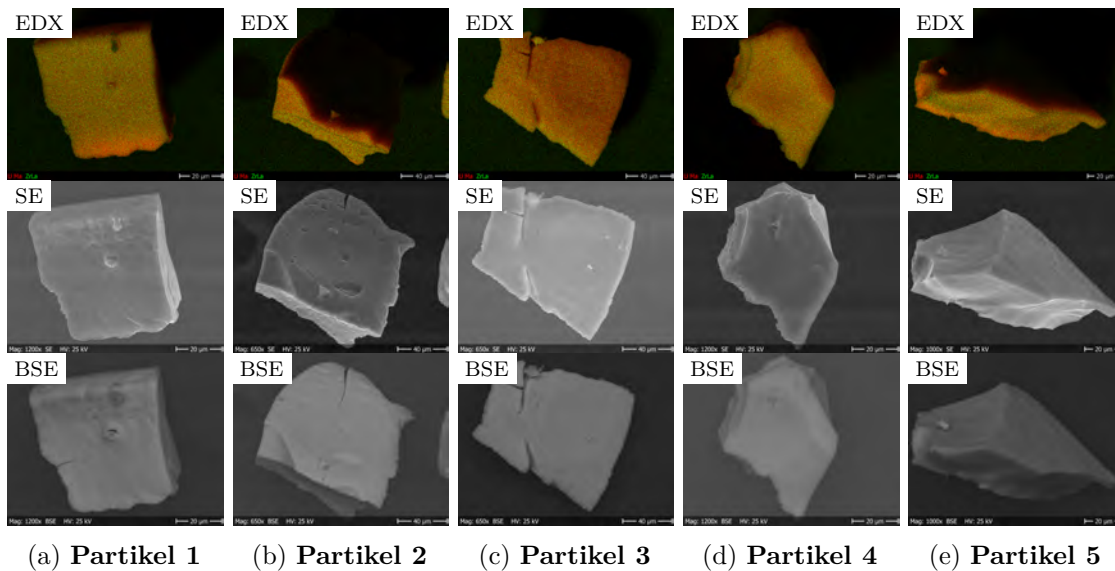


Abbildung 6.4: **EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikel aus der dritten Probe der dritten Eisencopräzipitations-Probe**

An fünf Partikeln wurden mithilfe von orts aufgelösten EDX-Messungen die Elementverteilung untersucht. Es wurde das Uransignal in rot mit dem Zirkoniumsignal in grün überlagert.

a: In der Überlagerung der EDX-Aufnahmen ist klar zu erkennen, dass der Partikel an der unteren Kante mehr Uran als im Rest des Partikels enthält. Davon abgesehen scheint die Elementverteilung im Partikel homogen zu sein.

b: An der untersten Kante des Partikels ist ein Uran *hot spot* zu erkennen.

c: An der unteren und linken Kante des Partikels ist eine Erhöhung des Zirkoniumsignals zu erkennen. Dieser Effekt kann jedoch an den in Kapitel 2.1 beschriebenen Störeffekten liegen. Dieser Effekt kann die Inhomogenität an der oberen Seite des Partikels jedoch nicht erklären.

d: Es sind mehrere Stellen mit erhöhtem Uran-EDX-Signal an diesem Partikel zu erkennen.

e: Die unterste Schicht des Partikels scheint mehr Uran zu enthalten, als der Rest des Partikels. Darüber hinaus scheint in der oberen Hälfte des Partikels ein weiterer Uran-*hot-spot* zu sein.

6.1.1 Weitere Ergebnisse der Homogenitätsmessung mit ToF-SIMS

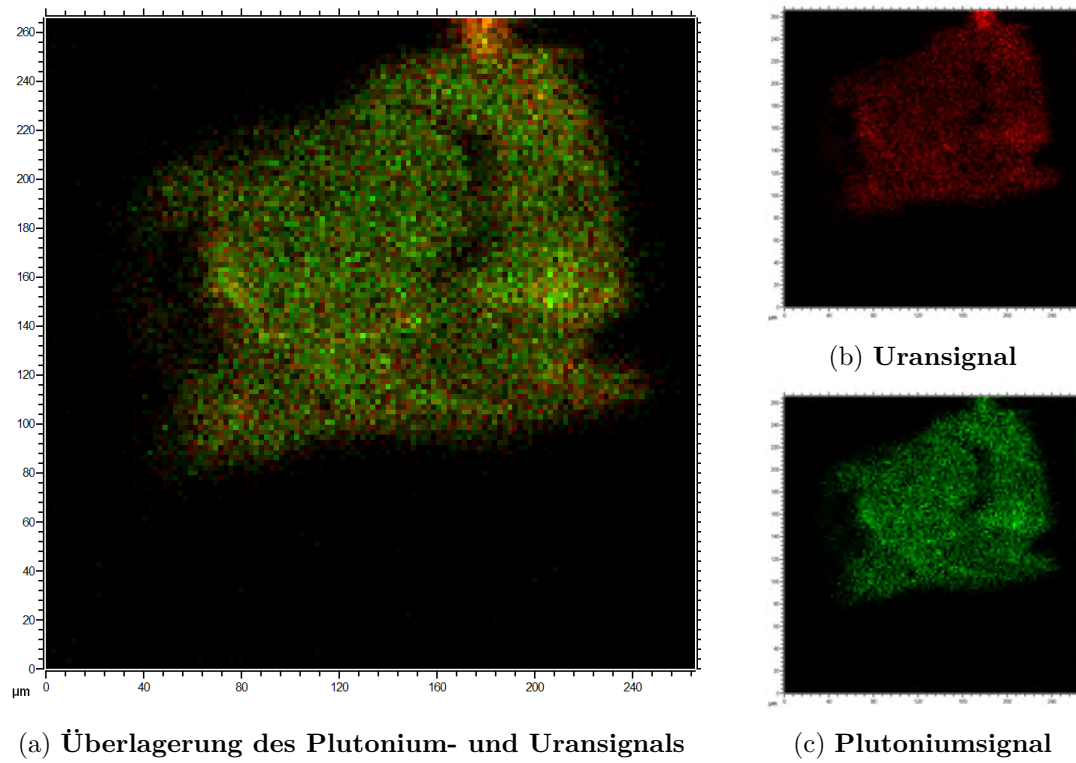


Abbildung 6.5: ToF-SIMS-Messung von Partikel 3

Der auf einer Wolframnadel fixierte Partikel wurde mithilfe orts aufgelöster ToF-SIMS untersucht. In a ist die Überlagerung des Plutonium- (grün) und des Uransignals (rot) gezeigt. Das Uransignal ist in b, das Plutoniumsignal in c einzeln aufgetragen.

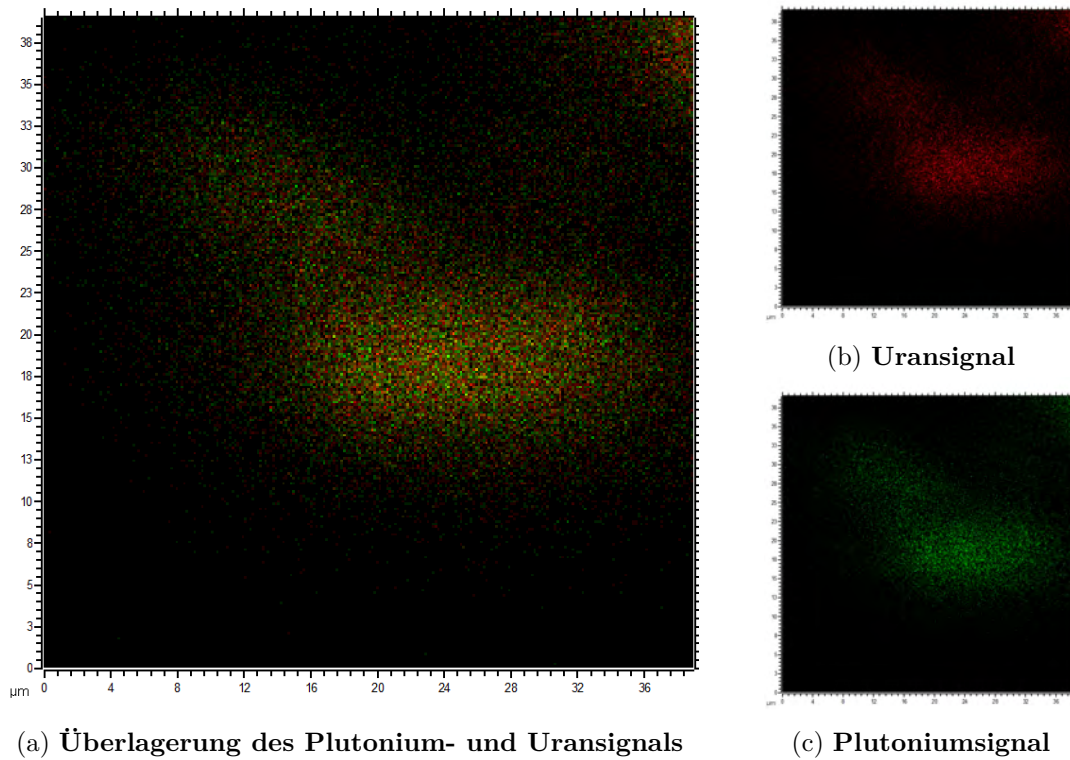


Abbildung 6.6: **ToF-SIMS-Messung von Partikel 4**

Der auf einer Wolframnadel fixierte Partikel wurde mithilfe orts aufgelöster ToF-SIMS untersucht. In a ist die Überlagerung des Plutonium- (grün) und des Uransignals (rot) gezeigt. Das Uransignal ist in b, das Plutoniumsignal in c einzeln aufgetragen.

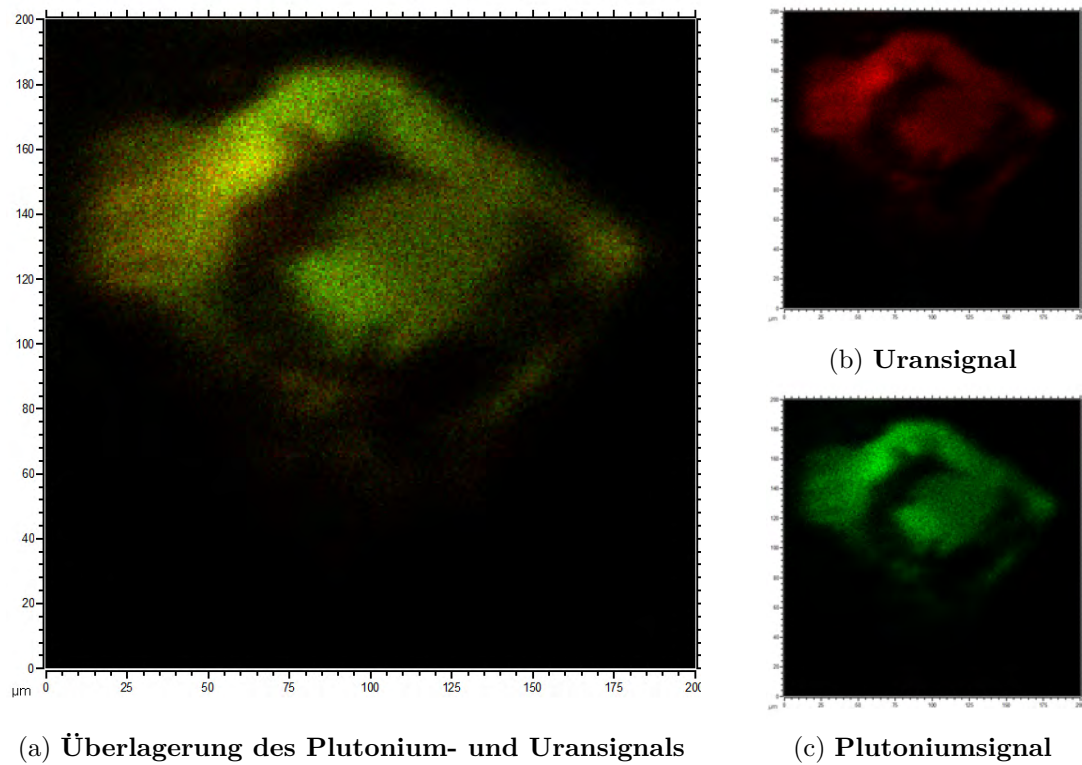


Abbildung 6.7: **ToF-SIMS-Messung von Partikel 5**

Der auf einer Wolframnadel fixierte Partikel wurde mithilfe orts aufgelöster ToF-SIMS untersucht. In a ist die Überlagerung des Plutonium- (grün) und des Uransignals (rot) gezeigt. Das Uransignal ist in b, das Plutoniumsignal in c einzeln aufgetragen.

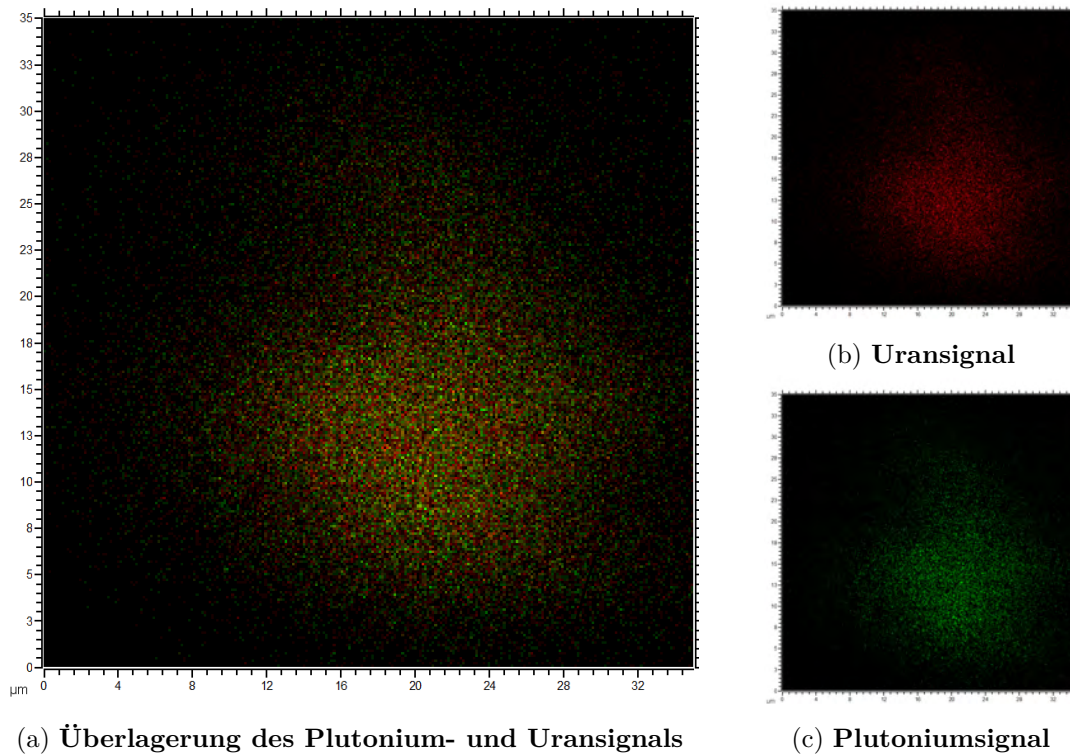


Abbildung 6.8: **ToF-SIMS-Messung von Partikel 6**

Der auf einer Wolframnadel fixierte Partikel wurde mithilfe orts aufgelöster ToF-SIMS untersucht. In a ist die Überlagerung des Plutonium- (grün) und des Uransignals (rot) gezeigt. Das Uransignal ist in b, das Plutoniumsignal in c einzeln aufgetragen.

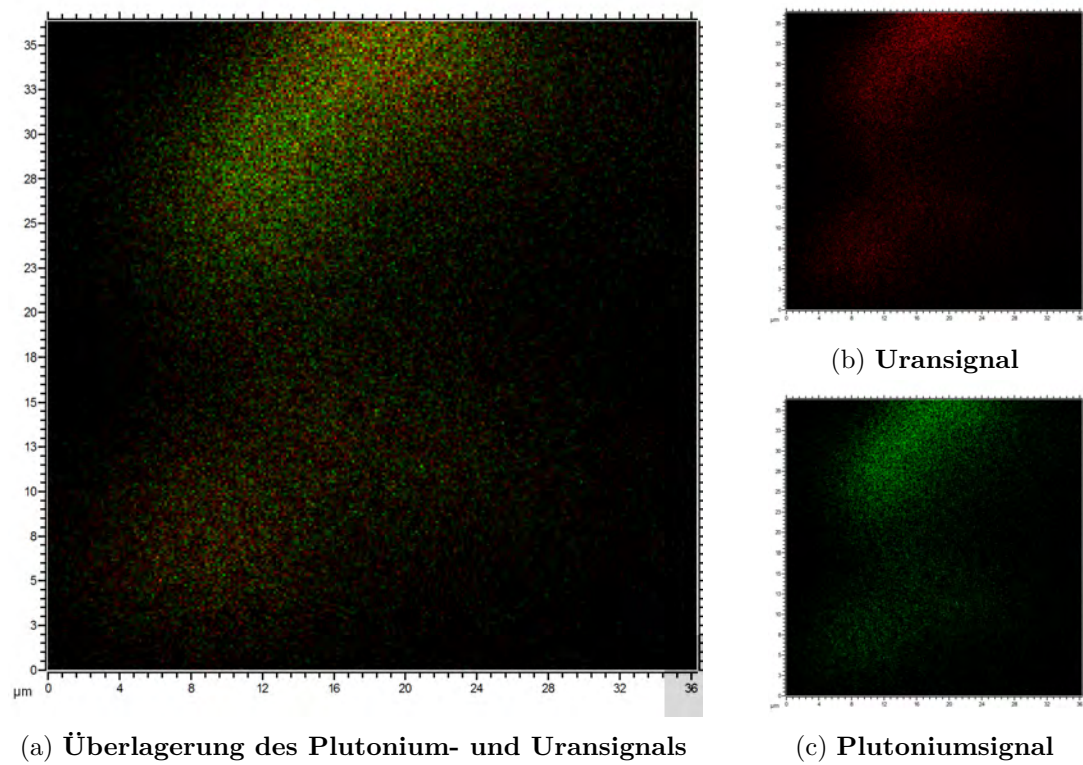


Abbildung 6.9: ToF-SIMS-Messung von Partikel 7

Der auf einer Wolframnadel fixierte Partikel wurde mithilfe orts aufgelöster ToF-SIMS untersucht. In a ist die Überlagerung des Plutonium- (grün) und des Uransignals (rot) gezeigt. Das Uransignal ist in b, das Plutoniumsignal in c einzeln aufgetragen.

6.2 Zertifikat des IRMM-2029 Standards



EUROPEAN COMMISSION
JOINT RESEARCH CENTRE
Directorate G – Nuclear Safety and Security
G.2 - Standards for Nuclear Safety, Security and Safeguards Unit

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

IRMM-2030

URANIUM NITRATE SOLUTION		
	Isotope amount ratio	
	Certified value ¹⁾ [mol/mol]	Uncertainty ²⁾ [mol/mol]
$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0.00052968	0.00000023
$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0.062659	0.000020
$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0.000066513	0.000000027
	Isotope amount fraction	
	Certified value ³⁾ [mol/mol]	Uncertainty ²⁾ [mol/mol]
$n(^{234}\text{U})/n(\text{U})$	0.00049817	0.00000022
$n(^{235}\text{U})/n(\text{U})$	0.058931	0.000018
$n(^{236}\text{U})/n(\text{U})$	0.000062556	0.000000025
$n(^{238}\text{U})/n(\text{U})$	0.940508	0.000018
	Isotope mass fraction	
	Certified value ^{3) 4)} [g/g]	Uncertainty ²⁾ [g/g]
$m(^{234}\text{U})/m(\text{U})$	0.00049015	0.00000021
$m(^{235}\text{U})/m(\text{U})$	0.058231	0.000018
$m(^{236}\text{U})/m(\text{U})$	0.000062076	0.000000025
$m(^{238}\text{U})/m(\text{U})$	0.941217	0.000017
	Molar mass	
	Certified value ^{3) 4)} [g/mol]	Uncertainty ²⁾ [g/mol]
$M(\text{U})$	237.871466	0.000053

1) The certified values are traceable to the International System of units (SI) via IRMM-074/10.

2) The uncertainty is the expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ corresponding to a level of confidence of about 95 % estimated in accordance with ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), ISO, 2008.

3) These values are calculated using the isotope amount ratios and therefore traceable to the SI. The calculation of $n(U)$, $m(U)$ and $M(U)$ includes the contributions from the isotopes ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U and ^{236}U .

4) These values are calculated using the values listed below from M. Wang, W.J. Huang, F.G. Kondev, G.Audi; S. Naimi, "The AME 2020 atomic mass evaluation", *Chinese Physics C* 45(3): 030003-1 - 030003-512 (2020):

$M(^{234}\text{U}) = (234.0409503 \pm 0.0000024) \text{ g/mol } (k = 2)$

$M(^{235}\text{U}) = (235.0439281 \pm 0.0000024) \text{ g/mol } (k = 2)$

$M(^{236}\text{U}) = (236.0455661 \pm 0.0000024) \text{ g/mol } (k = 2)$


$M(^{238}\text{U}) = (238.0507869 \pm 0.0000032) \text{ g/mol } (k = 2)$

The certificate is valid for 10 years after signature; the validity may be extended after tests on the stability are carried out.

Due to the homogenous nature of the material, there is no minimum sample intake to be considered.

Gee!,

Signed:

 26-10-2021

Dr. Arjan Plompen
 Head of Unit Standard for Nuclear Safety, Security
 and Safeguards
 European Commission, Joint Research Centre
 Directorate G – Nuclear Safety and Security
 Retieseweg 111
 B-2440 Gee!, Belgium

DESCRIPTION OF THE MATERIAL

IRMM-2030 is an uranyl nitrate solution isotope reference material as certified above. It is supplied in quartz screw-cap ampoules. The uranium mass fraction is about 2 mg U/g solution in 1 mol/L HNO₃.

ANALYTICAL METHODS USED FOR CHARACTERIZATION

The certified $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ and $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ isotope ratios were established by TIMS/MTE according to ASTM C1832. Confirmation measurements were performed by TIMS/MTE by the Analytical Service Laboratory at JRC-G.II.8.

SAFETY INFORMATION

The IRMM-2030 contains radioactive material. The ampoule should be handled with great care and by experienced personnel in a laboratory suitably equipped for the safe handling of radioactive materials. The α -activity of each unit of IRMM-2030 is about 1300Bq.

INSTRUCTIONS FOR USE AND INTENDED USE

This reference material is intended to be used as a calibrant for isotope mass spectrometry measurements.

STORAGE

The ampoule should be stored at room temperature. However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises.

LEGAL NOTICE

Neither European Commission, its subsidiaries, its contractors nor any person acting on their behalf, (a) make any warranty or representation, express or implied that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or

(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of Joint Research Centre of the European Commission.

NOTE

The certification report for IRMM-2030 is available on the internet (ISBN 978-92-76-40744-7). A paper copy can be obtained from the Joint Research Centre on request.

European Commission – Joint Research Centre
Directorate G – Nuclear Safety and Security
G.2 - Standards for Nuclear Safety, Security and Safeguards Unit
Retieseweg 111, B - 2440 Geel (Belgium)

Abbildung 6.10: Zertifikat des IRMM-2029 Standards

Das Zertifikat gehört zu dem in dieser Arbeit verwendeten IRMM-2029 Standard der europäischen Kommission.

Abbildungsverzeichnis

1.1	ToF-SIMS-Spektrum einer Probe mit abgereicherten Uran	2
2.1	Unterschiedliche EDX-Überlagerungen an einem Partikel	6
2.2	EDX-Spektrum von Uran und Plutonium	8
2.3	Schema der ToF-SIMS	10
2.4	Schema der SNMS-Messung	12
2.5	Schema des <i>Grated</i> TiSa Lasers	13
3.1	REM-Aufnahme eines Uranreferenzpartikels	16
3.2	ToF-SIMS-Spektrum eines Uranpartikels	18
3.3	rL-SNMS-Spektrum eines Uranpartikels	21
3.4	Einfluss des <i>extraction delays</i>	24
3.5	SNMS-Spektrum der Uranoxide	26
4.1	SNMS-Messung des MOX-Nanotropfens	30
4.2	REM-Übersicht der Uran-Zirkonium-Probe	32
4.3	EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikeln aus der ersten inaktiven Probe	33
4.4	REM-Übersicht der Eisencopräzipitations-Probe	35
4.5	EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikeln aus der Eisencopräzipitations-Probe	36
4.6	REM-Übersicht der Probe mit 60-fachem Eisengehalt	39
4.7	EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikeln der Probe mit 60-fachem Eisengehalt	40
4.8	REM-Übersicht der Probe mit 120-fachem Eisengehalt	41
4.9	EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikeln der Probe mit 120-fachem Eisengehalt	42
4.10	ToF-SIMS-Messung von Partikel 1	44
4.11	ToF-SIMS-Messung von Partikel 2	45
5.1	Abhängigkeit der Uranunterdrückung von der FES-Leistung	48
5.2	Abhängigkeit der Uranunterdrückung von der SES-Leistung	49
5.3	Resonante Plutonium SNMS-Messung eines Referenzpartikels	51

6.1	REM-Übersicht der zweiten Eisencopräzipitations-Probe	55
6.2	EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikeln aus der zweiten Eisencopräzipitations-Probe	56
6.3	REM-Übersicht der dritten Eisencopräzipitations-Probe	57
6.4	EDX-, SE- und BSE-Aufnahmen von verschiedenen Partikeln aus der dritten Eisencopräzipitations-Probe	58
6.5	ToF-SIMS-Messung von Partikel 3	59
6.6	ToF-SIMS-Messung von Partikel 4	60
6.7	ToF-SIMS Messung von Partikel 5	61
6.8	ToF-SIMS Messung von Partikel 6	62
6.9	ToF-SIMS Messung von Partikel 7	63
6.10	Zertifikat des IRMM-2029 Standards	66

Tabellenverzeichnis

3.1	Ergebnisse der ToF-SIMS-Messung eines Uranstandardpartikels	18
3.2	Hydridkorrigierte Ergebnisse der ToF-SIMS-Messung eines Uranstandardpartikels	20
3.3	Ergebnisse der rL-SNMS-Messung eines Uranstandardpartikels	21
3.4	Ergebnisse der SNMS-Messung der Uranoxide	26
4.1	Zusammensetzung der Uran-Zirkonium-Probe	31
4.2	Zusammensetzung der Eisencopräzipitations-Probe	34
4.3	Zusammensetzung der Probe mit 60-fachem Eisengehalt	37
4.4	Zusammensetzung der Probe mit 120-fachem Eisengehalt	37
5.1	Ergebnisse der Messung der Unterdrückungsrate an verschiedenen Partikeln	50

Abkürzungsverzeichnis

BBO β -Bariumborat

BSE englisch „*Back Scattered Electrons*“, Rückstreuelektronen

EDX englisch „*Energy dispersive X-Ray Spectroscopy*“, Energiedispersive Röntgenspektroskopie

FES englisch „*First Excitation Step*“, Erster Anregungsschritt

ICP-MS englisch „*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*“, Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie

IRS Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

MOX Mischoxid

REM Rasterelektronenmikroskop

rL-SNMS resonante Laserionisationssekundärneutralteilchenmassenspektrometrie

SE Sekundärelektronen, englisch „*Secondary Electrons*“

SES englisch „*Second Excitation Step*“, Zweiter Anregungsschritt

SNMS englisch „*Secondary Neutral Mass Spectrometry*“, Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie

TiSa Titan Saphir

ToF-SIMS englisch „*Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*“, Sekundärionenflugzeitmassenspektrometrie

Literatur

- [1] V. P. Mironov u. a. “Determination of uranium concentration and burn-up of irradiated reactor fuel in contaminated areas in Belarus using uranium isotopic ratios in soil samples”. In: *Radiochimica Acta* 93.12 (2005), S. 781–784. ISSN: 0033-8230. DOI: 10.1524/ract.2005.93.12.781.
- [2] P. Fraatz. “Quantitative massenspektrometrische Analyse von „hot particles“ aus der CEZ”. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2021.
- [3] J. J. Bellucci u. a. “Simultaneous Pu and U Isotope Nuclear Forensics on an Environmentally Recovered Hot Particle”. In: *Anal. Chem.* 91.9 (2019), S. 5599–5604. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b04809.
- [4] P. M. L. Hedberg u. a. “Multiple ion counting measurement strategies by SIMS – a case study from nuclear safeguards and forensics”. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015), S. 2516–2524. DOI: 10.1039/C5JA00382B.
- [5] P. Hanemann. “Extraktion und Analyse uranhaltiger Partikel in Bodenproben”. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2018.
- [6] S. Raeder u. a. “Detection of plutonium isotopes at lowest quantities using in-source resonance ionization mass spectrometry”. In: *Anal Bioanal Chem* 404(8) (2012), S. 2163–2172. DOI: 10.1007/s00216-012-6238-6.
- [7] M. Raiwa u. a. “Rapid spatially resolved Actinide rL-SNMS of Environmental Hot Particles from Chernobyl”. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2022). DOI: 10.1016/j.sab.2022.106377.
- [8] T. P. Makarova, B. A. Bibichev und V. D. Domkin. “Destructive Analysis of the Nuclide Composition of Spent Fuel of WWER-440, WWER-1000, and RBMK-1000 Reactors”. In: *Radiochemistry* 50 (2008), S. 414–426. ISSN: 1066-3622. DOI: 10.1134/S1066362208040152.
- [9] W. Demtröder. “Experimentalphysik 3”. In: Springer Spektrum, 2016, S. 52. DOI: 0.1007/978-3-662-49094-5.
- [10] T. Wiss u. a. “Internal Conversion in Energy Dispersive X-ray Analysis of Actinide-Containing Materials”. In: *Microscopy and Microanalysis* 13 (2007), S. 196–203. DOI: 10.1017/S1431927607070365.

- [11] L. Leifermann. “Lokalisierung und Vergleich von uranhaltiger Partikel in Bodenproben”. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2018.
- [12] M. Weiß. “Extraction and Analysis of Nuclear Fuel Fragments from the Chernobyl Exclusion Zone”. Diss. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2022.
- [13] T. Weissenborn. “Extraktion, Charakterisierung und sequentielles Auslaugen von einzelnen Kernbrennstoffpartikeln aus der Chernobyl Exclusion”. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2022.
- [14] J. H. Gross. *Massenspektrometrie - Ein Lehrbuch*. Springer Spektrum, 2013. DOI: 10.1007/978-3-8274-2981-0.
- [15] J. S. Becker. *Inorganic Mass Spectrometry - Principles and Applications*. John Wiley und Sons Ltd., 2007.
- [16] M. Savina, B. Isselhardt und Trappitsch R. “Simultaneous Isotopic Analysis of U, Pu, and Am in Spent Nuclear Fuel by Resonance Ionization Mass Spectrometry”. In: *Anal. Chem.* (2021). DOI: 10.1021/acs.analchem.1c01360.
- [17] Bosco H. u. a. “New horizons in microparticle forensics: Actinide imaging and detection of ^{238}Pu and ^{242}mAm in hot particles”. In: *Science Advances* (2021). DOI: 10.1126/sciadv.abj1175.
- [18] J. Blaise, M. Fred und R. Gutmacher. “Term analysis of the spectrum of neutral plutonium, Pu I”. In: *J OPT SOC AM B* (1986). DOI: 10.1364/JOSAB.3.000403.
- [19] N. Kneip u. a. “Highly selective two-step laser ionization schemes for the analysis of actinide mixtures”. In: *Hyperfine Interactions* 241 (2020), S. 1–7. DOI: 10.1007/s10751-020-01712-4.
- [20] M. R. Savina u. a. “New Resonance Ionization Mass Spectrometry Scheme for Improved Uranium Analysis”. In: *Anal. Chem.* 90 (2018), S. 10551–10558. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b02656.
- [21] C. Mattolat u. a. “An All-Solid-State High Repetition Rate Titanium:Sapphire Laser System For Resonance Ionization Laser Ion Sources”. In: *AIP Conference Proceedings* (2009). DOI: 10.1063/1.3115586.
- [22] A. Teigelhöfer u. a. “Grating tuned Ti:Sapphire laser for in-source spectroscopy of Rydberg and autoionizing states”. In: *Hyperfine Interactions* (2010). DOI: 10.1007/s10751-010-0171-x.
- [23] M. Raiwa. “Zerstörungsfreie Analyse von Kernbrennstoffpartikeln aus der Sperrzone Tschernobyls”. Diss. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2022.
- [24] J. Blaise und L.J. Radziemski. “Energy levels of neutral atomic uranium (U)”. In: *J OPT SOC AM B* (1976). DOI: 10.1364/JOSA.66.000644.

- [25] C.C Kiess, C.J. Humphreys und D.D. Laun. “Preliminary description and analysis of the first spectrum of uranium”. In: *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1946). DOI: 10.6028/jres.037.032.
- [26] A. Ziegler und H. J. Allelein. “Reaktortechnik”. In: Springer Vieweg, 2013, S. 189. DOI: 10.1007/978-3-642-33846-5.
- [27] H. Bosco. “Ortsaufgelöbte Analyse von Aktiniden mittels ToF-Laser-SNMS”. Diss. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2020.
- [28] R. Haas u. a. “Development and characterization of a Drop-on-Demand inkjet printing system for nuclear target fabrication”. In: *NIM-A* 874 (2017), S. 43–49. DOI: 10.1016/j.nima.2017.08.027.
- [29] C. Walther. *From Hydrolysis to the Formation of Colloids -Polymerization of Tetravalent Actinide Ions, Habilitation*. Technical Report, Forschungszentrum Karlsruhe, 2008.
- [30] DIN. *DIN 38402-13:2021-12 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 13: Planung und Durchführung der Probenahme von Grundwasser (A 13)*. Beuth, 2013. DOI: 10.31030/3274665.