Leibniz Universität Hannover

Fakultät für Mathematik und Physik

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Masterarbeit

Bestimmung von ^{90}Sr und Plutonium in Umweltproben aus norddeutschen Trinkwassergewinnungsgebieten

Vorgelegt von: B.Sc. Simon Pottgießer

Matrikelnummer: 3263160

24. Oktober 2017

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Zweitprüferin: Prof. Dr. Carla Vogt

Danksagung

Zunächst möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Clemens Walther für die Möglichkeit bedanken, diese interessante Arbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz anfertigen zu können. Mein Dank gilt auch Frau Prof. Dr. Carla Vogt für die Übernahme des Korreferates.

Dr. Stefan Bister danke ich für die Hilfe in jederlei Hinsicht, die immer Gold wert war und mir meinen Start am Institut vereinfacht hat. Danke auch für Rat und Tat in der Zeit danach!

Vielen Dank an M. Sc. Sebastian Fassbender, an dessen Vorversuche zum Thema ich meine Arbeit anknüpfen konnte.

Bei Dr. Marcus Christl von der ETH Zürich bedanke ich mich für die Durchführung der AMS-Messungen.

Ich habe mich hier sehr wohl gefühlt, was nicht zuletzt an der freundschaftlichen Atmosphäre im Institut lag, zu der jeder Einzelne beigetragen hat. Vielen Dank an alle, die mir in verschiedenen Situationen weiterhelfen konnten. Danke auch für die Grillabende und außeruniversitären Veranstaltungen! Ich hoffe wir finden auch in den nächsten drei Jahren noch Zeit dazu. Auch wird es mir eine Ehre sein in Zukunft noch als Brom-87 im Trikot der Leibniz-Liquidatoren am Fußballplatz auflaufen zu dürfen! Einmal Liquidator- immer Liquidator!

Bei meinen Eltern Detlef Pottgiesser und Christiane Pottgiesser möchte ich mich für die langjährige Unterstützung bedanken und dass sie mir den ein oder anderen Umweg ermöglicht haben - um jetzt doch am Ziel anzukommen! Auch meinen Geschwistern Anna, Lukas und Thomas danke ich für die seelische Unterstützung!

Zuletzt danke ich Vivien Schulte dafür, dass sie mich nun mein ganzes Studium lang begleitet hat - ohne dich wäre das Alles so nicht möglich gewesen!

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Ich versichere, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt 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 24. Oktober 2017

Simon Pottgießer

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **3**

2. Theoretische Grundlagen **5**

2.1. Allgemeines 5

2.1.1. Radioökologie 5

2.1.2. Der radioaktive Zerfall 5

2.2. Strontium 7

2.3. Plutonium 8

2.4. Die Trinkwasserversorgung Hannovers 11

2.4.1. Das Fuhrberger Feld 11

2.4.2. Die Harztalsperren 14

3. Material und Methoden **15**

3.1. Flüssigszintillation 15

3.1.1. Sr-Festphasenextraktion 15

3.1.2. Funktionsweise 17

3.1.3. 2-Fenster-Methode 19

3.2. Accelerator Mass Spectrometry (AMS) 20

3.3. Alphaspektrometrie 21

3.3.1. Probenpräparation und Festphasenextraktion 21

3.4. Gammaspektrometrie 23

3.5. Verwendete Chemikalien und Geräte 24

3.6. Probenmaterial 24

4. Auswertung und Ergebnisse **29**

4.1. Methodenentwicklung 30

4.1.1. Herstellung der Modelllösung 30

4.1.2. Plutonium 31

4.1.3. Strontium 33

4.2. Ergebnisse der AMS-Messungen 38

4.2.1. Berechnung der spezifischen Pu-Aktivitäten 38

4.2.2. Berechnung der Unsicherheiten 38
4.3. Ergebnisse der Strontium-LSC-Messungen 41
4.3.1. Berechnung der spezifischen Aktivitäten 41
4.3.2. Berechnung der Unsicherheiten 47
4.3.3. Berechnung der charakteristischen Grenzen nach DIN 11929 47

5. Diskussion der Ergebnisse 51
5.1. Methodenentwicklung 51
5.2. Strontium 52
5.3. Plutonium 55

6. Zusammenfassung und Fazit 57

A. Reaktions- und Arbeitsvorschriften 69
A.1. Anreicherung der Gesamtprobe 69
A.2. Aufschluss der Bodenproben 69
A.3. Lösen der Probe und Tracerzugabe 70
A.4. Plutonium-Kopräzipitation mit Eisenhydroxid 70
A.5. Plutonium-Festphasenextraktion 70
A.6. Probenpräparation 71
A.6.1. Elektrodeposition 71
A.6.2. AMS-Probenpräparation 72
A.7. Calciumhydroxidfällung 72
A.8. Kopräzipitation des Strontiums mit Calciumhydrogenphosphat 73
A.9. Strontium-Festphasenextraktion 73
A.10. LSC-Probenpräparation 73

1. Einleitung

Diese Arbeit ist Teil des multidisziplinären Verbundprojektes „TransAqua“ (BMBF, Förderkennzeichen 02NUK030), welches sich im Allgemeinen mit aquatischen Ökosystemen beschäftigt. Ziel des Projektes ist die Gefahrenabwehr im Bezug auf die Strahlenexposition des Menschen und somit die Strahlenschutzvorsorge. Das Projekt ist dafür in verschiedene Arbeitspakete eingeteilt, das Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS) in Hannover bearbeitet das Arbeitspaket 2.2 („Sensitivität von Trinkwasserreservoiren im Bezug auf den Eintrag von künstlichen Radionukliden“). Es sollen die Gehalte der Nuklide ^{90}Sr und einiger Plutoniumisotope in großvolumigen Wasserproben quantifiziert werden, diese Arbeit ergänzt somit bereits abgeschlossene Untersuchungen zu verschiedenen Radionukliden (darunter ^{3}H, ^{14}C, ^{129}I und ^{137}Cs). Als Versuchsgebiet des Projektes dient zum einen das „Fuhrberger Feld“, ein Grundwasserleiter in der Region Hannover, aus dem ein Großteil des Trinkwassers Hannovers gewonnen wird. Zusätzlich wurden jedoch auch andere Gewässerarten, wie stehende und fließende Oberflächengewässer sowie Regenwasser in der Region beprobt. Über die Wasserproben hinaus werden auch verschiedene Proben des Bodens, der das Fuhrberger Feld abdeckt, berücksichtigt.

Um auch geringe Konzentrationen der Radionuklide in den Wasserproben detektieren zu können, ist eine Anreicherung des Wassers notwendig. Dabei kam es zu Interferenzen der Analyten mit Störionen. Es ist daher ein weiteres Ziel dieser Arbeit, diese Störionen effektiv aus der Probelösung zu entfernen. Dies erfordert die Entwicklung eines Präparationsverfahrens, bei dem sowohl Plutonium als auch Strontium mit akzeptablen chemischen Ausbeuten aus der selben Probe bestimmt werden können. Der zweite Teil dieser Arbeit besteht aus der Quantifizierung von ^{90}Sr mit Hilfe von Flüssigszintillationsmessungen. Die beiden Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu werden nach Probenpräparation extern an der ETH Zürich mit Hilfe der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) bestimmt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Allgemeines

2.1.1. Radioökologie

„Als Radioökologie wird die Wissenschaft von Entstehung, Vorkommen und Verbleib von natürlichen und künstlichen Radionukliden in der Umwelt bezeichnet. Sie befasst sich mit dem Phänomen Radioaktivität von der Entstehung der Elemente bis zu ihrem Zerfall, von den Quellen zu den Senken oder von der Erzeugung bis zur Endlagerung radioaktiver Abfälle und beschreibt die Pfade der Radionuklide durch die Umwelt zu Pflanzen, Tieren und Menschen sowie ihrer Wechselwirkung mit der unbelebten und belebten Natur bis hin zur resultierenden Strahlenexposition des Menschen.“ [Mic07] Seit den atmosphärischen Kernwaffentests der 1950er und 1960er Jahre, der Geburtsstunde der Radioökologie, gewinnt dieses Forschungsgebiet durch Emission von Radionukliden nach Havarien wie dem Chernobyl-Unfall 1986 oder dem Reaktorunglück in Fukushima 2011 immer mehr an Bedeutung. Es wurden zahlreiche Mess- und Überwachungstechniken für verschiedene Radionuklide entwickelt, die ständige Weiterentwicklung kerntechnischer Anlagen erfordert zudem ein tiefergehendes Verständnis der Vorgänge im Bereich der Radioökologie. Aufgrund der verschiedenen Umweltmedien (Luft, Wasser, Boden, Gestein), welche Radionuklide enthalten, sind entsprechende Forschungsprojekte meist interdisziplinär und erfordern Kenntnisse auf verschiedenen Gebieten.

2.1.2. Der radioaktive Zerfall

Sämtliche Nuklide sind unterteilt in stabile Nuklide und Radionuklide, also instabile Kerne. Radioaktivität ist eine Kerneigenschaft, bei der das Mutternuklid sich durch Emission von Teilchen oder elektromagnetischer Strahlung in einen stabilen oder instabilen Tochterkern umwandelt. Es gibt verschiedene Arten von Zerfällen. α -Strahler emittieren beim

Zerfall einen ^{4}He-Kern, wohingegen beim β -Zerfall ein Elektron oder Positron emittiert wird. Im Anschluss an einen der beiden genannten Strahlungsarten befindet sich das Tochternuklid oft noch in einem angeregten Zustand, sodass der Kern unter Emission eines γ-Quants abgeregt wird. Die drei genannten Strahlungsarten haben ionisierende Wirkung auf Materie und liegen im Energiebereich von einigen Kiloelektronenvolt bis zu einigen Megaelektronenvolt. Der radioaktive Zerfall folgt statistischen Gesetzen. So lässt sich die Aktivität, welche definiert ist als Bequerel (1 Bq = 1 Zerfall pro Sekunde) folgendermaßen ausdrücken:

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \tag{2.1}$$

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \tag{2.2}$$

Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ ist dabei definiert als das Verhältnis aus ln(2) und der Zerfallskonstante λ und bezeichnet die Zeit, in der sich die Teilchenzahl eines bestimmten Nuklides halbiert. Für Kerne mit langen Halbwertszeiten sinkt die Aktivität oder in gleichem Maße die Teilchenzahl nur langsamer als für Kerne mit kurzer Halbwertszeit.

2.2. Strontium

Strontium ist ein Element der Ordnungszahl 38 und gehört zur Gruppe der Erdalkalimetalle. Es existieren vier stabile Isotope des Elementes, ^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr und ^{88}Sr. Strontium ist mit einem relativen Massenanteil von 140 ppm recht häufig in der Erdkruste zu finden, es liegt dabei zweiwertig vor und bildet verschiedene Minerale, das häufigste davon ist das schwerlösliche Strontiumsulfat. Zusätzlich zu den stabilen Isotopen wird oftmals von „Radiostrontium“ gesprochen, welches einen Überbegriff für alle radioaktiven Strontiumisotope darstellt. Drei der relevanten Radionuklide des Strontiums sind ^{89}Sr, ^{90}Sr und ^{85}Sr. ^{90}Sr lässt sich in vielen Umweltproben nachweisen. Es ist anthropogenen Ursprungs und wird beim Spalten schwerer Kerne im Reaktor, wie beispielsweise ^{235}U oder ^{239}Pu mit Spaltausbeuten von 5,82%, bzw. 2,03% (thermische Neutronen) gebildet [JM06]. Eintragspfade von ^{90}Sr in die Umwelt sind die oberirdischen Kernwaffentests sowie Freisetzungen über das Abwasser von Wiederaufbereitungsanlagen [GC13]. In vernachlässigbar geringem Maße entsteht ^{90}Sr aber auch bei der Spontanspaltung von ^{238}U [Mew04].

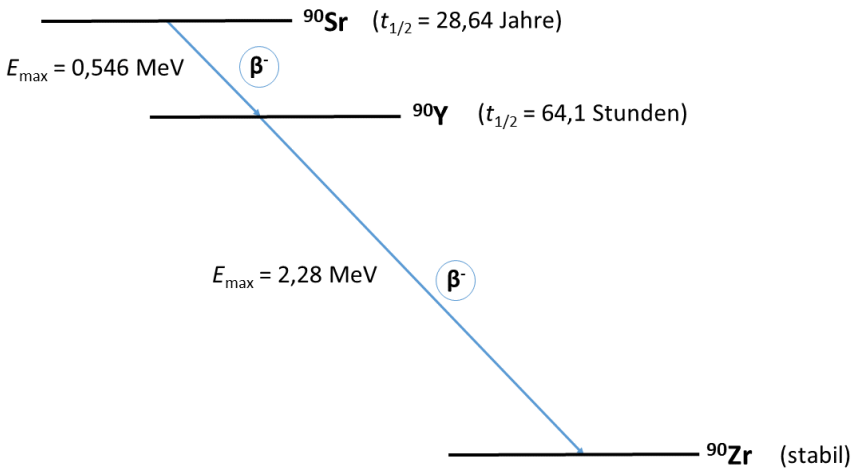

Abbildung 2.1.: Zerfallschema von ^{90}Sr und ^{90}Y.

^{90}Sr ist ein reiner Betastrahler mit einer Maximalenergie von $E_{max} = 0{,}546$ MeV und einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 28,8$ Jahre. Es wird bei einem Beta-Zerfall unter Emission eines Elektrons und eines Antineutrinos zur Tochter ^{90}Y umgewandelt, welches eine deutlich geringere Halbwertszeit ($t_{1/2} = 64,1$ h) aufweist, weswegen sich bei diesem Zerfall in ungestörten Systemen ein säkulares Gleichgewicht ausbildet. Das bedeutet, dass nach dem Zerfall des ^{90}Sr sich in kurzer Zeit immer der Zerfall des ^{90}Y zur stabilen Tochter ^{90}Zr anschließt. Dieser ist mit einer Betamaximalenergie von $E_{max} = 2,282$ MeV deutlich ener-

giereicher als der Zerfall des ^{90}Sr. Das Radionuklid ^{89}Sr weist mit $t_{1/2} = 50,52$ Tage eine deutlich geringere physikalische Halbwertszeit auf, dementsprechend ist die Gesamtaktivität nach einem nuklearen Ereignis nach ca. zwei Jahren (10 Halbwertszeiten) um einen Faktor 1000 abgesunken, weswegen ^{89}Sr für Ereignisse wie den Tschernobyl-Unfall nur noch eine marginale Rolle spielt, während die ^{90}Sr-Aktivität noch deutlich messbar ist [JM06]. ^{85}Sr hingegen ist ein gezielt für die Radiochemie hergestelltes Nuklid und wird wegen der Halbwertszeit von 62 Tagen und der Gammalinie bei $E_\gamma = 514$ keV oft als Strontiumtracer verwendet. Als chemisches Analogon zu Calcium wird auch Strontium über Nahrung und Trinkwasser in den menschlichen Körper aufgenommen und dort statt Calcium vor allem in Zähnen und Knochen eingelagert, was zu Schäden des sensiblen Knochenmarks führen kann. Die biologische Halbwertszeit der meisten Strontiumisotope von ca. 50 Jahren ist aufgrund des Verbleibes im Körper länger als die physikalische Halbwertszeit [Vol12], weswegen ein Großteil des inkorporierten Radiostrontiums innerhalb des Körpers zerfällt.

2.3. Plutonium

Das chemische Element Plutonium hat die Ordnungszahl 94, gehört zur Gruppe der Actiniden und kommt natürlicherweise nur in Ultraspurenkonzentrationen in der Umwelt vor. Erstmals synthetisiert wurde Plutonium im Jahre 1940 von Seaborg, McMillan, Kennedy und Wahl durch die Kernreaktion von Uran mit Deuteronen, bei der ein Plutoniumisotop der Massezahl $A = 238$ nachgewiesen werden konnte, wie in 2.3 dargestellt. Ein Jahr später wurde dann auch die Herstellung von ^{239}Pu durch Neutroneneinfang des ^{238}U und anschließenden doppelten β^--Zerfall nachgewiesen (2.4).

$$^{238}_{92}\mathrm{U}\ (^{2}_{1}\mathrm{H}, 2n)\ ^{238}_{93}\mathrm{Np} \longrightarrow ^{238}_{94}\mathrm{Pu} \tag{2.3}$$

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + n \longrightarrow ^{239}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow ^{239}_{93}\mathrm{Np} \longrightarrow ^{239}_{94}\mathrm{Pu} \tag{2.4}$$

Seit 1940 sind zwanzig Plutoniumisotope entdeckt worden, eine Auswahl von Isotopen, die vor allem mit Kernwaffen und kerntechnischer Energieerzeugung im Zusammenhang stehen, findet sich in Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1.: Auswahl von Pu-Isotopen mit ihren Eigenschaften Halbwertszeit, spez. Aktivität, Zerfallsart (SF=Spontanspaltung) und Zerfallsenergie inklusive zugehöriger Wahrscheinlichkeit [Cla08][Hou08][JM06]

Nuklid	**Halbwertszeit** [a]	**spez. Aktivität** [Bq/g]	**Zerfall**	**Energie** [MeV]
^{238}Pu	87,7	$6{,}34 \cdot 10^{11}$	α, SF	5,499 (70,9%) 5,456 (29,0%)
^{239}Pu	$2{,}411 \cdot 10^{4}$	$2{,}3 \cdot 10^{9}$	α, SF	5,157 (70,77%) 5,144 (17,11%) 5,106 (11,94%)
^{240}Pu	$6{,}561 \cdot 10^{3}$	$8{,}4 \cdot 10^{9}$	α, SF	5,168 (72,8%) 5,124 (27,1%)
^{241}Pu	14,41	$3{,}82 \cdot 10^{12}$	β	0,021 (99,99%)
^{242}Pu	$3{,}75 \cdot 10^{5}$	$1{,}46 \cdot 10^{8}$	α, SF	4,902 (76,49%) 4,856 (23,48%)
^{244}Pu	$8{,}00 \cdot 10^{7}$	$6{,}77 \cdot 10^{5}$	α, SF	4,589 (80,05%) 4,546 (19,38%)

Alle Plutoniumisotope sind radioaktiv und meist Alphastrahler mit einem gewissen Anteil Spontanspaltung [Neu10]. Eine Ausnahme bildet das ^{241}Pu, welches durch Betazerfall zum ^{241}Am umgewandelt wird. Im Fokus des Interesses steht jedoch meist das ^{239}Pu durch seine Eigenschaften. Es lässt sich, wie ^{235}U, durch thermische Neutronen spalten und somit zur Energieerzeugung nutzen, außerdem kann es in Kernwaffen eingesetzt werden. Diese beiden Faktoren führten im Laufe der Zeit dazu, dass weltweit ca. 2000 t Plutonium als Kernbrennstoff, waffenfähiges Plutonium und radioaktiver Abfall existieren. Die Gesamtmenge wächst stetig um ca. 70 Tonnen pro Jahr [Cla08].

Plutonium weist verschiedene Oxidationszustände auf, die häufigsten sind +III, +IV, + V und +VI. In wässriger Lösung können in Abhängigkeit von pH-Wert und Redoxpotenzial mehrere Oxidationsstufen gleichzeitig vorliegen [Neu10]. Die Folge ist eine Vielzahl verschiedener Spezies, die in Umweltproben in einem komplexen Gleichgewicht miteinander stehen. Vor allem bei niedrigem pH-Wert ist deshalb die Redoxchemie des Plutoniums zu beachten. Im Pourbaix-Diagramm (Abbildung 2.2) sind zusätzlich die üblichen Bereiche natürlichen Wassers (Grund- Regen- und Meereswasser) gekennzeichnet.

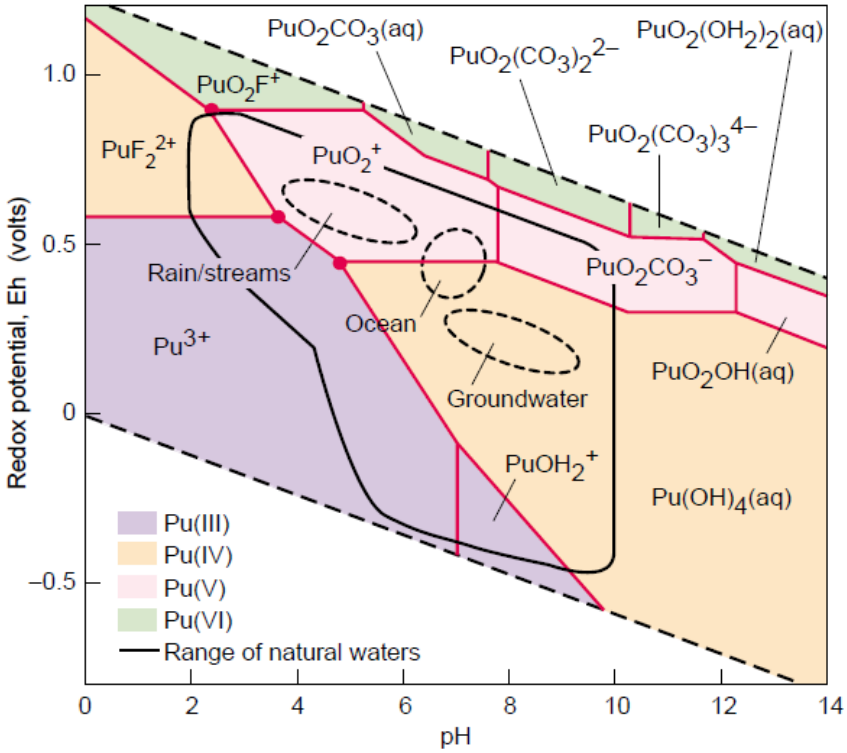

Abbildung 2.2.: Pourbaix-Diagramm von Plutonium. [Run00]

Auch für die Radioökologie ist Plutonium von großer Bedeutung, da große Mengen an Plutonium auf der nördlichen und südlichen Hemisphäre durch radioaktiven Fallout auf die Erdoberfläche gelangten. Gründe dafür sind die oberirdischen Kernwaffentests, nukleare Havarien wie z.B. der Chernobyl-Unfall oder auch Leckagen in Kernkraft- oder Wiederaufbereitungsanlagen. Des Weiteren sind die Halbwertszeiten der häufigsten Isotope sehr lang und das in die Umwelt eingetragene Plutonium zerfällt somit nur sehr langsam, außerdem weist Plutonium als Schwermetall eine hohe Toxizität auf. Diese ist aber nicht nur chemischer, sondern auch radiologischer Natur. So sind im Falle einer Inkorporation (Ingestion, Inhalation) von Plutonium aufgrund der durch dichte Ionisation des lokalen Gewebes begründete Radiotoxizität von Alphateilchen dosisabhängige Schäden der inneren Organe zu erwarten.

2.4. Die Trinkwasserversorgung Hannovers

Die folgende Abbildung zeigt eine Übersicht über den Wasserkreislauf und mögliche Wege des Wassers durch verschiedene Kompartimente.

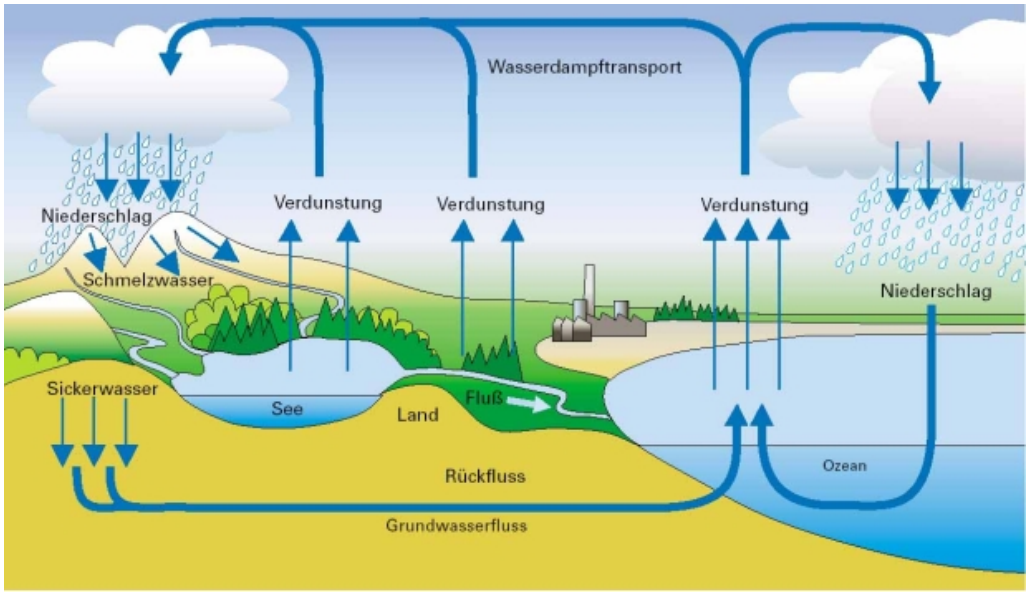

Abbildung 2.3.: Schematische Abbildung des Wasserkreislaufes. [haac]

Die Trinkwasserversorgung Hannovers setzt an mehreren Punkten dieses Kreislaufs an. Eine Quelle ist das „Fuhrberger Feld“, ein Grundwasserleiter, eine weitere Quelle ist das Oberflächenwasser einiger im Westharz gelegener Talsperren. Die beiden Wasserwerke „Fuhrberg“ und „Elze-Berkhof“ decken zusammen ca. 88% des Trinkwasserbedarfs Hannovers. Im Wasserwerk Grasdorf werden ca. 5% des Gesamttrinkwassers eingespeist, die Harztalsperren weisen einen Anteil von 7% am Gesamtvolumen auf, wie in Abbildung 2.4 zu erkennen ist. [AG15]

2.4.1. Das Fuhrberger Feld

Das „Fuhrberger Feld“, benannt nach dem Dorf Fuhrberg, welches zu Burgwedel im Nordosten Hannovers gehört, stellt einen ungeschützten Grundwasserleiter in den Talsandgebieten der Aller dar. Es erstreckt sich zwischen Celle, Burgdorf, Langenhagen, Neustadt und Walsrode über eine Fläche von 300 km^2. Es umfasst Geestgebiete, Talsandbereiche und Niedermoore (Abbildung 2.5) und kann daher als typisch für das nordwestdeutsche

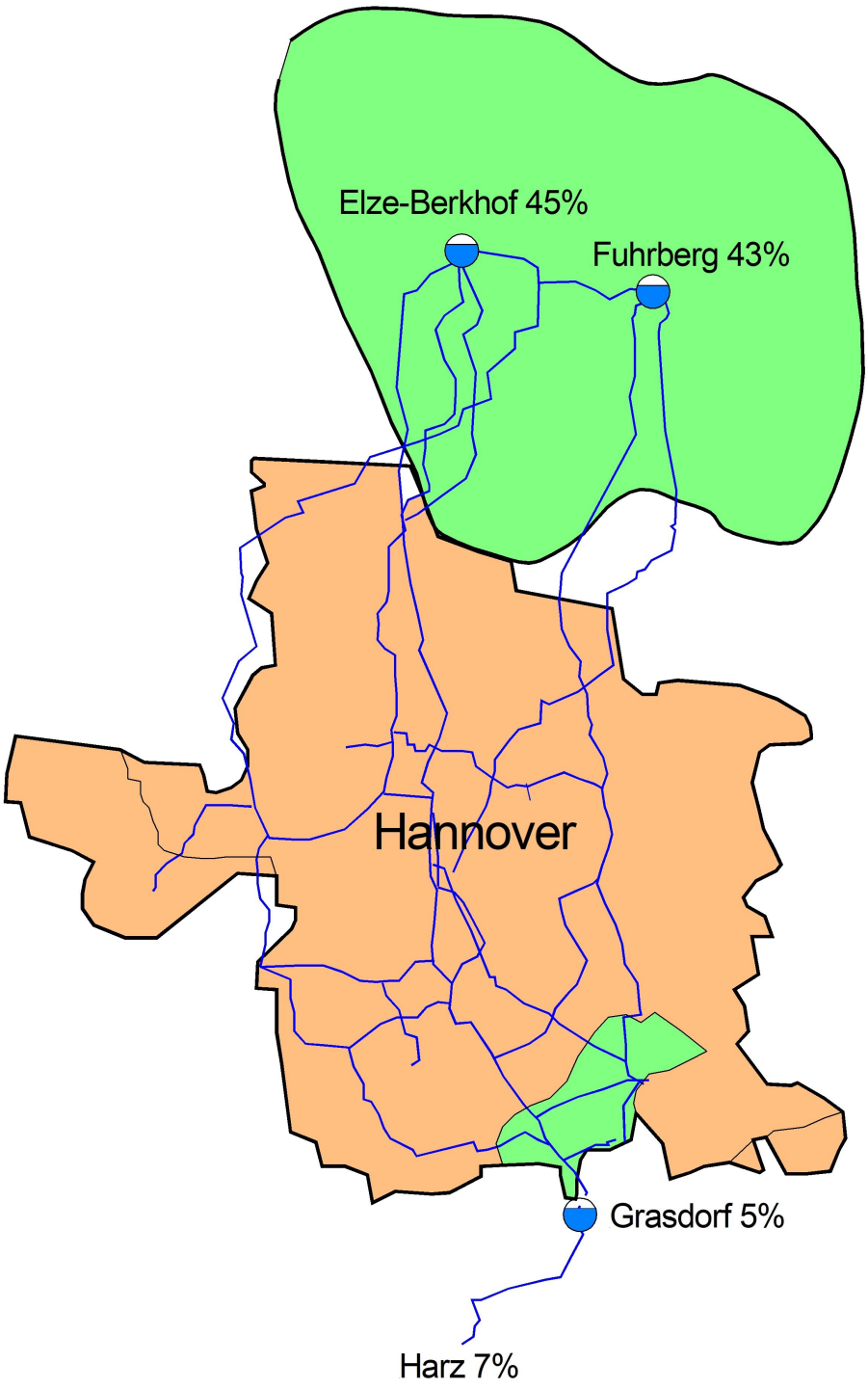

Abbildung 2.4.: Hannovers Trinkwassergewinnungsgebiete mit dem Fuhrberger Feld im Norden Hannovers, sowie dem Wasserwerk Grasdorf und einiger Talsperren im Harz.

Flachland gesehen werden. Ca. 50% der Flächen werden landwirtschaftlich genutzt, wovon ein Drittel auf Grünlandnutzung und zwei Drittel auf Ackerbau entfallen. Die geologischen Gegebenheiten sind gut erforscht und für Probenahmen von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)) infrastrukturell erschlossen [GF97], weswegen sich das Fuhrberger Feld in besonderem Maße als Studiengebiet für diese Arbeit eignet. Gefördert wird das Wasser im Wasserwerk Fuhrberg aus Brunnenanlagen mit Tiefen von 20-30 Metern. Böden des Fuhrberger Feldes weisen in einer Tiefe von bis zu 40 Metern einen hohen Sandanteil auf sowie einen geringen Anteil an organischen Kohlenstoffverbindungen. [CH04] Der hohe Sandanteil und der Fakt, dass das Grundwasser sehr oberflächennah liegt, sorgen dafür, dass Einträge von Radionukliden durch Auswaschung oder Niederschlag nur wenig stärker zurückgehalten werden als im Falle der offenen Trinkwasserreservoire wie die Harztalsperren. [Fra09] Regenwasser erreicht in vergleichsweise kurzer Zeit das Grundwasserniveau. Eine stark sorbierende Schicht aus verschiedenen Tonmineralen befindet sich lediglich unterhalb des Grundwasserflusses.

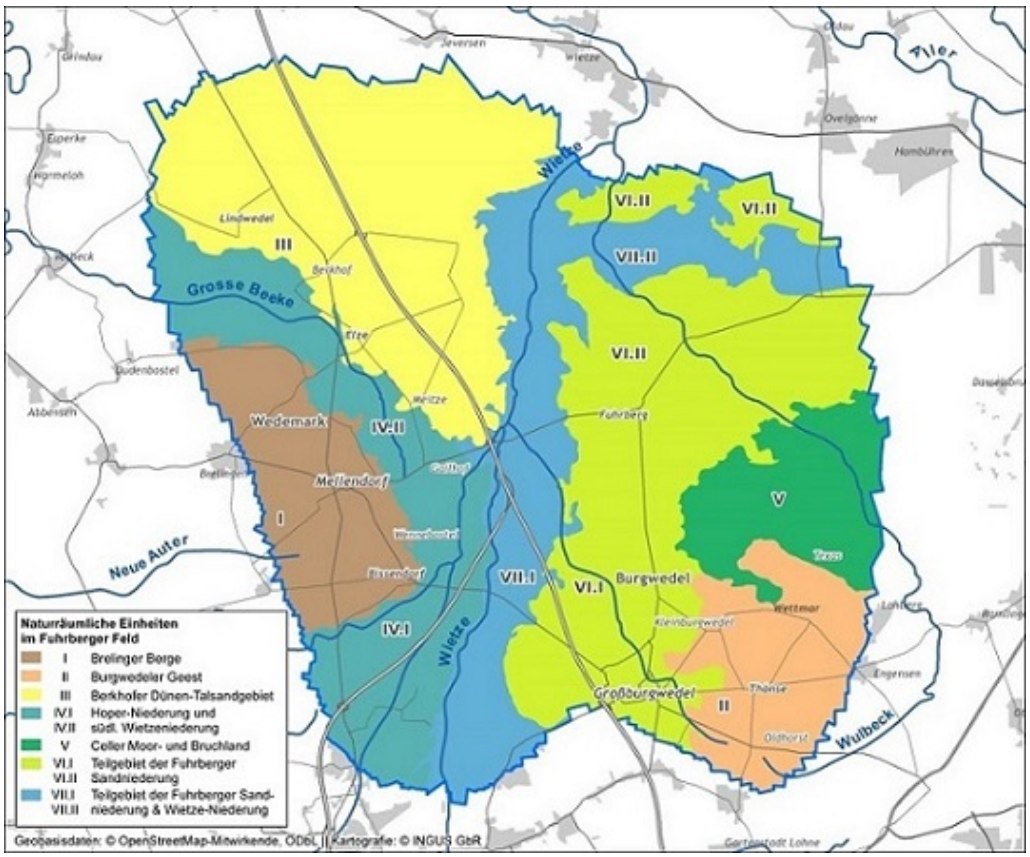

Abbildung 2.5.: Naturräumliche Einheiten des Schutzgebietes Fuhrberger Feld. [Fü14]

2.4.2. Die Harztalsperren

Weitere Einspeisungen in das Trinkwasserversorgungssystem Hannovers werden in Form von Oberflächenwasser aus dem Bereich der Harztalsperren getätigt. Da der Harz zu den regenreichsten Gebieten Deutschlands gehört und die Wasserkraft dort schon seit Jahrhunderten im Bergbau genutzt wird, existieren viele der Talsperren sowie angelegte Seen des „Oberharzer Wasserregals“ schon sehr lange. Heute werden sie zur Trinkwassergewinnung, Energieerzeugung und zum Hochwasserschutz im Falle von anfallendem Schmelzwasser genutzt. [Sch12] Gespeist werden die Talsperren aus kleineren Flüssen der Umgebung. Als Studiengebiete für das Projekt „TransAqua“ dienen die Granetalsperre bei Goslar und die Sösetalsperre bei Osterode.

Abbildung 2.6.: Luftaufnahme der Granetalsperre. [haaa]

Die Granetalsperre im nördlichen Westharz wurde 1969 in Betrieb genommen. Der Damm weist eine Höhe von 62 Metern über der Talsohle auf und ist ca. 600 Meter lang. Das Gesamtfassungsvermögen beträgt 46,4 Millionen Kubikmeter bei Vollstau.

Abbildung 2.7.: Luftaufnahme der Sösetalsperre. [haab]

Die Sösetalsperre ist zwar wesentlich älter als die Granetalsperre, wurde aber von 1928-1931 zu den gleichen Zwecken wie die Granetalsperre erbaut. Der Damm weist eine Höhe von 52 Metern über der Talsohle und eine Länge von 485 Metern auf. Bei Vollstau beträgt das Fassungsvermögen ca. 25,6 Millionen Kubikmeter.

3. Material und Methoden

3.1. Flüssigszintillation

Die Flüssigszintillation („*Liquid Scintillation Counting*“, LSC) ist eine Methode, die vor allem für die Quantifizierung von α- und β-strahlenden Radionukliden eingesetzt wird. Sie kann aber auch bedingt für γ-Strahler verwendet werden, obwohl dafür bessere Alternativen existieren. Sie basiert auf der Umwandlung der Energie ionisierender Strahlung in Lösung zu Photonen einer diskreten Wellenlänge im sichtbaren Bereich und der Detektion der selbigen in „*Photomultiplier Tubes*“ (PMT).

3.1.1. Sr-Festphasenextraktion

Da β-Zerfälle keine diskrete Energie aufweisen, wie andere Strahlungsarten, und sich somit über einen großen Energiebereich erstrecken, sind Interferenzen in Umweltproben ein häufiges Problem. Liegen alleine die Signale zweier Betastrahler übereinander, so wird eine Quantifizierung stark erschwert. Dies erfordert, ähnlich wie bei der Alphaspektrometrie vor der eigentlichen Messung eine Abtrennung des Analyten von diversen Matrixelementen. Auch hier gibt es die Möglichkeit der Festphasenextraktion. Für diesen Zweck wurde ein Polymer oberflächenfunktionalisiert. In diesem Fall bedeutet dies, dass ein polymerer Trägerstoff mit einem in Oktanol gelösten Kronenether versetzt wurde. Streng genommen handelt es sich also um eine Flüssig-Flüssig-Extraktion. Der in Abbildung 3.1 dargestellte Kronenether hat die Eigenschaft, eine partial negativ geladene Kavität in der Größe des Sr^{2+}-Ions aufzuweisen. Diese Eigenschaft erklärt die hohe Selektivität für Strontium.

Diese starke Selektivität wird sich bei der Abtrennung zu Nutze gemacht um Strontium aus der Lösung zu extrahieren und Matrixelemente von der Säule zu waschen. Die meisten Störionen können durch geschickte Auswahl der Waschlösungen von der Säule entfernt werden, da das Laufmittel die Stabilität des Kronenether-Strontiumkomplexes beeinflusst. So

entsteht die hohe Stabilität in Salpetersäure durch die beiden Nitratanionen, die zusätzlich an das Strontium koordinieren (siehe Abbildung 3.1).

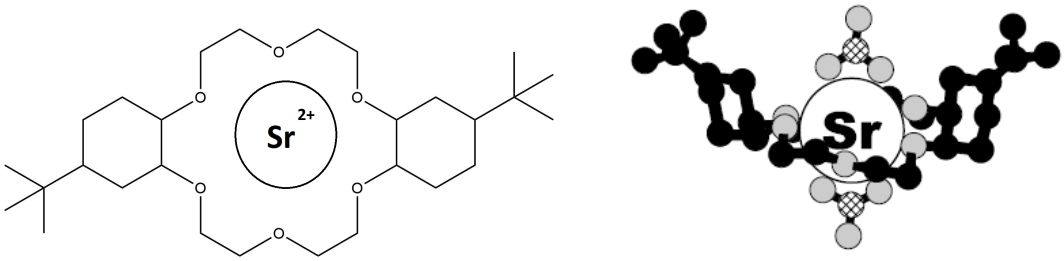

Abbildung 3.1.: Strukturformel des Kronenethers (links) und dreidimensionale Darstellung als Dinitratkomplex (rechts). [TRI16]

Wie in Abbildung 3.2 ersichtlich wird, hat auch das Ca^{2+}-Ion und andere Erdalkalimetallionen wie Ba^{2+} und Ra^{2+} eine gewisse Affinität zum Kronenether. Die Afiinität des Ca^{2+} liegt zwar Größenordnungen unterhalb der des Sr^{2+}-Ions, kann jedoch bei hoher Calciumsalzfracht, deren Konzentration wiederum Größenordnungen über der des Strontiums liegen kann, in Umweltproben zu starken Interferenzen führen.

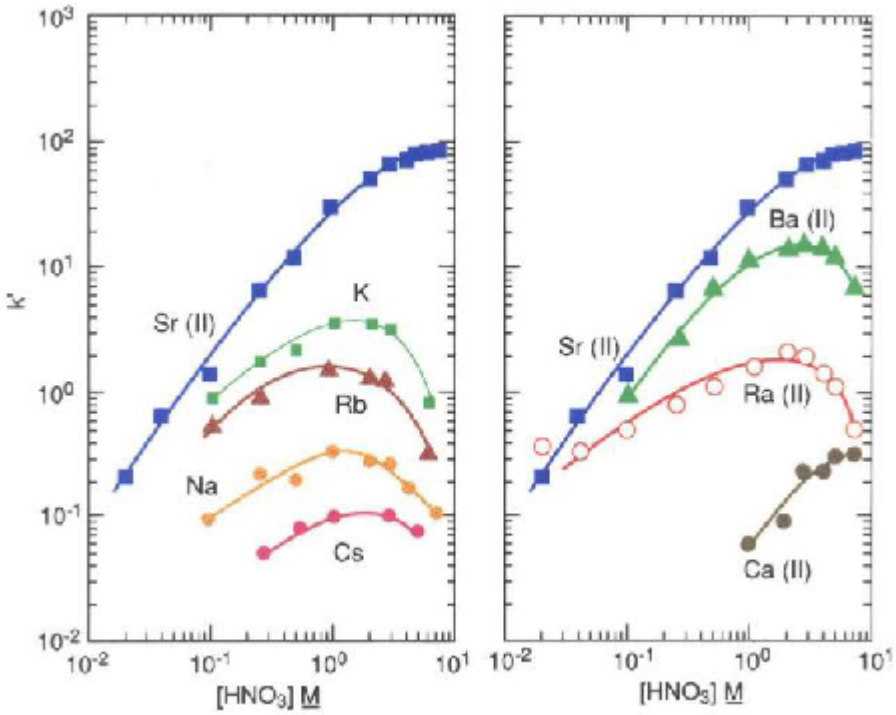

Abbildung 3.2.: Kapazitätsfaktoren des Sr-Harzes für verschiedene Ionen, abhängig von der Salpetersäurekonzentration [HP92].

3.1.2. Funktionsweise

Wurde die Festphasenextraktion durchgeführt, so kann das separierte Nuklid in Lösung mit dem Szintillationscocktail vereinigt werden. Dieser besteht aus einem organischen Lösungsmittel, einem Primärszintillator und einem Sekundärszintillator (Definition siehe unten). Abbildung 3.3 zeigt die Strukturformeln der Hauptbestandteile des Szintillationscocktails „*UltimaGoldAB*“.

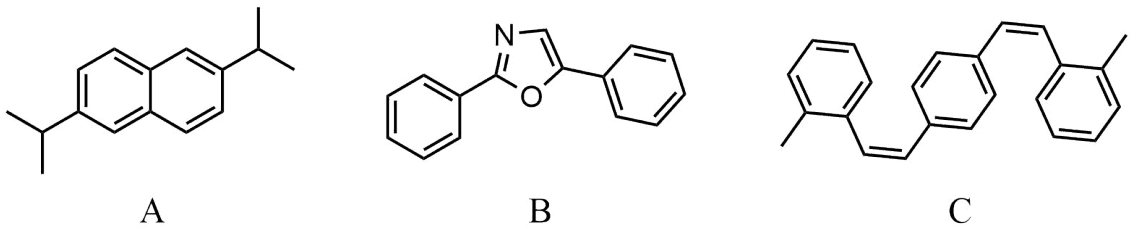

Abbildung 3.3.: Zusammensetzung des Szintillatorcocktails „*UltimaGoldAB*“ des Herstellers PerkinElmer.

Als organisches Lösungsmittel wird Verbindung A (2,6-Diisopropylnaphtalin, DIPN) eingesetzt, als Primärszintillator dient Verbindung B (2,5-Diphenyloxazol, PPO), Verbindung C stellt den Sekundärszintillator dar (1,4-Bis(2-methylstyryl)benzol, Bis-MSB). Alle drei Organika sind aromatische Verbindungen, die ein großes konjugiertes Π-Bindungssystem aufweisen, da Elektronen in solchen Molekülen einfach angeregt werden können [Kó12].

In Abbildung 3.4 ist der Prozess der Flüssigszintillation schematisch dargestellt. Kommt es innerhalb des Cocktails zu einem Zerfallsereignis, so wird das organische Lösungsmittel ionisiert und durch Rekombination angeregt. Es überträgt seine Energie strahlungslos auf den Primärszintillator, welcher die Eigenschaft aufweist, durch Fluoreszenz zu relaxieren. Die emittierte Strahlung wiederum regt den Sekundärszintillator an, welcher seinerseits durch Fluoreszenz von blauem Licht und somit niedrigerer Energie als der Primärszintillator in den Grundzustand zurückkehrt (Der Grund dafür liegt in der besseren Zähleffizienz des Detektors für niederenergetische Strahlung [L'A12]). Die Photonen der Fluoreszenz des Sekundärszintillators werden in Photomultipliern detektiert. Die Anzahl der vom Sekundärszintillator emittierten Photonen und die somit detektierte Intensität der Strahlung im sichtbaren Bereich ist proportional zur im Cocktail deponierten Zerfallsenergie des Teilchens. Durch Energiekalibration kann jedem Kanal eine entsprechende Energie zugewiesen werden.

Diese abgebildeten Übertragungsprozesse können an verschiedenen Punkten gestört wer-

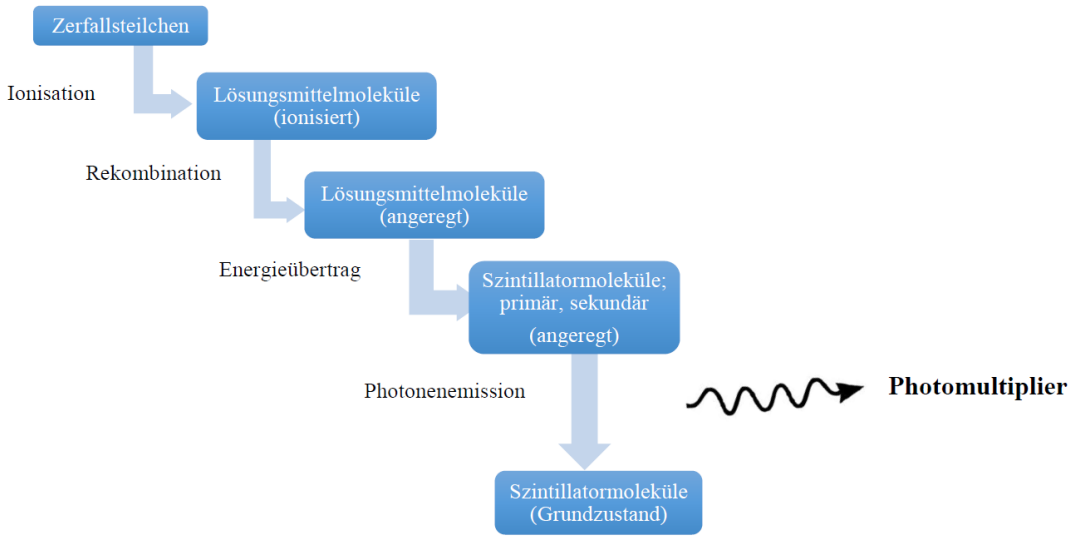

Abbildung 3.4.: Schematische Funktionsweise der Flüssigszintillation. [Sti16]

den, es wird von Quenchprozessen gesprochen. Bei dem chemischen Quench handelt es sich um Verhinderung der Energieübertragung vom Lösungsmittel auf den Primärszintillator. Als Farbquench wird die Abschwächung der Strahlungsübertragung auf Sekundärszintillator oder auf den Detektor bezeichnet. Dies sind die Gründe für die Notwendigkeit einer Quenchkorrektur. Da in diesem Verfahren ein externer Standard und stets die gleiche Probenpräparation verwendet wurde, kann von einem gleichbleibenden Quench ausgegangen und auf eine Korrektur verzichtet werden.

Um niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen und den Untergrund unterdrücken zu können, sind zwei Photomultiplier in Koinzidenz geschaltet - ein Signal wird nur erfasst, wenn alle Detektoren gleichzeitig auslösen. Detektierte Ereignisse, die auf Rauschen des Detektors zurückzuführen sind, werden somit nicht berücksichtigt. Zudem besitzt das verwendete Gerät neben einer passiven Bleiabschirmung auch eine aktive Abschirmung. Dabei handelt es sich um einen Photomultiplier, der beispielsweise kosmische Ereignisse detektiert und einen Vetopuls aussendet, der die Messzeit anhält und die beiden eigentlichen Photomultiplier für kurze Zeit sperrt, sodass im Cocktail nur Zerfälle detektiert werden, die auch im Inneren des Vials stattfinden.

3.1.3. 2-Fenster-Methode

In einer vorangegangenen Arbeit des Projektes „TransAqua“ von Sebastian Fassbender konnte für Strontium eine Methode entwickelt werden, bei der mittels Flüssigszintillation sowohl ^{85}Sr als auch der Analyt ^{90}Sr im Gleichgewicht mit der Tochter ^{90}Y simultan bestimmt werden konnte [Fas16]. Dies ermöglicht die Berechnung der chemischen Ausbeute des Gesamtverfahrens und der eigentlichen ^{90}Sr-Messung in einem Schritt, was den Einsatz in der Routineanalytik stark vereinfacht. Für die Methode wurden zwei Fenster definiert, in einem der Fenster befindet sich der ^{85}Sr-Peak, in dem anderen Fenster befinden sich die überlagerten Betaspektren von ^{90}Sr und ^{90}Y.

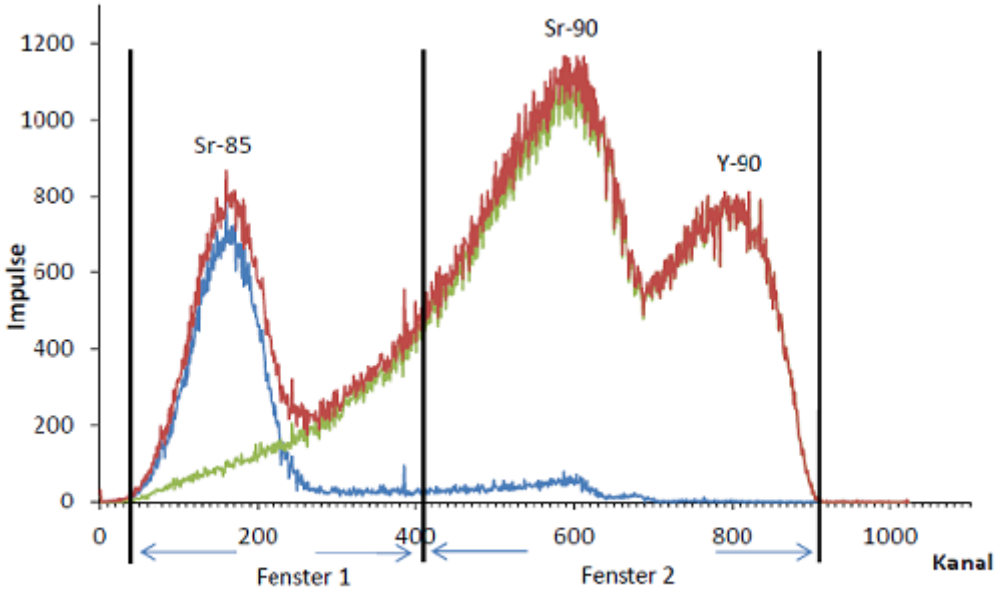

Abbildung 3.5.: β-Spektren von ^{90}Sr im Gleichgewicht mit ^{90}Y (grün), Signal der Gammalinie von ^{85}Sr (blau) und dem gemeinsamen Spektrum beider Messungen (rot). [Fas16]

Abbildung 3.5 zeigt das Spektrum des Analyten ^{90}Sr mit seiner Tochter ^{90}Y im Gleichgewicht (grüne Kurve). Das auftretende Problem ist, dass Zählereignisse des Analyten in Fenster 1 detektiert werden und dass diese Zählrate zudem unbekannt ist, da eine je nach Ausbeute des Tracers ^{85}Sr variable Zählrate hinzukommt. Das Problem wird durch eine mathematische Methode gelöst. Dabei werden getrennte Kalibrationsreihen des Tracers und des Analyten verwendet. Es kann ein Ausdruck für die Strontiumaktivität aus bekannten Prametern hergeleitet werden, wie in der Auswertung näher beschrieben wird.

3.2. Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

Aufgrund der langen Halbwertszeiten einiger Nuklide des Plutoniums und erwarteter niedriger Konzentrationen der selbigen in Umweltproben können selbst nach Anreicherung nur sehr wenige Zerfallsereignisse detektiert werden, weswegen es bei einer α-spektrometrischen Messung des Probenmaterials zu extremen Messzeiten käme und das Messsignal im Untergrund unterginge. Die Methode der Wahl in solch einem Fall ist die Beschleuniger-Massenspektrometrie („*Accelerator Mass Spectrometry*“, AMS). Auf den Aufbau soll im Folgenden nicht weiter eingegangen werden, da die Messungen extern an der ETH Zürich durchgeführt wurden. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise der AMS findet sich z.B. in [Sch16]. Vorteil der Methode ist die massenspektrometrische Detektion von Ionen, nicht von Zerfallsereignissen. Dies hat eine sehr niedrige Nachweisgrenze unabhängig von der Halbwertszeit des zu messenden Nuklids zur Folge. Das gewünschte Nuklid wird stets im Verhältnis zum eingesetzten Tracer angegeben. Einziger Nachteil sind Interferenzen des ^{238}Pu mit ^{238}U, welches in Umweltproben allgegenwärtig und in wesentlich höheren Konzentrationen als Plutonium zu finden ist. ^{238}U interferiert durch Anlagerung eines Protons zusätzlich auch mit ^{239}Pu. In dieser Arbeit wird lediglich ^{239}Pu und ^{240}Pu gemessen. Dennoch ist eine gründliche chemische Abtrennung von Uraninterferenzen notwendig. Um diese möglichst effektiv zu gewährleisten, wird zur Entfernung des Urans eine doppelte Pu-Festphasenextraktion mit der Probelösung durchgeführt. Die Festphasenextraktion von Plutonium wird im nächsten Kapitel beschrieben. Im Anschluss an die Festphasenextraktion müssen weitere Reinigungsschritte unternommen werden, sowie eine AMS-Probenpräparation.

3.3. Alphaspektrometrie

Bei einem α-Zerfall wird ein ^{4}He-Kern mit einer für das Nuklid charakteristischen und diskreten Energie von bis zu einigen MeV emittiert. Aufgrund der starken Wechselwirkung von α -Teilchen mit Materie können Zerfälle energieaufgelöst in einem Halbleiterdetektor nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Reichweite von α-Teilchen (in Luft einige cm) wird die Messkammer evakuiert. Das Präparat sollte für eine hohe Zähleffizienz zwar möglichst nah an dem Detektor positioniert werden, zu nah an dem Detektor positionierte Präparate führen jedoch zur Peakverbreiterung, weswegen ein angemessener Abstand zu wählen ist. α-Präparate bedürfen jedoch einer aufwändigen Probenvorbereitung, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

3.3.1. Probenpräparation und Festphasenextraktion

Es gibt verschiedene Anforderungen an ein α-Präparat. Es sollte lediglich ein zu messendes Element enthalten, da die α-Energien zwar charakteristisch für verschiedene Nuklide sind, es bei einer Vielzahl an α-Strahlern jedoch zu Peaküberlappungen kommen kann. Des Weiteren kommt es bei Präparaten, die eine gewisse Dicke aufweisen, zum Phänomen der Eigenabsorption. Durch die geringe Reichweite von α-Strahlung in Materie würden Heliumkerne aus tieferen Schichten des Präparates bereits abgebremst und würden das Spektrum zu niedrigeren Energien verschieben und die Zähleffizienz verringern. Diese beiden Umstände erfordern eine Matrixabtrennnung, sowie chemische Separation von anderen Nukliden.

Realisiert werden kann dies für Plutonium durch die Festphasenextraktion mit Hilfe einer *Tetra Valent Actinides* (TEVA)-Säule der Firma Triskem. Die Säule ist mit einem Harz gefüllt, welches oberflächenfunktionalisiert wurde. Diese funktionellen Gruppen (quarternäre alpihatische Amine) treten mit den Plutoniumionen in Form von Komplexbildung in Wechselwirkung. Dafür muss die Oxidationsstufe des Plutoniums auf +IV eingestellt werden. Das Säulenmaterial weist in Abhängigkeit vom Lösungsmittel unterschiedlich gute Kapazitätsfaktoren für verschiedene Elemente auf, sodass durch eine geschickte Wahl der Lösungsmittel störende Interferenzen ausgewaschen werden können. Auch hier beeinflussen die Ionen des Laufmittels die Stabilität der gebildeten Amin-Plutoniumkomplexen. Pu(IV) hat dabei die Eigenschaft, sowohl im Nitrat- als auch im Chloridmedium stabilere Komplexe zu formen als andere Aktinide. Dementsprechend wird die hohe Retention von Pu im Lösungsmittel HNO_3 (3M) angewendet, um andere tetravalente Aktiniden zu entfernen, das Lösungsmittel HCl (9M) ist gut geeignet um Thoriumreste zu entfernen, oh-

ne das Plutonium zu beeinträchtigen (vgl. Abbildung 3.6). Detaillierte Arbeitsvorschriften finden sich im Anhang. Da durch diese Technik nur eine chemische Trennung durchgeführt werden kann, gibt es jedoch noch immer die Möglichkeit von Interferenzen verschiedener Isotope des gleichen Elementes. So können diese bereits unterschiedliche α-Energien aufweisen. Es interferieren beispielsweise ^{239}Pu und ^{240}Pu, sodass diese α-spektrometrisch lediglich als Summenpeak ausgewertet werden können.

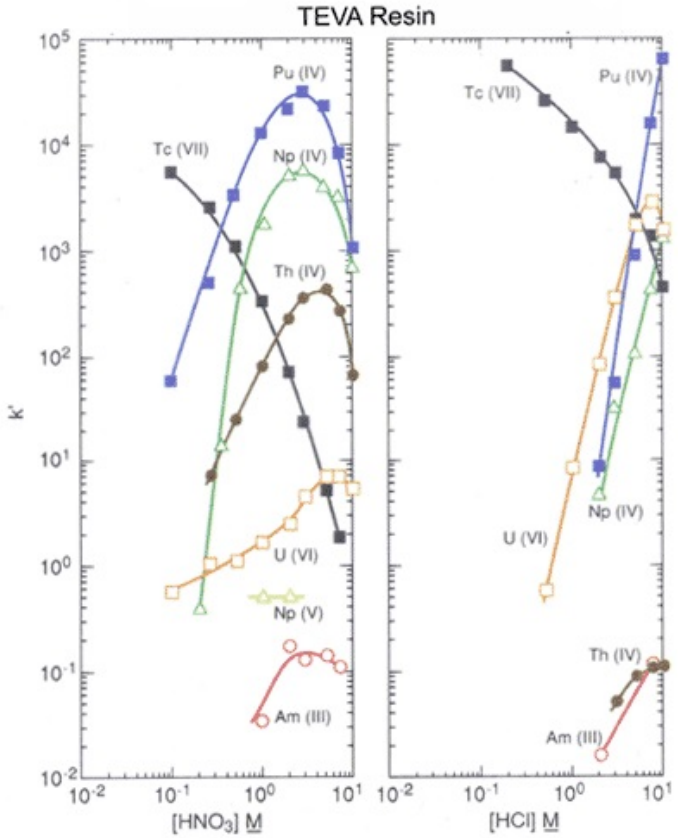

Abbildung 3.6.: Kapazitätsfaktoren verschiedener Elemente in Abhängigkeit der Konzentration des Lösungsmittels HNO_3 (links) und HCl (rechts).[Hor95]

Die Anforderung an das Messpräparat, möglichst dünn beschaffen zu sein, kann durch die Technik der Elektrodeposition erfüllt werden. Dabei wird das Plutonium durch Anlegen einer festgelegten Spannung an eine Platinelektrode und ein Edelstahlplättchen als Plutoniumhydroxid sehr gleichmäßig aus der Lösung auf dem Edelstahlplättchen abgeschieden. Diese Schicht ist meist so dünn, dass gute Ergebnisse in der α-Messung erzielt werden können. Starkes Erhitzen führt zur Umwandlung der weniger stabilen Plutoniumhydroxide in wesentlich stabilere Plutoniumoxide. Die Messung erfolgt unter Zuhilfenahme eines Dünnschicht-Halbleiterdetektors, wie im nächsten Abschnitt erläutert.

3.4. Gammaspektrometrie

Die Gammaspektrometrie ist eine Methode zur Identifikation und Quantifizierung von γ-strahlenden Radionukliden. Der große Vorteil der Methode liegt darin, dass nahezu keine Probenvorbereitung notwendig ist und auch viele Elemente gleichzeitig bestimmt werden können. Die Detektion der Zerfälle erfolgt unter Zuhilfenahme eines Halbleiterdetektors. Hochreines elementares Germanium zeigt als Halbleiter eine sehr gute Energieauflösung. Wird ein γ-Quant emittiert, so tritt es mit dem aktiven Volumen des Detektors in Wechselwirkung. Die Ionisation des aktiven Detektorvolumens kann wie folgt gemessen werden (Abbildung 3.7):

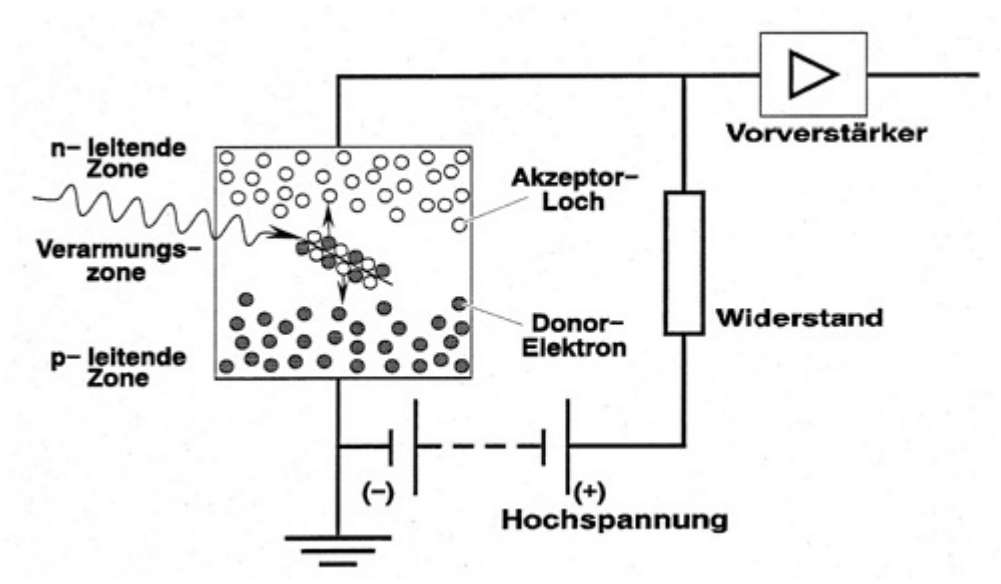

Abbildung 3.7.: Schaltplan und Schema zur Funktionsweise eines Germanium-Halbleiterdetektors. [Wal15]

Der hochreine Germaniumkristall („*High Purity Germanium*“, HPGe) als Halbleiterdiode weist eine p- und eine n-dotierte Zone auf, es wird eine Spannung in Sperrichtung angelegt. Wird das aktive Volumen bei einem Ereignis ionisiert, so bilden sich Elektronen-Loch-Paare. Diese Ladungsträger werden durch das angelegte elektrische Feld getrennt und an den Kontakten gesammelt. Ein Vorverstärker wandelt die Ladung in einen Spannungsimpuls um, der aufgenommen wird. Die Anzahl der Elektronen-Loch-Paare sowie die daraus resultierende Höhe des Spannungsimpulses sind dabei proportional zur Energie, die das Strahlungsteilchen in der ladungsträgerfreien Zone abgibt. Dies ermöglicht eine energieaufgelöste Detektion. Im Spektrum wird die Häufigkeit eines Ereignisses gegen die Kanalnummer, also die Energie aufgetragen[Bis09][Mü95].

3.5. Verwendete Chemikalien und Geräte

Alle verwendeten Chemikalien wiesen den Reinheitsgrad „*pro analysi*“ (p.a.) auf. Die für die Probenpräparation benötigten Glasgeräte wurden neu eingesetzt und nach Waschen nur innerhalb des Projektes und nur mit Low-Level-Proben wiederverwendet. Das demineralisierte Wasser wurde mit Hilfe einer zweistufigen Aufreinigungsanlage „*MilliQ MilliPore*“ der Firma Merck weiter aufgereinigt. Diese Anlage weist einen Minimalwert für den Widerstand des Reinstwassers von 18 $M\Omega \cdot cm^{-1}$ auf.

Die α-spektrometrischen Messungen wurden an dem Gerät „*7200 Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer*“ der Firma Canberra durchgeführt. Für die Flüssigszintillationsmessungen kam das Low-Level-Messgerät „*Wallac Quantulus 1220*“ der Firma PerkinElmer mit Polyethylen-Vials zum Einsatz. Die γ-spektrometrischen Messungen wurde an einem stickstoffgekühlten Reinstgermaniumdetektor der Firma Canberra durchgeführt. Die Plutonium-Festphasenextraktion wurde mit Hilfe von 2mL-Kartuschen des TEVA-Harzes der Firma Eichrom Technologies / Triskem International durchgeführt. Die Sr-Festphasenextraktion erfolgte mit Hilfe von 2mL-Kartuschen des Sr-Harzes der Firma Eichrom Technologies / Triskem International. Die Zentrifugation der 30mL-Gebinde wurde mit der Zentrifuge „*2K15*“ der Firma Sigma durchgeführt, die Zentrifugation der 1L-Gefäße am Modell „*Rotixa120R*“ der Firma Hettich. Die AMS-Messungen wurden an einem Beschleuniger-Massenspektrometer der ETH Zürich durchgeführt.

Für die Auswertung der erzeugten Ergebnisse wurde im Falle der Flüssigszintillation von Strontium eine Auswertedatei aus [Fas16] für die Berechnung der spezifischen Aktivitäten verwendet und abgeändert, Im Falle der AMS-Messungen wurde eine Auswertedatei aus [Sch16] verwendet und abgeändert.

3.6. Probenmaterial

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die verschiedenen Proben des Projektes. Es sind Probenbezeichnung, Probenart und Datum der Probenahme angeführt (Tabelle 3.1). Es handelt sich um verschiedene Probenarten. Generell sind die Proben in Wasser- und Bodenproben sowie Blindproben unterteilt und weisen ein Volumen von meist ca. 40 Litern auf. Die Wasserproben teilen sich wiederum in verschiedene Gewässerarten auf, darunter Grundwasser, fließendes und stehendes Oberflächenwasser, Regenwasser, sowie

Wasserproben aus dem Wasserwerk Fuhrberg.

Tabelle 3.1.: Verwendetes Probenmaterial mit Probenart und Probenahmedatum

Bezeichnung	**Probenart**	**Probenahme**
Blind	Blindprobe	-
Blind 3	Blindprobe	-
Blind 4	Blindprobe	-
PB 20429	Grundwasser	20.10.2016
PB 20304	Grundwasser	22.11.2016
PB 20041	Grundwasser	23.11.2016
PB 20439	Grundwasser	22.11.2016
S V	Grundwasser	30.06.2016
S VII	Grundwasser	17.11.2016
Meitzer Teiche III	Oberflächenwasser	16.09.2016
Wietze II	Oberflächenwasser	12.05.2016
Wulbeck II	Oberflächenwasser	30.06.2016
Rohwasser II	unbearbeitetes Rohwasser	14.12.2016
Reinwasser II	aufgearbeitetes Wasser	14.12.2016
Söse OF	Oberflächenwasser	28.04.2017
Söse Ablauf	Oberflächenwasser	28.04.2017
Grane OF	Oberflächenwasser	18.05.2017
Grane Ablauf	Oberflächenwasser	18.05.2017
Grane Sicker	Sickerwasser	18.05.2017
T3 Wald	Boden	07.07.2016
SW1 Wald	Boden	07.07.2016
T1 Acker	Boden	07.07.2016
B4 Acker	Boden	07.07.2016
RegW Nov 1	Regenwasser	13.11.2015
RegW Nov 2	Regenwasser	1.12.2015

Bei den drei Blindproben handelt es sich um „*full-process-blanks*“, Blindproben ohne Tracer, die das gesamte Verfahren durchlaufen haben. Sie wurden an verschiedenen Stellen des Probenplans gemessen um Drifts oder Veränderungen des Blindwertes feststellen zu können. Die Grundwasserproben entstammen dem Fuhrberger Feld, die Bezeichnung „PB“ steht für „Pegelbrunnen“, welche von der BGR erschlossen wurden. Dort wird Wasser

aus einer bestimmten Höhe, die nicht dem Grundwasserspiegel entsprechen muss, abgeschöpft. Die Proben „S V“ und „S VII“ wurden aus einer Höhe von 4-5 Metern mit Hilfe einer Schwengelpumpe manuell dem Grundwasser entnommen. Bei beiden Proben handelt es sich um die gleiche Pumpe, jedoch unterschiedliche Probenahmen. Die „Meitzer Teiche“ sind ein stehendes Gewässer im westlichen Teil des Fuhrberger Feldes, „Wietze“ und „Wulbeck“ durchfließen es von Süd nach Nord, zählen somit zu den fließenden Gewässern. Die Proben „Rohwasser“ und „Reinwasser“ wurden dem Wasserwerk Fuhrberg entnommen, beim Rohwasser handelt es sich um unaufgearbeitetes Grundwasser, welches am Wasserwerk aus ca. 25 Metern Tiefe abgepumpt wird. Im Wasserwerk wird es aufgearbeitet und als Reinwasser ins Leitungsnetz eingespeist. Ebenfalls auf dem Gelände des Wasserwerkes gesammelt wurden zwei Regenwasserproben aus dem November 2015, diese sind als „RegW“ bezeichnet. Die Probe „Reinwasser“ entspricht also dem verzehrfertigen Trinkwasser. Weiteres Oberflächenwasser wurde im Harz beprobt, an der Sösetalsperre und der Granetalsperre. Das Kürzel „OF“ steht dabei für Oberfläche. Pro Talsperre wurden zwei Proben genommen, eine am Rande des Staubeckens, und eine am unteren Rande der Staumauer, das Wasser dort stammt jedoch direkt vom Ablauf des Beckengrundes, wie in Abbildung 3.8 ersichtlich wird.

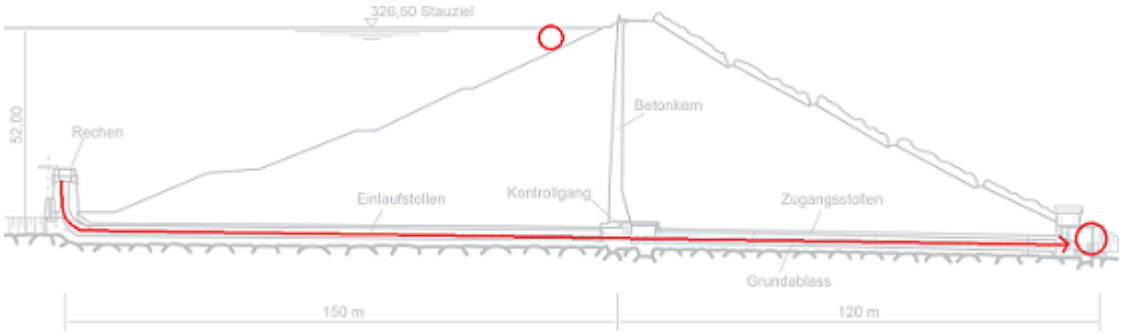

Abbildung 3.8.: Probenahmestellen im Querschnitt der Sösetalsperre. Rot eingekreist sind die Entnahmestellen an Oberfläche und Ablauf. [004]

Zusätzlich wurde Sickerwasser aus dem Entwässerungssystem des Staudamms entnommen. Die Bodenproben wurden an zwei Stellen nördlich und zwei Stellen südlich der Ortschaft Fuhrberg entnommen. Es handelt sich je um eine Bodenprobe von bewirtschaftetem Ackerland, sowie Boden eines Waldes. Die genauen Orte aller Probenahmen sind in Abbildung 3.9 eingezeichnet.

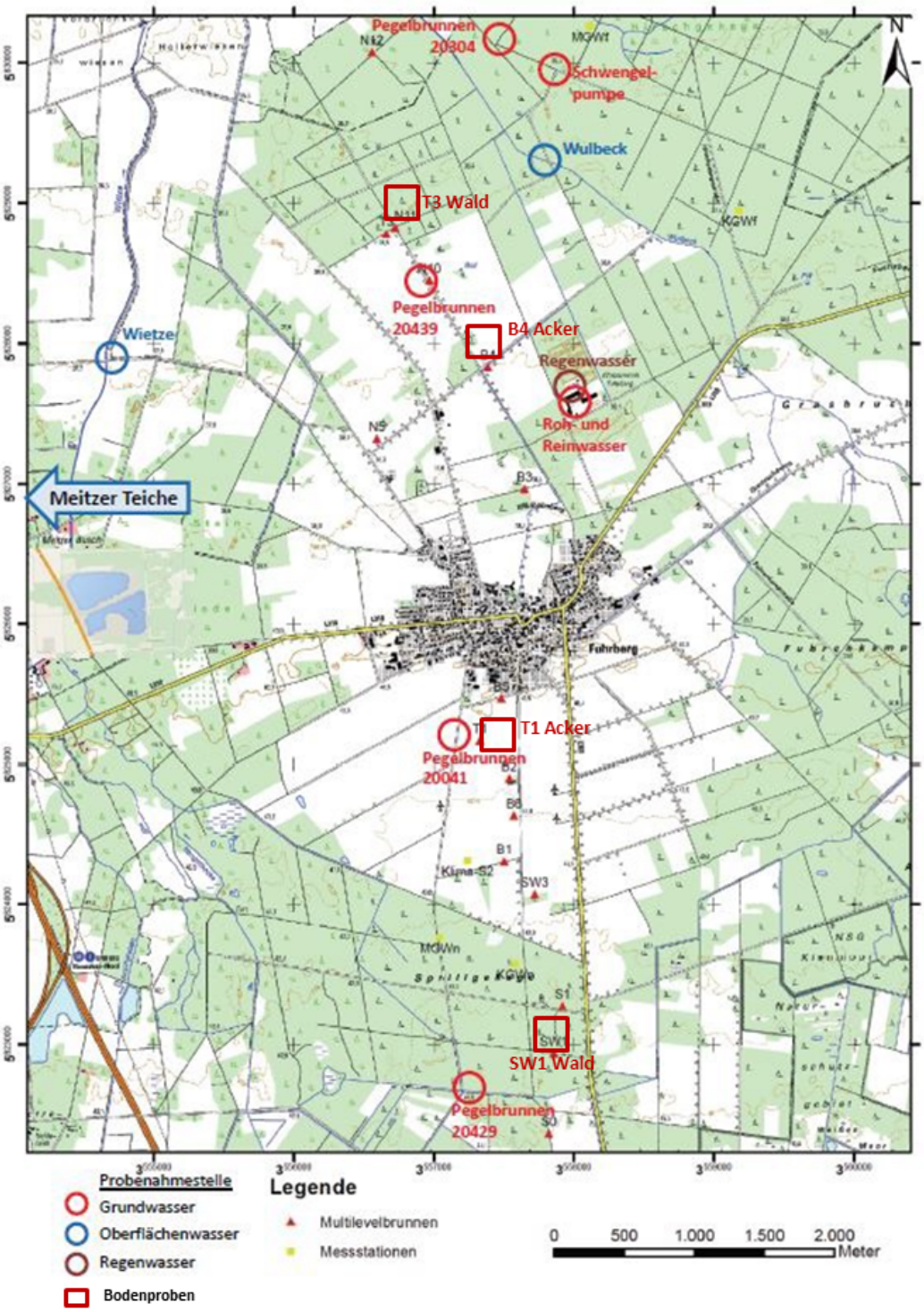

Abbildung 3.9.: Probenahmestellen im Fuhrberger Feld, die Grundwasserprobenahmen sind in rot markiert, die Oberflächengewässer blau, Bodenproben in braun. Es handelt sich um eine abgeänderte Karte der BGR.

4. Auswertung und Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit war es, Plutonium und Strontium aus ein und dem selben Probenvolumen zu bestimmen. Dafür war es erforderlich, eine geeignete Methode zu entwickeln. Bei hochvolumigen Wasserproben, die die Analyten nur in sehr geringen Konzentrationen enthalten, ist eine Anreicherung unumgänglich. In vorangegangenen Arbeiten wurden dazu verschiedene Versuche durchgeführt. Die meisten basieren auf der Anreicherung der Zielnuklide durch Eindampfen, jedoch trat das Problem auf, dass auch Störionen mit aufkonzentriert wurden, die in den jeweiligen Festphasenextraktionen interferierten. Um die Analyten von den Störionen zu trennen wurden hier zur Anreicherung zwei getrennte Fällungen verwendet.

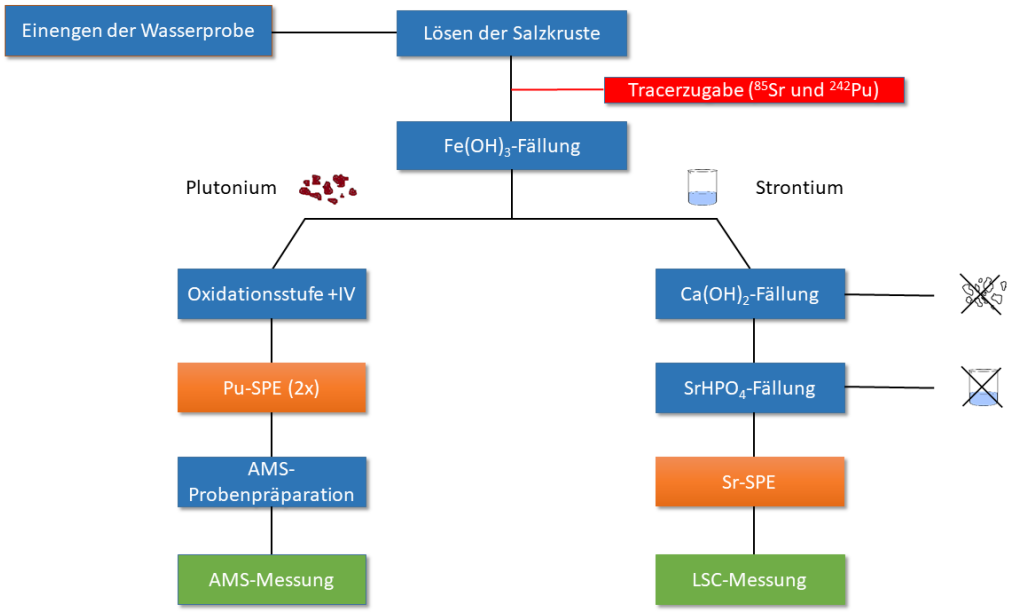

Abbildung 4.1.: Fließschema der entwickelten Gesamtmethode. (Die Abkürzung SPE steht für „*Solid Phase Extraction*“, Festphasenextraktion.)

Abbildung 4.1 zeigt die entwickelte Aufbereitungsmethode in der Reihenfolge der Durchführung zur Übersicht. Im Folgenden wird näher auf die einzelnen Teilschritte eingegangen.

4.1. Methodenentwicklung

4.1.1. Herstellung der Modelllösung

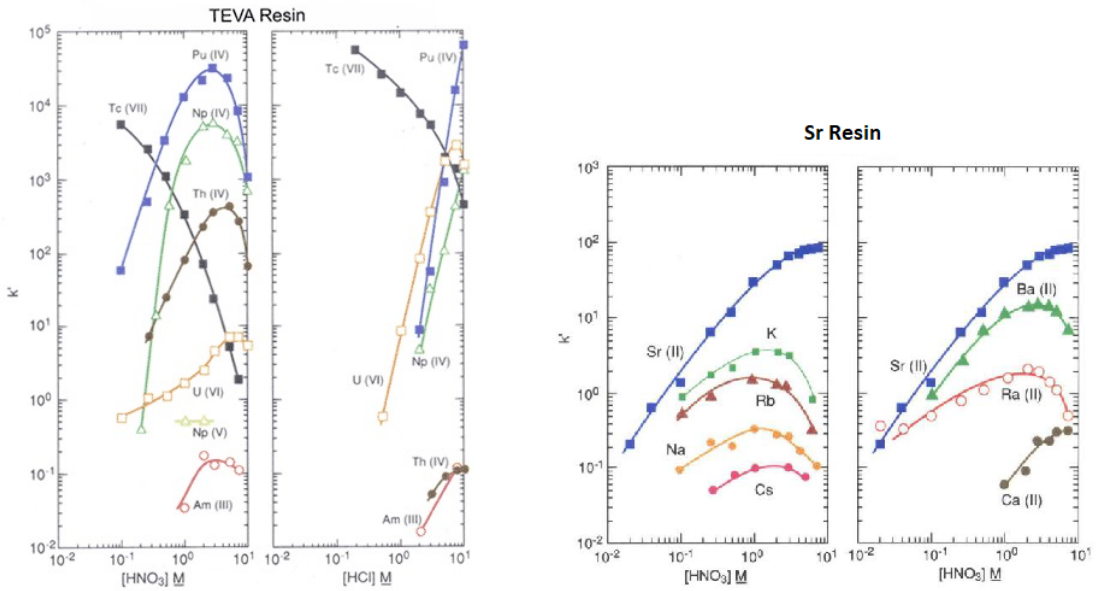

Abbildung 4.2.: Kapazitätsfaktoren von potenziellen Störionen der Festphasenextraktionen von Plutonium (links) in Salpetersäure und Salzsäure verschiedener Konzentrationen sowie von Sr (rechts) in Salpetersäure verschiedener Konzentrationen [HP92][Hor95].

Zur Simulation einer Realprobe wurde eine Modelllösung hergestellt, die sich an den durch ICP-OES gemessenen Konzentrationen der Störkationen des Strontiums (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}) orientiert. Dazu wurden die jeweils den höchsten Konzentrationen der gemessenen Probenreihe entsprechenden Massen der Salze ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KNO_3, NaCl) in die 1L-Lösung eingewogen. Mit allzu hohen Konzentration von Störionen des Plutoniums (v.A. vierwertige Aktinide) ist in Realproben nicht zu rechnen, weswegen diese in der Modelllösung auch nicht berücksichtigt wurden.

4.1.2. Plutonium

Das übliche Vorgehen zur Anreicherung von Plutonium aus Lösungen ist die Kopräzipitation mit Eisenhydroxid im basischen Milieu. Dies ist in aller Regel mit hohen Ausbeuten möglich. Die Fragestellung bei zwei Analyten ist jedoch, ob die Messungen sich durch die gewählte Vorgehensweise gegenseitig negativ beeinflussen können. Somit ist zu prüfen, ob im Eisenhydroxid-Fällungsschritt das Strontium in relevantem Maße aus der Lösung ausfällt. Als Tracer wurden für Plutonium zwei Nuklide gewählt, da somit eine Überwachung der benötigten Teilschritte (Fällung, Festphasenextraktion und Elektrodeposition) möglich ist. Dabei handelt es sich um den Tracer ^{242}Pu sowie das in Umweltproben vorkommende Pu-Isotop ^{238}Pu, welches somit für Realproben nicht mehr verwendet werden kann.

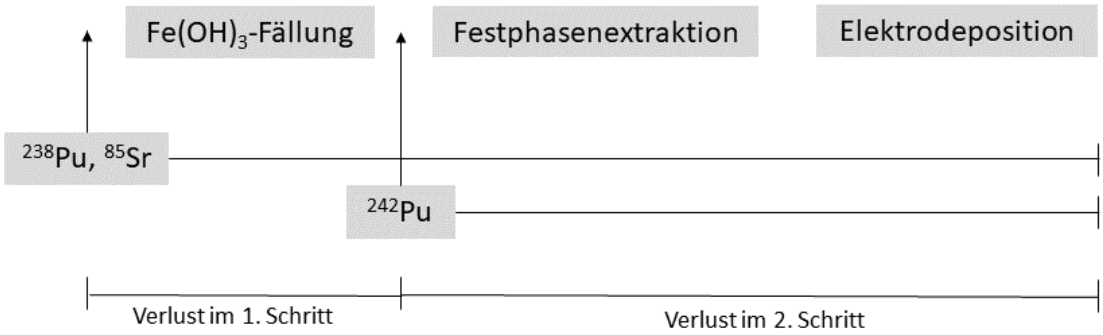

Abbildung 4.3.: Schema zur Verwendung der verschiedenen Tracer.

Durch die ^{238}Pu-Messung und die ^{242}Pu-Messung können die Gesamtverfahrensausbeute, die Ausbeute der Festphasenextraktion und indirekt die Ausbeute der Eisenhydroxidfällung bestimmt werden. Die ^{242}Pu-Messung stellt die Ausbeute der beiden Schritte Festphasenextraktion und Elektrodeposition dar, während ^{238}Pu zur Gesamverfahrensausbeute führt (siehe Abbildung 4.3). Für beide Tracer wurde eine Aktivität von $A = 100$ mBq gewählt. Auf den Tracer ^{85}Sr wird im nächsten Kapitel näher eingegangen. Die folgende Tabelle zeigt die Kenndaten der beiden verwendeten Pu-Tracer.

Tabelle 4.1.: Kenndaten der verwendeten Tracerlösungen

Nuklid	$\boldsymbol{A_{spez}}$ **[mBq/g]**	$\boldsymbol{t_{ref}}$	$\boldsymbol{V}$ **[µL]**
^{238}Pu	101,01	22.02.2016	1000
^{242}Pu	1039,6	01.06.2013	100

Aufgrund der langen Halbwertszeiten sind die Zerfallskorrekturen seit dem Bezugszeitpunkt vernachlässigbar. Die gewählte Aktivität von $A = 100$ mBq ist durch die Verwendung der Technik der α-Spektrometrie in der Methodenentwicklung zu erklären. Um ausreichende Zählrate zu generieren und die Messzeit in Grenzen zu halten, kommt es zu diesem Aktivtätsniveau, obwohl dies in keinster Weise der erwarteten Plutoniumkonzentration in den Realproben entspricht. Nachdem die Durchführung der Teilschritte Fällung, Festphasenextraktion und Elektrodeposition nach Vorschrift erfolgte (siehe Anhang), wurden die fertigen α-Präparate in der vakuumierten Messkammer des α-Spektrometers gemessen. Die Messung ergab folgendes Spektrum:

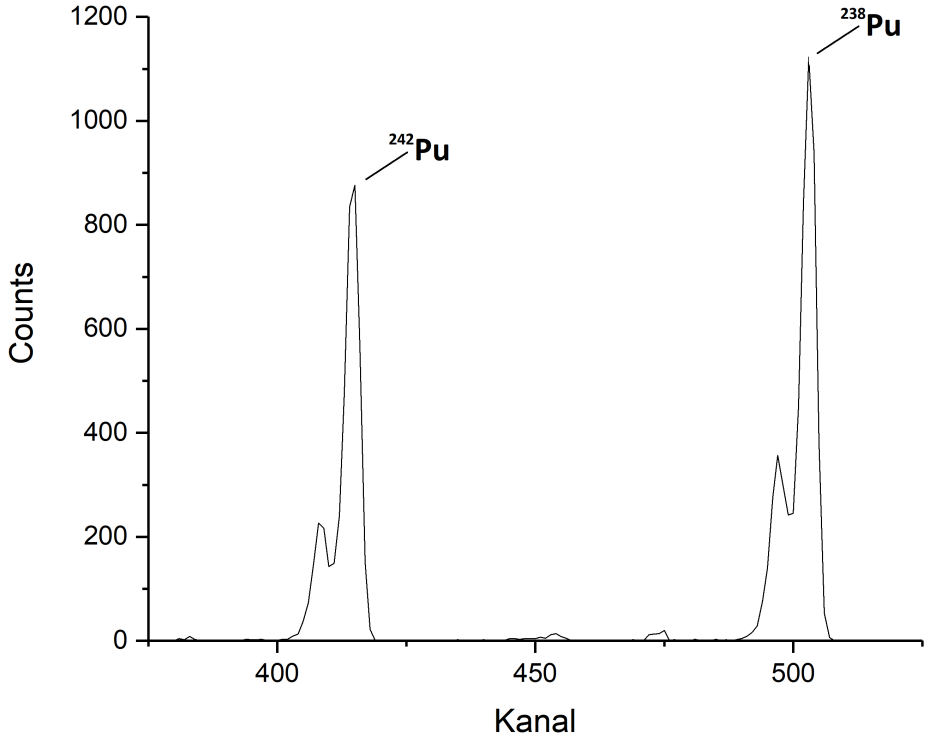

Abbildung 4.4.: α-Spektrum des hergestellten Präparates im Modellversuch. Die Messzeit betrug 7 Tage.

Bei der Auswertung des Spektrums sind folgende Punkte zu beachten: Zum einen weist der ^{242}Pu-Tracer herstellungsbedingt einen Anteil von ^{238}Pu auf, dieser Anteil muss bei der Auswertung von der Zählrate des ^{238}Pu abgezogen werden. Zum anderen muss eine Korrektur des Hintergrundes erfolgen, weswegen zusätzlich zu den Präparaten auch Leermessungen stattfanden. Um die Zähleffizienz für die beiden Nuklide separat bestimmen

zu können, wurden jeweils Zähleffizienzstandards der beiden Nuklide hergestellt, indem analog zum Modellversuch die gleichen Volumina der Tracerlösungen auf einem Elektrodepositionsplättchen unter der Heizlampe eingetrocknet wurden. Dabei war darauf zu achten, dass die Tropfen mittig platziert wurden, sodass die Geometrie des Standards der des α-Präparates nach Elektrodeposition nachempfunden wurde. Die Berechnung ergab eine Gesamtverfahrensausbeute von 64,7%. Die Fällung ergab eine Ausbeute von 89,9%, während Festphasenextraktion und Elektrodeposition eine Ausbeute von 71,9% aufwiesen. Diese Ergebnisse können als zufriedenstellend betrachtet werden.

Die Anpassung an die Realproben beinhaltete die Verwendung eines einzigen Tracers, ^{242}Pu, zudem wurde dieser aufgrund des Umstandes, dass die Elektrodeposition mit anschließender α-spektrometrischer Detektion durch die nachweisempfindliche Beschleuniger-Massenspektrometrie ersetzt wurde, in sehr viel geringerer Masse von rund 4 pg ^{242}Pu (dies entspricht einer Aktivität von $A = 583$ µBq) zugegeben. Da es bei dieser Technik, wie bereits erwähnt, zu Interferenzen mit dem in Umweltproben allgegenwärtigen ^{238}U kommen kann [HSW05], wird die Festphasenextraktion zweimal durchgeführt um diese Interferenz möglichst gut zu entfernen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Oxidationsstufe nach Elution des ersten Durchganges erneut eingestellt wird, da die Elution durch Reduktion zu Pu(III) erfolgt. Statt der Elektrodeposition wird an die Festphasenextraktionen die AMS-Probenpräparation angeschlossen. Diese beinhaltet eine erneute Eisenhydroxidfälllung, einige Waschschritte und das Überführen des Hydroxids in seine Oxide im Muffelofen. Anschließend wird das Plutoniumoxid mit elementarem Niob verrieben und in Titantargets gepresst.

4.1.3. Strontium

Das eingesetzte Tracernuklid ^{85}Sr hat den Vorteil, dass es eine Gammalinie bei E_γ=514 keV aufweist. Somit kann die Ausbeute jedes Teilschrittes γ-spektrometrisch verfolgt werden. Da nur eine Energie betrachtet wird, kann auf eine aufwändige Jäckel-Westmeier-Kalibrierung verzichtet werden, stattdessen wird ein Zähleffizienzstandard gemessen, welcher 100% der eingesetzten Traceraktivität entspricht. Die Zählrate der Probe wird ins Verhältnis zur Zählrate des Zähleffizienzstandards gesetzt und ergibt so direkt die Ausbeute. Es ist lediglich darauf zu achten, dass um gleiche Messbedingungen sicherzustellen der selbe Detektor und die selbe Messgeometrie verwendet wird. Im Falle dieser Methodenentwicklung wurden zwei Messgeometrien eingesetzt, zum einen ein gefülltes 1L-Becherglas, zum anderen ein 30mL-Zentrifugenrührchen, welches in ein 50mL-Becherglas der hohen Bauform stabilisiert wurde. Die folgende Tabelle zeigt die Kenndaten der verwendeten Tracerlösung.

Tabelle 4.2.: Kenndaten der verwendeten Sr-Tracerlösung

Nuklid	$\boldsymbol{A_{spez.}}$ **[kBq/g]**	**Referenzdatum** $\boldsymbol{t_{ref}}$	**Volumen [µL]**	$\boldsymbol{t_{1/2}}$ **[d]**
^{85}Sr	21,63869	01.02.2017	25	64,9

Wie aus der Halbwertszeit von 64,9 Tagen ersichtlich wird, ist eine Zerfallskorrektur erforderlich, um den zerfallenen Anteil des Tracers zwischen Messung des Zähleffizienzstandards und Messung der Probe zu berücksichtigen und eine Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten.

Methoden, die keiner aufwändigen Probenpräparation bedürfen, wie Massenspektrometrie oder optische Emissionsspektroskopie kommen im Falle der Bestimmung von ^{90}Sr nur bedingt in Frage, da viele Interferenzen auftreten. In der Massenspektrometrie existiert das Problem, dass ^{90}Sr mit stabilem ^{90}Zr, dem Ende der Isobare $A = 90$ interferiert. Bei der optischen Emissionsspektroskopie ist stabiles Strontium variabler Konzentration nicht von ^{90}Sr zu unterscheiden. Gammaspektrometrische Untersuchungen sind aufgrund des Fehlens einer charakteristischen Gammalinie des β-Strahlers nicht möglich.

Im Gegensatz zu der Anreicherungsmethode des Plutoniums durch Eisenhydroxidfällung kommt es durch die Anwesenheit von Calcium als chemisches Analogon auch bei der gewählten Methode der Flüssigszintillation und ihrer Vorbereitung zu starken Interferenzen in der Festphasenextraktion, wie in Abbildung 4.2 ersichtlich wird. Zwar liegt der Kapazitätsfaktor Größenordnungen unterhalb dem des Strontiums, allerdings ist Calcium in den eingeengten Wasserproben in weitaus größerem Maße als Strontium vorhanden [Fas16]. Ist dies der Fall, so wird während der Festphasenextraktion auch Ca^{2+} in der Kavität des Kronenethers gebunden. Diese Bindungsplätze stehen dem Strontiumion nicht mehr zur Verfügung, was Verluste in der Ausbeute zur Folge hat. Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, beginnt die Strontiumausbeute ab einer Gesamtmasse von ca. 400 mg Calcium stark zu sinken. Dieser Wert ist für eine 2mL-Kartusche ermittelt worden, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Der Maximalwert der Calciumkonzentration und der daraus resultierende Wert für die absolute Menge an Calcium in der Probenreihe wurde in vorangegangenen Arbeiten ermittelt und beträgt ca. 4000 mg [Fas16]. Bei dieser Probe würde der Maximalwert der Ca-Kapazität um das Zehnfache überschritten und es wäre mit einer Ausbeute zu rechnen, die sich 0% annähert. Somit ist eine Entfernung des überschüssigen Calciums vor der Festphasenextraktion unumgänglich. In der Fachliteratur finden sich zwar viele Methoden zur Aufbereitung von Meerwasser, jedoch ist in diesen Proben wesentlich mehr NaCl gelöst und weniger Calcium vorhanden als im Grundwasser, weswegen dort kein Schritt zur Entfernung der Ca-Salzfracht vorgenommen wird [MCU13].

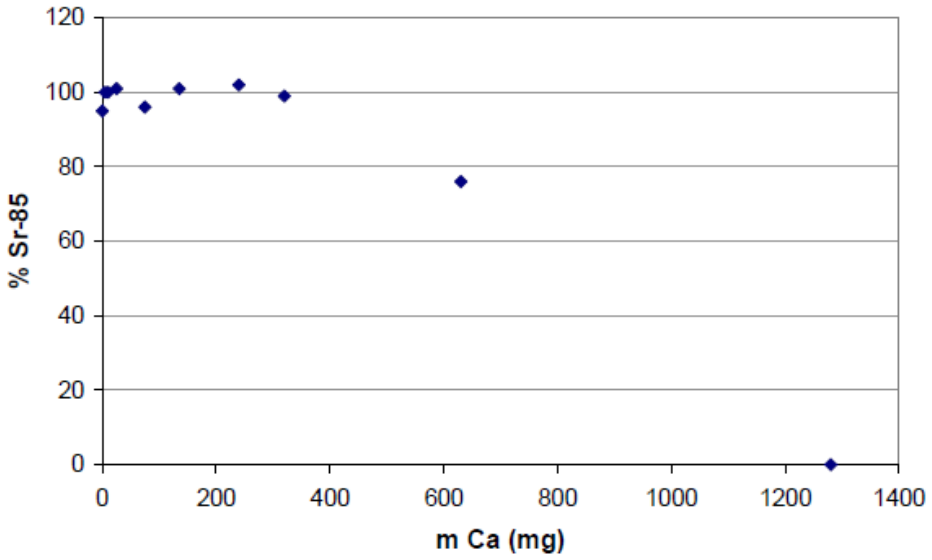

Abbildung 4.5.: Sr-Tracerausbeute in Abhängigkeit der Gesamtmasse an Calcium. [TRI16]

Im Allgemeinen gibt es mehrere Möglichkeiten zur Trennung von Ca und Sr, jedoch gilt es folgende Anforderung an die Ca-Ausfällung zu beachten. In einem zweiten Schritt nach der Entfernung der überschüssigen Calciumsalzfracht sollen auch noch andere Störionen dadurch entfernt werden, dass selektiv Strontium aus der Lösung ausgefällt wird. Um händelbare Mengen eines Niederschlages in ca. 1 L Lösung zu generieren, tritt das Problem auf, dass vergleichsweise hohe Salzstoffmengen als Sr-Carrier eingesetzt werden müssen. Stabiles Strontium kommt dafür nicht in Frage, da es das Radiostrontium von den Bindungsplätzen der Kronenether verdrängen würde, was einen im Vergleich zu Calcium um Größenordnungen höheren Verlust der Ausbeute zur Folge hätte. Die einzige Lösung des komplexen Problems ist also eine Fällungsmethode, bei der der Hauptanteil des chemisch ähnlichen und gleichzeitig im Vergleich zu Radium und Barium noch wenig interferierenden Calciums ohne Strontium selektiv aus der Lösung ausgefällt wird, wobei allerdings genug Calcium gelöst bleibt, um im nächsten Fällungsschritt eine Kopräzipitation des Strontiums zu ermöglichen und einen händelbaren Niedrschlag eines Stoffes, der eine geringere Löslichkeit als die Verbindung des ersten Fällungsschrittes aufweist, zu erzeugen. Die Variabilität der Calciumkonzentration würde zudem, vorausgesetzt es wird für eine anfangs ausreichend hohe Calciumkonzentration gesorgt, durch solch eine Methode vereinheitlicht und Vergleichbarkeit der Proben gewährleistet. Die Trennungsverfahren von Calcium und Strontium sind aufgrund der hohen chemischen Ähnlichkeit nicht sonderlich zahlreich. Zudem lassen sie sich oft nur in ähnlichen Konzentrationsbereichen beider zu

trennenden Ionen einsetzen. Bei einem großen Calciumüberschuss, wie hier vorhanden, stoßen diese Möglichkeiten an ihre Grenzen.

Schließlich wurde 2002 von einer Trennmethode berichtet, die auf der Unlöslichkeit von $Ca(OH)_2$ im basischen Milieu beruht [QC02]. Strontiumhydroxid besitzt diese Eigenschaft mit einer Löslichkeit von ca. 20 g/L nicht, weswegen hier separiert werden kann. Die Methode bedarf keiner besonderen Geräte oder Chemikalien, es wird lediglich NaOH eingesetzt. Durch Einstellen der NaOH-Konzentration auf eine 0,2M Gesamtlösung entsteht Calciumhydroxid, welches schlecht in Wasser löslich ist. Der Hauptanteil des Calciums wird also aus der Lösung ausgefällt, während ein Rest gelöstes Calcium verbleibt. Die Löslichkeit von Calciumhydroxid in Wasser bei 20°C ist mit 1,7 g/L angegeben, was einer Calciummasse von 910 mg entspricht. Die Probelösung weist zu diesem Zeitpunkt jedoch erst ein Volumen von ca. 800 mL auf, sodass die Gesamtmasse ca. 720 mg beträgt. Im nächsten Schritt wird eine Calciumhydrogenphosphatfällung angewandt [MCU13]. Diese nutzt die Kopräzipitation von Strontium mit dem in Lösung verbliebenen Calcium. Da die Löslichkeit von $CaHPO_4$ in Wasser mit 0,1 g/L wesentlich niedriger ist als die von $CaOH_2$, kommt es zur näherungsweise quantitativen Fällung. Die Calciumsalzfracht von ca. 720 mg ist für eine akzeptable Ausbeute zwar zu hoch, die Verwendung von zwei aufeinandergesteckten Trennsäulen und die daraus resultierende doppelte Kapazität von ca. 800 mg Calcium löst dieses Problem jedoch. Die auf diesen Grundideen basierende exakte Reaktionsvorschrift lässt sich im Anhang nachlesen.

Der Modellversuch zeigte (ähnlich wie im Eisenhydroxidfällungsschritt der Plutonium-Anreicherung) eine vernachlässigbare ^{85}Sr-Aktivität im Niederschlag, sodass ein Waschen des $Ca(OH)_2$-Niederschlages nicht erforderlich war. Die γ-spektrometrischen Messungen ergaben eine chemische Ausbeute von 93,5% der eingesetzten Strontiumaktivität im Hydrogenphosphatfällungsschritt, die Gesamtausbeute nach der Sr-Festphasenextraktion lag bei 86,8%. Die Anpassung des Modellversuches an die Realproben erfordert einige weitere Überlegungen. So ist für die Technik der Flüssigszintillation eine wesentlich geringere Traceraktivität von Nöten. Diese Aktivität liegt mit ca. 400 mBq und unter Einbeziehung der unterschiedlichen Nachweiseffizienzen für γ- und β-strahlende Radionuklide in einem Bereich, der für die zu erwartende ^{90}Sr-Aktivität in den Umweltproben angemessen scheint. Durch die unterschiedlichen und stark schwankenden Calciumkonzentrationen (z.B. Grundwasser und Regenwasser im Vergleich) wurde vor der Calciumhydroxidfällung ausreichend Calciumchlorid zugegeben, sodass die für die Hydrogenphosphatfällung erforderliche Calciumkonzentration sicher erreicht wird.

Statistische Unsicherheit der Methode

Da die statistische Unsicherheit bei Kernstrahlmessungen als POISSON-verteilt aufgefasst wird, gilt folgender Zusammenhang für die Unsicherheit der Zählrate c:

$$u^2(c) = \frac{c}{t} \tag{4.1}$$

Um die statistische Unsicherheit der Methode möglichst gering zu halten, sind also bei niedrigen Zählraten, wie in Umweltproben erwartet, lange Messzeiten notwendig. Demnach wurde eine Messzeit von einem Tag veranschlagt. Das Einwachsen der Tochter ^{90}Y, und somit die Änderung der Zählrate, ist schon sehr kurz nach der Trennung und während der langen Messzeit nicht mehr vernachlässigbar, weswegen nach der radiochemischen Trennung solange abgewartet wird, bis sich die ^{90}Y-Aktivität nicht mehr ändert. Dieses ist im säkularen Gleichgewicht der Fall, welches nach ca. drei Wochen erreicht ist.

4.2. Ergebnisse der AMS-Messungen

4.2.1. Berechnung der spezifischen Pu-Aktivitäten

Die Messung der Proben erfolgte mit Beschleuniger-Massenspektrometrie an der ETH Zürich. Die Zählraten der Nuklide ^{239}Pu und ^{240}Pu wurden stets als Isotopenverhältnis (at/at) zum Tracer ^{242}Pu angegeben. Die Aktivität der beiden getrennten Nuklide in den Proben wurden nach Blindwertkorrektur durch folgenden Ausdruck ermittelt:

$$a(^{239}\mathrm{Pu}) = (\frac{239}{242}) \cdot [\frac{n(^{239}\mathrm{Pu})}{n(^{242}\mathrm{Pu})}] \cdot m(^{242}\mathrm{Pu}) \cdot A_{spez}(^{239}\mathrm{Pu}) \tag{4.2}$$

Das atomare Verhältnis des ^{239}Pu zum Tracer wird aus der Messung erhalten, m bezeichnet die Masse des eingesetzten Tracers und A_{spez} steht für die spezifische Aktivität von reinem ^{239}Pu. Die Rechnung erfolgt analog für ^{240}Pu. Zur Berechnung der massenbezogenen Aktivität der Probe wird die Gesamtaktivität schließlich noch mit der Referenzmasse ins Verhältnis gesetzt.

4.2.2. Berechnung der Unsicherheiten

Unsicherheit der spezifischen Aktivitäten

Die Unsicherheit der in der Probe enthaltenen Masse berechnet sich auf Grundlage des GUM. Der Ausdruck wird partiell nach den fehlerbehafteten Größen abgeleitet und als Summe der mit den Unsicherheitsquadraten multiplizierten Ableitungsquadraten unter der Wurzel aufaddiert [GUM08]. Diese ergibt folgenden Term:

$$u[m(^{239}\mathrm{Pu})] = \sqrt{(\frac{239 \cdot m(^{242}\mathrm{Pu})}{242})^2 \cdot u^2[\frac{n(^{239}\mathrm{Pu})}{n(^{242}\mathrm{Pu})}] + [\frac{239 \cdot n(^{239}\mathrm{Pu})}{242 \cdot n(^{242}\mathrm{Pu})}] \cdot u^2[m(^{242}\mathrm{Pu})]} \tag{4.3}$$

Diese Rechnung wird analog für ^{240}Pu durchgeführt. Nach Multiplikation mit der spezifischen Aktivität der jeweiligen Plutoniumisotope und Division durch die Bezugsmasse,

deren beide Fehler hier als vernachlässigbar angesehen werden, ergeben sich die spezifischen Aktivitäten der Proben. Da jedoch die Summenaktivität von ^{239}Pu und ^{240}Pu angegeben wird, lautet die Unsicherheit der selbigen wie folgt:

$$u[A(^{239+240}\mathrm{Pu})] = \sqrt{[u(A^{239}\mathrm{Pu})]^2 + [u(A^{240}\mathrm{Pu})]^2} \tag{4.4}$$

Erkennungsgrenze der Plutoniumverhältnisse (at/at) gemäß DIN ISO 11929

Die Erkennungsgrenze a^* (EG) ist definiert als:

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot u(f_{239} = 0) \tag{4.5}$$

$k_{1-\alpha}$ ist 1,645 für das 95%-Vertrauensintervall mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%. Als Unsicherheit wird die berechnete Unsicherheit des Plutoniumverhältnis

$$f_{239} = \frac{^{239}\mathrm{Pu}}{^{242}\mathrm{Pu}} \tag{4.6}$$

des Blindwertes herangezogen. Die Erkennungsgrenze gibt an, ab welchem Wert ein physikalischer Effekt mit einer Sicherheit von 95% beobachtet werden kann.

Nachweisgrenze der spezifischen Aktivitäten gemäß DIN ISO 11929

Die Nachweisgrenze a$^{\#}$ (NWG) berechnet sich aus der Erkennungsgrenze durch folgenden Ausdruck:

$$a^{\#} = a^* + k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{u^2(f_{239}) \cdot (1 - \frac{a^{\#}}{f_{239}}) + \frac{u^2(f_{239}) \cdot a^{\#}}{f_{239}}} \tag{4.7}$$

Auch hier wurde eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% angelegt. Das Endergebnis wurde durch Iteration ermittelt. Die Berechnung des Nuklids ^{240}Pu erfolgte analog.

Überdeckungsbereich der spezifischen Aktivitäten gemäß DIN ISO 11929

Der Überdeckungsbereich ΔA (ÜB) ist der symmetrische Bereich um den Analysenwert, in dem der wahre Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% zu finden ist, für den $k_p = 1,645$ angenommen wurde. Er berechnet sich wie folgt:

$$\Delta A = \pm k_p \cdot u[A(^{239}Pu)] \tag{4.8}$$

Zusammenfassung der Pu-Ergebnisse mit Unsicherheiten und Überdeckungsbereichen

Tabelle 4.3.: Übersicht der Pu-Ergebnisse mit Unsicherheiten und Überdeckungsbereichen

Probe	***A*** **[µBq/kg]**	***u(A)*** **[µBq/kg]**	***ÜB(A)*** **[µBq/kg]**
Rohwasser	11,36	1,33	2,18
RegW Nov 2	58,90	1,74	2,86
T1 Acker	100433	4324	7113
B4 Acker	50767	30930	50881

Tabelle 4.3 zeigt eine Übersicht über die $^{239+240}$Pu-Aktivitäten der quantifizierbaren Proben mit ihren Unsicherheiten und 95%-Überdeckungsbereichen. Die Proben, die nicht aufgeführt sind, wiesen nach der Blindwertkorrektur durch „*full-process-blanks*“ keine Zählrate der bestimmten Nuklide mehr auf, lagen somit unterhalb von Erkennungs- und Nachweisgrenze.

4.3. Ergebnisse der Strontium-LSC-Messungen

4.3.1. Berechnung der spezifischen Aktivitäten

Die Berechnung der spezifischen Aktivitäten der bearbeiteten Proben basieren auf zwei Kalibrationsreihen, die aus [Fas16] übernommen wurde, da die theoretisch berechnete Nachweisgrenze für die Zwecke dieser Arbeit ausreichend niedrig war. Dabei wurden jeweils für ^{90}Sr und ^{85}Sr getrennt Standards verschiedener Aktivitätsniveaus hergestellt und die zugehörigen Gesamtzählraten beider Fenster ermittelt. Diese wurden nach Subtraktion der Hintergrundzählrate gegen die berechnete Aktivität aufgetragen und so zwei Kalibriergeraden erzeugt. Mathematische Voraussetzung der Kalibriergeraden ist, dass diese durch den Ursprung gehen muss. Der y-Achsenabschnitt wird somit gleich null gesetzt.

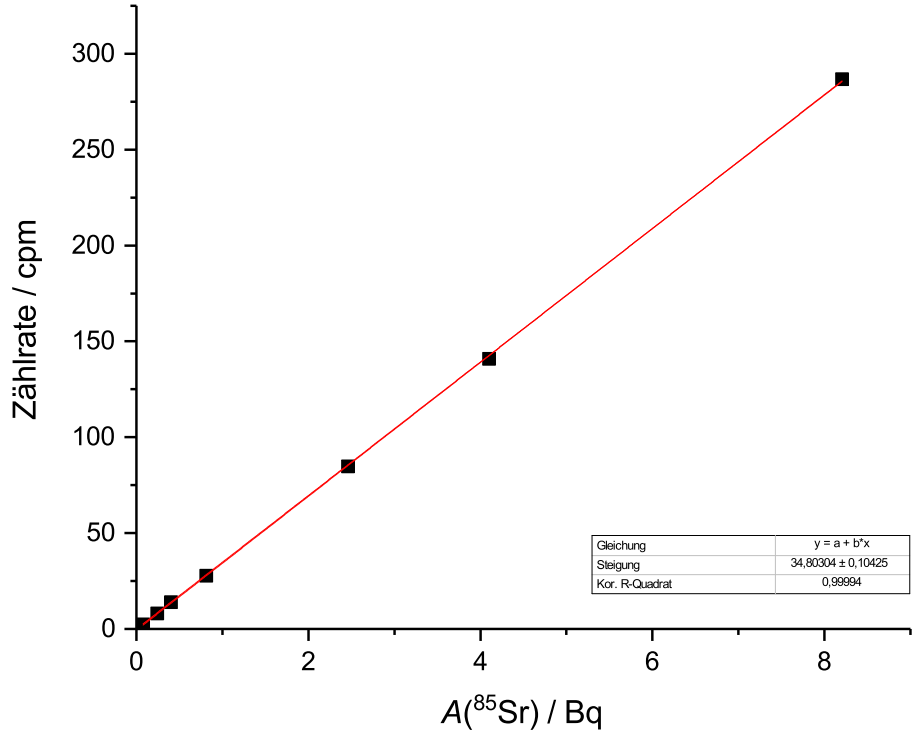

Abbildung 4.6.: Kalibriergerade des Tracers ^{85}Sr.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die lineare Regression mit $R^2 = 0,99994$ eine ausreichend gute Korrelation zeigt. Eine ähnliche Kalibrationsreihe wurde auch für ^{90}Sr

erzeugt: Die unterschiedlichen Steigungen der Kalibrationsgeraden sind durch das Gleichgewicht zwischen ^{90}Sr und ^{90}Y zu erklären, da nach Herstellung der Standards 3 Wochen gewartet wurde, bis das ^{90}Y eingewachsen war. Die Abweichung vom Faktor 2 kommt wiederum durch die unterschiedlich Zähleffizienz der Methode für verschieden Strahlungsarten im Vergleich zustande.

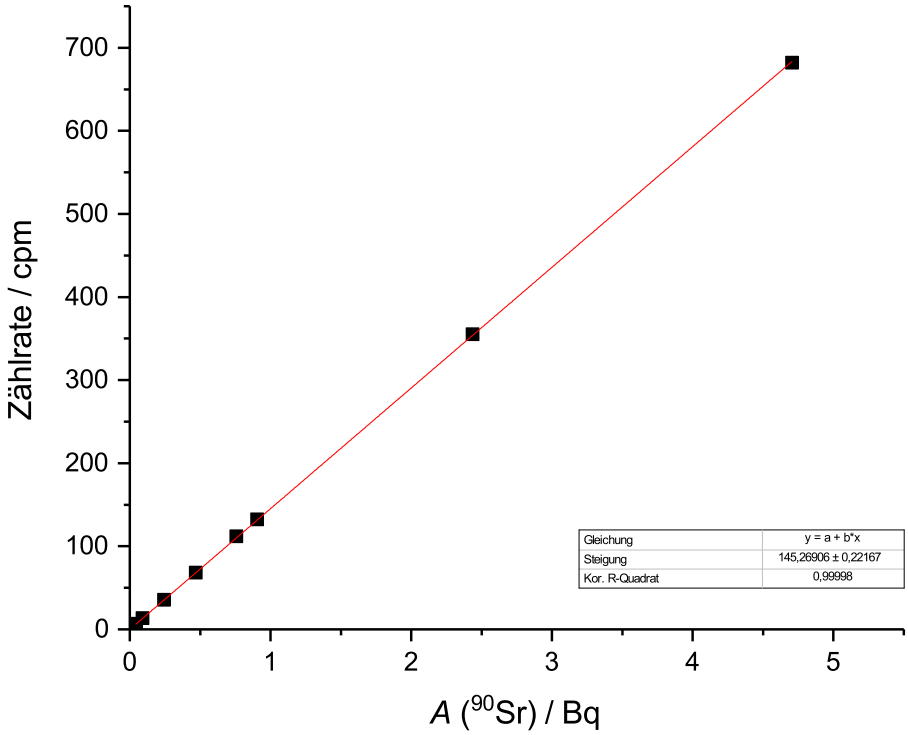

Abbildung 4.7.: Kalibriergerade des Analyten ^{90}Sr.

Auch für ^{90}Sr zeigt die Kalibrationsgerade eine gute Korrelation mit $R^2 = 0,99998$. Im nächsten Schritt können durch Kenntnis der Zählratenanteile des jeweils anderen Fensters in den Standardlösungen nun auch unbekannte Proben quantifiziert werden. Die ^{90}Sr-Aktivität berechnet sich dabei wie folgt:

$$A_{Sr90} = w_{Sr90} \cdot n_{Sr90} \tag{4.9}$$

Der Faktor n_{Sr90} bezeichnet die Summe der unbekannten Nettozählraten des ^{90}Sr in beiden

Fenstern, die mit Hilfe folgender Ausdrücke berechnet wird:

$$c_1 = r_{Sr85,1} \cdot n_{Sr85} + r_{Sr90,1} \cdot n_{Sr90} \tag{4.10}$$

$$c_2 = r_{Sr85,2} \cdot n_{Sr85} + r_{Sr90,2} \cdot n_{Sr90} \tag{4.11}$$

c_i bezeichnet dabei die Gesamtzählrate des Fensters i, der Anteil des Nuklids j im Fenster i wird aus der Kalibration bestimmt und ist hier mit den Faktoren $r_{j,i}$ gekennzeichnet. Werden die beiden Gleichungen nach den gesuchten Gesamtzählraten eines Nuklids in beiden Fenstern aufgelöst und gegenseitig eingesetzt, ergeben sich vier verschiedene von konstanten Parametern $r_{j,i}$ abhängige Ausdrücke für n_{Sr85} und n_{Sr90}, die der Einfachheit halber als Produkt der x_i mit den Zählraten c_i definiert werden:

$$n_{Sr85} = x_4 \cdot c_1 - x_3 \cdot c_2 \tag{4.12}$$

$$n_{Sr90} = x_1 \cdot c_2 - x_2 \cdot c_1 \tag{4.13}$$

Der letzte Term, der zur Berechnung der Aktivität benötigt wird, ist w_{Sr90}:

$$w_{Sr90} = \frac{1}{b_{Sr90} \cdot \gamma \cdot m} \tag{4.14}$$

Dabei steht b_{Sr90} für die Steigung der Kalibriergeraden des ^{90}Sr, γ für die Ausbeute des Tracers ^{85}Sr und m für die Bezugsmasse der Probe. Die Tracerausbeute berechnet sich durch das Verhältnis von gemessener Aktivität zu eingesetzter Aktivität. Die gemessene Aktivität kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden.

$$A_{Sr85} = \frac{k_{sr85}}{b_{sr85}} \cdot n_{sr85} \tag{4.15}$$

$$k_{Sr85} = 2^{\frac{t_m - t_0}{t_{1/2,Sr85}}} \tag{4.16}$$

Der Faktor k_{Sr85} ist dabei ein Korrekturfaktor zur Berücksichtigung des Zerfalls zwischen t_0, dem Bezugszeitpunkt des Tracers und t_m, dem Zeitpunkt der Messung. Dieser Faktor spielt bei der kurzen Halbwertszeit von ^{85}Sr ($t_{1/2,Sr85}$=64,9 d) eine wesentliche Rolle. Die Zerfallskorrektur des ^{90}Sr kann aufgrund der im Vergleich wesentlich höheren Halbwertszeit in den betrachteten Zeiträumen vernachlässigt werden. Im Folgenden sind die Aktivitätskonzentrationen, welche im Fall von Wasserproben auch den massenbezogenen Aktivitäten der Proben entsprechen mit ihren Unsicherheiten dargestellt. Die Berechnung der Unsicherheiten wird im nächsten Abschnitt genauer erläutert. Die Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen die berechneten Ergebnisse einschließlich ihrer Unsicherheiten aller Wasser- und Bodenproben.

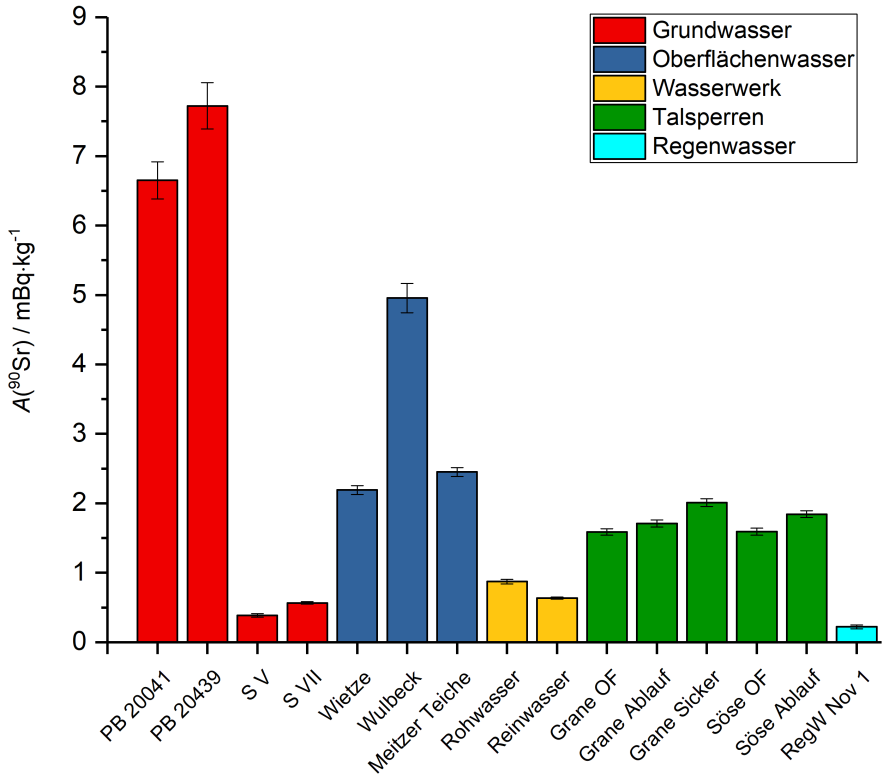

Abbildung 4.8.: massenbezogene Aktivitäten des Analyten ^{90}Sr in Proben verschiedener Gewässerarten mit berechneten Unsicherheiten.

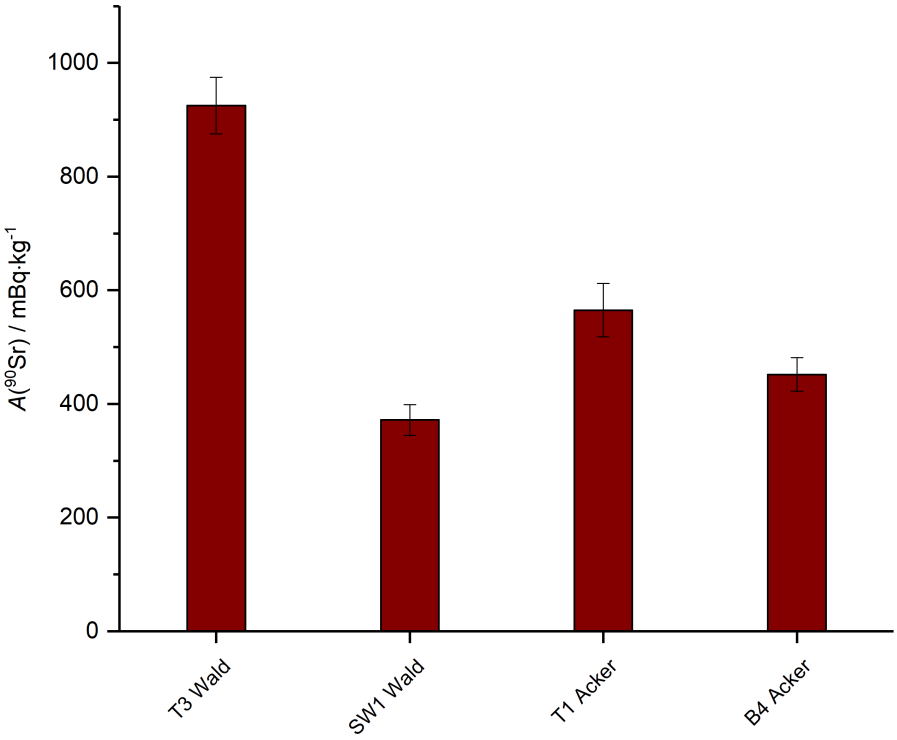

Abbildung 4.9.: massenbezogene Aktivitäten des Analyten ^{90}Sr mit ihren Unsicherheiten in den Bodenproben des Fuhrberger Feldes.

4.3.2. Berechnung der Unsicherheiten

Die Unsicherheit des berechneten Endergebnisses ergibt sich aus den partiellen ersten Ableitungen der Funktion nach den fehlerbehafteten Messgrößen [GUM08]. Zu Grunde liegt dabei folgender Ausdruck:

$$u(Y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}[(\frac{\delta Y}{\delta X_i}) \cdot u^2(x_i)]} \tag{4.17}$$

Der Ausdruck für die Unsicherheit von Gleichung 4.9 lautet somit wie folgt:

$$u(A_{Sr90}) = \sqrt{n_{Sr90}^2 \cdot u^2(w_{Sr90}) + w_{Sr90}^2 \cdot u^2(n_{Sr90})} \tag{4.18}$$

Die Unsicherheit von w_{Sr90} (Gleichung 4.14) kann durch folgenden Ausdruck berechnet werden:

$$u(w_{Sr90}) = \sqrt{w_{Sr90}^2 \cdot ((\frac{u(b_{Sr90})}{b_{Sr90}})^2 + (\frac{u(\gamma)}{\gamma})^2 + (\frac{u(m)}{m})^2)} \tag{4.19}$$

Die Unsicherheit von n_{Sr90} kann durch folgenden Ausdruck erhalten werden:

$$u(n_{Sr90}) = \sqrt{c_1^2 \cdot u^2(x_2) + x_2^2 \cdot u^2(c_1) + c_2^2 \cdot u^2(x_1) + x_1^2 \cdot u^2(c_2)} \tag{4.20}$$

4.3.3. Berechnung der charakteristischen Grenzen nach DIN 11929

Die Grundlage für die Berechnung der charakteristischen Grenzen der Ergebnisse bildet die DIN ISO 11929 [DIN11]. Diese beinhaltet die Werte der Erkennungsgrenze, der Nachweisgrenze und des Überdeckungsbereiches. Die Rechnungen werden im Folgenden erläutert.

Erkennungsgrenzen

Die Erkennungsgrenze a* gibt den Wert einer Messung an, bei der ein beobachteter physikalischer Effekt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bestätigt werden kann. Sie wird mit folgendem Ausdruck berechnet:

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot u(A_{Sr90} = 0) \tag{4.21}$$

Der Faktor $k_{1-\alpha}$ repräsentiert das Quantil der Standardnormalverteilung für einen Fehler 1. Art. Im Falle von $A_{Sr90} > a^*_{Sr90}$ liegt die Wahrscheinlichkeit des Fehlers, anzunehmen Strontium sei in der Probe enthalten, obwohl das Gegenteil der Fall ist, niedriger als α. Für diese Arbeit wird das 95% -Vertrauensintervall verwendet, was $\alpha = 0,05$ entspricht. Es ergibt sich daraus ein Wert für den Faktor $k_{1-\alpha}$ von 1,645. Wird die ^{90}Sr-Aktivität in dem Ausdruck für die Unsicherheit derselbigen (Gleichung 4.22) gleich null gesetzt, so ergibt sich Gleichung 4.23.

$$u(A_{Sr90}) = \sqrt{(\frac{A_{Sr90}}{w_{Sr90}})^2 \cdot u^2(w_{Sr90}) + w^2_{Sr90} \cdot u^2(n_{Sr90})} \tag{4.22}$$

$$u(A_{Sr90} = 0) = w_{Sr90} \cdot u(n_{Sr90}) \tag{4.23}$$

Daraus folgt für die Erkennungsgrenze:

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot w_{Sr90} \cdot u(n_{Sr90}) \tag{4.24}$$

Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze $a^{\#}$ wird aus der Erkennungsgrenze berechnet und gibt den Wert an, bei dem die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler zweiter Art unter den Wert von 5% sinkt. Die Nachweisgrenze ist für jede Probe eine unterschiedliche, da sie von probenspezifischen Parametern abhängt. Es wurde wiederum das Quantil der Standardnormalverteilung von $k_{1-\beta} = 1,645$ verwendet. Die Berechnungsgrundlage liefert folgender Term:

$$a^{\#}_{Sr90} = a^{*}_{Sr90} + k_{1-\beta} \cdot u(n_{Sr90}) \tag{4.25}$$

Im ersten Schritt der Berechnung wird $a^{\#}_{Sr90}$ gleich der berechneten ^{90}Sr-Aktivität gesetzt, was folgenden Ausdruck ergibt:

$$a^{\#}_{Sr90} = a^{*}_{Sr90} + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{(\frac{a^{\#}_{Sr90}}{w_{Sr90}})^2 \cdot u^2(w_{Sr90}) + w^2_{Sr90} \cdot (\frac{a^{*}_{Sr90}}{k_{1-\alpha}})^2} \tag{4.26}$$

Im zweiten Schritt wird das erzeugte Ergebnis in den gleichen Ausdruck eingesetzt und solange iteriert, bis sich das Ergebnis nicht mehr ändert.

Überdeckungsbereiche

Da in dieser Arbeit aus verschiedenen Gründen auf Mehrfachbestimmungen verzichtet wurde, ist es statistisch erforderlich, das Endergebnis mit einem Überdeckungsbereich anzugeben. Dieser von der gewählten Irrtumswahrscheinlichkeit abhängige Überdeckungsbereich gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit der wahre Wert innerhalb der Vertrauensgrenzen zu finden ist. Der Überdeckungsbereich wird mit folgender Formel berechnet:

$$\Delta(A_{Sr90}) = \pm k_p \cdot u(A_{Sr90}) \tag{4.27}$$

Der Faktor k_p ist von der Irrtumswahrscheinlichkeit von hier gewählten 5% abhängig

und hat den Wert $k_p = 1,645$. Das Endergebnis muss folgende Bedingung erfüllen, wenn mit Sicherheit gesagt werden soll, dass sich der wahre Wert mit 95% Wahrscheinlichkeit innerhalb von $A_{Sr90} \pm \Delta A_{Sr90}$ befindet:

$$A_{Sr90} - \Delta(A_{Sr90}) \geq a^{\#}_{Sr90} \tag{4.28}$$

Tabelle 4.4.: Massenbezogene Sr-Aktivitäten und ihre charakteristischen Grenzen gemäß DIN ISO 11929 im Überblick

Probe	***A*** **[mBq/kg]**	***EG*** **[mBq/kg]**	***NWG*** **[mBq/kg]**	***ÜB*** **[mBq/kg]**
PB 20429	0,064	0,026	0,052	0,026
PB 20041	6,650	0,140	0,283	0,532
PB 20439	7,723	0,163	0,328	0,671
PB 20304	0,033	0,041	0,081	0,041
S V	0,385	0,049	0,098	0,050
S VII	0,565	0,028	0,057	0,035
Wietze	2,191	0,052	0,105	0,125
Wulbeck	4,956	0,105	0,213	0,423
Meitzer Teiche	2,451	0,056	0,112	0,128
Rohwasser	0,873	0,046	0,092	0,066
Reinwasser	0,636	0,025	0,050	0,034
Grane OF	1,588	0,037	0,075	0,092
Grane Ablauf	1,709	0,041	0,082	0,101
Grane Sicker	2,010	0,070	0,140	0,105
Söse OF	1,592	0,041	0,082	0,097
Söse Ablauf	1,843	0,046	0,092	0,104
RegW Nov 1	0,221	0,052	0,104	0,053
RegW Nov 2	1,343	0,198	0,635	0,740
T3 Wald	924,913	70,270	140,827	81,743
SW1 Wald	371,634	42,319	84,768	44,761
T1 Acker	564,918	74,468	149,137	77,309
B4 Acker	451,716	44,660	89,470	48,344

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Methodenentwicklung

Die entwickelte Methode ist sehr gut geeignet, um sowohl die Plutoniumisotope ^{239}Pu und ^{240}Pu als auch ^{90}Sr aus ein und demselben Probevolumen zu bestimmen. Da geringe Konzentrationen von Pu und Sr vorlagen, musste auf eine möglichst hohe Ausbeute geachtet werden. Die Verfahrensausbeute des Tracers ^{238}Pu lag im Modellversuch bei insgesamt 71,9%, was als zufriedenstellend bezeichnet werden kann. In den Realproben lagen die Verfahrensausbeuten niedriger, was unter anderem auf die unterschiedlichen Matrizes und unterschiedlich zusammengesetzte Salzfrachten zurückzuführen ist, aber auch auf den Fakt, dass die AMS-Probenpräparation im Modellversuch nicht berücksichtigt wurde. Aufgrund von zusätzlichen Arbeitsschritten wie der wiederholten Eisenhydroxidfällung und einiger anderer Schritte, wie dem Brennen in Porzellantiegeln sowie Verreiben mit Niobpulver traten zusätzliche Verluste auf, die sich in der Auswertung zeigten. Da die Zählraten in den AMS-Messungen eher zu niedrig als zu hoch waren, kann überlegt werden, die ^{242}Pu-Tracermenge zu verdoppeln, da in diesem Bereich noch nicht mit nachteiligen instrumentellen Effekten zu rechnen ist.

Die Strontiummethode zeigte im Modellversuch eine Verfahrensausbeute von 86,8%, was für viele Teilschritte einen sehr guten Wert darstellt. Abhängig von der Salzfracht der verschiedenen Gewässerarten konnten diese Verfahrensausbeuten auch in den Realproben erreicht werden, die Ausbeute wies nur bei einer Regenwasserprobe einen Wert unter 50% auf. Dies ist keine Selbstverständlichkeit, da im Modellversuch auf einem wesentlich höheren Aktivitätsniveau gearbeitet wurde. Anhaftungen an Gefäßwänden beispielsweise stellen bei niedrigen Aktivitäten ein größeres Problem dar. Die gewählte Tracermenge stellte sich als gute Wahl heraus und deckte einen Konzentrationsbereich ab, der dem der Realproben entsprach. Auch ist es trotz der niedrigen Halbwertszeit des ^{85}Sr nicht erforderlich gewesen, während der Probenbearbeitung in mehreren Monaten die Tracermenge anzupassen. Bei einem starken Ungleichgewicht zwischen der Zählrate des Tracers und der Zählrate des Analyten in den verschieden definierten Fenstern wäre es zu einer starken

Erhöhung der Unsicherheiten gekommen, sodass Aussagen über spezifische Aktivitäten im Vergleich nicht mit Sicherheit hätten erfolgen können. Im gesamten Verfahren wurden im Wesentlichen handelsübliche anorganische Salze verwendet, die sich nicht durch besondere gesundheitliche Risiken auszeichnen. Auch unter dem Kostengesichtspunkt stellten diese Chemikalien kein Problem dar. Einzig und allein die Verwendung von zwei Trennsäulen pro Probe war kostenrelevant. Es wäre zwar eine Möglichkeit gewesen, das Gesamtverfahren im halben Volumen destillierten Wassers durchzuführen, um auch die Calciuminterferenz zu halbieren und nur eine Trennsäule pro Probe zu verwenden, dies führte jedoch zu Problemen, die Salzkruste vollständig zu lösen, weswegen bei dieser Möglichkeit nicht mehr davon auszugehen gewesen wäre, sämtliches Radiostrontium zu analysieren. Die Bearbeitungszeit pro Probe lag in Summe zwar bei rund vier Tagen, im Falle einer ausreichend großen Laborausstattung könnten aber viele Proben gleichzeitig bearbeitet werden. Limitierender Faktor ist dann die Messzeit der Flüssigszintillation von einem Tag. Da die Nachweisgrenzen für alle Proben ausreichend niedrige Werte aufwiesen, könnte diese Messzeit auch nach unten korrigiert werden. Die Bearbeitung von Proben höherer Aktivitäten stellt zudem kein großes Problem dar, es sind jedoch die Kapazitätsgrenzen der Trennsäule sowie eine geeignete Wahl der ^{85}Sr-Traceraktivität zu beachten. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Methode universell für Umweltproben sowohl im Low-Level-Bereich als auch für höhere Aktivitäten einsetzbar ist und keiner besonderen Chemikalien und Laborausstattung während der Probenpräparation bedarf.

5.2. Strontium

Aufgrund der niedrigen Nachweisgrenzen des Verfahrens konnte in nahezu allen bearbeiteten Proben Strontium nachgewiesen werden. Einzig und allein in den Proben „RegW Nov 2“, „PB 20429“ und „PB 20304“ lagen die Messwerte mit ihrem 95%-Überdeckungsbereich unterhalb der Nachweisgrenze. Im Falle des Regenwassers lag dies unter anderem an der niedrigen Ausbeute, im Falle der Pegelbrunnen war zwar eine ausreichende Verfahrensausbeute gegeben, auf dieser Grundlage konnte dennoch kein Strontium quantifiziert werden. Die restlichen Proben wiesen massenbezogene Aktivitäten von bis zu einigen mBq/kg auf. Der Maximalwert der Wasserproben lag bei 6,7 mBq/kg (PB 20439), der Minimalwert bei 0,2 mBq/L (RegW Nov 1). Abbildung 5.1 fasst die massenbezogenen Aktivitäten der Wasserproben zusammen.

Werden die Grundwasserproben miteinander verglichen, so zeigen sich generelle Schwankungen. Die Aktivitäten der beiden Proben der Schwengelpumpe (SV, SVII), liegen deutlich niedriger als die Grundwasserproben PB 20041 und PB 20439. Auch innerhalb der

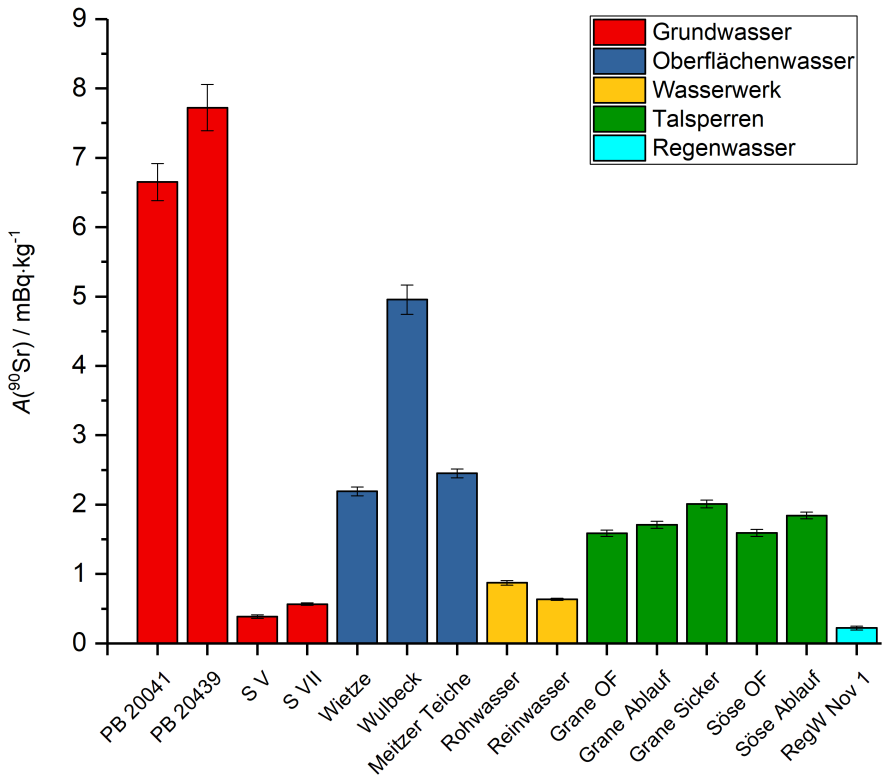

Abbildung 5.1.: Zusammenfassung der massenbezogenen ^{90}Sr-Aktivitäten aller Wasserproben.

Pegelbrunnen-Proben zeigen sich starke Schwankungen. So ist, in Fließrichtung betrachtet, im ersten und letzten Pegelbrunnen kein Strontium nachzuweisen, die beiden mittleren Pegelbrunnen aber weisen die höchsten ^{90}Sr-Werte auf. Eine Tendenz der An- oder Abreicherung in Fließrichtung kann demnach nicht erkannt werden. Zwar handelt es sich beim Grundwasserleiter des Fuhrberger Feldes nicht um ein statisches, sondern dynamisches System (siehe SV und SVII), solch große Aktivitätsunterschiede der Pegelbrunnen im zeitlichen Verlauf sind jedoch eher unwahrscheinlich. Eine möglicher Einflussfaktor ist das vom Grundwasser durchflossene Grundgestein. Dies kann, je nach Beschaffenheit eine verschieden große Filterwirkung aufweisen und somit ortsabhängig die Strontiumkonzentration im Wasser beeinflussen.

Die Proben „Rohwasser“ und die Trinkwasserprobe „Reinwasser“ lassen den Aufreinigungsvorgang im Wasserwerk erkennen. So zeigt die Trinkwasserprobe eine im Vergleich etwas niedrigere ^{90}Sr-Aktivität als die Rohwasserprobe. Auch ist hervorzuheben, dass die Trinkwasserprobe zu den Proben mit den niedrigsten ^{90}Sr-Gehalten gezählt werden kann, der Wert von 0,6 mBq/kg unterschreitet die in der Trinkwasserverordnung angegebene

Referenz-Aktivitätskonzentration von 4,9 Bq/L um Größenordnungen. [TWV15]

Die Oberflächengewässer (Wietze, Wulbeck und Meitzer Teiche) weisen massenbezogene Aktivitäten im Bereich von ca. 2 mBq/kg bis 5 mBq/kg auf. Zwischen stehenden und fließenden Gewässern lässt sich kein Unterschied feststellen, die ^{90}Sr-Aktivität der Probe „Wulbeck“ liegt circa doppelt so hoch wie die der beiden Proben „Wietze“ und „Meitzer Teiche“, die sich auf einem ähnlichen Aktivitätsniveau befinden. Die Proben der Harztalsperren zeigen massenbezogene Aktivitäten mit nur sehr geringer Streuung im Bereich von ca. 2 mBq/kg. Im Vergleich zu den Proben von Oberfläche und Ablauf der Talsperren zeigt das Sickerwasser eine geringfügig höhere Aktivität. Dies ist auf die generelle Anreicherung vieler Nuklide im Sickervorgang durch den Talsperrendamm zurückzuführen.

Die quantifizierbare Regenwasserprobe „RegW Nov 1“ zeigt von allen Proben die niedrigste Strontiumaktivität, in der zweiten Regenwasserprobe konnte kein Strontium quantifiziert werden. Da die Salzkonzentrationen in Regenwasser generell niedriger liegen als in anderen Umweltwasserproben, waren auch niedrige Strontiumaktivitäten zu erwarten. Der Fakt, dass überhaupt Strontium nachgewiesen werden kann, ist durch den Vorgang der Resuspension begründet, bei dem strontiumhaltige Stäube in die Atmosphäre aufgewirbelt und wieder abgeregnet werden.

Zwischen den Wasser- und Bodenproben bestanden große Unterschiede, so wiesen die Bodenproben um Größenordnungen höhere Aktivitätsniveaus auf, hier wurden massenbezogene Aktivitäten von einigen Hundert mBq/kg ermittelt. Dies kann durch die Deposition des Strontiums aus der Atmosphäre in den Boden erklärt werden. Dieser stellt zum einen viele Sorptionsplätze zur Verfügung, zudem erfolgt die Durchmischung und Einstellung von Gleichgewichten im Medium wesentlich langsamer als es bei gelöstem Sr^{2+} in Wasser der Fall ist. Bedingt durch diese Verteilung in einer hohen Masse Wasser und die im Vergleich konzentrierte Aktivität in der oberen Schicht des Bodens kommt es zu den starken Unterschieden in den massenbezogenen Aktivitäten. Innerhalb der Bodenproben scheint es keinen Einfluss zu haben, ob der Boden landwirtschaftlich genutzt wird oder bewaldet ist. Eine Tendenz, ob Waldboden oder Ackerboden eine höhere spezifische Aktivität aufweist, lässt sich aus der geringen Probenanzahl nicht ableiten.

5.3. Plutonium

Trotz der niedrigen Konzentrationen in den Wasser- und Bodenproben konnten durch die nachweisstarke Technik der Beschleunigermassenspektrometrie in vier Proben Plutonium nachgewiesen werden. Tabelle 5.1 zeigt die Aktivitäten dieser im Vergleich.

Tabelle 5.1.: Übersicht der Pu-Ergebnisse mit Unsicherheiten und Überdeckungsbereichen

Probe	***A*** **[µBq/kg]**	***u(A)*** **[µBq/kg]**	***ÜB(A)*** **[µBq/kg]**
Rohwasser	11,36	1,33	2,18
RegW Nov 2	58,90	1,74	2,86
T1 Acker	100433	4324	7113
B4 Acker	50767	30930	50881

Es wird ersichtlich, dass, ähnlich wie im Falle des Strontiums, in den beiden quantifizierbaren Bodenproben „T1 Acker“ und „B4 Acker“ eine um Größenordnungen höhere Plutoniumaktivität von 100 mBq/kg, beziehungsweise 50 mBq/kg festzustellen ist. Auch hier ist dieses durch die Deposition aus der Atmosphäre auf den Boden und die langsame Durchmischung des Mediums und daraus resultierende niedrige Bezugsmasse der obersten Bodenschicht zu begründen. Da es sich bei den beiden Proben um gleichartige handelt, kann vermutet werden, dass die Art der Probe einen Einfluss auf die Plutoniumaktivität hat. Bei den Proben des Ackerlandes handelt es sich um gut durchmischte Bodenproben, während die Proben des Waldbodens ein eher ungestörtes System darstellen. Zusätzlich sind sie von einer Schicht verrottenden organischen Materials von ca. 10 cm Stärke (Litterauflage) bedeckt. Es wäre möglich, dass Plutonium in dieser Auflage am organischen Material sorbiert wurde, weswegen in den Bodenproben des Waldes im Vergleich zu den Bodenproben des Ackerlandes keine Aktivität nachgewiesen werden konnte. Die Rohwasserprobe wies eine massenbezogene Aktivität von 11 µBq/kg auf und somit die niedrigste der gemessenen. Der Fakt, dass im Rohwasser Plutonium nachgewiesen werden konnte und im Reinwasser nicht, ist darauf zurückzuführen, dass im Wasserwerk eine Eisenhydroxidfällung als Aufbereitungsschritt des Trinkwassers durchgeführt wird. Wie in dieser Arbeit ebenfalls verwendet, wird das vorhandene Plutonium neben anderen Verbindungen mit ausgefällt. Die Messung von Plutonium in der Regenwasserprobe „RegW Nov 2“ kann ebenfalls wie bei Strontium durch die Aufwirbelung von Plutoniumpartikeln und Abregnung derselbigen, der Resuspension, erklärt werden.

6. Zusammenfassung und Fazit

Die Arbeit beinhaltete die Methodenentwicklung für Bestimmung von ^{90}Sr, ^{239}Pu und ^{240}Pu aus ein und demselben Probenvolumen. Es konnte ein Verfahren entwickelt werden, welches Plutonium mit Hilfe einer Eisenhydroxidfällung aus der Lösung anreicherte und anschließend durch eine doppelte Festphasenextraktion aufreinigen konnte. Das Gesamtverfahren erbrachte im Modellversuch eine Gesamtausbeute von 71,9%. Die eigentliche Messung des Plutoniums erfolgte extern an der ETH Zürich durch Beschleuniger-Massenspektrometrie. Das in Lösung verbliebene Sr wurde nach der Entfernung des überschüssigen Calciums durch eine Calciumhydroxidfällung im basischen Milieu mit Hilfe von Hydrogenphosphat und dem restlichen Calcium ausgefällt. Nach dieser Anreicherung erfolgte eine Sr-Festphasenextraktion und die Messung durch Flüssigszintillation. Mit dieser entwickelten Methode konnte eine Gesamtverfahrensausbeute von 86,8% erreicht werden. Bei Bearbeitung der Realproben traten zwar je nach Salzfracht kleinere Probleme auf, dennoch konnten nahezu alle Wasserproben mit niedrigen Nachweisgrenzen quantifiziert werden. Durch die LSC-Messungen konnte mit einigen Ausnahmen in allen Proben Strontium nachgewiesen werden. Die Wasserproben zeigten spezifische ^{90}Sr-Aktivitäten von bis zu einigen mBq/kg. Die Messwerte der Proben zeigten starke Unterschiede zwischen verschiedenen Probearten, so lagen die massenbezogenen Aktivitäten der Bodenproben um Größenordnungen höher als in den Wasserproben. Aber auch innerhalb der Wasserproben zeigten sich Unterschiede zwischen Grund- Oberflächen- und Regenwasserproben, zudem gab es auch lokale Unterschiede der ^{90}Sr-Aktivität zwischen Pegelbrunnenproben sowie Unterschiede der gleichen Probenahmestelle im zeitlichen Verlauf. Trotz sehr niedrigen Plutoniumkonzentrationen konnten durch die nachweisstarke Methode der Beschleuniger-massenspektrometrie vier Proben quantifiziert werden. Diese lagen wie bei Strontium in der Größenordnung von mBq/kg für die Bodenproben, im Bereich von µBq/kg für die Wasserproben, was eine Gemeinsamkeit darstellt, zudem konnte für das unaufgearbeitete Rohwasser ein im Vergleich hoher Wert festgestellt werden. Auch im Regenwasser war Plutonium neben Strontium Plutonium nachzuweisen. die restlichen Proben enthielten keine messbare Pu-Aktivität. Im Rahmen des Projektes „TransAqua“ können die beiden gemessenen Elemente nun in den Gesamtzusammenhang eingeordnet werden.

AMS *Accelerator Mass Spectrometry*, Beschleunigermassenspektrometrie

BMBF Bundesministerium für Bildung und Forschung

BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

SF *Spontaneous Fission*, Spontanspaltung

PMT *Photomultiplier Tube*

LSC *Liquid Scintillation Counting*, Flüssigszintillation

DIPN Diisopropylnaphtalin

PPO 2,5-Diphenyloxazol

Bis-MSB 1,4,-Bis(2-Methylstyryl)benzol

TEVA *Tetra Valent Actinides*

PB Pegelbrunnen

OF Oberfläche

ICP-OES *Inductive Coupled Plasma Optical Emission Sepctroscopy*

SPE *Solid Phase Extraction*, Festphasenextraktion

HPGe *High Purity Germanium*

p.a. *pro analysi*

GUM *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements*

EG Erkennungsgrenze

NWG Nachweisgrenze

ÜB Überdeckungsbereich

Abbildungsverzeichnis

2.1. Zerfallschema von ^{90}Sr und ^{90}Y. 7
2.2. Pourbaix-Diagramm von Plutonium. [Run00] 10
2.3. Schematische Abbildung des Wasserkreislaufes. [haac] 11
2.4. Hannovers Trinkwassergewinnungsgebiete mit dem Fuhrberger Feld im Norden Hannovers, sowie dem Wasserwerk Grasdorf und einiger Talsperren im Harz. 12
2.5. Naturräumliche Einheiten des Schutzgebietes Fuhrberger Feld. [Fü14] . . . 13
2.6. Luftaufnahme der Granetalsperre. [haaa] 14
2.7. Luftaufnahme der Sösetalsperre. [haab] 14

3.1. Strukturformel des Kronenethers (links) und dreidimensionale Darstellung als Dinitratkomplex (rechts). [TRI16] 16
3.2. Kapazitätsfaktoren des Sr-Harzes für verschiedene Ionen, abhängig von der Salpetersäurekonzentration [HP92]. 16
3.3. Zusammensetzung des Szintillatorcocktails „*UltimaGoldAB*“ des Herstellers PerkinElmer. 17
3.4. Schematische Funktionsweise der Flüssigszintillation. [Sti16] 18
3.5. β-Spektren von ^{90}Sr im Gleichgewicht mit ^{90}Y (grün), Signal der Gammalinie von ^{85}Sr (blau) und dem gemeinsamen Spektrum beider Messungen (rot). [Fas16] 19
3.6. Kapazitätsfaktoren verschiedener Elemente in Abhängigkeit der Konzentration des Lösungsmittels HNO_3 (links) und HCl (rechts).[Hor95] 22
3.7. Schaltplan und Schema zur Funktionsweise eines Germanium-Halbleiterdetektors. [Wal15] 23
3.8. Probenahmestellen im Querschnitt der Sösetalsperre. Rot eingekreist sind die Entnahmestellen an Oberfläche und Ablauf. [004] 26
3.9. Probenahmestellen im Fuhrberger Feld, die Grundwasserprobenahmen sind in rot markiert, die Oberflächengewässer blau, Bodenproben in braun. Es handelt sich um eine abgeänderte Karte der BGR. 27

4.1. Fließschema der entwickelten Gesamtmethode. (Die Abkürzung SPE steht für „*Solid Phase Extraction*“, Festphasenextraktion.) 29
4.2. Kapazitätsfaktoren von potenziellen Störionen der Festphasenextraktionen von Plutonium (links) in Salpetersäure und Salzsäure verschiedener Konzentrationen sowie von Sr (rechts) in Salpetersäure verschiedener Konzentrationen [HP92][Hor95]. 30
4.3. Schema zur Verwendung der verschiedenen Tracer. 31
4.4. α-Spektrum des hergestellten Präparates im Modellversuch. Die Messzeit betrug 7 Tage. 32
4.5. Sr-Tracerausbeute in Abhängigkeit der Gesamtmasse an Calcium. [TRI16] . 35
4.6. Kalibriergerade des Tracers ^{85}Sr. 41
4.7. Kalibriergerade des Analyten ^{90}Sr. 42
4.8. massenbezogene Aktivitäten des Analyten ^{90}Sr in Proben verschiedener Gewässerarten mit berechneten Unsicherheiten. 45
4.9. massenbezogene Aktivitäten des Analyten ^{90}Sr mit ihren Unsicherheiten in den Bodenproben des Fuhrberger Feldes. 46

5.1. Zusammenfassung der massenbezogenen ^{90}Sr-Aktivitäten aller Wasserproben. 53

Tabellenverzeichnis

2.1. Auswahl von Pu-Isotopen mit ihren Eigenschaften Halbwertszeit, spez. Aktivität, Zerfallsart (SF=Spontanspaltung) und Zerfallsenergie inklusive zugehöriger Wahrscheinlichkeit [Cla08][Hou08][JM06] 9

3.1. Verwendetes Probenmaterial mit Probenart und Probenahmedatum 25

4.1. Kenndaten der verwendeten Tracerlösungen 31
4.2. Kenndaten der verwendeten Sr-Tracerlösung 34
4.3. Übersicht der Pu-Ergebnisse mit Unsicherheiten und Überdeckungsbereichen 40
4.4. Massenbezogene Sr-Aktivitäten und ihre charakteristischen Grenzen gemäß DIN ISO 11929 im Überblick 50

5.1. Übersicht der Pu-Ergebnisse mit Unsicherheiten und Überdeckungsbereichen 55

Literaturverzeichnis

[004] 004 http://www.harzwasserwerke.de/fileadmin/userupload/images/soesetalsperre-querschnitt.png abgerufen am 02.10.2017.

[AG15] Stadtwerke Hannover AG. Natürlich aus der Region. Seit über 100 Jahren., 2015.

[Bis09] Tanja Bisinger. *Bestimmung von Plutonium-Isotopen in der Umwelt mittels Alphaspektrometrie und AMS.* PhD thesis, Leibniz Universität Hannover, 2009.

[CH04] W. van Berk C. Hansen. Retracing the development of water quality in water works applying reactive controlled material flux analyses. *Aquatic Sciences*, 2004.

[Cla08] Hecker S. S. Jarvine G. D. und Neu M. P. Clark, D. L. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements Volume 2.* L.R. Morss, Norman M. Edelstein, Jean Fuger, Joseph J. Katz, 2008.

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

[Fü14] Katja Fürstenberg. *Wasserschutzgebiet Fuhrberger Feld: Das 3D - Modell als Bewirtschaftungswerkzeug.* 2014.

[Fas16] S. Fassbender. Nachweis von Radionukliden in norddeutschen Trinkwasserreservoiren. Master's thesis, Leibniz Universität Hannover, 2016.

[Fra09] Postma D. et al. Franken, G. Acid groundwater in an anoxic aquifer - reactive

transport modelling of buffering processes. *Applied Geochemistry*, (24):890–899, 2009.

[GC13] C. G. Choppin, Ekberg. *Radiochemistry and nuclear chemistry.* Elsevier, Amsterdam, 2013.

[GF97] Wilhelmus H.M. Duijnisveld Jürgen Böttcher Otto Strebel Gudrun Franken, Martina Puhlmann. *Auswirkung saurer atmosphärischer Deposition bei Nadelwald auf Stoffanlieferung an das Grundwasser und Stoffumsetzungen in einem Aquifer aus basenarmen Sanden, Kapitel 1-2.* Bundesanstalt für Geowissenschaften, 1997.

[GUM08] *GUM Guideline to the expression of uncertainty in measurements.* Bureau international des Poids et Mesures, 2008.

[haaa] 002 http://talis.harzwasserwerke.de/images/hwwi0120.jpg abgerufen am 02.10.2017.

[haab] 003 http://talis.harzwasserwerke.de/images/hwwi0184.jpg abgerufen am 02.10.2017.

[haac] 001 http://www.wasser.rlp.de/servlet/is/1203/WKL.jpg abgerufen am 02.10.2017.

[Hor95] Dietz M. Chiarizia R. Diamond H. Maxwell S. Nelson M. Horwitz, E. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Analytica Chimica Acta*, 310:63–78, 1995.

[Hou08] Ross P. Hou, X. P. critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Analytica Chimica Acta*, 608:105–139,, 2008.

[HP92] Dietz M. pp. 310 ; Horwitz P., Chiarizia R. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10 (2), 1992.

[HSW05] E. Hrnecek, P. Steier, and A. Wallner. Determination of plutonium in environmental samples by AMS and alpha spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 63(5-6):633–638, November 2005.

[JM06] J. Galy J. Magill, G. Pfennig. *Karlsruher Nuklidkarte, 7. Aufl.* 2006.

[Kó12] Nagy N.M. Kónya, J. *Nuclear and radiochemistry. 1. Aufl.,*. Elsevier, London, Waltham., 2012.

[L'A12] M.J. L'Annunziata, M.F. und Kessler. *Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice. In: Handbook of radioactivity analysis. 3. Aufl., S. 423–573.* Elsevier, Amsterdam, Boston, 2012.

[Mü95] Rudolf Müller. *Grundlagen der Halbleiterelektronik. , 7. Auflage.* Springer Verlag GmbH, 1995.

[MCU13] Sherrod L. Maxwell, Brian K. Culligan, and Robin C. Utsey. Rapid determination of radiostrontium in seawater samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(2):867–875, November 2013.

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

[Mic07] Rolf Michel. Gegenwärtiger Stand der Strahlenforschung auf dem Gebiet der Radioökologie - Beitrag zum Symposium der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina. 2007.

[Neu10] Goff G. S. und Runde W. Neu, M. P. *Radionuclides in the Environment.* John Wiley & Sons, 2010.

[QC02] Yixuan Yu Henning Dahlgaard Sven Nielsen Qingjiang Chen, Xiaolin Hou. Seperation of Sr from Ca, Ba and Ra by means of Ca(OH)2 and BaRaCl2 or Ba(Ra)SO4 for the determination of radiostrontium. *Analytica Chimica Acta*, 466:109–116, 2002.

[Run00] Wolfgang Runde. The Chemical Interactions of Actinides in the Environment. *Los Alamos Science*, 26, 2000.

[Sch12] Martin Schmidt. *Talsperren im Harz. Ost- und Westharz.* Papierflieger Verlag GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2012.

[Sch16] Stephanie Schneider. *Untersuchung von Umweltproben aus Fukushima in Bezug auf Plutonium und Uran mittels AMS.* PhD thesis, Leibniz Universität Hannover, 2016.

[Sti16] Kevin Stiewe. Ausarbeitung eines Praktikumsversuchs zur gleichzeitigen Bestimmung von K-40 und Rb-87 mittels LSC. Master's thesis, Leibniz Universität Hannover, 2016.

[TRI16] TRISKEM. *Sr Resin Produktdatenblatt.* TRISKEM International, 2016.

[TWV15] TWV15. *Dritte Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung Vom 18. November 2015.* Bundesanzeiger Verlag, 2015.

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

[Wal15] Clemens Walther. *Vorlesungsskript - Nukleare Analysemethoden und Radioanalytik.* Leibniz Universität Hannover, 2015.

A. Reaktions- und Arbeitsvorschriften

A.1. Anreicherung der Gesamtprobe

Direkt nach der Probenahme wurden die Wasserproben mit HNO_3 (konz.) angesäuert. Dafür wurde 1 mL pro Liter Wasser zugegeben und die Probe gut durchmischt. Das größte Volumen Wasser wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Damit die Salzfracht jedoch nicht im Rotationsverdampfer auskristallisierte, wurde für das Einengen bis zur Trockne eine Heizlampe verwendet. Als Salzkruste konnten die Proben beliebig lange gelagert werden.

A.2. Aufschluss der Bodenproben

Die veraschten Bodenproben wurden jeweils zu ca. 15 g eingewogen und in PFA-Gefäße überführt. Um Anhaftungen an den Gefäßwänden zu entfernen, wurde die Probe mit wenig destilliertem Wasser angefeuchtet und vorsichtig mit 1 mL verdünnter Salpetersäure (3M) versetzt. Trat in diesem Schritt Gasentwicklung auf, so wurde solange Säure hinzugegeben, bis diese nachließ. Danach wurden 30 mL konzentrierte Salpetersäure und die Tracer zugegeben. Die Suspension wurde mittels Heizplatte und Heizlampe bis zur Trockne eingeengt. Danach wurde der Eindampfrückstand mit 15 mL konzentrierter Salpetersäure und 15 mL konzentrierter Flusssäure versetzt und die Suspension erneut unter der Heizlampe unter Rühren bis zur Trockne eingeengt. Der Eindampfrückstand wurde mit 30 mL konzentrierter Flusssäure versetzt und zur Trockne eingeengt. Im nächsten Schritt wurde dem Eindampfrückstand 15 mL konzentrierte Salpetersäure und 15 mL konzentrierte Flusssäure zugegeben und zur Trockne eingeengt. Der Eindampfrückstand wurde mit 30 mL konzentrierter Salpetersäure versetzt und zur Trockne eingeengt. Nach Beendigung des Aufschlusses wurde der Rückstand in 30 mL einer Aluminiumnitratlösung (1M) in verdünnter Salpetersäure (3M) aufgenommen und über Nacht gerührt. Danach wurde die Suspension über einen Faltenfilter filtriert und das Becherglas zweimal mit je 2,5 mL ver-

dünnter Salpetersäure (3M) gespült. Die Fällungsschritte wurden übersprungen und mit der Pu-Festphasenextraktion fortgefahren.

A.3. Lösen der Probe und Tracerzugabe

Die Salzkruste wurde mit Hilfe eines Spatels zusammen mit einem Rührfisch in ein 1L-Becherglas gegeben. Die Rückstände der Salzkruste wurden in wenig Wasser gelöst und ebenfalls in das 1L-Becherglas transferiert. Nach Auffüllen auf 700 mL mit Reinstwasser wurde die Lösung mit konzentrierter Salpetersäure auf pH = 2 angesäuert. Danach erfolgte die Zugabe der Plutonium- und Strontiumtracer. Dafür wurden 20 µL der ^{242}Pu-Lösung verwendet (208,4 pg/g) und 100 µL der ^{85}Sr-Lösung (4,3322 Bq/mL am 20.06.2017). Die Lösung wurde mit einem Uhrglas abgedeckt und einen Tag Rühren gelassen, bis alles gelöst war. Falls unlösliche Feststoffe in der Lösung verblieben, wurde nach dieser Zeit ein hinreichendes Gleichgewicht angenommen.

A.4. Plutonium-Kopräzipitation mit Eisenhydroxid

Nach Zugabe von 1 mL einer Fe(III)-Lösung (20 mg/mL) wurde die Lösung auf einer Heizplatte eine Stunde lang bis knapp unter den Siedepunkt erhitzt, dann wurden 12,5 mL NH_3 (konz.) zugegeben um die Lösung basisch zu stellen. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Niederschlag konnte sich über Nacht absetzen. Am nächsten Tag wurde der Überstand dekantiert und in einem weiteren 1L-Becherglas aufgefangen. Das Eisenhydroxid wurde in einem 30mL-Zentrifugenröhrchen bei 10000 U/min, was einer Zentrifugalbeschleunigung von 8609 G entspricht, für 3 Minuten zentrifugiert. Der Überstand wurde wiederum abdekantiert und in das 1L-Becherglas gegeben. Danach wurde der Niederschlag je dreimal mit Reinstwasser gewaschen, zentrifugiert und abdekantiert. Nach dem letzten Schritt wurde das Eisenhydroxid in ca. 10 mL HNO_3 (3M) gelöst. Die Sr-Fraktion wurde zur weitern Verarbeitung vorerst abgedeckt gelagert.

A.5. Plutonium-Festphasenextraktion

Zur Einstellung der Oxidationsstufe wurde die Eisenhydroxidlösung in 3M HNO_3 in ein 100mL-Becherglas gegeben. Plutonium höherer Oxidationsstufen wurden mit Hilfe von 2

mL Eisensulfamat (0,6M) zu Pu(III) reduziert. Nach Schwenken und einer Wartezeit von 5 Minuten konnten 0,5 mL Natriumnitrit (3,5M) zugegeben werden, um Pu(III) zu Pu(IV) zu oxidieren. Dabei war darauf zu achten, dass es in diesem Schritt zu einer starken Gasentwicklung in Form von Stickoxiden kam. Die Probelösung wurde danach für 20 Minuten auf ca. 90°C erhitzt, um verbliebene Restgase zu entfernen. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur konnte die Lösung mit Hilfe eines Büchnertrichters durch einen Blaubandfilter filtriert werden. Das Becherglas und das Filterpapier wurden daraufhin mit 5mL HNO_3 (3M) gespült. Die Probelösung wurde auf die Säule gegeben (vorher wurde die Vakuumbox mit einer Trennsäule, gelben Pipettenspitzen und einem Spritzenkörper bestückt) und eine Tropfgeschwindigkeit von maximal 0,5 mL/min eingestellt. Das Becherglas wurde zweimal mit je 2,5 mL HNO_3 (3M) gespült und die Lösung auf die Säule gegeben. Zur Entfernung des Urans wurde die Säule mit 15 mL HNO_3 (3M) gespült. Dabei war eine Durchflussgeschwindigkeit von 3 mL/min nicht zu überschreiten. Durch Zugabe von 5 mL HCl (9M) wurde die Säule in ein Chloridsystem überführt und Thoriumreste entfernt. Schließlich konnte das vierwertige Plutonium mit Hilfe einer 0,1%igen Hydroxylaminlösung zu Pu(III) reduziert und in das vorher gewechselte Auffanggefäß eluiert werden, wobei wiederum eine Durchflussgeschwindigkeit von 0,5 mL/min nicht zu überschreiten war. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft, wieder in 10 mL HNO_3 (3M) gelöst und die Schritte der Einstellung der Oxidationsstufe sowie die Festphasenextraktion wiederholt. Das Eluat mit Hydroxylamin wurde im zweiten Schritt in einem 30mL-Zentrifugenröhrchen aufgefangen und für die AMS-Probenpräparation gelagert. Im Falle der Methodenentwicklung schloss sich statt der AMS-Probenpräparation die Elektrodeposition an.

A.6. Probenpräparation

A.6.1. Elektrodeposition

Die Hydroxylaminlösung wurde unter der Heizlampe zur Trockne eingeengt und der Rückstand in 10 mL Elektrodepositionslösung aufgenommen. Die Folie einer Elektrodepositions-Edelstahlscheibe wurde abgezogen und diese mit destilliertem Wasser, Ethanol und Aceton gereinigt. Die Depositionszelle wurde aufgebaut und auf Dichtigkeit überprüft. Die Probelösung wurde in die Apparatur gegeben und das Becherglas mit 2 mL der Elektrodepositionslösung gewaschen. Der Deckel wurde auf die Apparatur aufgesetzt und die Platinelektrode so platziert, dass diese sich nur in wenigen Millimetern Abstand zum Edelstahlplättchen befand. Die Apparatur wurde an die Spannungsquelle angeschlossen und die Lösung bei einer eingestellten Stromstärke von 950 mA für zwei Stunden elektrolysiert. Eine Minute vor Abschaltung wurde 1 mL NH_3 (konz.) zugegeben, um ein Auflösen

des Hydroxidniederschlages an der Kathode zu verhindern. Die Lösung wurde verworfen und das Edelstahlplättchen für eine Stunde bei 300 °C auf der Heizplatte gelagert, um die abgeschiedenen Hydroxide in ihre stabileren Oxide umzuwandeln. Die hergestellten Präparate konnten danach α-spektrometrisch untersucht werden.

A.6.2. AMS-Probenpräparation

Dem Eluat in Hydroxylamin wurden 0,5 mL einer Fe(III)-Lösung (5 mg/mL) sowie 1 mL NH_3 (konz.) zugegeben, um eine zusätzlich Eisenhydroxidfällung durchzuführen. Der Niederschlag wurde für 10 Minuten bei 10000 U/min zentrifugiert, abdekantiert und danach 1 mL Methanol zugegeben. Die Suspension wurde aufgeschüttelt, wieder zentrifugiert und dekantiert. Diese Prozedur wurde noch zweimal wiederholt, der Niederschlag danach unter weitere Zugabe von Methanol in einen 7mL-Porzellanschmelztiegel überführt und das Methanol unter der Heilampe verdampft. Der Schmelztiegel wurde im Muffelofen für vier Stunden bei einer Temperatur von 800°C ausgeheizt und das Eisenhydroxid in Eisenoxid überführt. Das Eisenoxid wurde mit einem Spatel zusammengekratzt und mit der gleichen Menge von Niobpulver verrieben. Der Feststoff wurde schließlich in ein Titan-AMS-Target gepresst.

A.7. Calciumhydroxidfällung

Die Strontiumfraktion (der Überstand aus der Eisenhydroxidfällung) wurde in dem 1L-Becherglas mit einem Rührfisch gerührt und ca. 2 g $CaCl \cdot 2H_2O$ zugegeben um eine ausreichende Calciumkonzentration in allen Proben sicherzustellen. Nachdem das Calcium gelöst war, konnten schließlich 8 g NaOH in 100 mL Wasser gelöst und der Strontiumfraktion zugegeben werden. Nach einer Minute Rühren wurde der Rührfisch mit Hilfe eines Magneten entfernt und die Suspension in einem 1L-Zentrifugengefäß für 10 Minuten bei 4500 U/min, was einer Zentrifugalbeschleunigung von 5180 G entspricht, zentrifugiert. Danach konnte der Überstand in das 1L-Becherglas zurückdekantiert werden. Der Calciumhydroxidniederschlag wurde verworfen.

A.8. Kopräzipitation des Strontiums mit Calciumhydrogenphosphat

Zur Kopräzipitation des Strontiums mit dem in Lösung verbliebenen Calcium wurden 12 g $(NH_4)_2HPO_4$ in 100 mL Reinstwasser gelöst und unter Rühren der Probelösung zugesetzt. Der Rührfisch wurde entfernt und die Suspension in ein 1L-Zentrifugengefäß überführt. Die Zentrifugation erfolgte 10 Minuten bei 4500 U/min (5180 G). Der Überstand wurde verworfen, der Niederschlag wurde in einigen mL HNO_3 (8M) gelöst. Die Lösung wurde in ein 100mL-Becherglas überführt und das Zentrifugengefäß mehrmals gewaschen. Um die Konzentration von 8 mol/L für die Festphasenextraktion exakt einzuhalten, wurde die Lösung unter der Heizlampe zur Trockne eingeengt und wiederum in ca. 10 mL HNO_3 (8M) gelöst.

A.9. Strontium-Festphasenextraktion

Nach Vorbereitung der Vakuumbox wurde die Probelösung auf die Säule gegeben. Die Durchflussgeschwindigkeit wurde auf 0,5 mL/min eingestellt. Das Becherglas wurde zweimal mit 2,5 mL HNO_3 (8M) ausgespült und die Lösung auf die Säule gegeben. Danach wurden vierwertige Elemente mit Hilfe von 5 mL 0,05M Oxalsäure in 3M HNO_3 eluiert, wobei eine Durchflussgeschwindigkeit von 1 mL/min nicht zu überschreiten war. Im nächsten Schritt wurde die Säule bei gleicher Durchflussgeschwindigkeit mit 5 mL HNO_3 (8M) gewaschen. Die Elution erfolgte nach Wechseln des Auffanggefäßes schließlich mit 10 mL einer 0,05M Salpetersäurelösung, danach mit 5 mL einer 0,01M Salpetersäurelösung. In beiden Schritten war darauf zu achten, dass die Tropfgeschwindigkeit 0,5 mL/min nicht überstieg.

A.10. LSC-Probenpräparation

Das Eluat wurde unter der Heizlampe eingetrocknet, bis das Volumen geringer als 5 mL eingeschätzt wurde. Mit Hilfe einer Pasteurpipette wurde das exakte verbliebene Volumen ermittelt und die Lösung in ein Plastik-LSC-Vial überführt. Die Differenz zu 5 mL wurde als Reinstwasser zugegeben und 15 mL des Szintillationscoacktails UltimaGoldAB zugegeben. Das Vial wurde durch Schütteln gut vermischt. Die LSC-Messung konnte jedoch erst nach Gleichgewichtseinstellung des ^{90}Sr und ^{90}Y erfolgen.