



## **Masterarbeit**

Zu dem Thema

# **Herstellung und Charakterisierung eines Beryllium-7 Tracers aus Regenwasser**

angefertigt von

Rebecca Roberg

**Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover**

Fakultät für Mathematik und Physik

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Erstprüfer:	Prof. Dr. Georg Steinhauser
Zweitprüfer:	Prof. Dr. Clemens Walther
Betreuer:	Prof. Dr. Georg Steinhauser



## Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung.....	III
1 Einleitung .....	1
2 Theorie .....	3
2.1 Beryllium .....	3
2.1.1 Bildung von Beryllium-7 .....	4
2.1.2 Nachweis von Beryllium-7.....	7
2.2 Gewinnung aus Regenwasser .....	7
2.2.1 Ionenaustauscherharze.....	7
2.3 Charakterisierung.....	11
2.3.1 Gamma-Spektroskopie.....	11
2.3.2 ICP-OES.....	16
3 Methoden.....	20
3.1 Probenahme und Probenvorbereitung.....	20
3.2 Gewinnung aus Regenwasser .....	22
3.2.1 Aufkonzentrierung mittels Rotationsverdampfer.....	22
3.2.2 Eisenhydroxidfällung.....	22
3.2.3 Herstellung <sup>212</sup> Pb-Tracer.....	25
3.2.4 Vergleich Actinide/LN/Diphonix-Resin.....	25
3.2.5 Automatische Sammeleinrichtungen.....	26
3.2.6 Aufkonzentrierungseffizienz .....	27
3.3 Charakterisierung.....	29
3.3.1 Gamma-Spektroskopie.....	29
3.3.2 Berechnung der Aktivität und der dazugehörigen Unsicherheit .....	32
3.3.3 ICP-OES.....	33
4 Ergebnisse und Diskussion .....	36
4.1 Gamma-Spektroskopie.....	36
4.1.1 Aufkonzentrierung mittels Rotationsverdampfers .....	36
4.1.2 Eisenhydroxidfällung.....	37
4.1.3 Vergleich Actinide/LN/Diphonix-Resin.....	38
4.1.4 Automatische Sammeleinrichtungen.....	41
4.1.5 Aufkonzentrierungseffizienz .....	42
4.2 ICP-OES.....	42
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	47

Literaturverzeichnis.....	IV
Anhang .....	VII
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
Abbildungsverzeichnis.....	VIII
Tabellenverzeichnis.....	X
Verwendete Chemikalien, Geräte und Parameter.....	XI
Abbildungsanhang.....	XIV
Tabellenanhang.....	XIX
Selbstständigkeitserklärung .....	XXI

## Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung eines Beryllium-7 Tracers aus Regenwasser. Hierfür wurden verschiedene Methoden verwendet, die alle auf der Nutzung von Ionenaustauscherharzen beruhen. Ein Teil des Regenwassers wurde mittels Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend das Beryllium mittels Actinide-, LN- bzw. Diphonix-Harz abgetrennt. In einem anderen Teil wurde das Beryllium mittels Eisenhydroxid-Fällung angereichert und die Abtrennung des Berylliums mittels Pre-Filter-, TRU- und SR-Harz durchgeführt. Untersuchungen mittels Gamma-Spektroskopie zeigten einen Anstieg der  $^7\text{Be}$ -Aktivität in verschiedenen Zwischenschritten bei der Aufkonzentrierung des Regenwassers mittels Rotationsverdampfer, die Abtrennung mittels Actinide-Resin funktionierte am besten und mittels Diphonix-Resin am schlechtesten. Bei der Abtrennung mittels Eisenhydroxidfällung zeigte sich durch den Trennungsgang mit den verschiedenen Ionenaustauscherharzen eine starke Abnahme der  $^7\text{Be}$ -Aktivität. Die Analyse mittels ICP-OES zeigte, dass die Abtrennung mittels Eisenhydroxidfällung und den hier verwendeten Harzen das Beryllium nicht von anderen Alkali- und Erdalkalielelementen abtrennen konnte. Das Actinide-Resin hat Beryllium zuverlässig von den Alkalimetallen und Eisen abgetrennt, jedoch nicht von anderen Erdalkalimetallen. Die Abtrennung von Beryllium mittels LN-Resin gelang am besten, hier konnte nur noch Eisen in der Lösung quantifiziert werden. Das Eluat des Diphonix-Resin wies alle untersuchten Elemente in quantitativen Mengen auf. Die Verwendung von automatischen Sammeleinrichtungen zeigte mit der Verwendung von Diphonix-Resin keinen Erfolg.

Schlüsselworte:

Beryllium-7, Actinide-Resin, Diphonix-Resin, LN-Resin, SR-Resin, TRU-Resin, Gamma-Spektroskopie, ICP-OES

## 1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, das natürliche Radionuklid Beryllium-7 aus Regenwasser zu isolieren und so einen Tracer herzustellen. Dieser sollte möglichst keine Fremdionen aufweisen und später als Radiotracer für verschiedene Zwecke dienen. Die präparierten Lösungen wurden mit Hilfe von Gamma-Spektroskopie auf ihre  $^7\text{Be}$ -Aktivität analysiert und mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) der Gehalt an Fremdionen untersucht. Zum Abtrennen des Berylliums wurden verschiedene Ionenaustauscher-Harze und Konstruktionen verwendet und anschließend die Effektivität der Methoden ermittelt.

Beryllium-7 weist viele vorteilhafte Eigenschaften auf, wie die charakteristische Gamma-Emission (477,6 keV) und die kurze Halbwertszeit (53,22 Tage), weshalb es sich für eine Anwendung als Radiotracer besonders eignet. Aufgrund der Zugänglichkeit (über Regenwasser) kann dieser einfach hergestellt werden, und ist üblicherweise in Aktivitäten vertreten, die unterhalb der Freigrenze ( $1 \cdot 10^7$  Bq, StrlSchV) liegen. Der Tracer könnte zur Bestimmung von Wiederfindungsraten bei Beryllium-Abtrennungen dienen, sowie für die Untersuchung von Aufnahmeprozessen in Pflanzen und für den Nachweis von Migrations- und Umweltprozessen in Wasser und Böden verwendet werden.

Die Entstehung von Radionukliden, die in der Stratosphäre natürlich gebildet werden, wird schon seit den 1950er Jahren untersucht. (1) (2) Zu diesen Radionukliden zählen unter anderem Wasserstoff-3, Beryllium-7, Beryllium-10, Kohlenstoff-14, Natrium-22, Phosphor-32 und Schwefel-35. Nachdem diese in der Atmosphäre gebildet werden, wird der größte Teil an Staubpartikel in der Stratosphäre gebunden und durch Trockendeposition und Niederschlag an der Erdoberfläche abgelagert. Durch Messungen der Absolutkonzentration und der Isotopenverhältnisse an Regenwasserproben konnte im Jahr 1965 gezeigt werden, dass sich der Einschub stratosphärischer Luft in die Troposphäre im Einzelfall nachweisen lässt. (3) Mit Hilfe der natürlichen  $^7\text{Be}$ -Aktivität gelang es, die Interaktionen zwischen Pazifischen und Atlantischen Ozean und die sich abspielenden Mischungsprozesse nachzuvollziehen. (4) Auch wurde  $^7\text{Be}$  schon als natürlicher Tracer verwendet, um schnelle

Abflusskomponenten zu überprüfen, hierbei wurde das Beryllium vom Niederschlag über die Bodenpassage bis hin zu Quellaustritten untersucht. (5)

Bei Messungen mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (accelerator mass spectrometry, AMS) wird beispielsweise Beryllium-10 ( $^{10}\text{Be}$ ) dafür verwendet, in Eisborkernen oder Sedimentssequenzen die Veränderung des Erdmagnetfeldes und der Sonnenaktivität in der Vergangenheit zu bestimmen und zu datieren. Ebenfalls wird diese Methode verwendet, um die Freilegung von Gesteinsoberflächen zu datieren, nachdem sich etwa ein Gletscher zurückgezogen hat. (6) Da das  $^{10}\text{Be}$  in das stabile Bor-10 ( $^{10}\text{B}$ ) zerfällt, welches aufgrund des geringen Massenunterschieds ( $\Delta m/m = 6 \cdot 10^{-5}$ ) im Spektrum nicht effizient von  $^{10}\text{Be}$  aufgetrennt werden kann, führt es bei AMS-Messungen zu einer isobaren Interferenz. Die Abtrennung des  $^{10}\text{Be}$  von  $^{10}\text{B}$  ist hierbei sehr aufwendig und führt zu Verlusten an Beryllium. Hier empfiehlt sich der Einsatz von  $^7\text{Be}$  als Wiederfindungsstandard, indem mit diesem die Effizienz einer Beryllium-Abtrennung von der Matrix (und somit auch von Bor) überprüft werden kann. Generell könnte eine Optimierung der Abtrennung mittels  $^7\text{Be}$ -Tracer durchgeführt werden.

## 2 Theorie

### 2.1 Beryllium

Beryllium ist das leichteste Element der zweiten Hauptgruppe (Erdalkalimetalle). Es gehört zu den selteneren Elementen und weist einen Massenanteil von 0,00053 % (7) in der Erdkruste auf. Als Metall hat es eine stahlgraue Farbe und weist eine gute elektrische Leitfähigkeit auf. Für die Nutzung als Werkstoff eignet es sich durch die hohe Korrosionsbeständigkeit, die geringe Dichte ( $1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), die hohe Festigkeit, die hohe Schmelztemperatur ( $1287 \text{ }^\circ\text{C}$ ), sowie die Eigenschaft unmagnetisch zu sein. Aufgrund der Eigenschaften werden häufig Beryllium-Legierungen beim Bau von Präzisionsinstrumenten wie Gyroskopen verwendet. Ebenfalls werden Beryllium-Kupfer-Legierungen als Werkstoff bei der Herstellung von Federn eingesetzt. Eine wichtige Anwendung findet Beryllium als Fenstermaterial in der Röntgentechnik und bei Gamma-Detektoren. (8) Beryllium wird aufgrund seiner geringen Masse auch für die Moderation von Neutronen in Neutronenquellen genutzt.



Abbildung 1 Bertrandit (39)



Abbildung 2 Beryll (39)

Beryllium-9 ( $^9\text{Be}$ ) ist das einzige stabile Beryllium-Isotop. In der Umwelt kommen darüber hinaus zwei weitere natürliche Radionuklide vor: Beryllium-7 ( $^7\text{Be}$ ;  $T_{1/2}$  53,22 Tage) und Beryllium-10 ( $^{10}\text{Be}$ ;  $T_{1/2}$   $1,51\cdot 10^6$  Jahre). In der Natur kommt Beryllium nicht als Metall vor, nur in Beryllium-Mineralien: die wichtigsten Vertreter sind Bertrandit ( $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ ) und Beryll ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) (s. Abbildung 1 und Abbildung 2). Für die Gewinnung von metallischem Beryllium werden berylliumhaltige Erze mit Natriumhexafluorosilicat ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) geröstet, sodass sich Berylliumfluorid ( $\text{BeF}_2$ ) bildet, das mit Wasser herausgelöst werden kann. Im Anschluss werden die Berylliumkationen ( $\text{Be}^{2+}$ ) als Hydroxid ( $\text{Be}(\text{OH})_2$ ) gefällt und nach Umsetzung mit Ammoniumhydrogendifluorid ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) wieder in festes  $\text{BeF}_2$  überführt. In der Reaktion mit Magnesium findet bei  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Umsetzung zu elementarem Beryllium ( $\text{Be}$ ) und Magnesiumfluorid ( $\text{MgF}_2$ ) statt. (8)

Beryllium und seine Verbindungen weisen eine hohe Toxizität auf und sind kanzerogen. Es zeigte sich, dass die Aufnahme durch Ingestion weniger problematisch

ist, da ein Großteil des Berylliums wieder ausgeschieden wird. (9) Die Aufnahme über Inhalation ist dahingegen sehr problematisch, bioverfügbare Verbindungen metabolisieren sich vor allem in den Lymphknoten, der Leber und den Nieren. Schwerlösliche Berylliumverbindungen verbleiben in der Lunge. Häufig entstehen nach einmaliger Inhalation Lungenödeme, bei häufiger Inhalation konnte vermehrt die Bildung von Lungen-, Milz- und Nierentumoren beobachtet werden. (9)

Die Chemie des Berylliums unterscheidet sich stark von der der anderen Elemente der

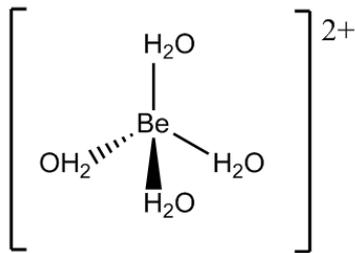
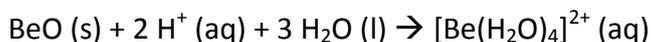


Abbildung 1 Tetraedrisch aufgebautes Tetraaquaberyllium-Ion

zweiten Hauptgruppe, da es in seinen Verbindungen überwiegend kovalente Bindungen ausbildet.  $\text{Be}^{2+}$  ähnelt mit seinem großen Ladungs-zu-Radius-Verhältnis dem  $\text{Al}^{3+}$ . Durch die hohe Ladungsdichte ( $1100 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$ ) vermag es nahezu jedes Anion zu polarisieren. Mit Anionen wie Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) und Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) bilden sich Salze mit Tetrahydraten aus, bei diesen liegt das Tetraaquaberyllium-Ion ( $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ) im Kristallgitter vor (s. Abbildung 3). Ebenfalls ist dieses Ion in wässrigen Lösungen von Berylliumsalzen zu finden, die Koordinationszahl von 4 ist auf die geringe Größe des Kations zurückzuführen. Beryllium zeigt im Vergleich zu den meisten anderen Metallen eine Anomalie im Verhalten auf. So reagiert das Berylliumoxid ( $\text{BeO}$ ) nicht nur mit Säuren, wie es für die meisten Metalloxide üblich ist, sondern es löst sich auch in Basen unter Ausbildung eines Tetrahydroxokomplexes. Es wird in diesem Fall von einem amphoterem Verhalten gesprochen. Bei der Reaktion mit Hydronium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) bildet sich das Tetraaquaberyllium-Ion, die Reaktion mit Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ) liefert das Tetrahydroxoberyllat-Ion ( $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ ). (8)



### 2.1.1 Bildung von Beryllium-7

Das Vorkommen von Radionukliden lässt sich in vier Klassen einteilen: den primordialen, den radiogenen, den kosmogenen und den antropogenen Radionukliden. Die primordialen Radionuklide wurden während der Kondensation des Sonnensystems in den Erdkörper eingebaut und haben eine so große Halbwertszeit,

dass sie noch heute auf der Erde nachzuweisen sind. Sie lassen sich in zwei Untergruppen einteilen, die ohne Zerfallsreihe (z.B.  $^{40}\text{K}$ ) und die mit Zerfallsreihe. Von diesen Zerfallsreihen existieren heute noch drei mit den Ausgangsnukliden  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$ . Eine weitere, die  $^{237}\text{Np}$ -Reihe, gilt als ausgestorben, da die Halbwertszeiten der Mitglieder dieser Reihe verglichen mit den geologischen Zeiträumen klein sind. Die Tochternuklide in den Zerfallsreihen werden als radiogene Radionuklide bezeichnet. Die kosmogenen Radionuklide werden durch Wechselwirkungsprozesse der primären und sekundären kosmischen Strahlung mit den Atomen in der oberen Atmosphärenschicht gebildet. Dabei verursacht die primäre kosmische Strahlung Spallation an den atomaren und molekularen Bestandteilen der Atmosphäre und erzeugt dabei beschleunigte Teilchen wie Neutronen, Elektronen und Protonen, die dann als sekundäre kosmische Strahlung weitere Radionuklide durch Wechselwirkungen mit Atomen in der Luft erzeugt. Der grundsätzliche Vorgang der Spallation ist in der folgenden Abbildung 2 dargestellt.

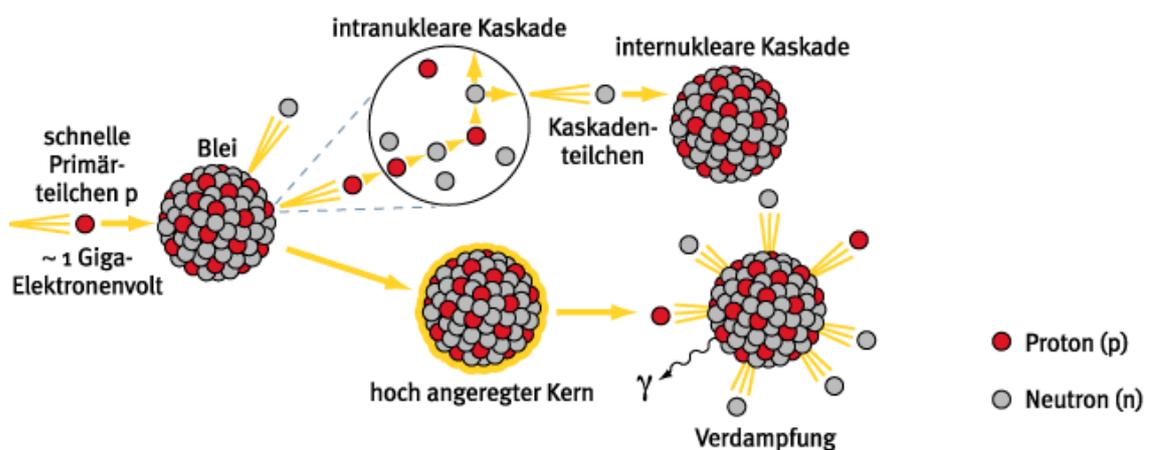


Abbildung 2 Prinzip der Spallation am Beispiel des hochenergetischen Protonenbeschusses von Blei (10)

Die letzte Klasse besteht aus den anthropogenen Radionukliden, Beispiele dafür sind Aktivierungs- und Spaltprodukte aus kerntechnischen Anlagen und für medizinische Zwecke erzeugte Radionuklide. Über Unfälle und Kernwaffentests sind diese Nuklide in die Umwelt gelangt. (11)

Das  $^7\text{Be}$  wird überwiegend in der Stratosphäre bei der Wechselwirkung zwischen kosmischer Strahlung und Sauerstoff- oder Stickstoffatomen über Spallation gebildet. Da es kontinuierlich nachproduziert wird, ist es trotz seiner kurzen Halbwertszeit von

53,22 Tagen nachweisbar. Zwischen Stratosphäre und Troposphäre findet ein Luftaustausch statt, wodurch das  $^7\text{Be}$  in die bodennahen Luftschichten gelangt. (12)

Die Produktion von verschiedenen kosmogenen Radionukliden ist von verschiedenen Faktoren abhängig, zu diesen gehören unter anderem die Sonnenaktivität und das Erdmagnetfeld. Dieses wird durch Sonnenwinde beeinflusst, ein ständig von der Sonne ausgehender Partikelstrom geladener Teilchen. Die Intensität des Sonnenwindes wird durch die Anzahl der Sonnenflecken bestimmt, sie weist einen sinusförmigen Verlauf auf, mit einer Periodenlänge von 11,07 Jahren. Normalerweise hat die solare Partikelstrahlung nicht genügend Energie, um an der Erdoberfläche nachgewiesen zu werden. Der Strom von geladenen Partikeln induziert ein Magnetfeld, welches das der Erde verstärkt oder abschwächt und somit einen Strom von Partikeln kosmischen Ursprungs moduliert. Durch eine Erhöhung des Erdmagnetfelds wird der kosmogene Partikelstrom reduziert, was dafür sorgt, dass in dieser Zeit auch weniger kosmogene Radionuklide gebildet werden. In der folgenden Abbildung 3 ist dieses Phänomen anhand der  $^7\text{Be}$ -Konzentration dargestellt. Diese verläuft invers zum Sonnenfleckenzyklus. (13)

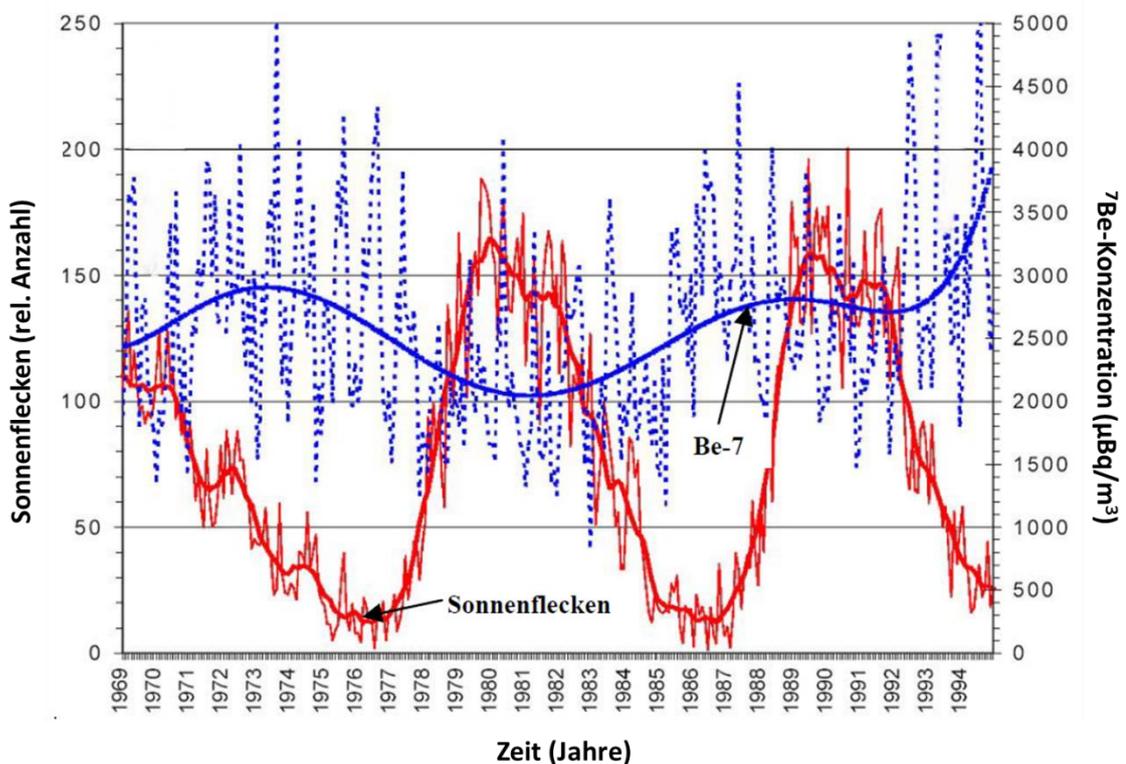


Abbildung 3 Monatliche Sonnenflecken und invers beeinflusste  $^7\text{Be}$ -Konzentration im Zeitraum von 1969-1995 (13)

### 2.1.2 Nachweis von Beryllium-7

In der folgenden Abbildung 4 ist das Zerfallsschema von  ${}^7\text{Be}$  dargestellt. Das  ${}^7\text{Be}$  zerfällt unter Elektroneneinfang mit einer Wahrscheinlichkeit von 89,7 % in das stabile  ${}^7\text{Li}$ . Es kann jedoch auch mit einer Wahrscheinlichkeit von 10,3 % in das metastabile  ${}^7\text{Li}^*$  zerfallen, von wo es unter Abgabe von 477,6 keV in den Grundzustand gelangt.

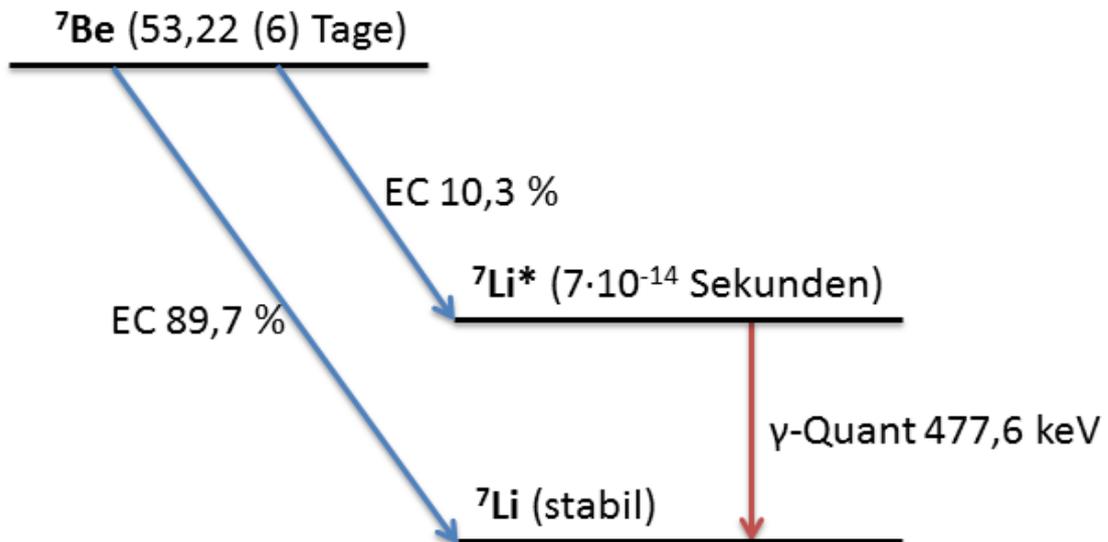


Abbildung 4 Zerfallsschema von  ${}^7\text{Be}$

## 2.2 Gewinnung aus Regenwasser

### 2.2.1 Ionenaustauscherharze

Bei Ionenaustauschern handelt es sich um Substanzen, die im Kontakt mit einer Elektrolytlösung Ionen eines Vorzeichens aufnehmen und im Austausch eine äquivalente Menge anderer Ionen abgeben können. Aufgrund ihrer hohen Reinheit und der Möglichkeit sie passend für den jeweiligen Verwendungszweck herzustellen, werden sie zur Lösung vieler Trennprobleme eingesetzt. Ionenaustauscherharze bestehen meist aus einer Polymermatrix als Grundgerüst, an der verschiedene aktive Gruppen gebunden sind, die als stationäre Phase dienen. Ionenaustauscher können ebenfalls als Polyelektrolyte betrachtet werden, die äquivalente Mengen gelöster Ionen gleicher Ladung reversibel austauschen gegen gleich geladene Gegenionen der aktiven Gruppen des Austauscherharzes. Der Austausch erfolgt über einen gewissen Zeitraum, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Dieser Zustand ist von verschiedenen Faktoren abhängig wie beispielsweise Selektivität des Austauschers, Ionenkonzentration und Temperatur.

Dem charakteristischen Prinzip beim Ionenaustausch liegt der Prozess der reversiblen Adsorption zugrunde und erlaubt die Trennung von verschiedenen stark geladenen Atomen und Molekülen. Die Trennung erfolgt dadurch, dass die Stoffe bei verschiedenen Bedingungen einzeln desorbiert werden. Dieser Prozess ist immer dann möglich, wenn sich die Komponenten in ihren Eigenschaften so unterscheiden, dass sie verschieden stark an den Ionenaustauscher gebunden werden. Die Funktionsweise eines Austauschers ist in der folgenden Abbildung 5 dargestellt. (14)

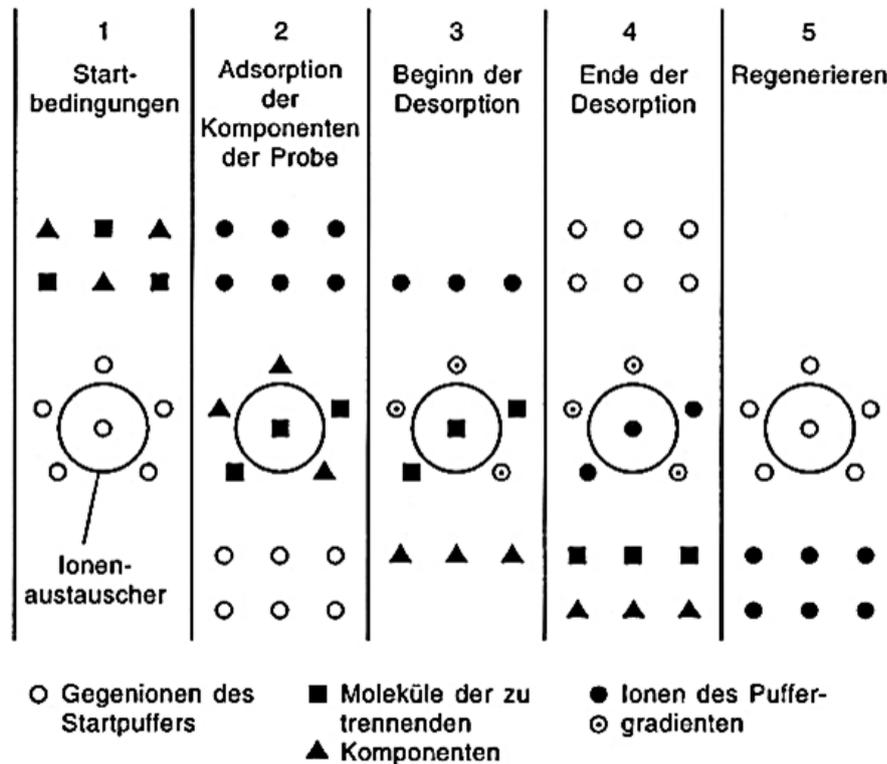


Abbildung 5 Schema zur Wirkungsweise eines Ionenaustauschers (14)

Im ersten Schritt ist der Ionenaustauscher mit den Gegenionen des Startpuffers besetzt und die aufzutrennenden Komponenten werden dazu gegeben. Diese werden im zweiten Schritt an den Ionenaustauscher gebunden, wobei die Gegenionen freigesetzt werden. Im dritten Schritt wird die erste Komponente vom Austauscher gelöst und Ionen aus den Puffergradienten werden gebunden. Daraufhin wird nach Änderung des Gradienten in Schritt 4 die zweite Komponente selektiv desorbiert. Im letzten Schritt wird der Austauscher regeneriert und kann für die nächste Trennung verwendet werden.

Die verwendeten Ionenaustauscherharze weisen alle unterschiedliche funktionelle Gruppen auf, die im Folgenden erklärt werden.

### 2.2.1.1 Actinide-Resin

Das verwendete Actinide-Resin (Fa. Eichrom/Triskem, 2mL Kartuschen, 50-100 µm) enthält als Extraktionsmittel chelatisierende Organophosphatgruppen. Das flüssige Extraktionsmittel Bis(2-Ethylhexyl)methandiphosphonsäure (s. Abbildung 6) ist auf Acrylsäureesterkügelchen (Amberchrom CG-71 ms) sorbiert und zeigt neben der Affinität für Elemente der Gruppe der Actinoiden ebenfalls eine Affinität für Berylliumionen.

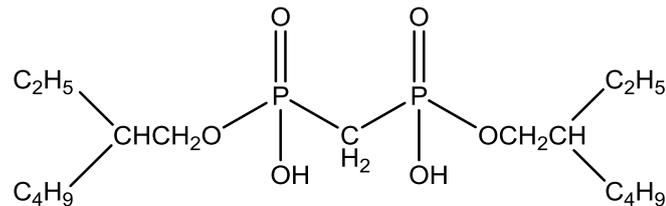


Abbildung 6 Struktur Actinide-Resin: Bis(2-Ethylhexyl)methandiphosphonsäure

Für die Isolation von Beryllium wird empfohlen, die Säule mit einer 0,1-0,2 M HNO<sub>3</sub>-Lösung zu laden, im Anschluss mit 0,2 M HNO<sub>3</sub> zu spülen und abschließend das Beryllium mit 3-5 M HNO<sub>3</sub> zu eluieren. (15)

### 2.2.1.2 Diphonix-Resin

Das verwendete Diphonix-Resin (Fa. Eichrom/Triskem, 50-100 µm) enthält geminal substituierte Diphosphonsäuregruppen, die chemisch an eine Polymermatrix auf Styrolbasis (s. Abbildung 7) gebunden sind. Ebenfalls enthält dieses Harz eine Sulfonsäuregruppe, die zusammen mit den Diphosphonsäuregruppen für eine schnelle Kinetik bei der Metallaufnahme sorgt. Aufgrund des Vorhandenseins beider Gruppen, wirken zwei unterschiedliche Mechanismen bei der Aufnahme von Metallionen, einmal als Kationenaustauscher und zum anderen als Chelatkomplex. (16) Dieses weist eine hohe Affinität für Berylliumionen auf. (17)

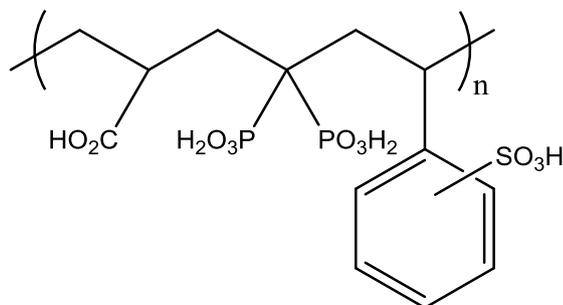


Abbildung 7 Struktur Diphonix-Resin

### 2.2.1.3 LN-Resin

Das verwendete LN-Resin (Fa. Eichrom/Triskem, 2mL Kartuschen, 50-100 µm) enthält das flüssige Extraktionsmittel Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphat (HDEHP, s. Abbildung 8), welches auf Acrylsäureesterkügelchen (Amberchrom CG-71 ms) sorbiert ist. (18) Neben der Affinität für Elemente der Gruppe der Lanthanide weist dieses Harz ebenfalls eine Affinität für Berylliumionen auf.

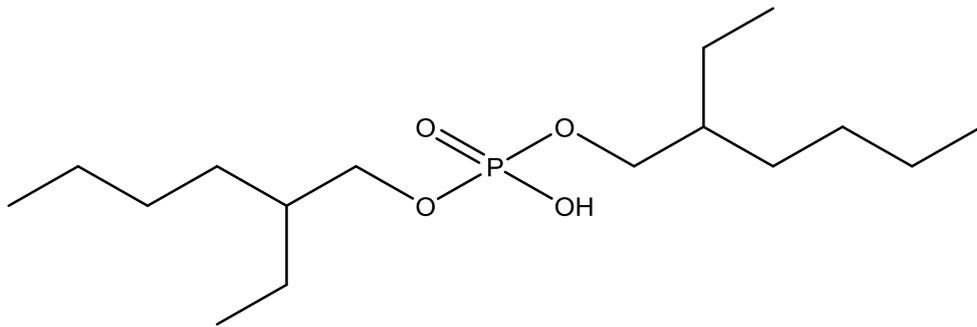


Abbildung 8 Struktur LN-Resin: Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphat

Es wird für Be-Ionen empfohlen die Säule mit einer 0,1 M HNO<sub>3</sub>-Lösung zu laden und zu spülen, die Elution von Beryllium erfolgt mit 4 M HNO<sub>3</sub>. (Private Empfehlung: Stephan Heinitz, PSI)

### 2.2.1.4 TRU-Resin

Das verwendete TRU-Resin (Fa. Eichrom/Triskem, 50-100 µm) enthält als Extraktionsmittel (Octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl-carbamoylmethylphosphinoxid (s. Abbildung 9) und Tributyl-phosphat, sorbiert auf Acrylsäureesterkügelchen (Amberchrom CG-71 ms). Es werden Nitratkomplexe von Tri, Tetra- und Hexavalenten Actiniden mit hoher Selektivität extrahiert, ebenso wie Eisen(III)-Ionen.

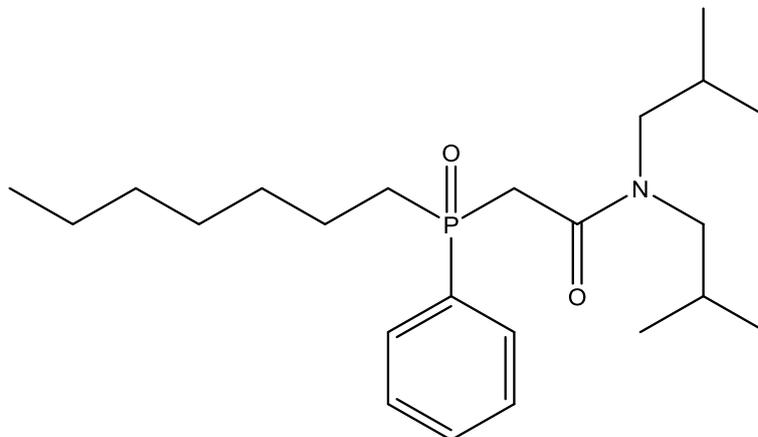


Abbildung 9 Struktur TRU-Resin: (Octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl-carbamoylmethylphosphinoxid

Für die Eisenabtrennung wird empfohlen, die Säule mit einer Salpetersäurekonzentration von  $>2$  M zu laden und zu spülen, anschließend kann das Eisen mit 1 M  $\text{HNO}_3$  wieder eluiert werden. (19)

#### 2.2.1.5 SR-Resin

Das verwendete SR-Resin (Fa. Eichrom/Triskem, 2 mL Kartuschen, 50-100  $\mu\text{m}$ ) enthält als Extraktionsmittel einen Kronenether ((4,4'(5) Di-t-butylcyclohexano-18-krone-6), s. Abbildung 10) und 1-Octanol, sorbiert auf Acrylsäureesterkügelchen (Amberchrom CG-71 ms). (20) Es werden Nitratkomplexe von bivalenten Ionen, besonders Strontium, mit hoher Selektivität extrahiert. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien (Pb: 133 pm; Sr: 132 pm) gilt dies auch für Blei. (8)

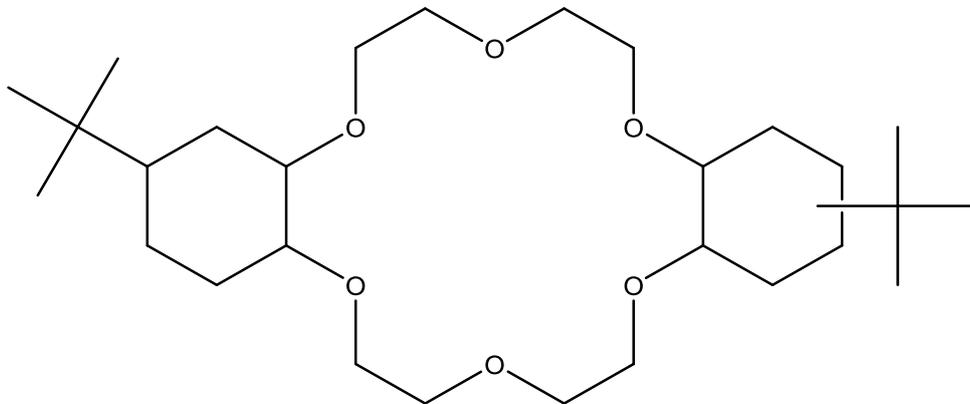


Abbildung 10 Struktur SR-Resin: (4,4'(5) Di-t-butylcyclohexano-18-krone-6)

Für die Bleiabtrennung wird empfohlen, die Säule mit einer Salpetersäurekonzentration von 8 M zu laden und zu spülen, da mit Ausnahme von Barium die anderen Erdalkalielemente eine geringe Affinität für dieses Harz aufweisen. (20)

## 2.3 Charakterisierung

### 2.3.1 Gamma-Spektroskopie

Aufgrund der charakteristischen Energie des Gammaquants ist die Gamma-Spektroskopie besonders für die Analyse von  $^7\text{Be}$  geeignet. Es wurde ein Low-Level-HPGe-Detektor (High-Purity-Germanium) verwendet, um die Aktivität für  $^7\text{Be}$  zu bestimmen. Wie in Abbildung 11 zu sehen, besteht der HPGe-Detektor aus einem Germaniumkristall, einer elektronischen Einheit und einem Kühlsystem. Der Reinstgermanium-Kristall ist als Halbleiterdiode in Sperrrichtung geschaltet. Beim Eintritt der ionisierenden Strahlung können Elektronen in der Raumladungszone von Elektronen getrennt werden, dabei bilden sich Elektron-Loch-Paare aus. Je höher die

Energie des einfallenden Photons ist, desto mehr Elektron-Loch-Paare werden gebildet. Über eine angelegte Spannung werden die Ladungsträger getrennt und fließen als Signal über die Kontakte ab. Dieses Signal wird in einem Vorverstärker verstärkt und gelangt dann in einen Impulshöhenverstärker. Der dahinter geschaltete Analog-Digital-Wandler verwandelt das analoge Signal in ein digitales um und anschließend wird dieses Signal einem bestimmten Kanal zugeordnet. Photonen mit unterschiedlicher Energie werden unterschiedlichen Kanälen zugeordnet, sodass ein Spektrum entsteht, bei dem auf der Abszisse die Kanäle in steigender Reihenfolge abgebildet sind und auf der Ordinate die Anzahl der eingegangenen Impulse.

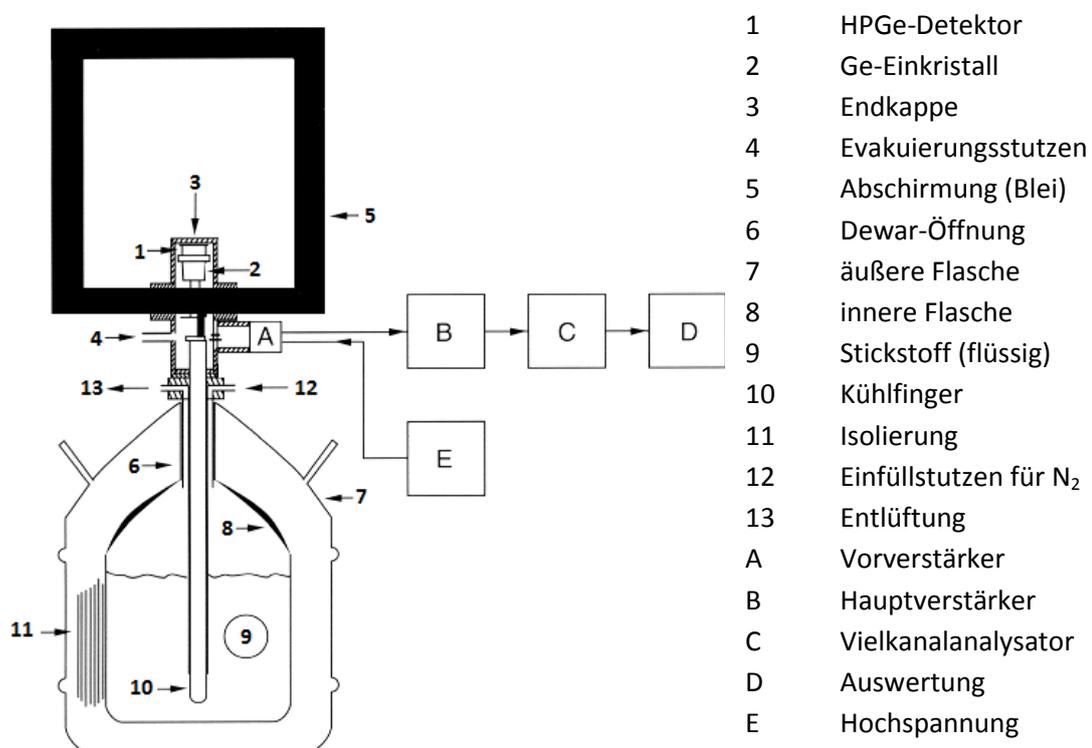


Abbildung 11 schematischer Aufbau eines HPGe-Detektors (aus (21), bearbeitet)

Der Kristall muss gekühlt werden (mit Hilfe von flüssigem Stickstoff (N<sub>2</sub>, 77 K)), da sonst schon bei Zimmertemperatur in einem Halbleiter ein kontinuierliches Elektronenrauschen vorhanden wäre. Da bei einem Halbleiter eine relativ kleine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband (ca. 1 eV) vorliegt, reicht schon eine geringe Energiezufuhr, um freie Ladungsträger zu erzeugen. Das Elektronenrauschen würde im Spektrum für einen hohen Untergrund sorgen. Das Innere des Detektors ist aus Gründen der Wärmeisolation und der Untergrundreduktion evakuiert.

Für eine bessere Leistung des Kristalls kann er mit Fremdatomen dotiert werden, dabei gibt es zwei verschiedene Arten, den N-Typ und den P-Typ. Beim N-Typ wird der Germanium-Kristall mit Atomen dotiert, die ein Elektron mehr in der Valenzschale besitzen, sogenannte Donatoratome. Dieses Elektron kann in das Leitungsband abgegeben werden. Der P-Typ weist eine Dotierung mit Atomen auf, die ein Elektron weniger in der Valenzschale des Atoms aufweisen, einem Akzeptoratom. Durch das Fehlen eines Elektrons entsteht ein Loch, das wie eine positive Ladung wirkt. Der Kristall in einem Detektor weist beide Dotierungen in unterschiedlichen Regionen auf (s. Abbildung 12). Im äußeren Bereich ist der Germaniumkristall N-Typ dotiert und im inneren Bereich P-Typ dotiert. (22) (23) (24)

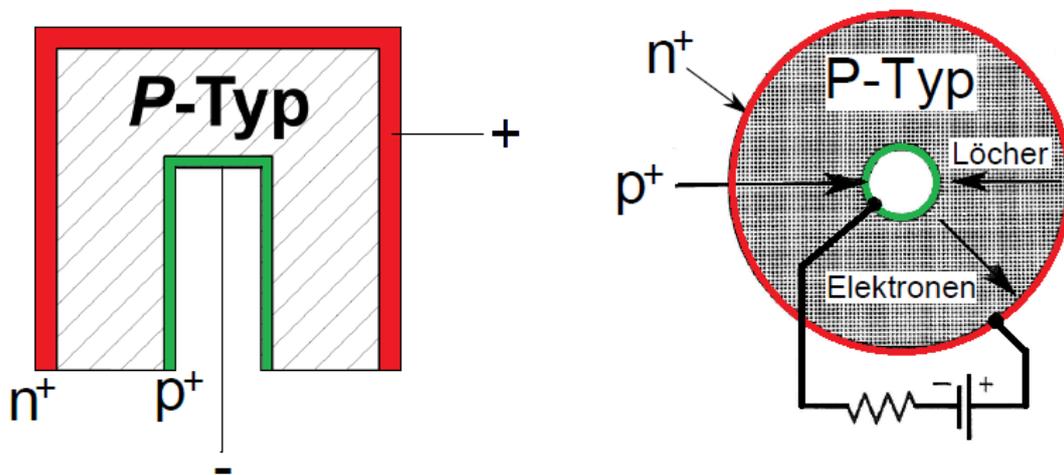


Abbildung 12 Koaxialer P-Typ-Kristall mit einer Hochspannung in Sperrrichtung; schematisch von der Seite (links) und von oben (rechts) (aus (24), bearbeitet). Der rote Bereich ( $n^+$ ) steht für die Zone mit einer negativen Ladung, der grüne ( $p^+$ ) für die Zone positiver Ladung, der straffierte Bereich stellt die ladungsträgerarme Zone dar

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Detektoren verwendet, ein P-Typ koaxial HPGe-Detektor (Detektor 3) und ein LEGe-Detektor (Low-Energy-Germanium, Detektor 5, s. Abbildung 13). Als Probengeometrien dienten 1-L-Marinellibecher und 50-mL-Zentrifugenröhrchen.



Abbildung 13 Der verwendete HPGe-Detektor mit offener Abschirmung (Detektor 5)

Beim Eintritt eines Gammaquants in den Detektor treten verschiedene Wechselwirkungen auf, die auch in einem Gamma-Spektrum wiederzufinden sind. In der Abbildung 14 ist ein charakteristisches Spektrum dargestellt, in dem die Wechselwirkungen mit der Materie auftreten. Die wichtigsten Wechselwirkungen sind der Photoeffekt, der Compton-Effekt und der Paarbildungseffekt. Bei dem Photoeffekt tritt ein energiereiches Photon mit einem gebundenen Elektron eines Atoms in Wechselwirkung und wird vollständig absorbiert. Dabei ergibt die Differenz der Photonenenergie und der Bindungsenergie die kinetische Energie des Elektrons:

$$E_{kin} = E_{\gamma} - E_{Bind} \quad (1)$$

Das Elektron verlässt aufgrund der übertragenden Energie des Photons die Hülle des Atoms, weshalb eine Ionisierung stattfindet. Diese „Lücke“ kann von einem Elektron höherer Energie unter Aussendung eines Fluoreszenzphotons aufgefüllt werden. Dieses Fluoreszenzphoton ist die charakteristische Röntgenstrahlung eines Atoms, diese kann weitere Atome anregen oder ionisieren. (22)

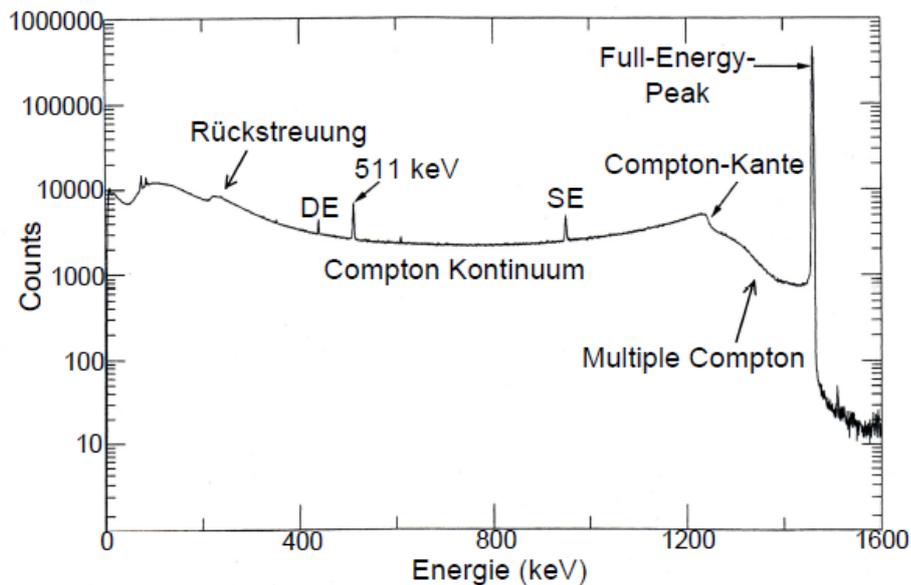


Abbildung 14 Gamma-Spektrum von  $^{40}\text{K}$  mit den charakteristischen Wechselwirkungen: Full-Energy-Peak (1461 keV), Compton-Kontinuum und Annihilations-Peak (511 keV) (DE=double escape, SE=single escape) (aus (25) bearbeitet)

Bei dem Compton-Effekt handelt es sich um die elastische Streuung eines Gammaquants an einem Elektron in der äußeren Schale, auch hier findet eine Ionisation statt. Dabei hängt die auf das Elektron übertragene Energie stark von dem Streuwinkel  $\theta$  ab, wobei sie für die Rückstreuung ( $\theta = 180^\circ$ ) maximal ist (Compton-Kante). Dabei gilt die folgende Gleichung für die kinetische Energie des Elektrons:

$$E_{kin} = E_\gamma \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{E_\gamma}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} \right) \quad (2)$$

Die Konstanten  $m_0$  stehen für die Ruhemasse des Elektrons und  $c$  für die Lichtgeschwindigkeit. Da die Bindungsenergie für Elektronen in der äußeren Hülle im Vergleich zu den hohen Energien der Gammaquanten klein ist, kann sie vernachlässigt werden. Im Spektrum tritt dieser Effekt als Kontinuum auf, da die auf das Elektron übertragene Energie in Abhängigkeit zum Streuwinkel  $\theta$  kontinuierlich verläuft.

Bei Photonenenergien von mehr als 1022 keV kann der Paarbildungseffekt auftreten. Wenn ein hochenergetisches Photon in Wechselwirkung mit dem Coulombfeld eines Atomkern tritt, kann es sich in ein Elektron-Positron-Paar umwandeln. Die genannte Grenzenergie ist charakteristisch und entspricht der doppelten Ruhemasse eines Elektrons (bzw. eines Positrons):  $2m_0c^2 = 2 \cdot 511 \text{ keV} = 1022 \text{ keV}$ . Dabei wird höhere Photonenenergie in kinetische Energie der entstandenen Teilchen umgewandelt:

$$E_{kin,e^-} + E_{kin,e^+} = E_\gamma - 2m_0c^2 \quad (3)$$

Trifft das entstandene Positron auf ein Elektron, annihiliert es unter Emission zweier Photonen mit jeweils der charakteristischen Energie von  $E_\gamma = 511 \text{ keV}$ . Im Gamma-Spektrum ist bei dieser Energie ein Annihilationspeak zu erkennen. Wenn bei diesem Vorgang eines der gebildeten Photonen den Detektor verlässt (single escape), so fehlen der Energie des Gammaquants 511 keV und es tritt bei  $E_\gamma - 511 \text{ keV}$  ein Peak auf. Verlassen beide gebildeten Photonen den Detektor (double escape), fehlen der Energie 1022 keV, hier bildet sich ein Peak bei  $E_\gamma - 1022 \text{ keV}$  im Spektrum aus.

Für eine geeignete Auswertung der während der Gamma-Messung erhaltenen Signale und eine Bestimmung der Aktivität, sind drei grundlegende Kalibrierungen durchzuführen:

- Die Energiekalibrierung, bei der die jeweiligen Energien den einzelnen Kanälen zugeordnet werden.
- Die Halbwertsbreitenkalibrierung, bei der der Zusammenhang zwischen Peakbreite und Energie hergestellt wird.
- Die Efficiencykalibrierung, bei der das Verhältnis zwischen detektierten und emittierten Photonen in Abhängigkeit der Energie wiedergespiegelt wird.

### 2.3.2 ICP-OES

Mit Hilfe der Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy* ICP-OES) lassen sich ca. 70 Elemente in unterschiedlichen Probenmatrizen untersuchen. Hierbei können die verschiedenen Elemente gleichzeitig gemessen werden, was die ICP-OES äußerst leistungsstark macht. Es lassen sich durch einen hohen linearen Bereich (bis zu 6 Größenordnungen) sowohl Analysen im  $\mu\text{g/L}$ -Bereich als auch größere Konzentrationen bestimmen. Die ICP-OES ist wie die meisten Analysenmethoden eine relative Methode, was bedeutet, dass die Konzentrationen der Probenlösungen immer im Bezug zu einer Standardlösung ermittelt werden müssen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Standards, die für die Kalibration verwendet werden, der Probe chemisch ähnlich sein sollten und der Probenmatrix entsprechen, da es sonst zu Interferenzen und Fehlern kommen kann. In Abbildung 15 ist ein apparativer Aufbau einer ICP-OES dargestellt.

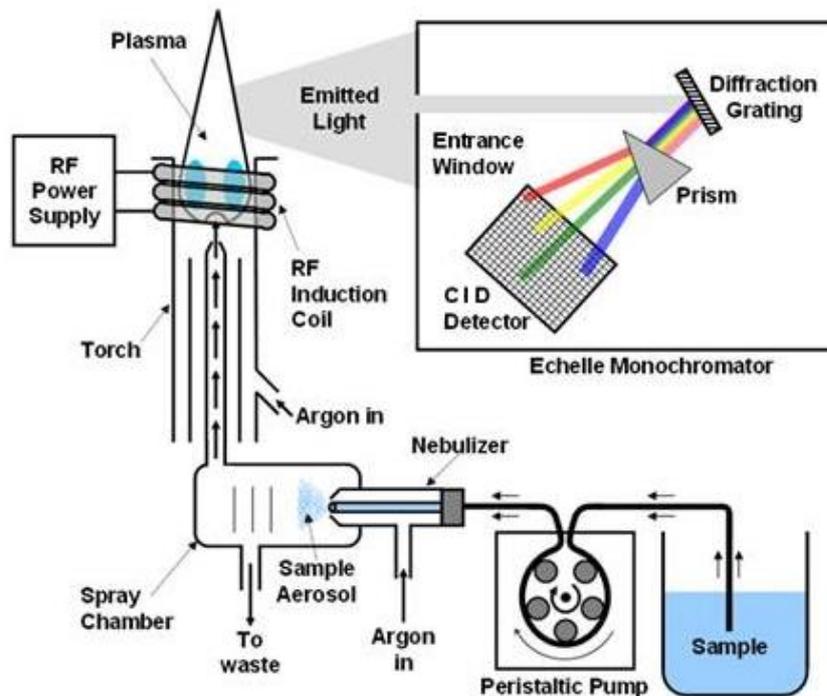


Abbildung 15 Apparativer, schematischer Aufbau eines ICP-OES (26)

Die flüssige Probe wird durch eine Pumpe aus dem Gefäß entnommen und mit Hilfe eines Argonstroms in ein Aerosol überführt. Zu große und damit zu schwere Tropfen prallen gegen die Glasoberfläche der Zerstäuberchamber und werden als Abfluss aus dem System entfernt.

Durch eine Hochfrequenzspule (HF-Spule), die mit Hilfe eines Generators mit elektrischer Leistung versorgt wird, wird ein Plasma erzeugt. Die Plasmafackel ist aus drei konzentrischen Quarzrohren aufgebaut, im äußersten Rohr fließt Argon mit einem hohen Volumenstrom hindurch, dieser Strom ist für die Plasmabildung verantwortlich. Durch das mittlere Rohr fließt ein Hilfsstrom und im inneren Rohr wird das Aerosol der Probe durch einen weiteren Argonstrom in das Plasma transportiert. Am oberen Teil der drei Rohre sorgen die HF-Spule und ein Funken für die Anfangsionisierung des Argons, dabei wechselwirken die Ionen mit den Elektronen und dem erzeugten Magnetfeld. Dadurch nehmen die Ionen Energie auf und zerlegen sich in weitere Elektronen, Ionen und metastabile Argonatome, die so ein ringförmiges, torroidales Plasma (6000-8000 K) erzeugen. (27)

In diesem Plasma finden drei Prozesse statt: die Verdampfung des Lösungsmittels, die Verdampfung und Atomisierung der Probenbestandteile und die Anregung der Atome. Nach einer Relaxationszeit gelangen die angeregten Ionen wieder in den Grundzustand

zurück und emittieren dabei Licht, welches in einen Spektralapparat gelangt. Mit Hilfe eines Echelle-Gitters wird das Licht in die einzelnen Wellenlängen aufgeteilt. Eine Polychromatorkonstruktion mit vier beweglichen Elementen ermöglicht eine gute Empfindlichkeit über den gesamten Wellenlängenbereich. Die einzelnen Spektallinien treffen auf eine CID-Kamera (Charge-Injection-Device), welche als Detektor dient. Bei diesem Detektor werden einzelne Pixel mit lichtempfindlichen Halbleitermaterial eingesetzt, indem sie die einfallenden Photonen registrieren, in Ladung umwandeln und anschließend zwischenspeichern. Diese Pixel können einzeln angesteuert und ausgelesen werden. Bei dem für diese Arbeit verwendeten Gerät handelt es sich um ein iCAP 6200 duo (Fa. Thermo Scientific). Die Besonderheit ist hier, dass das Plasma sowohl axial, als auch radial betrachtet wird, was für eine Verbesserung der Sensitivität und weniger Interferenzen sorgt. (28)

Neben der charakteristischen Strahlung der enthaltenen Elemente sendet ein Plasma auch eine unspezifische Untergrundstrahlung mit aus, welche unter anderem von der Plasmatemperatur abhängt. Außerdem ändert sich die Untergrundstrahlung beim Probeneintrag in das Plasma. Die Änderung der Untergrundintensität muss bei der Detektion berücksichtigt werden, um systematische Fehler zu vermeiden, weshalb eine Untergrundkorrektur ein wichtiger Aspekt bei der Optischen-Emissions-Spektroskopie ist.

Dabei besteht eine Möglichkeit der Korrektur in der Verschiebung des Eintrittsspalt des Monochromators. Dadurch ändert sich der Einfallswinkel auf das Gitter minimal und die Strahlung, die auf den Austrittsspalt trifft, verschiebt sich zu längeren oder kürzeren Wellenlängen. Mit dieser Methode kann eine Untergrundmessung auf beiden Seiten der Emissionslinie durchgeführt werden. Eine andere Möglichkeit liegt in der Verwendung von mehreren Spalten, hier wird der gleiche Effekt genutzt.

Die Refraktion mit Hilfe einer Quarzplatte stellt eine weitere Möglichkeit dar. Hierbei wird die Quarzplatte direkt hinter dem Eintrittsspalt oder vor den Austrittsspalt positioniert. Durch die Drehung eines Quarzes (4,7 mm) um  $15^\circ$  zu beiden Seiten des optischen Strahls verschiebt sich die Wellenlänge um 0,1 nm zu beiden Seiten der Emissionslinie. Die Interferenzfiltertechnik ist eine Methode, bei der ein kostenintensiver Monochromator benötigt wird. Hier werden schmalbandige

Interferenzfilter mit Halbwertsbreiten von 0,2 nm für die Separation von Wellenlängen eingesetzt, wobei die zentrale Wellenlänge bei einer Emissionslinie eines zu bestimmenden Elements liegt. Bei Kippen des Filters um 4-6 ° gegen den optischen Strahl wird eine Verschiebung des Transmissionsmaximums des Interferenzfilters um 0,4 nm zu kürzeren Wellenlängen erzielt. Durch den schnellen Wechsel der Position des Filters zwischen ankippen und nicht ankippen, mit einer Frequenz von 20 Hz, lässt sich über frequenz- und phasenselektive Lock-In-Verstärkertechnik direkt ein untergrundkorrigiertes Signal erzeugen. (29)

Bei der Spektroskopie treten Interferenzen auf, die sich in zwei Klassen aufteilen lassen, die spektralen und die nicht-spektralen. Die spektralen Interferenzen treten bei der ICP-OES in den Vordergrund, sie werden unter anderem durch die hohen Temperaturen der Messmethode begünstigt. In der Probe werden alle enthaltenden Elemente gleichzeitig angeregt, wodurch es zu Überlappungen der Spektrallinien kommt. Es kommt jedoch auch vor, dass trotz der hohen Temperatur nicht alle Moleküle atomisiert werden. Beim häufig eingesetzten Lösungsmittel Wasser wird das Molekül zu gewissen Anteilen in OH-Radikale und H-Atome zerlegt. Durch die hohe Temperatur im Plasma werden jedoch auch andere Störverbindungen erzeugt, wie NO, NH, CN, CO und viele mehr. Die Anregung findet auch bei diesen Störverbindungen statt und es werden Molekülbanden emittiert, die dann einen großen Spektralbereich stören können. Eine weitere spektrale Interferenz wird durch eine zu hohe Beladung des Plasmas oder zu große Tropfengröße hervorgerufen. Hierbei reicht die eingesetzte Energie oft nicht aus, um die Tropfen zu verdampfen. Das emittierte Licht der Analyten wird durch diese Partikel gestreut und führt zu verringerten oder zu erhöhten Analytintensitäten.

Im Hintergrund treten auch nicht-spektrale Interferenzen auf, dazu gehören die Transport- und Zerstäuber-Interferenzen. Diese werden hervorgerufen, wenn sich die physikalischen Eigenschaften der Probe stark von der Kalibrierlösung unterscheiden. Bestimmte Elemente, wie Bor und Silicium, neigen zur Immobilisierung im Proben-Transport und Zerstäubersystem, diese werden jedoch unter bestimmten Bedingungen wieder mobilisiert und führen dann zu hohen Blindwerten. (27)

## 3 Methoden

### 3.1 Probenahme und Probenvorbereitung

Als Sammelstelle für das Regenwasser wurde eine freie Wiese vor dem Gebäude 4113 der Leibniz Universität Hannover gewählt. Ein Regensammler mit einem quadratischen Trichter von  $1 \text{ m}^2$  Gesamtfläche wurde zentral auf diese Wiese gestellt (Längengrad:  $52,394033^\circ$ , Breitengrad:  $9,702224^\circ$ ), sodass der Abstand zum nächsten Gebäude und zum nächsten höheren Baum etwa 25 m beträgt. In Abbildung 16 ist der genaue Standort mit Hilfe eines Satellitenbildes (Google Earth) markiert.



Abbildung 16 Standort des Regensammlers (GPS:  $52.394033$ ,  $9.702224$ ) Aufnahme: Google Earth 2009

Das Regenwasser wurde in einer Zeit von 21.03.2016–27.06.2016 gesammelt. Neben dem Regensammler wurden noch weitere Kunststoffboxen verwendet, sodass insgesamt eine Fläche von  $5,36 \text{ m}^2$  genutzt wurde, um das Regenwasser aufzufangen. Die Niederschlagsmengen in Hannover Herrenhausen in dem genannten Zeitraum sind in Abbildung 17 dargestellt, die Daten wurden vom Institut für Meteorologie und Klimatologie der Leibniz Universität Hannover zur Verfügung gestellt.

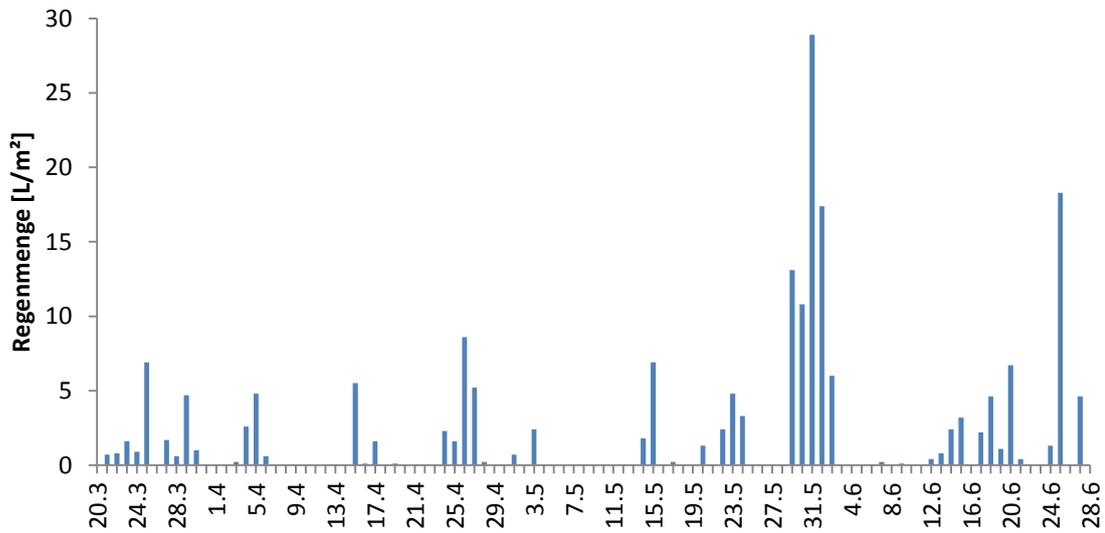


Abbildung 17 Regenmengen in Hannover Herrenhausen im Zeitraum vom 21.03.-27.06.2016. Daten vom IMK Hannover zur Verfügung gestellt.

Der Auffangbehälter des Regensammlers wurde wöchentlich gewechselt, die Kunststoffboxen täglich nach regenreichen Tagen geleert.

Ein Teil des Regenwassers (170 L) wurde mit Salpetersäure (1 mL 69 %  $\text{HNO}_3$  auf 2 L Regenwasser) angesäuert und anschließend mit Hilfe eines Faltenfilters (Whatmann® Schleicher & Schuell, No. 595 ½, Durchmesser: 385 mm, Rückhaltebereich: 4-7  $\mu\text{m}$ ) filtriert und in gereinigten 2 L HDPE-Flaschen oder 10 L HDPE-Kanistern bis zur Verwendung aufbewahrt. Ein anderer Teil (160 L) wurde mit Hilfe einer automatischen Filtriereinrichtung (s. Abbildung 18) gefiltert und in einem 200 L Fass aus Stahlblech, beschichtet mit Korrosionsschutz, bis zur Verwendung aufbewahrt.

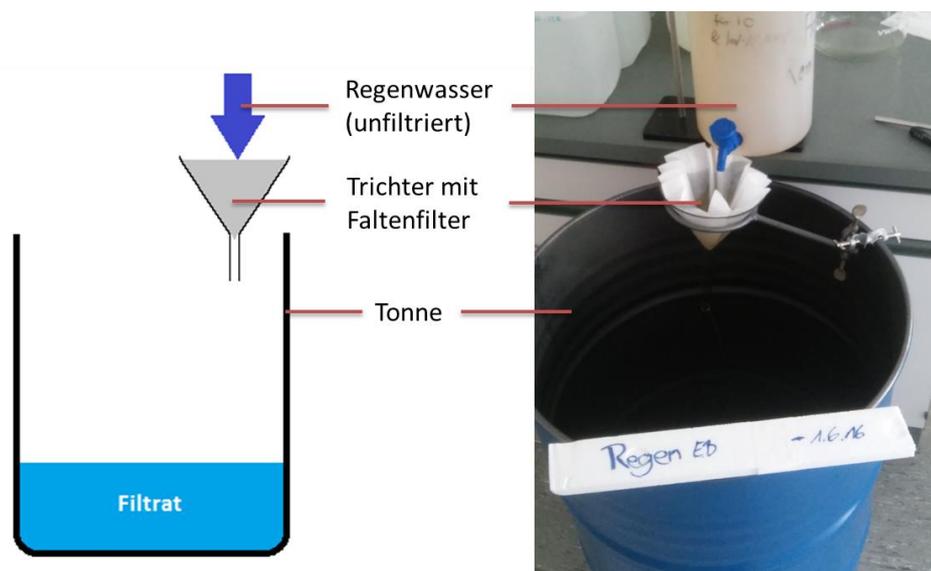


Abbildung 18 Automatische Filtriereinrichtung, Links: schematischer Aufbau, Rechts: tatsächlicher Aufbau

Es wurde eine Tropfgeschwindigkeit von etwa 4 L pro Stunde (tagsüber) eingestellt und der Filter alle zwei Stunden gewechselt. Nachts wurde eine Tropfgeschwindigkeit von maximal 1 L pro Stunde eingestellt und der Filter am Abend und am Morgen gewechselt.

## 3.2 Gewinnung aus Regenwasser

### 3.2.1 Aufkonzentrierung mittels Rotationsverdampfer

Zunächst wurde ein Teil des angesäuerten Regenwassers mit Hilfe eines Rotationsverdampfers (Fa. Heidolph, LABOROTA 20 control) eingeengt. Da das Einengen eine zeitaufwändige Präparationstechnik ist, wurde noch während der laufenden



Abbildung 19 Der verwendete Rotationsverdampfer

Regensammlung damit begonnen. Insgesamt wurden 170 L Regenwasser gesammelt, wobei der Erfolg der  $^7\text{Be}$ -Aktivitätsakkumulation zwischen-durch überprüft wurde. Dies erfolgte sobald das Einengen ein Volumen von 1 L unterschritt; konkret nachdem insgesamt 17 L, 42 L, 89 L und letztlich 170 L auf 1 L eingeengt wurden. Das Einengen erfolgte mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 Liter pro Stunde, alle 2 Stunden mussten die Auffangkolben entleert werden. Der Rotationskolben wurde maximal mit bis zu 10 L Wasser befüllt, um ein Verlust durch Überlaufen oder Übersäumen zu vermeiden. Das verwendete Gerät ist in der Abbildung 21 dargestellt.

### 3.2.2 Eisenhydroxidfällung

Da das gesammelte, nicht angesäuerte Wasser in dem 200 L Fass schon nach einigen Tagen dafür sorgte, dass die Tonne von innen anfang zu rosten, wurde entschieden, eine Eisenhydroxidfällung durchzuführen, welche das enthaltene Beryllium copräzipitiert. Dafür wurde das Regenwasser (160 L) mit 0,50215 g Eisennitrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) als Trägersubstanz versetzt und anschließend mit 100 mL einer 4 M NaOH-Lösung auf pH-Wert 10 eingestellt. Die Tonne wurde von innen mit einer Bürste abgerieben, um alle Ablagerungen vom Rand zu lösen und anschließend wurde sie für zwei Tage stehen gelassen, damit sich der rotbraune Niederschlag ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) auf den

Boden des Fasses absetzen konnte. Danach wurden etwa 150 L vorsichtig abgesaugt und verworfen. Die restlichen 10 L, die auch den Großteil des Niederschlags enthielten, wurden zentrifugiert, damit sich der Feststoff und das überschüssige Wasser einfach voneinander trennen ließen. Die Zentrifuge (Fa. Hettich, ROTIXA 120 R) wurde mit jeweils vier 1 L Nalgene-Gefäßen bestückt, wobei darauf geachtet wurde, dass die sich gegenüberliegenden Gefäße eine nahezu gleiche Masse ( $\pm 5$  g) aufweisen. Das überschüssige Wasser wurde ab dekantiert und der Feststoff, nachdem in einem Teil eine beträchtliche, wenn auch nicht quantifizierbare Menge an  $^7\text{Be}$  nachgewiesen werden konnte, mit je 20 mL halbkonzentrierter Salzsäure (6,84 M HCl) gelöst und aus dem Gefäß gespült. Anschließend wurden die Gefäße mit jeweils 2 mL halbkonzentrierter Salzsäure nachgespült. Die gesammelten Eisen-Lösungen wurden mit Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) ausgeschüttelt, da das komplexe Tetrachloroferrat(III) ( $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ) in Ether leichter löslich sind als in einer salzsauren wässrigen Lösung, wohingegen das Beryllium in der wässrigen Lösung zurückbleibt. (30) Es wurden 220 mL  $\text{FeCl}_3$ -Lösung mit 200 mL Ether, der vorher mit konzentrierter HCl gesättigt wurde, ausgeschüttelt und die Phasen getrennt. Die gesammelte Etherphase wurde dann erneut mit 100 mL halbkonzentrierter HCl ausgeschüttelt und die wässrige Phase mit der anderen vereint. Die gemeinsame wässrige Phase wurde noch einmal mit 200 mL Diethylether ausgeschüttelt, um den größten Teil des Eisens zu entfernen (NERNST'Sches Verteilungsgesetz, bei gleichen Volumen Diethylether und HCl-Lösung (6,84 M) verbleiben etwa 99 % des Eisens in der Etherphase (s. Abbildung 29 im Anhang). Die wässrige Phase wurde zunächst vorsichtig mit Hilfe von Vakuum behandelt, da sich Diethylether bis zu etwa 8 % in der wässrigen Phase lösen kann. (31) Anschließend wurde die wässrige Phase mit Hilfe einer Heizplatte bis zur Trockene eingedampft, nochmal in 20 mL Milli-Q Wasser aufgenommen und erneut bis zur Trockene eingeeengt. Anschließend wurde zu dem Rückstand 15 mL 8 M  $\text{HNO}_3$ -Lösung gegeben, woraufhin nitrose Gase entstanden. Diese gelbliche Lösung wurde mit Hilfe eines Büchnertrichters vakuumfiltriert (der Rückstand wurde zusätzlich mit 1 mL 8 M  $\text{HNO}_3$  gespült) und anschließend auf ihre  $^7\text{Be}$ -Aktivität mit Hilfe der Gamma-Spektroskopie untersucht. Danach wurde die Lösung auf eine Pre-Filter Kartusche gegeben, welche mit 4 mL 8 M  $\text{HNO}_3$  konditioniert wurde, mit dieser sollten noch vorhandene organische Verbindungen abgetrennt werden, die aus der Beschichtung der Tonne (Korrosionsschutz) in die Lösung übergegangen sein könnten. Nach 9 mL war das Pre-

Filter-Resin verstopft, weswegen für die restliche Lösung (7 mL) eine zweite Kartusche verwendet wurde. Die erhaltenen 16 mL Lösung (ebenfalls gelblich gefärbt) wurden zunächst auf ihre  $^7\text{Be}$ -Aktivität überprüft und anschließend mit 10 mL einer  $^{212}\text{Pb}$ -Lösung (Herstellung im nächsten Abschnitt beschrieben) versetzt, damit im nächsten Trennungsschritt nachvollzogen werden konnte, wie viel Blei abgetrennt wurde. Das  $^{212}\text{Pb}$  dient hier als leicht zu messender Stellvertreter für  $^{210}\text{Pb}$ , welches ebenfalls in der Atmosphäre gebildet und mittels Eisenhydroxidfällung angereichert wird. (32) Diese 26 mL Lösung wurden auf eine Kombination aus 20 mL TRU-Resin und 2 mL SR-Resin gegeben. Nach 18 mL erfolgte ein Durchbruch und es kam gelbliche Lösung aus der Trennkolonne. Von den erhaltenen 26 mL Lösung wurden 16 mL abgetrennt und die  $^7\text{Be}$ - sowie die  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität bestimmt. Anschließend wurde die gesamte gelbliche Lösung noch einmal über 23 mL TRU-Resin gegeben, da angenommen wurde, dass die gelbliche Farbe von Fe(III)-Ionen hervorgerufen wurde, jedoch gab es wieder einen Durchbruch und die erhaltene Lösung war noch immer gelblich. Ein Nachweis auf Eisen mit Hilfe von Kaliumthiocyanat (KSCN) ergab, dass in dieser Lösung kein Eisen mehr vorhanden war (Ausbleiben der charakteristischen intensiven Rotfärbung). Es wurden erneut 16 mL der Lösung abgetrennt und die  $^7\text{Be}$ -Aktivität bestimmt. In Abbildung 20 sind die verschiedenen Trennungsgänge dargestellt, sowie die Stellen, an denen die Aktivitäten bestimmt wurden.

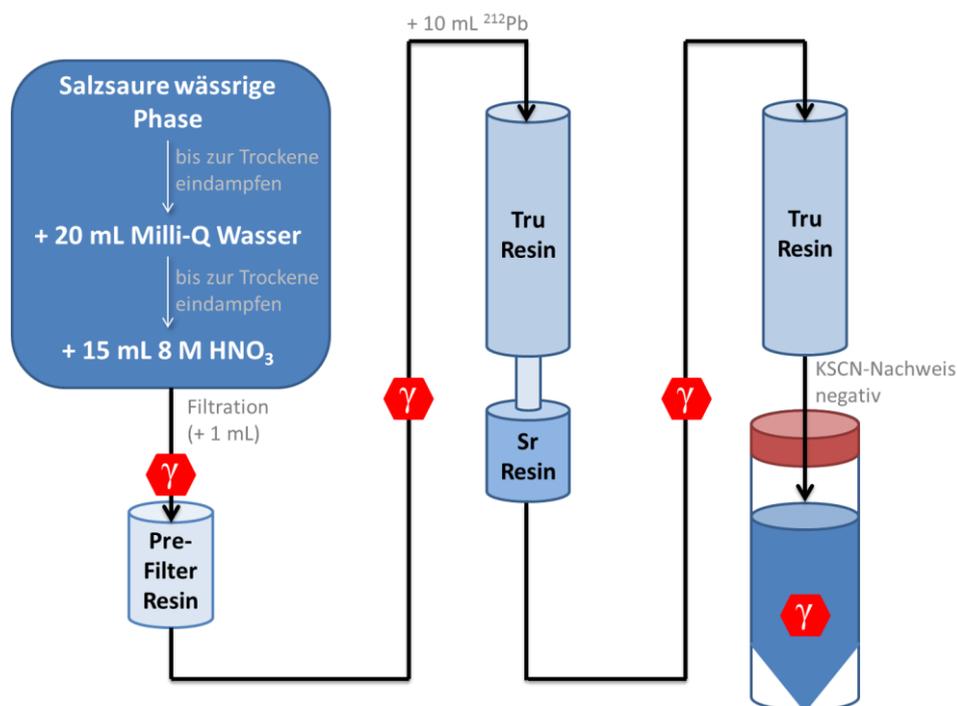


Abbildung 20  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Trennungsgang schematisch

### 3.2.3 Herstellung $^{212}\text{Pb}$ -Tracer

Zunächst wurde ein SR-Resin (2 mL Kartusche) mit 5 mL 1 M  $\text{HNO}_3$  vorkonditioniert, währenddessen wurde Thoriumnitrat ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ) in 20 mL 1 M  $\text{HNO}_3$  gelöst. Anschließend wurde die Lösung, die als Tochternuklid  $^{212}\text{Pb}$  enthält, auf die Säule gegeben und eine Tropfgeschwindigkeit von etwa einem Tropfen pro Sekunde eingestellt. Danach wurde die Säule noch einmal mit 20 mL 1 M  $\text{HNO}_3$  eluiert. Eine Probemessung mittels Gamma-Spektroskopie ergab, dass das gewünschte  $^{212}\text{Pb}$  auf der Säule haften geblieben war. Zum Eluieren des Bleis wurden 20 mL Milli-Q Wasser verwendet, allerdings ergab eine Probemessung des Eluats nicht das gewünschte Ergebnis, daher wurden 10 mL Milli-Q Wasser mit Hilfe von 100  $\mu\text{L}$  5 M NaOH leicht basisch gemacht und anschließend für das Eluieren des Bleis auf die Säule gegeben. Eine weitere Probemessung ergab, dass die enthaltene  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität für die weiteren Verwendungszwecke ausreichend war, weshalb zu den 10 mL Lösung noch 10 mL konzentrierte Salpetersäure gegeben wurde, damit die Lösung eine Salpetersäure-Konzentration von etwa 8 mol/L enthielt. Mittels Eppendorfpipette wurden zweimal 10 mL  $^{212}\text{Pb}$ -Lösung entnommen, wobei ein Teil zu dem Eisenhydroxid-Trennungsgang gegeben wurde und der andere Teil in einem Zentrifugenröhrchen auf 16 mL verdünnt wurde. Anschließend wurde die  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität in diesem bestimmt, um einen Ausgangswert zu erhalten, der hinterher mit dem erhaltenen Wert nach dem Trennungsgang verglichen wird.

### 3.2.4 Vergleich Actinide/LN/Diphonix-Resin

Für diesen Vergleich wurde das mittels Rotationsverdampfer aufkonzentrierte Regenwasser verwendet, die drei hier verwendeten Harze wurden aufgrund ihrer Affinität für Berylliumionen ausgewählt. Da sowohl für das Actinide-Resin als auch für das LN-Resin empfohlen wurde, es für die Abtrennung von Beryllium mit 0,1 M  $\text{HNO}_3$  zu laden und zu spülen und anschließend mit 4 M  $\text{HNO}_3$  zu eluieren, wurde bei der Verwendung des Diphonix-Resins ebenfalls entschieden, die Reaktionsbedingungen gleich zu halten. Außerdem wurden keine Informationen zu dem Umgang mit Diphonix-Harz im salpetersauren Milieu zur Abtrennung des Berylliums gefunden. Durch das Aufkonzentrieren des Regenwassers, hat sich ebenfalls die Säurekonzentration angereichert, daher musste die Lösung zunächst auf eine geeignete Säurekonzentration von 0,1 mol/L gebracht werden, ohne das Volumen drastisch zu erhöhen. Daher wurde entschieden, mit Hilfe von Natriumhydroxid-

Plätzchen (NaOH) und eines pH-Meters einen pH-Wert von 1 einzustellen. Zwischen pH-Wert und Säurekonzentration ( $c_0$ ) gilt folgender Zusammenhang bei starken Säuren, wozu auch Salpetersäure ( $pK_S = -1,37$ ) zählt.

$$pH = -\log c_0 \quad (4)$$

Um die Lösung auf einen pH-Wert von 1 ( $pH=1,159$ , Ausgangswert  $pH=-0,217$ ) zu bringen wurden insgesamt 51 g (51,08461 g) benötigt. Von dem Actinide- und dem LN-Resin wurde jeweils eine Kartusche (2 mL) verwendet, bei dem Diphonix-Harz wurden etwa 3,33 mL (3,21354 g) auf eine Säule gegeben. Diese Säulen wurden in 10 mL Schritten geladen, insgesamt mit je 320 mL des aufkonzentrierten und behandelten Regenwassers. Anschließend wurde viermal mit je 5 mL 0,1 M  $HNO_3$  gespült, beide eluierten Lösungen wurden zusammen je in einem Gefäß gesammelt. Das Beryllium wurde mit 16 mL 4 M  $HNO_3$  (je 1 mL) eluiert und in 50 mL Zentrifugenröhrchen aufgefangen. Diese Lösungen wurden im Anschluss auf ihre  $^7Be$ -Aktivität untersucht. Zusätzlich wurden die Lösungen des Ladens und Spülens der Säulen sowie die verwendeten Ionenaustauscherharze mit Gamma-Spektroskopie gemessen, um die Aufnahme des Berylliums und das Zurückhalten des Berylliums auf dem Harz miteinander vergleichen zu können.

### 3.2.5 Automatische Sammeleinrichtungen



Abbildung 21 Regenrinnenkonstruktion

Zur Steigerung der Effizienz der Berylliumakkumulation und zur Semiautomatisierung der Abtrennung aus Regenwasser wurden testweise automatische Sammeleinrichtungen rund um die Institutsgebäude installiert. Hierbei sollte das  $^7Be$  direkt aus Regenwasser von den Dächern bzw. Regenrinnen gesammelt mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen akkumuliert werden. Eine Konstruktion wurde am Gebäude 4113 der Leibniz Universität Hannover unter einer Regenrinne befestigt, bei der das Regenwasser von einem Dach auf ein Unterdach geleitet wurde (s. Abbildung 23). Für diese Konstruktion wurde der obere Teil eines Büchnertrichters (Kunststoff, Durchmesser: 105 mm) mit einem feinmaschigen Nylonnetz

(Maschengröße: 200  $\mu\text{m}$ ) ausgelegt und mit 75,02 g Diphonix-Harz befüllt. Um ein Ausspülen des Harzes nach oben zu vermeiden, wurde dem Ende der Regenrinne ebenfalls ein Nylonnetz übergezogen, welches auch gleichzeitig gröbere Partikel zurückhielt. Nach einer Woche (17.05.-24.05.2016) wurde die Konstruktion abgenommen und die Zählrate des  $^7\text{Be}$  bestimmt. Das obere Netz wurde ebenfalls gewechselt, da sich in diesem viel organisches Material (Moos, Blätter, usw.) angesammelt hatte. Um ein wiederholtes Verstopfen durch größere Partikel zu verhindern, wurde noch ein zusätzliches Sieb in der Öffnung der senkrechten Regenrinne befestigt. Eine weitere Woche später wurde die Konstruktion erneut abgenommen und am Gamma-Detektor gemessen.



Abbildung 22 Stativkonstruktion

Eine weitere Konstruktion wurde an das Vordach des Gebäudes 4113 B der Leibniz Universität Hannover angebracht. Für diese wurden zwei Kunststoffsäulen mit je 8,25 mL Diphonix-Harz befüllt und mit einem Kunststofftrichter bestückt, der mit einem Faltenfilter ausgestattet wurde. Die Säulen wurden dann mit Hilfe eines Stativs unter die Regenablaufrohre positioniert (s. Abbildung 24). Die Filter wurden täglich gewechselt, um eine möglichst große Durchflussrate zu gewährleisten.

### 3.2.6 Aufkonzentrierungseffizienz

In einem weiteren Versuchsabschnitt wurde überprüft, ob ein schnelleres Verfahren geeignet ist, das  $^7\text{Be}$  aufzukonzentrieren, indem es wie bei den anderen Sammelkonstruktionen mit einem Ionenaustauscherharz aus dem bereits gesammelten Regenwasser herausgetrennt wird. Dafür wurden etwa 90 L Regenwasser in drei Teile aufgeteilt und verschiedene Verfahren getestet. Ein Verfahren beruhte auf dem Einengen mittels Rotationsverdampfer und anschließender Verwendung eines Ionenaustauscherharzes. Die weiteren Möglichkeiten dienten zur Abtrennung des Berylliums direkt aus dem Regenwasser. Zum einen die Möglichkeit das Regenwasser mittels Unterdruck über eine Säule zu ziehen, zum anderen das Harz wie in einer Art „Teebeutel“ in das Wasser zu hängen und eine gewisse Zeit zu warten, bis sich das Beryllium an das Harz gebunden hat. Das Einengen des Wassers mittels Rotationsverdampfer erfolgte zunächst auf 1 L (Ausgang: 30,8 L), bei diesem wurde

dann die  $^7\text{Be}$ -Aktivität bestimmt. Die Säulenkonstruktion ist in Abbildung 23 dargestellt, links befindet sich eine schematische Konstruktion, rechts die Umsetzung. Um ein Überlaufen des Wassers zu verhindern, wurde darauf geachtet ein geschlossenes System zu verwenden. Zunächst gelangte das unfiltrierte Regenwasser (31,1 L) aus einem Sammelbehälter zu einem Filter. Dieses geschlossene Filtersystem ist wie ein Spritzenvorsatzfilter aufgebaut, die Flüssigkeit wird gleichmäßig über einem austauschbaren Filter verteilt und gelangt anschließend auf die mit Diphonix-Resin (8 mL, 11,91569 g) gefüllte Säule. Diese war auf einen Sammelbehälter gesteckt, in dem mit Hilfe einer Vakuumpumpe ein Unterdruck erzeugt wurde.

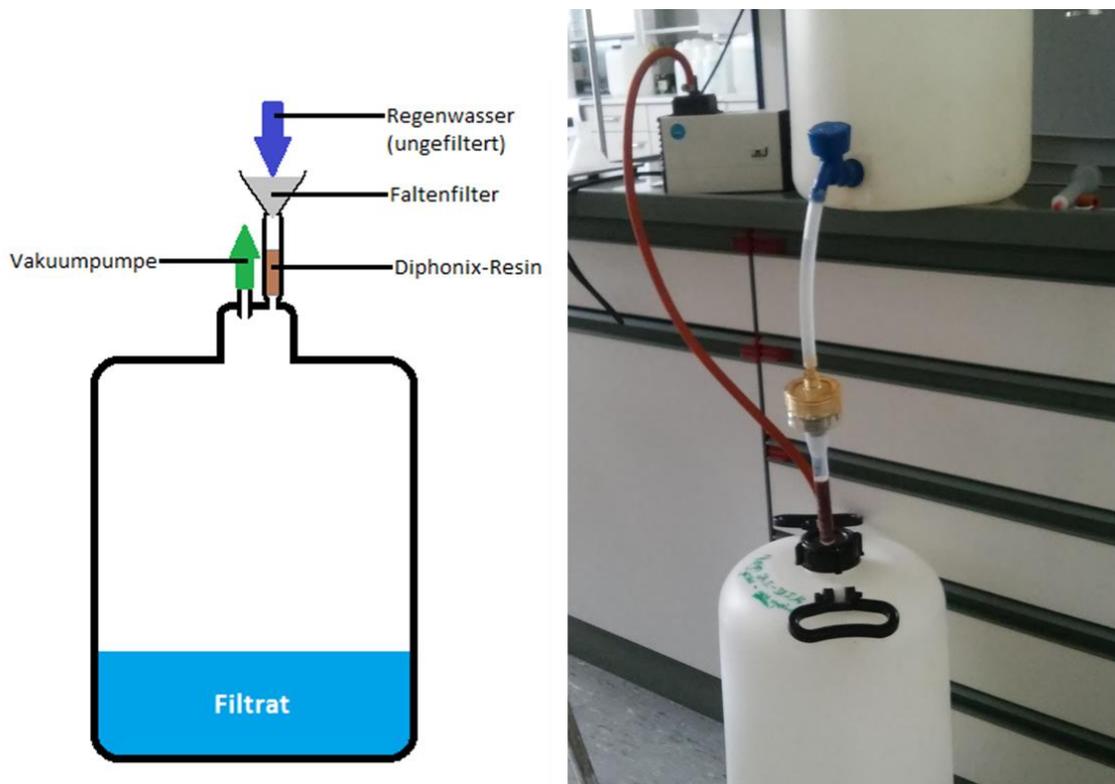


Abbildung 23 Säulenkonstruktion, links: schematisch, rechts: verwendete Konstruktion

Für die Teebeutelkonstruktion wurde Diphonix-Resin (12,11252 g) in einen handelsüblichen Teebeutel abgewogen, dieser anschließend fest verschlossen und in einen anderen Teebeutel platziert. Dieser wurde dann mit Hilfe eines Bindfadens (Paketband) in einer mit Regenwasser (30,8936 L) gefüllten Kunststoffbox (Fa. Auer, Maße: 60/40/32 cm) zentral positioniert und mit Hilfe eines Magnetrührers wurde das Wasser gerührt. Nach 48 Stunden wurde der Teebeutel aus dem Behälter genommen und das Harz auf  $^7\text{Be}$  untersucht. Das überschüssige Wasser wurde im Anschluss ebenfalls auf 1 L einrotiert und die noch vorhandene  $^7\text{Be}$ -Aktivität ermittelt. In

Abbildung 24 ist Die Teebeutelkonstruktion dargestellt, dabei ist links die gesamte Konstruktion dargestellt und rechts der mit dem Harz befüllte Teebeutel.



Abbildung 24 Teebeutelkonstruktion, links: gesamte Konstruktion, rechts: Innenansicht

### 3.3 Charakterisierung

#### 3.3.1 Gamma-Spektroskopie

Für die Gamma-Messungen der verschiedenen Proben wurden zwei Geometrien verwendet, zum einen ein 1 L Marinelli-Becher, zum anderen ein 50 mL Zentrifugenröhrchen mit einem Füllstand von 16 mL. Um das System für diese Geometrien zu kalibrieren, wurden zwei QCY-48 Standards angesetzt. Die verwendeten Nuklide sind in der folgenden Tabelle 1 zusammen mit ihren Gamma-Energien, Halbwertszeiten und Gamma-Emissionswahrscheinlichkeiten angegeben.

Tabelle 1 Verwendete Radionuklide für QCY-48 Standard und die dazu gehörigen Gamma-Energien, Halbwertszeiten und Gamma-Emissionswahrscheinlichkeiten

Radionuklid	$\gamma$ -Energie [keV]	Halbwertszeit [Tage]	$\gamma$ -Emissionswahrscheinlichkeit [%]
Am-241	60	157850	36
Cd-109	88	462,6	3,63
Co-57	122	271,8	85,6
Ce-139	166	137,6	79,9
Hg-203	279	46,6	81,5
Sn-113	392	115,1	64,9
Sr-85	514	64,8	98,4
Cs-137	662	11020	85,1
Y-88	898	106,6	94
Co-60	1173	1925,6	99,86
Co-60	1333	1925,6	99,98
Y-88	1836	106,6	99,4

Mit Hilfe dieser Standards konnten sowohl die Energie- als auch die Efficiencykalibrierung durchgeführt werden. Bei der Energiekalibrierung muss den einzelnen Kanälen die zugehörige Energie zugeordnet werden. Dadurch können die erhaltenen Full-Energy-Peaks aufgrund ihrer charakteristischen Energie den jeweiligen Radionukliden zugeordnet werden. Nach der Messung des Standards können so die Full-Energy-Peaks der enthaltenen Radionuklide den bekannten Energien zugeordnet werden. Hierbei verläuft der Zusammenhang zwischen der Kanalzahl  $K$  und der zugehörigen Energie  $E(K)$  annähernd linear. Dieser wird mit einem Polynom zweiten Grades über alle Kanäle angepasst (33):

$$E(K) = C_0 + C_1 \cdot K + C_2 \cdot K^2 \quad (5)$$

Bei dem Begriff Efficiency ( $\varepsilon$ ) kann auch von der Nachweis- oder Ansprechwahrscheinlichkeit eines Detektors gesprochen werden, sie bildet sich aus dem Verhältnis der Rate der detektierten  $r_{det}$  und emittierten Gammaquanten  $r_{emit}$ :

$$\varepsilon = \frac{r_{det}}{r_{emit}} \quad (6)$$

Verschiedene Faktoren beeinflussen die Efficiency, sie ist detektorabhängig und variiert mit der Energie, der Größe des Kristalls, der Dicke des Detektorfensters und der Sperrschicht, die die Gammaquanten absorbieren kann, bevor sie den Kristall erreichen (34). Mit Hilfe der Emissionswahrscheinlichkeit, der bekannten Aktivität und der Zählrate kann die Efficiency für jedes im Standard enthaltene Radionuklid bestimmt werden. Anschließend kann mit Hilfe der Jäckel-Westmeier-Funktion (35) eine Interpolation der Efficiency durchgeführt werden, um eine kontinuierliche Energieabhängigkeit  $\varepsilon(E_\gamma)$  zu erhalten:

$$\varepsilon(E_\gamma) = e^{\left(\frac{2}{\pi}(C_1 + C_2x + C_3x^2) \cdot \tan^{-1}\left[e^{(C_4 + C_5x + C_6x^3)}\right] - 25\right)} \quad (7)$$

mit  $x = \ln(E_\gamma)$ . Die Parameter  $C_1, \dots, C_6$  wurden durch Anpassung der Funktion an die Punkte erhalten. In Abbildung 25 ist eine Efficiency-Messung des QCY-48 Standards (1 L Marinelli-Becher, auf Wasser-Basis) mit Jäckel-Westmeier-Funktion dargestellt.

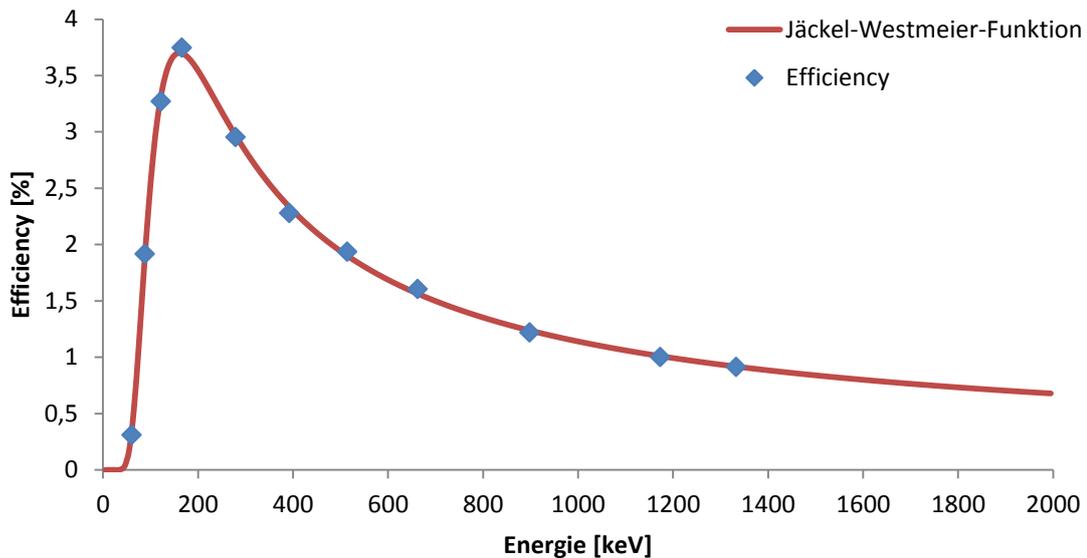


Abbildung 25 Efficiency-Messung mit Jäkel-Westmeier-Funktion. Bei dem gemessenen Standard handelt es sich um einen QCY-48 Standard in einem 1 L Marinelli-Becher auf Wasser-Basis

Das Maximum der Efficiency liegt mit 3,7 % bei etwa 160 keV. Bei niedrigeren Energien überwiegt die Selbstabsorption in der Probe sowie Absorption in der Detektorummantelung, bei höheren transmittieren mehr Photonen durch den Kristall, ohne ihre Energie dort zu deponieren. Die Aktivitäten der verwendeten Standards für verschiedene Geometrien, sowie die berechneten Efficiencies für verschiedene Detektoren, sind in den Tabelle 15-16 im Anhang zu finden.

Die Halbwertsbreitenkalibrierung wurde bei den verwendeten Systemen vom Hersteller durchgeführt. Als Halbwertsbreite wird die Breite eines Peaks auf halber Höhe seines Maximums bezeichnet (Full Width at Half Maximum-FWHM). Die Breite ist abhängig von der Auflösung des Detektors und von der Energie des Gammaquants. Aufgrund von statistischen Schwankungen der Anzahl der erzeugten Ladungsträger und der Effizienz der Trennung von Elektronen-Loch-Paaren, sowie vom elektronischen Rauschen bei der Signalverarbeitung wird die Auflösung eines Detektors beeinflusst (25). Die Auflösungsvermögen (laut Hersteller) für die verwendeten Detektoren sind in Tabelle 2 dargestellt. Das Auflösungsvermögen beschreibt dabei, wie weit zwei benachbarte Peaks voneinander entfernt liegen müssen, damit sie voneinander unterschieden werden können.

Tabelle 2 Auflösungsvermögen [keV] laut Herstellerangaben der verwendeten Detektoren bei verschiedenen Energien

Detektor	Energie [keV]		
	59,5	122	1330
Coaxial HPGe (Nr. 3)	-	0,95	2,00
LEGe (Nr. 5)	0,66	0,75	-

### 3.3.2 Berechnung der Aktivität und der dazugehörigen Unsicherheit

Für die Berechnung der Aktivität ist es zunächst wichtig zu erklären, wie sich die verwendeten Größen und ihre Unsicherheiten zusammensetzen. Das verwendete Programm zum Auswerten der Gamma-Spektren (Genie2000, Gammamessung und -analyse) passt automatisch eine Gauß-Kurve an einen Peak an und zieht den Untergrund ab. Anschließend erfolgt eine Integration über die Peakfläche ( $n$ ) und es wird eine Unsicherheit ( $u(n)$ ) zu dieser Peakfläche angegeben, die aus der Übereinstimmung der Anpassung resultiert. Um eine Zählrate ( $r$ ) daraus zu erhalten, muss die Peakfläche durch die Messzeit (live-time  $t$ ) dividiert werden. Eine Nettozählrate ergibt sich, indem die Nulleffektsrate von der Bruttozählrate subtrahiert wird:

$$r_n = \frac{n_b}{t_b} - \frac{n_0}{t_0} = r_b - r_0 \quad (8)$$

Die dazugehörige Unsicherheit ( $u(r_n)$ ) setzt sich wie folgt zusammen:

$$u(r_n) = \sqrt{\frac{u^2(n_b)}{t_b} + \frac{u^2(n_0)}{t_0}} \quad (9)$$

Die Unsicherheiten der Messzeiten werden nicht beachtet, da sie verschwindend gering sind.

Die Efficiency-Berechnung ( $\varepsilon$ ) für bestimmte Energien erfolgt mit Hilfe der Jäkel-Westmeier-Funktion. Die Unsicherheit der Efficiency ( $u(\varepsilon)$ ) wird dabei in drei Intervalle eingeteilt, da bei kleinen Energien Selbstabsorptionseffekte, die eine genaue Bestimmung erschweren, nicht vernachlässigbar sind und die Efficiency sehr stark von der Gamma-Energie abhängt. Die Intervalle sind dabei wie folgt eingeteilt:

$$u(\varepsilon) < 100 \text{ keV} = 10 \%$$

$$100 \text{ keV} < u(\varepsilon) < 200 \text{ keV} = 7 \%$$

$$u(\varepsilon) > 200 \text{ keV} = 5 \%$$

Die verwendeten Emissionswahrscheinlichkeiten ( $p_\gamma$ ) und die dazugehörigen Unsicherheiten ( $u(p_\gamma)$ ) wurden aus der IAEA Nukliddatenbank (36) entnommen.

Bei der Berechnung der Aktivität fließen alle genannten Größen ein. Es muss jedoch bei der Ermittlung aus der Nettozählrate darauf geachtet werden, dass ein instabiler Kern auf unterschiedliche Weise zerfallen kann. Daher ist es wichtig, die Emissionswahrscheinlichkeit zu berücksichtigen, denn diese gibt an, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass beim Kernzerfall ein bestimmtes charakteristisches Gammaquant emittiert wird. Mit Hilfe der Efficiency und einem Summationskorrekturfaktors ( $k_s$ ) ergibt sich die Aktivität wie folgt:

$$A = \frac{k_s}{\varepsilon \cdot p_\gamma} \cdot r_n = w \cdot r_n \quad (10)$$

Der dimensionslose Summationskorrekturfaktor ist bei den berechneten Aktivitäten der zu bestimmenden Radionuklide ( $^7\text{Be}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ) gleich 1 zu setzen. (24)

Die Ermittlung der Unsicherheit der Aktivität ( $u(A)$ ) ist in der folgenden Gleichung dargestellt:

$$u(A) = \sqrt{r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(r_n)} \quad (11)$$

$$\text{Mit } u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(\varepsilon) + u_{rel}^2(p_\gamma)$$

Für die Bestimmung der  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität wurde eine Korrektur der Nettozählrate durchgeführt, da die kurze Halbwertszeit ( $t_{1/2} = 10,64 \text{ h}$ ) einen erheblichen Einfluss auf diese hat. Die Korrektur erfolgte mit folgender Gleichung:

$$r_n = \frac{n \cdot \lambda}{(1 - e^{-\lambda t})} \quad (12)$$

$$\text{Mit } \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

### 3.3.3 ICP-OES

Die erhaltenen  $^7\text{Be}$ -Euate aus der Eisenhydroxid-Fällung und dem Vergleich der verschiedenen Harze (Actinide/LN/Diphonix) wurden mittels ICP-OES auf die Gehalte an Fremdionen untersucht. Damit genügend Lösung für eine qualitative und

anschließend auch eine quantitative Messung zur Verfügung stand und ebenfalls die Salzkonzentration nicht zu hoch ist, wurden die Lösungen 1:1 mit Milli-Q Wasser verdünnt (von 16 auf 32 mL). Ebenfalls wurde eine Blindwert-Probe angesetzt, hierfür wurde die verwendete 4 M HNO<sub>3</sub> zum Eluieren des <sup>7</sup>Be ebenfalls 1:1 verdünnt, damit die gleiche Säurekonzentration vorliegt, wie bei den Proben. Für die qualitative Messung wurden folgende Elemente betrachtet, die zusammen mit den gemessenen Linien in Tabelle 3 aufgelistet sind. Die in der Tabelle hervorgehobenen Elemente wurden anschließend quantitativ bestimmt.

**Tabelle 3** Verwendete Linien von Elementen für qualitative Messung, die schwarz hervorgehoben Elemente wurden quantitativ bestimmt, \* steht für axiale und radiale Messung

Element	Linie [nm]	Element	Linie [nm]	Element	Linie [nm]	Element	Linie [nm]
<b>Aluminium</b> (Al)	309,2 296,1	<b>Cobalt</b> (Co)	228,6 237,8	<b>Lithium</b> (Li)	610,3* 670,7*	<b>Schwefel</b> (S)	180,7 182,0
<b>Arsen</b> (As)	189,0 193,7	<b>Chrom</b> (Cr)	205,5 267,7	<b>Magnesium</b> (Mg)	279,5* 280,2*	<b>Scandium</b> (Sc)	361,3 363,0
<b>Bor</b> (B)	208,9 249,7	<b>Caesium</b> (Cs)	455,5 672,3	<b>Mangan</b> (Mn)	257,6 259,3	<b>Selen</b> (Se)	196,0
<b>Barium</b> (Ba)	233,5 455,4	<b>Kupfer</b> (Cu)	324,7 327,3	<b>Natrium</b> (Na)	588,9* 589,5*	<b>Silicium</b> (Si)	212,4 251,6
<b>Beryllium</b> (Be)	234,8 313,0	<b>Eisen</b> (Fe)	238,2 259,9	<b>Nickel</b> (Ni)	221,6 231,6	<b>Strontium</b> (Sr)	407,7 421,5
<b>Kohlenstoff</b> (C)	193,0	<b>Gallium</b> (Ga)	287,4 294,3	<b>Phosphor</b> (P)	177,4 178,2	<b>Titan</b> (Ti)	334,9 338,3
<b>Calcium</b> (Ca)	393,3* 396,8*	<b>Germanium</b> (Ge)	206,8 265,1	<b>Blei</b> (Pb)	220,3 261,4	<b>Vanadium</b> (V)	292,4 309,3
<b>Chlor</b> (Cl)	479,4 542,3	<b>Kalium</b> (K)	766,4* 769,7*	<b>Rubidium</b> (Rb)	420,1 780,0	<b>Zink</b> (Zn)	202,5 213,8

Die Linien der höchsten Intensität wurden für die quantitative Analyse genutzt, sofern diese Linien nicht durch die Linien eines anderen Elementes gestört wurden. Die Entscheidungsfindung, welche Elemente quantitativ bestimmt werden sollen, erfolgte aufgrund von niedrigen (<5 %) relativen Standardabweichungen (Angabe der Software nach Dreifachbestimmung der Probe). Aufgrund von zu hohen Signalen bei Elementen wie Natrium und Calcium wurden alle Lösungen nochmal 1:15 mit 2 %iger HNO<sub>3</sub> verdünnt und gemessen.

Für eine quantitative Bestimmung der ausgewählten Elemente mit Hilfe einer externen Kalibrierung wurde zunächst eine semiquantitative Messung durchgeführt, indem zwei Multielementstandards mit 1 und 10 mg/kg aus den zertifizierten Standardlösungen

der einzelnen Elemente angesetzt und gemessen wurden. Mit Hilfe dieser konnten die Signale einer ungefähren Konzentration zugeordnet werden, was die Festlegung der Kalibrationsbereiche ermöglichte. Die Kalibrationsbereiche sind in Tabelle 4 dargestellt. Es wurden zwei Kalibrationsreihen mit je 8 Standards angesetzt, die verschiedene Elemente enthielten, um eine übermäßige Nutzung der zertifizierten Stammlösungen zu vermeiden. Hierfür wurden zunächst zwei Multielementstandards angesetzt, aus denen die Kalibrationsstandards der beiden Reihen angesetzt wurden. Die Konzentrationen der in den Kalibrationsreihen verwendeten Standards (jeweils acht) und Zwischenverdünnungen sind in den Tabelle 10-14 im Anhang aufgeführt. Die Verdünnungen der Standards erfolgten mit 2 %iger HNO<sub>3</sub>.

**Tabelle 4** Verwendete Kalibrationsbereiche der verschiedenen Reihen

Elemente	Kalibrationsreihe 1	Elemente	Kalibrationsreihe 2
<b>Ca</b>	0,3-30 mg/kg	<b>Be</b>	1-15 µg/kg
<b>Fe</b>	0,01-1 mg/kg	<b>Cs</b>	4-60 µg/kg
<b>K</b>	0,2-20 mg/kg	<b>Li</b>	6-90 µg/kg
<b>Na</b>	0,6-60 mg/kg	<b>Mg</b>	0,75-11,25 mg/kg
<b>Sr</b>	0,3-30 µg/kg	<b>Pb</b>	0,2-3 mg/kg

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Gamma-Spektroskopie

#### 4.1.1 Aufkonzentrierung mittels Rotationsverdampfers

Für die Bestimmung der  $^7\text{Be}$ -Aktivitäten in den verschiedenen auf 1 L aufkonzentrierten Regenmengen wurde zunächst eine Energie- und Efficiencykalibrierung mit Hilfe eines 1 L Gamma-Volumenstandards (QCY-48, Gesamtaktivität: 4,82 kBq, 21.06.2016, in 1 L Marinelli-Becher) durchgeführt. Die erhaltene Efficiency für Messungen mit dieser Geometrie liegt für  $^7\text{Be}$  (477,6 keV) bei  $2,0 \pm 0,1 \%$ . Die ermittelten Aktivitäten sind mit dem jeweiligen Messdatum in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5 Bestimmung der  $^7\text{Be}$ -Aktivität (zum jeweiligen Messdatum) in Regenwasser, während des Einengens von insgesamt 170 L. Die Zwischenschritte bezeichnen die Aktivitätskontrolle während des Vorgangs beim jeweiligen Volumen.

Zwischenschritte	Messdatum	Aktivität [Bq]
17 L	06.04.2016	$2,1 \pm 0,5$
42 L	15.04.2016	$13 \pm 3$
89 L	11.05.2016	$65 \pm 15$
170 L	17.06.2016	$91 \pm 21$

Allgemein ist der Trend zu erkennen, dass die Aktivität über die Zeit durch das Aufkonzentrieren zunimmt. In der ersten Messung konnte die  $^7\text{Be}$ -Aktivitätskonzentration mit 150 mBq/L (25.03.2016) bestimmt werden. Diese 17 L Regenwasser wurden in der Woche vom 21.03.-29.03.2016 gesammelt, es wurde als Referenzdatum der 25.03.2016 gewählt, da dieses Datum in der Mitte des Zeitraumes lag und zusätzlich gab es an diesem Tag den höchsten Niederschlag. Auffällig ist, dass hier die  $^7\text{Be}$ -Aktivität im Regen schon sehr verdünnt sein musste, denn sonst wäre in der konzentrierten Lösung von 170 L Regenwasser keine  $^7\text{Be}$ -Aktivität von 91 Bq erreicht worden. Über die  $^7\text{Be}$ -Aktivitätskonzentration pro Regenguss kann keine Aussage getroffen werden, da aufgrund der kurzen Halbwertszeit von Beryllium-7 (53,22 Tage), die möglichst schnelle Aufkonzentration von viel Regenwasser vorgesehen war. Der frisch gefallene Niederschlag wurde deshalb (nach dem Filtrieren) immer direkt zu dem Konzentrat gegeben und mittels Rotationsverdampfer eingengt.

#### 4.1.2 Eisenhydroxidfällung

Bei der Aufarbeitung der 160 L Regenwasser aus der Stahltonne nach erfolgter Eisen(III)hydroxidfällung wurden hohe  $^7\text{Be}$ -Aktivitäten im Niederschlag gefunden. Wie zuvor beschrieben, wurde in der Folge versucht, das enthaltene  $^7\text{Be}$  aus der Eisenhydroxidmatrix abzutrennen. Nach Auflösung in Salzsäure und Extraktion mit Diethylether wurde die immer noch gelbe Lösung auf mehrere Extraktionschromatographiesäulen gegeben, um das Fe(III) abzutrennen.

Für die Bestimmung der  $^7\text{Be}$ -Aktivitäten in den verschiedenen Eluaten wurde zunächst eine Energie- und Efficiencykalibrierung mit Hilfe eines 16 mL Gamma-Volumenstandards (QCY-48, Gesamtaktivität: 102,2 Bq, 21.06.2016, in 50 mL Zentrifugenröhrchen) durchgeführt. Die erhaltene Efficiency für Messungen mit dieser Geometrie liegt für  $^7\text{Be}$  (477,6 keV) für beide verwendeten Detektoren bei  $1,2 \pm 0,1 \%$ . Die ermittelten Aktivitäten sind in Tabelle 6 dargestellt, wobei darauf zu achten ist, dass aufgrund der Geometrie nur 16 von 26 mL gemessen wurden und die damit ermittelte Aktivität mit dem Faktor 1,625 multipliziert worden ist.

Tabelle 6 Ermittelte  $^7\text{Be}$ -Aktivität vor und nach den einzelnen Abtrennungen am 07.07.2016, \* bedeutet, dass hier nur 16 von 26 mL Eluat gemessen wurden und anschließend der Faktor in die Gesamtaktivität eingebracht wurde

Eluat	Gesamtaktivität [Bq]
Nach Filtration	$62 \pm 16$
Nach Pre-Filter-Resin	$49 \pm 12$
Nach TRU-SR-Resin*	$18 \pm 4,3$
Nach TRU-Resin (2. Mal)*	$12 \pm 3,1$

In dem Trennungsgang wurden etwa 20 % des  $^7\text{Be}$  wiedergewonnen. Die großen Verluste, vor allem im Pre-Filter-Resin (0,021 cps) und TRU-Resin (0,016 cps), legen nahe, für künftige Arbeiten andere Ionenaustauscherharze zu verwenden.

Die Abtrennung von Radioblei mittels SR-Resin funktioniert mit einer Abtrennungseffizienz von etwa 97 % gut. Zu dem Trennungsgang wurden  $62 \pm 16$  Bq an  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität hinzu gegeben. Da im Spektrum des Eluats das  $^{212}\text{Pb}$ -Signal nicht vom Untergrund unterschieden werden konnte, erfolgte die Abschätzung der Abtrennungseffizienz mit Hilfe der Messdaten des verwendeten SR-Resins:

$$\text{Aus } A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \text{ folgt } r_t = r_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (13)$$

Aus der korrigierten Nettozählrate ( $r_0 = 0,7737$  cps) beim Start der Messung der  $^{212}\text{Pb}$ -Vergleichsprobe und der vergangenen Zeit ( $t = 41$  h) bis zum Start der Messung des SR-Resins folgt eine Zählrate von  $r_t = 0,0535$  cps. Ein Vergleich mit der korrigierten Nettozählrate des SR-Resins ( $0,0519$  cps) ergibt ein Verhältnis von 96,9 %. Dabei ist zu beachten, dass dieser Wert nur als Abschätzung geeignet ist, da in diesen Wert einige Fehler eingehen, wie beispielsweise die unterschiedlichen Geometrien (50 mL Zentrifugenröhrchen gegen 2 mL Kartusche) und die Unsicherheiten der Zählraten, sowie die Unsicherheit der Halbwertszeit.

Aufgrund der Entwicklung der nitrosen Gase und der gelblichen Farbe der Lösung, deren Intensität nach Verwenden von insgesamt 43 mL TRU-Resin nicht wesentlich abgeschwächt wurde, konnten Eisen(III)-Ionen als Ursprung der Gelbfärbung ausgeschlossen werden. Es wird davon ausgegangen, dass sich organische Verunreinigungen in der Lösung befinden, welche durch die Beschichtung des Korrosionsschutzes des 200 L Fasses in die Lösung gelangt sein könnten und die sowohl bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion als auch mit der Verwendung von Pre-Filter-Resins nicht vollständig entfernt wurden.

#### 4.1.3 Vergleich Actinide/LN/Diphonix-Resin

Die ermittelten Aktivitäten nach der Elution von Beryllium über verschiedene Ionenaustauscherharze sind in der nachstehenden Tabelle 7 dargestellt. Für diesen Vergleich wurde die mittels Rotationsverdampfer aufkonzentrierte Lösung von 170 L auf 1 L verwendet. Aus der  $^7\text{Be}$ -Aktivitätsbestimmung konnte für diese Lösung eine theoretische Ausgangsaktivität bestimmt werden, die ebenfalls in der Tabelle 7 aufgeführt wird.

Tabelle 7 Theoretische Ausgangsaktivität und ermittelte Aktivität der Eluate der verschiedenen Ionenaustauscherharze für  $^7\text{Be}$  am 13.07.2016,\* bezogen auf die 320 mL, mit denen die Säulen geladen wurden.

Eluat	Aktivität in 16 mL [Bq]
<b>Theoretische Ausgangsaktivität*</b>	$26 \pm 6,0$
<b>Actinide</b>	$24 \pm 5,7$
<b>LN</b>	$19 \pm 4,6$
<b>Diphonix</b>	$9,0 \pm 2,2$

Es ist klar zu erkennen, dass die Effizienz für die Beryllium-Abtrennung beim Actinide-Resin (Wiederfindungsrate  $93 \pm 8$  %) am höchsten ist, während sie beim Diphonix-

Resin (Wiederfindungsrate  $35 \pm 6$  %) am niedrigsten ist, für das LN-Resin konnte eine Wiederfindungsrate von  $73 \pm 7$  % ermittelt werden. (s. Abbildung 26)

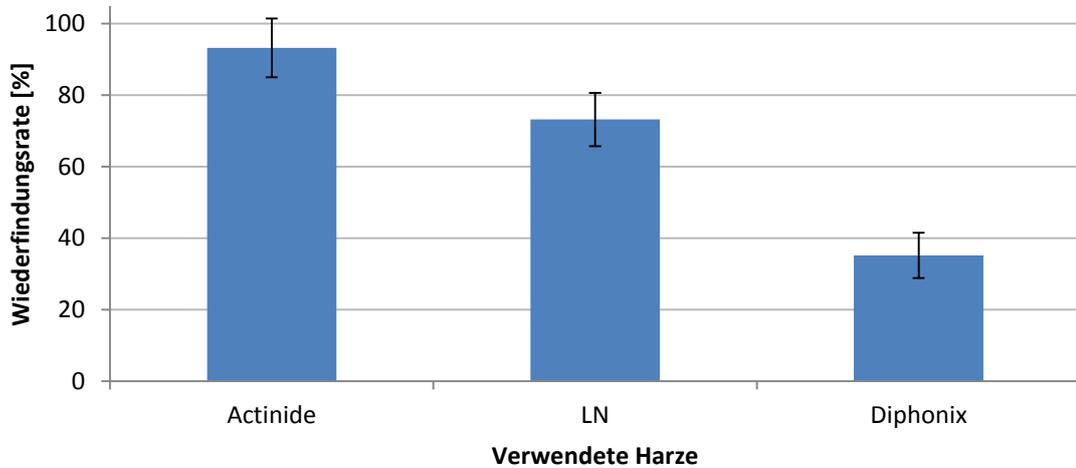


Abbildung 26 Ermittelte Wiederfindungsraten der verwendeten Ionenaustauscherharze

Um zu überprüfen, an welcher Stelle es zu Verlusten der Aktivität kommt, wurden auch die Lösungen des Ladens und Spülens der jeweiligen Harze und die Harze selbst gemessen, damit gezeigt werden kann, ob sie bei der Aufnahme oder bei der Abgabe des Berylliums verloren geht. In den folgenden Abbildungen sind die aufgenommenen Gamma-Spektren auf den entscheidenden Bereich fokussiert dargestellt. Da jeweils die gleiche Messzeit und der gleiche Detektor verwendet wurden, kann hier aus den Abbildungen ein direkter Vergleich erfolgen. Mit Hilfe der Abbildung 27 wird das Aufnahmevermögen für Beryllium der Säulen untersucht und mit Hilfe der Abbildung 28 die Abgabe. Der fokussierte Bereich beinhaltet den  $^7\text{Be}$ -Peak (477,6 keV) und den Annihilationspeak (511 keV).

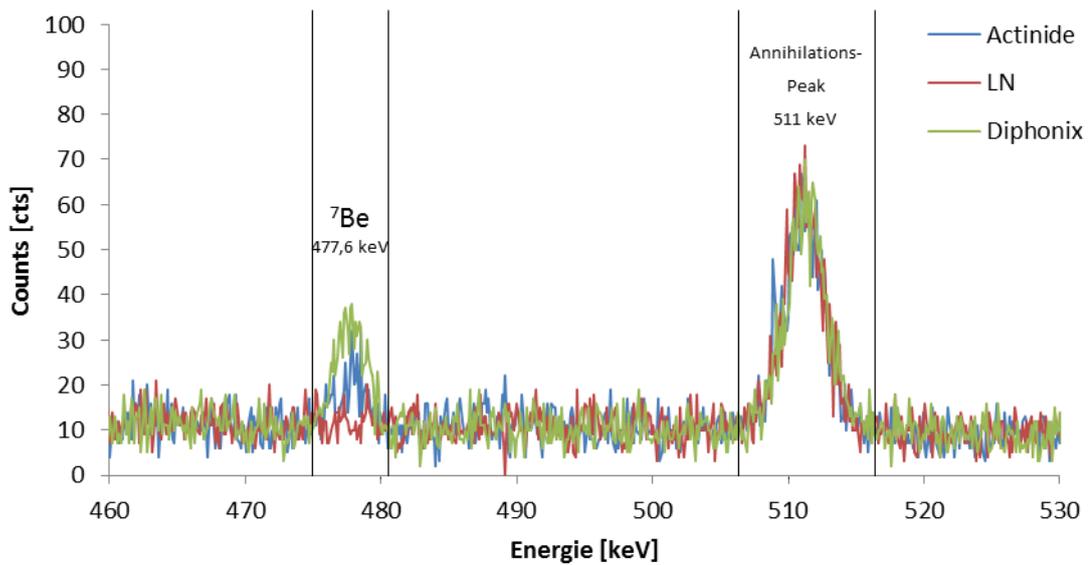


Abbildung 27 Ausschnitt aus dem Gamma-Spektrum der Lösungen der jeweiligen Harze, nach dem Vorgang des Ladens und Spülens. (Messzeit 24 h, Detektor 3)

Es ist zu erkennen, dass die Beryllium Aufnahme bei dem LN-Resin am besten funktioniert hat, da hier kein Peak in dem Untergrundrauschen auszumachen ist. Bei der Verwendung des Actinide-Resin (0,0038 cps) ist etwas Beryllium nicht an der Säule haften geblieben und bei dem Diphonix-Resin (0,0074 cps) ist am meisten Beryllium in der Lösung verblieben.

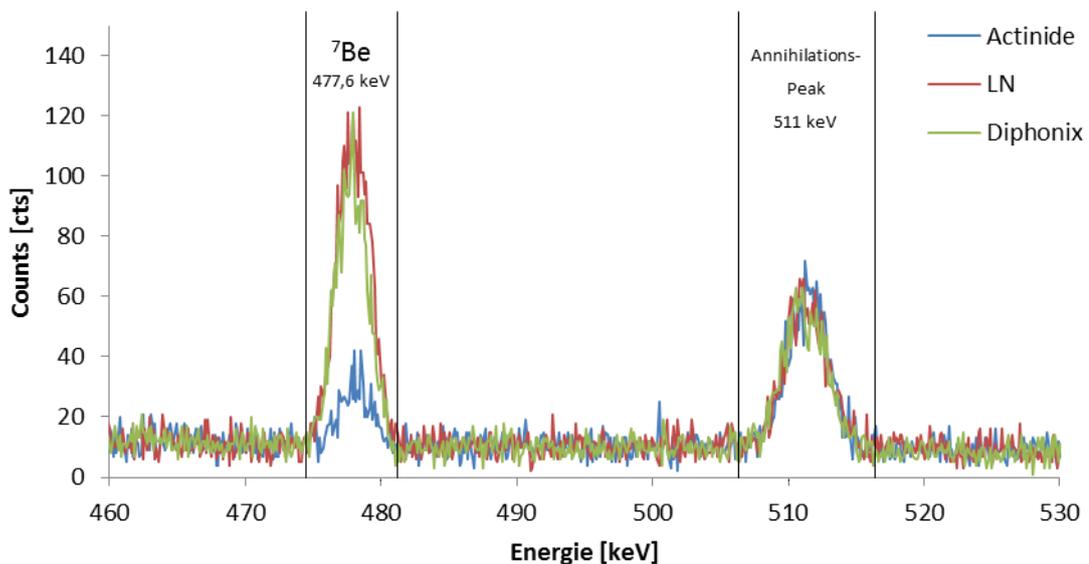


Abbildung 28 Ausschnitt aus dem Gamma-Spektrum der jeweiligen Resin-Kartuschen nach der Elution von Beryllium (Messzeit 24 h, Detektor 3)

In Abbildung 28 ist zu erkennen, dass die Abgabe von Beryllium am besten mittels Actinide-Resin (0,0054 cps) funktioniert hat, dass jedoch auch ein wenig auf der Säule zurückgeblieben ist. Bei dem LN- (0,0290 cps) und Diphonix-Resin (0,0244 cps) sind

nahezu die gleichen Mengen an Beryllium nicht eluiert worden, wobei hier auch zu berücksichtigen ist, dass durch das Diphonix-Resin auch schon am wenigsten Beryllium zurückgehalten wurde.

Aus dem Vergleich lässt sich schließen, dass das Diphonix-Resin bei dieser Art der Verwendung am wenigsten geeignet ist, da die  $^7\text{Be}$ -Aktivität mit 9 Bq (13.07.2016) im Eluat am niedrigsten ist. Verluste wurden sowohl beim Laden und Spülen der Säule verursacht, als auch beim Eluieren des Berylliums. Hier müsste die Methodik der Abtrennung von Beryllium nochmal in den Grundsätzen überdacht werden beispielsweise durch das Verwenden anderer Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure). Beim LN-Resin ist die Abtrennung besser gelungen, was sich durch die ermittelte Aktivität von knapp 19 Bq (13.07.2016) widerspiegelt. Bei diesem Ionenaustauscherharz wurde das Beryllium am besten aufgenommen, jedoch ist etwas  $^7\text{Be}$ -Aktivität bei der Abgabe des Berylliums verloren gegangen, da einiges auf der Säule nach der Elution verblieben ist. Am besten hat sich die Verwendung des Actinide-Resins dargestellt, hier wurde am meisten  $^7\text{Be}$ -Aktivität erhalten mit knapp 24 Bq (13.07.2016). Jedoch ist auch hier etwas der  $^7\text{Be}$ -Aktivität verloren gegangen, sowohl bei der Aufnahme des Berylliums auf das Ionenaustauscher-Harz, als auch bei der Abgabe.

#### **4.1.4 Automatische Sammeleinrichtungen**

Für beide verwendete Konstruktionen (Dach- und Stativkonstruktion) liegt das Ergebnis vor, dass Be-7 unter den gegebenen Bedingungen, anders als in der Literatur angegeben, keine hohe Affinität zum Diphonix Harz aufweist. (17) Bei der Dachkonstruktion konnte nach zwei regenreichen Wochen ein geringes  $^7\text{Be}$ -Signal festgestellt werden, jedoch war die Elution des Berylliums ebenfalls erfolglos. Zudem fiel auf, dass in dem Harz eine starke Verunreinigung durch organisches Material vorhanden war, da in dem Eluat mit 8 M Salpetersäure eine starke Braunfärbung vorhanden war. Diese Verunreinigung zeigte sich bereits in den Nylonnetzen, die gewechselt wurden, da sie verstopften. Möglichkeiten diese Konstruktion erfolgreicher zu gestalten, könnten zum einen in der Verwendung des Harzes auf größeren Partikeln liegen, sodass die Zwischenräume nicht so schnell verunreinigen und eine höhere Durchflussrate gewährleistet wird, zum anderen in der Verwendung eines anderen

Harzes, welches eine höhere Affinität für Beryllium unter diesen Bedingungen gewährleistet.

Bei der Stativkonstruktion konnte keine  $^7\text{Be}$ -Aktivität beobachtet werden. Der Grund hierfür liegt in der geringen Durchflussrate des Regenwassers. Bei Regenfällen liefen die Säulen schnell über und somit konnten Wasser und Austauschharz mangels ausreichender Durchflussleistung nur bedingt wechselwirken. Eine potentielle Lösung wäre hier ebenfalls die Verwendung eines Harzes auf größeren Partikeln.

#### 4.1.5 Aufkonzentrierungseffizienz

In den Gamma-Spektren konnte das  $^7\text{Be}$ -Signal nicht vom Untergrund unterschieden werden. Sowohl die Spektren der aufkonzentrierten Lösungen als auch das Spektrum des Ionenaustauscherharzes aus dem Teebeutel lieferten kein Signal. Ein weiteres Problem in diesem Versuchsabschnitt lag daran, dass die einzelnen Abschnitte unterschiedlich viel Zeit benötigten. Das Einengen der Lösungen mittels Rotationsverdampfers dauerte jeweils zwei Tage, hinzu kommen die 48 Stunden, in der das Harz aus dem Teebeutel für Wechselwirkungsprozesse im Regenwasser lag, sodass diese beiden Teile innerhalb einer Woche durchgeführt waren. Der Teil mit der Säulenkonstruktion dauerte jedoch erheblich länger als erwartet, nach zwei Wochen waren lediglich etwa 4 L von 30 L durch die Säule geflossen. Trotz angelegtem Unterdruck war die Durchflussrate zu gering. Daher wurde dieser Teil abgebrochen, zumal es in den ersten beiden Versuchsteilen keinen brauchbaren Ergebnissen gab. In der aufkonzentrierten Lösung von 30 L Regenwasser sollte eine messbare  $^7\text{Be}$ -Aktivität zu erwarten sein, allerdings stammten die Regenmengen, die dafür verwendet wurden aus der Woche vom 25.06.2016 (21.06.-28.06.2016), an diesem Tag fiel eine Regenmenge von  $18,3 \text{ L/m}^2$ , was für eine starke Verdünnung sorgt und somit für eine geringere  $^7\text{Be}$ -Aktivität im Niederschlag.

#### 4.2 ICP-OES

Für die Auswertung der mittels ICP-OES erhaltenen Messwerte wurde die Kalibriergeraden-Methode angewendet. Hierbei werden sie erhaltenen Signale (Intensität [cts/s]) gegen die Konzentration der Standards aufgetragen. Anschließend wird mit Hilfe einer linearen Regression eine Ausgleichsgerade an die Messpunkte angepasst und bestimmt. Die erhaltenen Messwerte setzen sich dabei aus einem Mittelwert einer Dreifachmessung zusammen. Die Nachweis- und

Bestimmungsgrenzen für die verwendeten Elemente in den angesetzten Kalibrierreihen wurden nach der DIN 32645 bestimmt und sind in Tabelle 8 angegeben. Die Bestimmungsgrenze wurde über 10 Iterationen ermittelt.

**Tabelle 8** Ermittelte Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die verwendeten Linien verschiedener Elemente

Element (Messmethode)	Linie 1 [nm]	Nachweisgrenze Bestimmungsgrenze	Linie 2 [nm]	Nachweisgrenze Bestimmungsgrenze
<b>Beryllium</b> (axial)	234,8	0,133 µg/kg	313,0	0,308 µg/kg
		0,494 µg/kg		1,131 µg/kg
<b>Calcium</b> (radial)	293,3	0,887 mg/kg	396,8	0,697 mg/kg
		3,262 mg/kg		2,578 mg/kg
<b>Caesium</b> (axial)	455,5	2,124 mg/kg	672,3	5,618 mg/kg
		7,589 mg/kg		18,856 mg/kg
<b>Eisen</b> (axial)	238,2	4,371 µg/kg	259,9	6,869 µg/kg
		16,439 µg/kg		25,775 µg/kg
<b>Kalium</b> (axial)	766,4	0,364 mg/kg	769,8	0,491 mg/kg
		1,350 mg/kg		1,815 mg/kg
<b>Kalium</b> (radial)	766,4	0,158 mg/kg	769,8	0,138 mg/kg
		0,591 mg/kg		0,519 mg/kg
<b>Lithium</b> (axial)	670,7	2,128 µg/kg	670,7 (radial)	4,050 µg/kg
		7,742 µg/kg		14,319 µg/kg
<b>Magnesium</b> (axial)	279,5	0,842 mg/kg	280,2	0,384 mg/kg
		2,872 mg/kg		1,374 mg/kg
<b>Magnesium</b> (radial)	279,5	0,152 mg/kg	280,2	0,178 mg/kg
		0,560 mg/kg		0,655 mg/kg
<b>Natrium</b> (radial)	588,9	0,775 mg/kg	589,5	0,585 mg/kg
		2,929 mg/kg		2,191 mg/kg
<b>Blei</b> (axial)	220,3	11,519 µg/kg	261,4	0,047 mg/kg
		43,220 µg/kg		0,174 mg/kg
<b>Strontium</b> (axial)	407,7	0,420 µg/kg	421,5	0,492 µg/kg
		1,566 µg/kg		1,829 µg/kg

Für die Konzentrationsbestimmung der Elemente in den einzelnen Lösungen, wurde jeweils die Linie eines Elementes ausgewählt, die die niedrigere Nachweisgrenze aufwies (hervorgehobene Linien in Tabelle 8), zusätzlich wurden die erhaltenen Konzentrationswerte mit den anderen Linien verglichen. Die Vertrauensbereiche zu den jeweiligen Ergebnissen wurden nach der DIN 38402 Teil 51 ermittelt, hierfür wurde ein Vertrauensniveau von 95 % (zweiseitiger t-Test) gewählt. Die Ergebnisse mit Vertrauensbereichen der <sup>7</sup>Be-Eluate und des Blindwertes sind in

Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9 Konzentrationen an Fremdkationen zusammen mit den ermittelten Vertrauensbereichen in den 7Be-Eluaten, - steht für unterhalb der Nachweisgrenze, \* bedeutet nachgewiesen, jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze

Elemente	Eisenhydroxid-fällung	Actinide-Resin	LN-Resin	Diphonix-Resin	Blindwert
<b>Beryllium</b> [µg/kg]	4,817 ±0,541	19,092 ±0,290	15,060 ±0,656	3,312 ±0,319	-
<b>Calcium</b> [mg/kg]	1616,594 ±63,677	68,477 ±2,044	-	359,087 ±24,993	-
<b>Caesium</b> [mg/kg]	-	*	*	-	-
<b>Eisen</b> [mg/kg]	0,159 ±0,018	*	31,860 ±0,147	1,195 ±0,011	-
<b>Kalium</b> [mg/kg]	34,591 ±0,563	*	*	23,242 ±0,337	-
<b>Lithium</b> [µg/kg]	82,992 ±8,149	*	*	*	*
<b>Magnesium</b> [mg/kg]	488,109 ±8,866	1,797 ±0,368	-	42,626 ±5,414	-
<b>Natrium</b> [mg/kg]	400,804 ±36,241	10,333 ±1,444	*	1734,154 ±23,246	-
<b>Blei</b> [mg/kg]	-	1,337 ±0,026	-	2,235 ±0,025	-
<b>Strontium</b> [µg/kg]	*	21,950 ±1,004	-	780,680 ±16,414	-

Es zeigt sich, dass bei der Methode der Eisenhydroxid-Fällung und der anschließenden Abtrennung über die verschiedenen Ionenaustauscherharze mit 4,8 ppb nur wenig Beryllium im Eluat vorliegt. Außerdem liegen noch sehr viel Calcium (1616,6 ppm), sowie Magnesium (488,1 ppm) und Natrium (400,8 ppm) in der Lösung vor. Ebenfalls lässt die Anwesenheit von Kalium (34,6 ppm) und Lithium (83 ppb) darauf schließen, dass Beryllium nicht zuverlässig von anderen Alkali- und Erdalkalimetallen getrennt wird. Strontium wurde nachgewiesen, konnte jedoch nicht quantifiziert werden, was dafür spricht, dass es mit dem verwendeten Strontium-Resin abgetrennt wurde, ebenso wie Blei, dessen Wert unterhalb der Nachweisgrenze lag. Caesium konnte in allen Lösungen nicht quantifiziert werden, was dafür spricht, dass der Gehalt in den Ausgangslösungen schon sehr gering sein musste. Trotz der Eisenextraktion und den verwendeten TRU-Säulen konnten noch 159 ppb Eisen nachgewiesen werden, was jedoch um mindestens 1 Größenordnung geringer ist im Vergleich zu den quantifizierten Eisengehalten der anderen Eluate.

Beim direkten Vergleich der drei verschiedenen Ionenaustauscherharze (Actinide/LN/Diphonix) fällt auf, dass das Eluat des Diphonix-Resins mit 3,3 ppb am wenigsten Beryllium enthält. Zusätzlich enthält es auch hohe Gehalte an den quantifizierten Fremdionen. Auffällig ist hier der hohe Gehalt des Natriums von 1734,2 ppm, was dafür spricht, dass das Einstellen des pH-Wertes mit Hilfe von Natriumhydroxid für dieses Harz ungeeignet ist, besser wäre es hier die Lösung bis zur Trockene einzuengen und anschließend den Feststoff in der gewünschten Säurekonzentration aufzunehmen. Neben Natrium weist das Eluat auch einen hohen Gehalt an Calcium (359,1 ppm) auf. Die Anwesenheit von Magnesium (42,6 ppm), Kalium (23,2 ppm) und Strontium (780,7 ppb) zeigt auch bei diesem Harz, dass Beryllium nicht von anderen Alkali- und Erdalkalimetallen getrennt werden kann. Zusätzlich konnten auch Blei (2,2 ppm) und Eisen (1,2 ppm) in dieser Lösung quantifiziert werden. Aufgrund der vorhandenen Fremdionen und dem geringen Gehalt an Beryllium zeigt sich, dass dieses Harz nicht gut auf die Trennung im salpetersauren Milieu anspricht. Hier wären weitere Versuchsreihen bei der Verwendung anderer Säuren notwendig.

Das Eluat des Actinide-Resins weist den höchsten Beryllium-Gehalt mit 19,1 ppb im direkten Vergleich der drei verschiedenen Ionenaustauscherharze (Actinide/LN/Diphonix) auf. Auffällig ist hier die Abwesenheit der einwertigen und dreiwertigen Fremdionen Lithium, Kalium und Eisen, was dafür spricht, dass mit diesem Harz eine Abtrennung des Berylliums von Alkalimetallen erreicht wird. Was dem entgegensteht ist der Natrium-Gehalt von 10,3 ppm, dies könnte daran liegen, dass die kritische Masse für das Zurückhalten von Natrium überschritten wurde. Auch hier wäre es besser die Einstellung des pH-Wertes nicht über die Zugabe von Natriumhydroxid durchzuführen. Die Anwesenheit der Elemente Calcium (68,5 ppm), Magnesium (1,8 ppm) und Strontium (21,9 ppb) zeigt, dass eine Trennung des Berylliums von den anderen Erdalkalielelementen mit diesem Ionenaustauscherharz nicht möglich ist. Das Vorhandensein von Blei (1,3 ppm) zeigt sogar, dass eine Trennung von anderen zweiwertigen Fremdionen nicht möglich ist.

Bei dem Eluat des LN-Resins ist ebenfalls ein hoher Beryllium-Gehalt (15,1 ppb) beim direkten Vergleich der drei verschiedenen Ionenaustauscherharze (Actinide/LN/Diphonix) vorhanden. Hier fällt jedoch auf, dass nur die Anwesenheit

eines Fremdions vorhanden ist, dieses ist das Eisen mit dem höchsten Gehalt im Vergleich zu den anderen Eluaten mit 31,9 ppm. Die zweiwertigen Fremdionen lagen alle unterhalb der Nachweisgrenze, die einwertigen konnten nachgewiesen werden, jedoch nicht quantifiziert werden, da die Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Es zeigt sich, dass dieses Ionenaustauscherharz abgesehen vom hohen Eisengehalt im Eluat am besten geeignet ist für eine Isolierung des Berylliums. Aus dem Eluat müsste das vorhandene Eisen entfernt werden, indem beispielsweise eine flüssig/flüssig-Extraktion durchgeführt wird, oder eine Kombination von Actinide- und LN-Resin verwendet werden, da das Actinide-Resin Eisen zurückhält, jedoch keine zweiwertigen Ionen, und das LN-Resin alle zweiwertigen Ionen zurückhält und nur das Beryllium eluiert wird.

In dem Blindwert (2 % HNO<sub>3</sub>) konnte nur Lithium nachgewiesen werden, was dafür spricht, dass die Reinheit der Säure für die verwendeten Zwecke ausreichend ist und es nicht zur Kontamination durch Fremdionen kommt.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung eines  $^7\text{Be}$ -Tracers aus Regenwasser, welcher später als Wiederfindungsstandard oder als Tracer für die Untersuchung der Berylliumaufnahme in Pflanzen und Böden dienen könnte. Dafür muss eine hohe Reinheit in diesem vorliegen, um eine Kontamination durch andere Elemente zu verhindern. Daher lag ein großes Augenmerk dieser Arbeit auf der Herstellung eines reinen Tracers. Hierfür wurden verschiedene Methoden verwendet, die alle auf der Nutzung von Ionenaustauscherharzen beruhen; verwendet wurden Actinide-, LN- und Diphonix-Resin, sowie eine Kombination aus TRU- und SR-Resin.

Das verwendete Regenwasser wurde mit Hilfe eines Regensammlers und Kunststoffboxen (Gesamtfläche  $5,36 \text{ m}^2$ ) in Hannover Herrenhausen (GPS: 52,394033, 9,702224) in einem Zeitraum vom 21.03.-28.06.2016 gesammelt. Ein großer Teil des Regens wurde mit Salpetersäure angesäuert, gefiltert und anschließend mittels Rotationsverdampfer eingeeengt, um so das Beryllium aufzukonzentrieren. In einem anderen Teil wurde das Beryllium mittels Eisenhydroxidfällung angereichert und abschließend mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion von Eisen getrennt. Anschließend wurde das Beryllium aus diesen Lösungen mittels verschiedener Ionenaustauscherharze abgetrennt. Aus dem aufkonzentrierten Regenwasser erfolgte die Abtrennung mittels Actinide-, LN- und Diphonix-Resin, aus der Eisenhydroxidfällung mittels Kombination von TRU- und SR-Resin und vorab eine Trennung mittels Pre-Filter-Resins. Anschließend wurden diese Lösungen auf ihre  $^7\text{Be}$ -Aktivität mittels Gamma-Spektroskopie und auf ihre Reinheit mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) analysiert. Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war die Entwicklung von automatischen Sammeleinrichtungen, in denen das Beryllium direkt aus dem Regenwasser entfernt wird. Hierfür wurde ebenfalls Diphonix-Resin verwendet.

Das Aufkonzentrieren mittels Rotationsverdampfer hat gut funktioniert, ist jedoch ein sehr zeitaufwändiges Verfahren. Sowohl das Filtrieren als auch das Einengen nehmen viel Zeit in Anspruch. Die Untersuchungen mittels Gamma-Spektroskopie zeigten einen Anstieg der  $^7\text{Be}$ -Aktivität in verschiedenen Aufkonzentrierungsstufen, innerhalb von zwei Monaten wurde eine Aktivitätssteigerung von  $150 \text{ mBq/L}$  auf über  $90 \text{ Bq/L}$  erreicht.

Die Anreicherung des Berylliums mittels Eisenhydroxidfällung zeigte bei geringem Zeitaufwand einen großen Erfolg, allerdings ist die Abtrennung des Berylliums von der Eisenlösung sehr aufwendig. Es zeigte sich nach jedem Trennungsschritt eine Verminderung der Aktivität, anfangs war eine  $^7\text{Be}$ -Aktivität von 61,5 Bq in 16 mL Lösung vorhanden, am Ende nur noch 12,4 Bq in 26 mL, da es während des Trennungsganges zu einer Verdünnung der Ausgangslösung aufgrund der Zugabe eines  $^{212}\text{Pb}$ -Tracers gekommen ist. Die Abtrennung des Bleis mittels SR-Resin hat mit einer Effizienz von etwa 97 % gut funktioniert.

Ein direkter Vergleich der Beryllium-Abtrennung mittels Actinide-, LN- und Diphonix-Resin aus dem aufkonzentrierten Regenwassers zeigte, dass das Actinide-Resin mit einer Wiederfindungsrate von 93 % am besten funktionierte. In den Eluaten des LN-Resins und des Diphonix-Resins konnten Wiederfindungsraten von 73 % und 35 % erzielt werden. Ein Vergleich der Ladungslösungen zeigte, dass die Abtrennung des Berylliums aus der Lösung mittels LN-Resin am besten funktioniert hat und mit dem Diphonix-Resin am schlechtesten. Ebenfalls wurden die Ionenaustauscherharze miteinander verglichen, hier zeigte sich, dass das Beryllium beim Elutionsschritt am besten vom Actinide-Resin gelöst wird.

Die Auswertung mittels ICP-OES bestätigt die durch Gamma-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse in Bezug auf den Gesamtberyllium-Gehalt in den verschiedenen Eluaten. Mittels TRU- und SR-Resin konnten bei der Eisenhydroxidfällung zuverlässig die Elemente Blei und Strontium entfernt werden, jedoch nicht die anderen Alkali- und Erdalkalimetalle. Auch Eisen konnte noch mit 159 ppb nachgewiesen werden, was dafür spricht, dass nicht alles an Eisen mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion und TRU-Resin abgetrennt werden konnte. Das Actinide-Resin konnte Beryllium nahezu von allen Alkalimetallen und Eisen abtrennen. Es waren noch 10,3 ppm Natrium in dem Eluat vorhanden, was dafür sprechen könnte, dass bei der Aufnahme von Natrium eine kritische Masse überschritten wurde. Allerdings war es nicht für die Beryllium-Abtrennung von anderen zweiwertigen Kationen geeignet (Erdalkalimetalle und Blei). Im Eluat des LN-Resins konnte neben Beryllium nur Eisen mit 31,9 ppm quantifiziert werden, was dafür spricht, dass dieses Ionenaustauscherharz Beryllium zuverlässig von den Alkali- und Erdalkalielementen trennt, sowie von anderen zweiwertigen Kationen (Blei), dass es jedoch die dreiwertigen Kationen wie Eisen nicht abtrennt. Das Eluat des

Diphonix-Resin wies alle untersuchten Elemente in quantitativen Mengen auf. Für zukünftige Versuche sollte der pH-Wert nicht mittels Zugabe von Natriumhydroxid erfolgen, besser wäre das Einengen der Lösung bis zur Trockene und anschließend die Aufnahme in einer Lösung mit gewünschter Säurekonzentration.

Die Entwicklung von automatischen Sammeleinrichtungen zeigte nicht den gewünschten Erfolg. Dies lag zum einen an den geringen Durchflussraten des Regenwassers durch die Konstruktionen, zum anderen an der geringen Affinität des Diphonix-Resins zu Beryllium unter diesen Bedingungen. Die Durchflussraten könnten mit einem Harz auf größeren Partikeln erhöht werden, wodurch eine schnelle Verstopfung durch organisches Material vermieden werden kann. Ebenfalls sorgen größere Zwischenräume für eine bessere Durchflussrate. Außerdem sollte ein anderes Harz verwendet werden, da sich die Verwendung des Diphonix-Resins auch in den anderen Versuchsabschnitten aufgrund der geringen Affinität zu Beryllium als ungeeignet darstellte.

Insgesamt ist die Eisenhydroxid-Fällung eine vielversprechende Methode, weil mit dieser innerhalb kürzester Zeit beträchtliche  $^7\text{Be}$ -Aktivitäten aus großen Mengen Regenwasser akkumuliert werden können. Für künftige Versuche sollte am besten in einem großen Kunststoff-Fass gearbeitet werden, sodass Verunreinigungen durch organische Verbindungen ausgeschlossen werden können. Durch weitere Wiederholungen der Flüssig/Flüssig-Extraktion könnte eine bessere Abtrennung des Eisens gewährleistet werden. Als Ionenaustauscherharz sollte eine Kombination von Actinide- und LN-Resin verwendet werden. Mittels Actinide-Resin können die Erdalkalimetalle und Eisen abgetrennt werden und das LN-Resin trennt Beryllium von anderen zweiwertigen Kationen ab.

## Literaturverzeichnis

1. **J. R. Arnold, H. A. Al-Salih.** Beryllium-7 Produced by Cosmic Rays. *Science*. 1955, Bd. 121.
2. **P. S. Goel, S. Jha, D. Lal, P. Radharkrishna.** Cosmic Ray Produced Beryllium Isotopes in Rain Water. *Nuclear Physics*. 1955, Bd. 1.
3. **H. Müh, A. Sittkus, G. Albrecht, S. Hartwig.** Radioaktive Isotope als Luftmassenindikatoren (I). *Zeitschrift für Naturforschung*. 1966, Bd. 21, 7.
4. **W. B. Silker, D. E. Robertson, H. G. Jr. Rieck, R. W. Perkins, J. M. Prospero.** Beryllium-7 in Ocean Water. *Science*. 1968, Bd. 161.
5. **Hohwieler, Nadine.** *Beryllium-7 als neuer Tracer in der hydrologischen Prozessforschung - eine Machbarkeitsstudie*. Freiburg : Diplomarbeit, Universität Freiburg, 2005.
6. **Andreas Börner, Vincent Rinterknecht, Didier Bourles, Regis Braucher.** Erste Ergebnisse von Oberflächenexpositionsdatierungen an glazialen Großgeschieben durch in-situ gebildetes kosmogenes Beryllium-10 in Mecklenburg-Vorpommern. *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften*. 2013, Bd. 41, 3.
7. **Pilarsky, Günther.** *Wirtschaft am Rohstofftropf*. Wiesbaden : Springer Gabler, 2014.
8. **M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham.** *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2. Auflage, 2011.
9. **Dauderer, Max.** *Handbuch der Umweltgifte*. Landberg am Lech : ecomed MEDIZIN, Ausgabe 6, 2007.
10. **Günther, Dirk.** Welt der Physik. [Online] [Zitat vom: 31. 10 2016.] <http://www.weltderphysik.de/gebiet/stoffe/analyse-von-materialien/neutronen-als-sonde/spallation/>.
11. **Krieger, Hanno.** Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes. *Natürliche Radionuklide*. Ingolstadt : Teubner, 2007.
12. **Wetterdienst, Deutscher.** Global Atmosphere Watch: Brief des Deutschen Wetterdienstes Nr 15. Hohenpeißenberg : s.n., 2003.
13. **Keller, C.** *Grundlagen der Radiochemie*. Frankfurt am Main : Otto Salle Verlag, 3. Auflage, 1983.
14. **Hans Peter Latscha, Gerald Walter Linti, Helmut Alfons Klein.** *Analytische Chemie*. Heidelberg : Springer-Verlag, 2004.

15. **E. Philip Horwitz, Daniel R. McAlister.** The Separation of Beryllium from selected Elements using the DIPEX® Extraction Chromatographic Resin. *SXIX*. 2005, 3/05.
16. **R. Chiarizia, E. P. Horwitz, S. D. Alexandratos, M. J. Gula.** DIPHONIX® Resin: A review of its properties and applications. *Separation Science and Technology*. 1997, Vol. 32.
17. **Sherrod L. Maxwell, Maureen A. Bernarda, Matthew R. Nelson, Linda D. Youmans.** New method for removal of spectral interferences for beryllium assay using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*. 2008, Bd. 76.
18. **Daniel R. McAlister, E. Philip Horwitz.** Method for the Separation of Beryllium from Spektral Interfering Elements in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopic Analysis. *Talanta*. 2005, 3/05.
19. **E. Philip Horwitz, Renato Chiarizia, Mark L. Dietz, Herbert Diamond.** Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*. 1993, 281.
20. **triskem.** *Produktblatt: SR-Resin*. 2016.
21. **BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT,.** *Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen*. Stand: 01.03.2006 : s.n.
22. **Gilmore, Gordon.** *Practical Gamma-ray Spectrometry*. s.l. : John Wiley & Sons, 2nd Edition, 2008.
23. **Peest, Peter Christian.** *Bachelorarbeit: Messung natürlicher Radioaktivität in der Umwelt*. Hannover : s.n., 2011.
24. **Tawussi, Frank.** *Masterarbeit: Gammaskpektrometrische Untersuchung von Umweltproben- Von der natürlichen Radioaktivität bis zum Fallout von Fukushima*. Hannover : s.n., 2012.
25. **Knoll, G. F.** *Radiation Detection and Measurement*. New York : John Wiley & Sons, 3. Auflage, 1999.
26. Analytical Chemistry Lab Manuel. [Online] [Zitat vom: 12. 11 2016.] <http://sites.cord.edu/chem-330-lab-manual/experiments/icp-aes>.
27. **Vogt, C.** *Skript zum Praktikum Grundlagen der Analytik*. Hannover : Leibniz Universität Hannover, 2015.
28. *Thermo Scientific iCAP 6000 Series ICP Emission Spectrometer*. Cambridge : Thermo Fischer Scientific, 2010.

29. **Cammann, K.** *Instrumentelle Analytische Chemie*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 1. Auflage, 2010.
30. **G. Jander, E. Blasius.** *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. Stuttgart : S. Hirzel Verlag, 14. Auflage, 1995.
31. **Schwetlick, Klaus.** *ORGANIKUM-Organisches Grundpraktikum*. Weinheim : Wiley-VCH, 21. Auflage, 2001.
32. **G. J. WAN, H.N.LEE, E.Y.WAN, S.L.WANG, W.YANG, F.C.WU, J. A. CHEN, C. S. WANG.** Analyses of Pb-210 concentrations in surface air and in rain water at the central Guizhou, China. *Tellus*. 2008, Bd. 60B.
33. **Birkhan, J. H.** *Gamma-Spektrometrie an Bodenproben von als Grünland genutzten Auenflächen der Zwickauer und Vereinigten Mulde*. Hannover : Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2009.
34. **Lüllau, T.** *Gamma-spektroskopische Untersuchungen von anthropogen beeinflussten Umweltproben*. Hannover : Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2009.
35. **JÄCKEL, B., WESTMEIER, W. und PATZELT, P.** On the photopeak efficiency of germanium gamma-ray detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1987, Bd. 261, 3.
36. **International Atomic Energy Agency.** IAEA Nuclear Data Section. [Online] IAEA. [Zitat vom: 28. 09 2016.] <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>.
37. **Miran Milosevic, Boelo Schuur, Andre B. de Haan.** Novel Extraction Based Strategies for the Concentration of Ferric Chloride. *10th International Conference on Chemical and Process Engineering*. 2011.
38. **Koch, Rainer.** *Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten*. Weinheim : Wiley-VCH, 1995.
39. **Wendel, Wolfgang.** Wendel Minerals. [Online] [Zitat vom: 31. 10 2016.] <https://www.wendel-minerals.com/de/index.php>.
40. **Solle, Alexander.** *Diplomarbeit:  $\gamma$ -Spektrometrie an Bodenproben von als Ackerland genutzten Auenflächen der vereinigten Mulde*. Hannover : s.n., 2010.

## Anhang

### Abkürzungsverzeichnis

°C	Einheit für Temperatur, Grad Celcius
AMS	accelerator mass spectrometry, Beschleuniger-Massenspektrometrie
Bq	Einheit für Aktivität, Bequerel
c	Konstante der Lichtgeschwindigkeit, 299792,458 m/s
C/mm <sup>3</sup>	Einheit der Ladungsdichte, Coulomb pro Kubikmillimeter
CN	Cyanid-Gruppe
CO	Kohlenstoffmonoxid
cts	Einheit für Intensität, counts
e <sup>-</sup>	Elektron
e <sup>+</sup>	Positron
eV	Einheit der Energie, Elektronenvolt
g/cm <sup>3</sup>	Einheit der Dichte, Gramm pro Kubikzentimeter
h	Einheit der Zeit, Stunde
HDPE	Hart-Polyethylen, High Density Polyethylene
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
HPGe	Germanium-Detektor, High Purity Germanium
Hz	Einheit für Frequenz, Hertz
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelten Plasma
K	Einheit für Temperatur, Kelvin
LEGe	Germanium-Detektor, Low Energy Germanium
LN	Abkürzung für LaNthanide
M	Einheit für Molarität, Mol eines gelösten Stoffes pro Liter
m <sub>0</sub>	Ruhemasse eines Elektrons, 511 keV
Milli-Q	Name eines Reinstwassersystems, stellt hoch reines Wasser her (18,2 MΩ·cm)
NH	Amino-Gruppe
NO	Stickstoffmonoxid
OH	Hydroxid-Gruppe
pH	pH-Wert ist ein Maß für den sauren oder basischen Charakter einer wässrigen Lösung
pK <sub>s</sub>	Säurekonstante
ppb	Gehaltsgröße, µg/kg
ppm	Gehaltsgröße, mg/kg
SR	Abkürzung für Strontium
TRU	Abkürzung für Trivalent und Uran

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Beryll (38) .....	3
Abbildung 2 Bertrandit (38) .....	3
Abbildung 3 Tetraedrisch aufgebautes Tetraaquaberyllium-Ion .....	4
Abbildung 4 Prinzip der Spallation am Beispiel des hochenergetischen Protonenbeschusses von Blei (10) .....	5
Abbildung 5 Monatliche Sonnenflecken und invers beeinflusste <sup>7</sup> Be-Konzentration im Zeitraum von 1969-1995 (13) .....	6
Abbildung 6 Zerfallsschema von <sup>7</sup> Be .....	7
Abbildung 7 Schema zur Wirkungsweise eines Ionenaustauschers (14) .....	8
Abbildung 8 Struktur Actinide-resin: Bis(2-Ethylhexyl)methandiphosphonsäure .....	9
Abbildung 9 Struktur Diphonix-Resin .....	9
Abbildung 10 Struktur LN-Resin: Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphat.....	10
Abbildung 11 Struktur TRU-Resin: (Octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl- carbamoylemethylphosphinoxid .....	10
Abbildung 12 Struktur Sr-Resin: (4,4'(5') Di-t-buthylcyclohexano-18-krone-6).....	11
Abbildung 13 schematischer Aufbau eines HPGe-Detektors (aus (20), bearbeitet) .....	12
Abbildung 14 Koaxialer P-Typ-Kristall mit einer Hochspannung in Sperrichtung; schematisch von der Seite (links) und von oben (rechts) (aus (23), bearbeitet. Der rote Bereich (n <sup>+</sup> ) steht für die Zone mit einer negativen Ladung, der grüne (p <sup>+</sup> ) für die Zone positiver Ladung, der straffierte Bereich stellt die ladungsträgerarme Zone dar .....	13
Abbildung 15 Der verwendete HPGe-Detektor mit offener Abschirmung (Detektor 5) 14	
Abbildung 16 Gammaskpektrum von <sup>40</sup> K mit den charakteristischen Wechselwirkungen: Full-Energy-Peak (1461 keV), Compton-Kontinuum und Annihilations-Peak (511 keV) (DE=double escape, SE=single escape) (aus (24) bearbeitet).....	15
Abbildung 17 Apparativer, schematischer Aufbau eines ICP-OES (25) .....	17
Abbildung 18 Standort des Regensammlers (GPS: 52.394033, 9.702224) Aufnahme: Google Earth 2009 .....	20
Abbildung 19 Regenmengen in Hannover Herrenhausen im Zeitraum vom 21.03.- 27.06.2016. Daten vom IMK Hannover zur Verfügung gestellt.....	21
Abbildung 20 Automatische Filtriereinrichtung, Links: schematischer Aufbau, Rechts: tatsächlicher Aufbau .....	21
Abbildung 21 Der verwendete Rotations-verdampfer .....	22
Abbildung 22 Fe(OH) <sub>3</sub> -Trennungsgang schematisch .....	24
Abbildung 23 Regenrinnenkonstruktion.....	26
Abbildung 24 Stativkonstruktion .....	27
Abbildung 25 Säulenkonstruktion, links: schematisch, rechts: verwendete Konstruktion .....	28
Abbildung 26 Teebeutelkonstruktion, links: gesamte Konstruktion, rechts: Innenansicht .....	29
Abbildung 27 Efficiency-Messung mit Jäckel-Westmeier-Funktion. Bei dem gemessenen Standard handelt es sich um einen QCY-48 Standard in einem 1 L Marinelli-Becher auf Wasser-Basis .....	31

Abbildung 28 Ermittelte Wiederfindungsraten der verwendeten Ionenaustauscherharze .....	39
Abbildung 29 Ausschnitt aus dem Gamma-Spektrum der Lösungen der jeweiligen Harze, nach dem Vorgang des Ladens und Spülens. (Messzeit 24 h, Detektor 3) .....	40
Abbildung 30 Ausschnitt aus dem Gamma-Spektrum der jeweiligen Resin-Kartuschen nach der Elution von Beryllium (Messzeit 24 h, Detektor 3).....	40
Abbildung 31 Extraktionskapazität von Diethylether (○) und Diisopropylether (□) als Funktion der Salzsäurekonzentration (36) .....	XIV
Abbildung 32 Kalibriergeraden der Linien 234,8 nm und 313,0 nm des Elements Beryllium (radiale Messung) .....	XIV
Abbildung 33 Kalibriergeraden der Linien 393,3 nm und 396,8 nm des Elements Calcium (axiale Messung) .....	XV
Abbildung 34 Kalibriergeraden der Linien 455,5 nm und 672,3 nm des Elements Caesium (radiale Messung).....	XV
Abbildung 35 Kalibriergeraden der Linien 238,2 nm und 259,9 nm des Elements Eisen (radiale Messung) .....	XV
Abbildung 36 Kalibriergeraden der Linien 766,4 nm und 769,8 nm des Elements Beryllium (radiale Messung) .....	XVI
Abbildung 37 Kalibriergeraden der Linien 766,4 nm und 769,8 nm des Elements Beryllium (axiale Messung).....	XVI
Abbildung 38 Kalibriergeraden der Linien 670,7 nm (radiale und axiale Messung) des Elements Lithium .....	XVI
Abbildung 39 Kalibriergeraden der Linien 279,5 nm und 280,2 nm des Elements Magnesium (radiale Messung) .....	XVII
Abbildung 40 Kalibriergeraden der Linien 279,5 nm und 280,2 nm des Elements Magnesium (axiale Messung) .....	XVII
Abbildung 41 Kalibriergeraden der Linien 588,9 nm und 589,5 nm des Elements Natrium (axiale Messung).....	XVII
Abbildung 42 Kalibriergeraden der Linien 220,3 nm und 261,4 nm des Elements Blei (radiale Messung) .....	XVIII
Abbildung 43 Kalibriergeraden der Linien 407,7 nm und 421,5 nm des Elements Strontium (radiale Messung) .....	XVIII

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Verwendete Radionuklide für QCY-48 Standard und die dazu gehörigen Gamma-Energien, Halbwertszeiten und Gamma-Emissionswahrscheinlichkeiten .....	29
Tabelle 2	Auflösungsvermögen [keV] laut Herstellerangaben der verwendeten Detektoren bei verschiedenen Energien .....	32
Tabelle 3	Verwendete Linien von Elementen für qualitative Messung, die schwarz hervorgehoben Elemente wurden quantitativ bestimmt, * steht für axiale und radiale Messung.....	34
Tabelle 4	Verwendete Kalibrationsbereiche der verschiedenen Reihen .....	35
Tabelle 5	Bestimmung der <sup>7</sup> Be-Aktivität (zum jeweiligen Messdatum) in Regenwasser, während des Einengens von insgesamt 170 L. Die Zwischenschritte bezeichnen die Aktivitätskontrolle während des Vorgangs beim jeweiligen Volumen. ....	36
Tabelle 6	Ermittelte <sup>7</sup> Be-Aktivität vor und nach den einzelnen Abtrennungen am 07.07.2016, * bedeutet, dass hier nur 16 von 26 mL Eluat gemessen wurden und anschließend der Faktor in die Gesamtaktivität eingebracht wurde .....	37
Tabelle 7	Theoretische Ausgangsaktivität und ermittelte Aktivität der Eluate der verschiedenen Resins für <sup>7</sup> Be am 13.07.2016,* bezogen auf die 320 mL, mit denen die Säulen geladen wurden. ....	38
Tabelle 8	Ermittelte Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die verwendeten Linien verschiedener Elemente .....	43
Tabelle 9	Konzentrationen an Fremdkationen in den <sup>7</sup> Be-Eluaten, - steht für unterhalb der Nachweisgrenze, * bedeutet nachgewiesen, jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze .....	44
Tabelle 10	Genauere Elementgehalte der zertifizierten Stammlösungen und die Gehalte der Elemente in den Multielementstandardlösungen für die semi-quantitative Auswertung mittels ICP-OES.....	XIX
Tabelle 11	Genauer Elementgehalt der Zwischenverdünnungen, angesetzt für das Erstellen der Kalibrier-Lösungen für die quantitative Auswertung mittels ICP-OES ....	XIX
Tabelle 12	Genauer Elementgehalt in den Multielement-Zwischenverdünnungen, angesetzt für das Erstellen der Kalibrier-Lösungen für die quantitative Auswertung mittels ICP-OES .....	XIX
Tabelle 13	Genauer Elementgehalt der Elemente Calcium, Eisen, Kalium, Natrium, Strontium in den Kalibrier-Lösungen I für die quantitative Auswertung mittels ICP-OES .....	XIX
Tabelle 14	Genauer Elementgehalt der Elemente Beryllium, Caesium, Lithium, Magnesium und Blei in den Kalibrier-Lösungen II für die quantitative Auswertung mittels ICP-OES .....	XX
Tabelle 15	Aktivitäten zum Referenzdatum und resultierende Efficiencies aus Messung des 1 L Gamma-Volumenstandards (QCY-48, Gesamtaktivität: 4,82 kBq, 21.06.2016, in 1 L Marinelli-Becher).....	XX
Tabelle 16	Aktivitäten zum Referenzdatum und resultierende Efficiencies aus Messung des 16 mL Gamma-Volumenstandards (QCY-48, Gesamtaktivität: 102,2 Bq, 21.06.2016, in 50 mL Zentrifugenröhrchen).....	XX

## Verwendete Chemikalien, Geräte und Parameter

### Chemikalien

Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ , p. a., Merck Chemicals, Kenn-Nr. 135 (IRS))

Eisennitrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , p. a., Merck Chemicals, Kenn-Nr. 162 (IRS))

Kaliumthiocyanat ( $\text{KSCN}$ , p. a., Merck Chemicals, Kenn-Nr. 263 (IRS))

Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ , 69 %, p. a., Merck Chemicals, Kenn-Nr. 416 (IRS))

Salzsäure ( $\text{HCl}$ , 37 %, p. a., Merck Chemicals, Kenn-Nr. 424 (IRS))

Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ , p. a., Kenn-Nr. 345 (IRS))

### Ionenaustauscher-Harze

Actinide-Resin (Eichrom/triskem, 2 mL Cartridges, 50-100  $\mu\text{m}$ )

Diphonix-Resin (Eichrom/triskem, Bulk, 50-100  $\mu\text{m}$ )

LN-Resin (Eichrom/triskem, 2 mL Cartridges, 50-100  $\mu\text{m}$ )

Pre-Filter-Resin (Eichrom/triskem, 100-150  $\mu\text{m}$ , 2 mL Columns)

SR-Resin (Eichrom/triskem, 2 mL Cartridges, 50-100  $\mu\text{m}$ )

TRU-Resin (Eichrom/triskem, Bulk, 50-100  $\mu\text{m}$ )

### Zertifizierte Standardlösungen

Berylliumstandard ( $1000 \pm 5 \mu\text{g/mL}$ , Kenn-Nr. 612 (IRS))

Bleistandard für ICP ( $1000 \pm 2 \text{ mg/L}$ , Kenn-Nr. 79 (IRS))

Caesiumstandard für ICP ( $1000 \pm 2 \text{ mg/L}$ , Kenn-Nr. 636 (IRS))

Calciumstandard für ICP ( $1000 \pm 4 \text{ mg/L}$ , Kenn-Nr. 106 (IRS))

Eisenstandard ( $1000 \pm 2 \text{ mg/L}$ , Kenn-Nr. 167 (IRS))

Kaliumstandard für ICP ( $1000 \pm 2 \text{ mg/L}$ , Kenn-Nr. 638 (IRS))

Lithiumstandard für ICP ( $1000 \pm 2 \text{ mg/L}$ , Kenn-Nr. 637 (IRS))

Magnesiumstandard für ICP ( $1000 \pm 4 \text{ mg/L}$ , Kenn-Nr. 297 (IRS))

Natriumstandard für ICP ( $10000 \pm 20 \text{ mg/L}$ , Kenn-Nr. 359)

Strontiumstandard für ICP ( $1000 \pm 2 \text{ mg/L}$ , Kenn-Nr. 454 (IRS))

QCY-12x Standard

### Rotationsverdampfer

Gerätetyp:	LABOROTA 20 control (Fa. Heidolph)	
Einstellungen:	Druck	55 ± 5 mbar
	Wasserbadtemperatur	70 ± 5 °C
	Rotationsgeschwindigkeit	70 U/min

### Zentrifuge

Gerätetyp:	ROTIXA 120 R (Fa. Hettich)	
Einstellungen:	Rotationsgeschwindigkeit	2500 U/min
	Zeit	30 min

### ICP-OES

Gerätetyp:	iCAP 6200 duo (Fa. Thermo Scientific)	
Software:	iTEVA Control Center	
Einstellungen:	Plasmaleistung	1150 W
	Hilfsgasfluss	0,5 L/min
	Integrationszeiten	30 s (axial), 5 s (radial)
Probenzufuhr:	Spülzeit	45 s
	Spülpumprate	45 U/min
	Analysenpumprate	45 U/min

### Detektor 3

Gerätetyp:	GEM Series HPGe Coaxial Detector System	
Kristallgröße:	Durchmesser	62 mm
	Länge	75 mm
	Sperrschicht	3 mm
Absorberschichten:	Aluminium	1,0 mm
	Interaktives Germanium	0,7 mm

## Detektor 5

Gerätetyp:	CANBERRA Low Energy Germanium Detector	
Kristallgröße:	Durchmesser	60 mm
	Länge	20 mm
	Sperrschicht	5 mm
Fenster:	Material	Carbon Epoxy
	Stärke	0,5 mm

## Abbildungsanhang

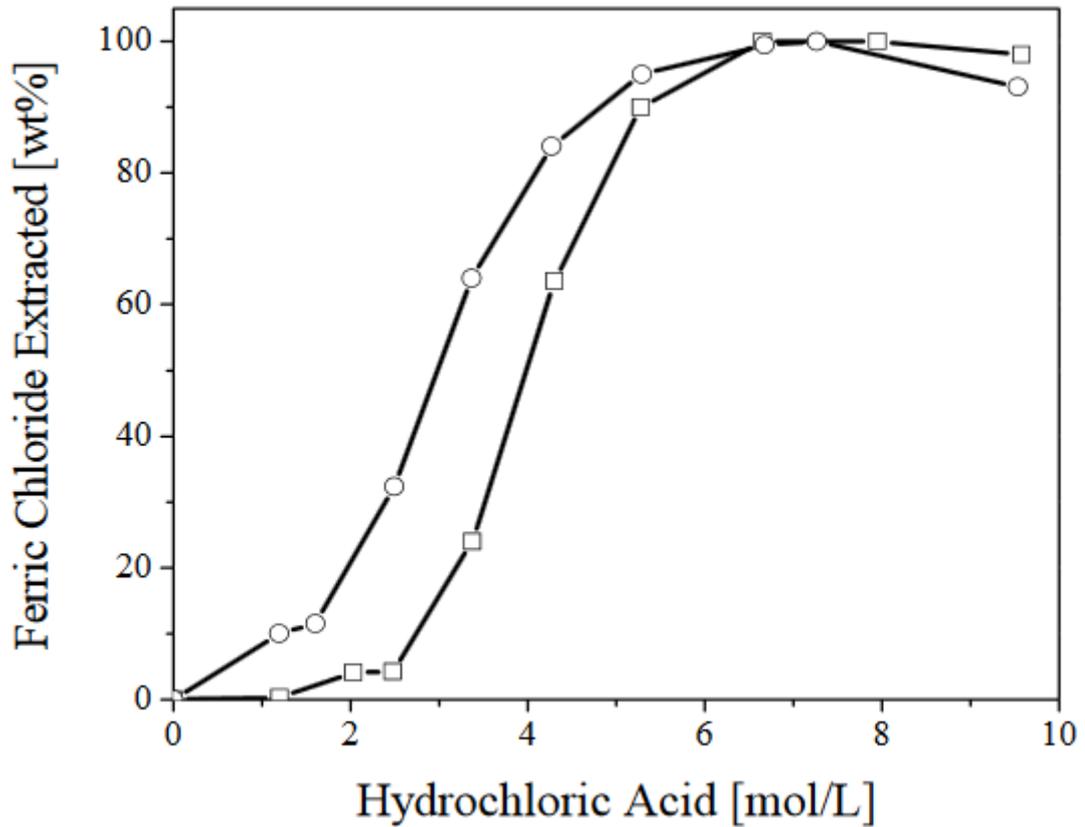


Abbildung 29 Extraktionskapazität von Diethylether (○) und Diisopropylether (□) als Funktion der Salzsäurekonzentration (37)

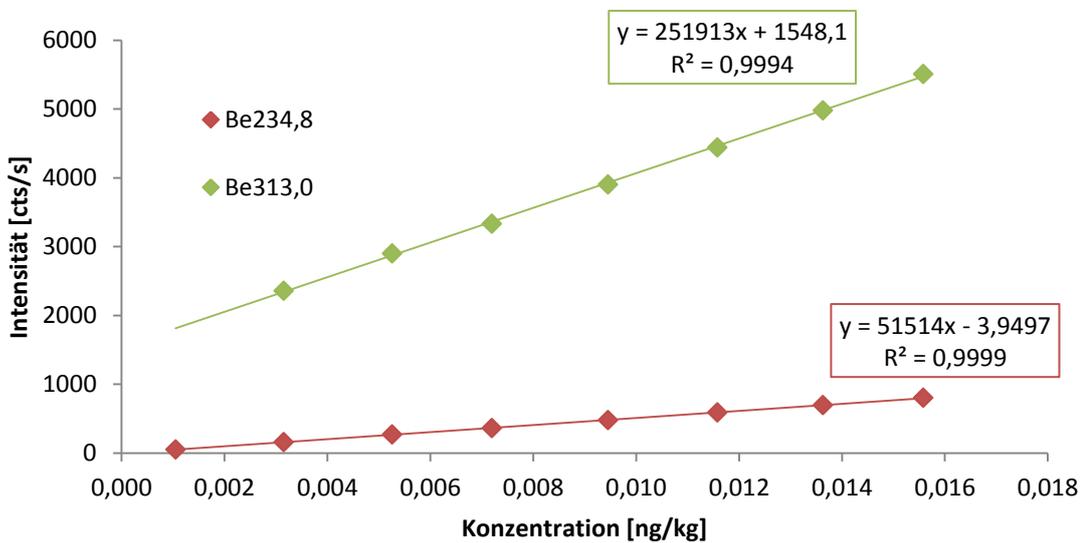


Abbildung 30 Kalibriergeraden der Linien 234,8 nm und 313,0 nm des Elements Beryllium (radiale Messung)

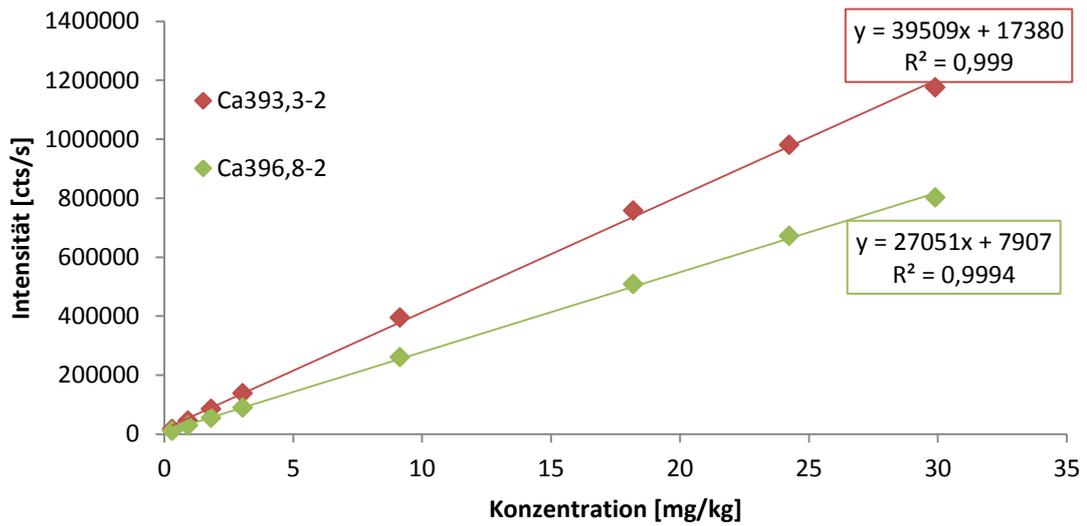


Abbildung 31 Kalibriergeraden der Linien 393,3 nm und 396,8 nm des Elements Calcium (axiale Messung)

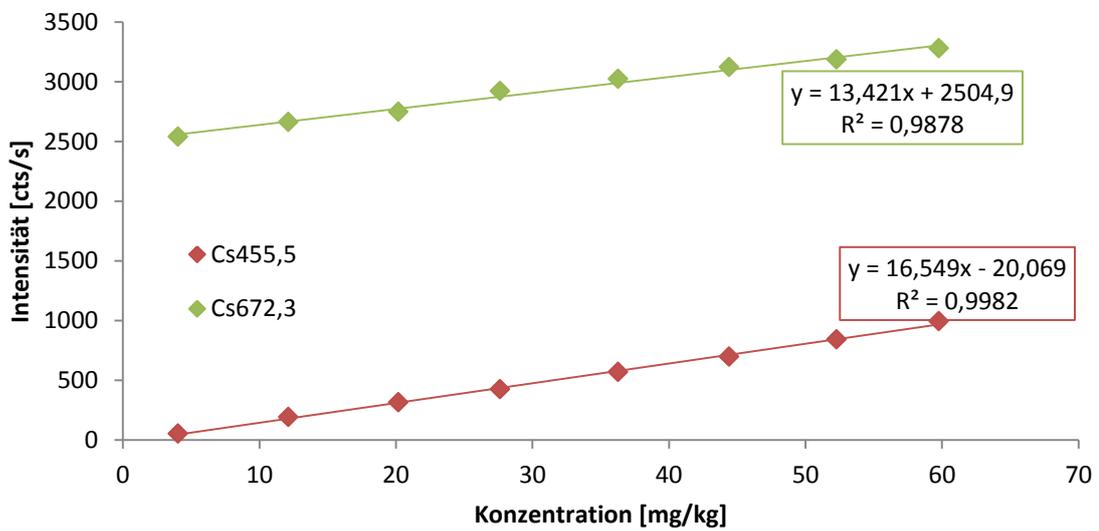


Abbildung 32 Kalibriergeraden der Linien 455,5 nm und 672,3 nm des Elements Caesium (radiale Messung)

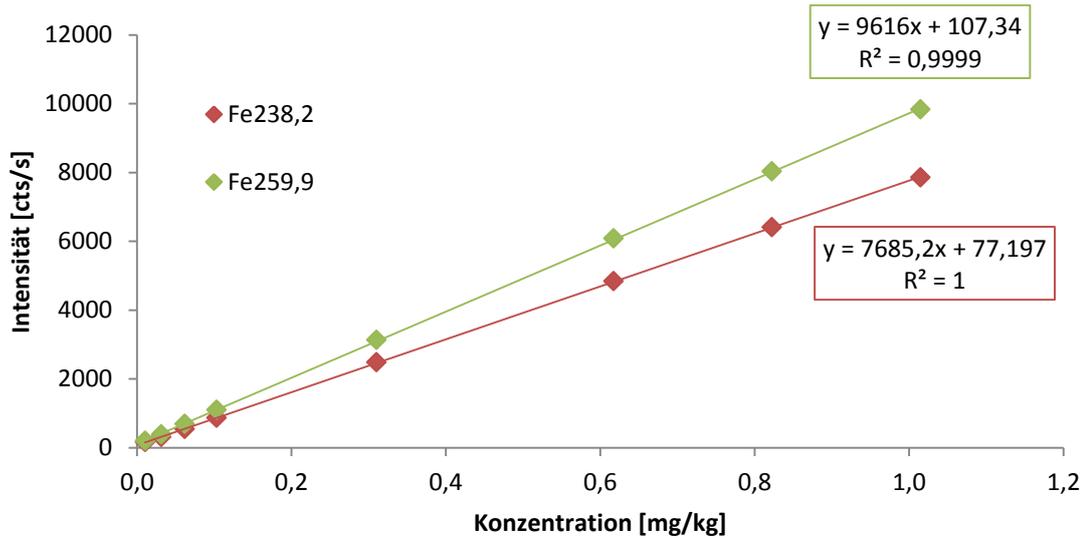


Abbildung 33 Kalibriergeraden der Linien 238,2 nm und 259,9 nm des Elements Eisen (radiale Messung)

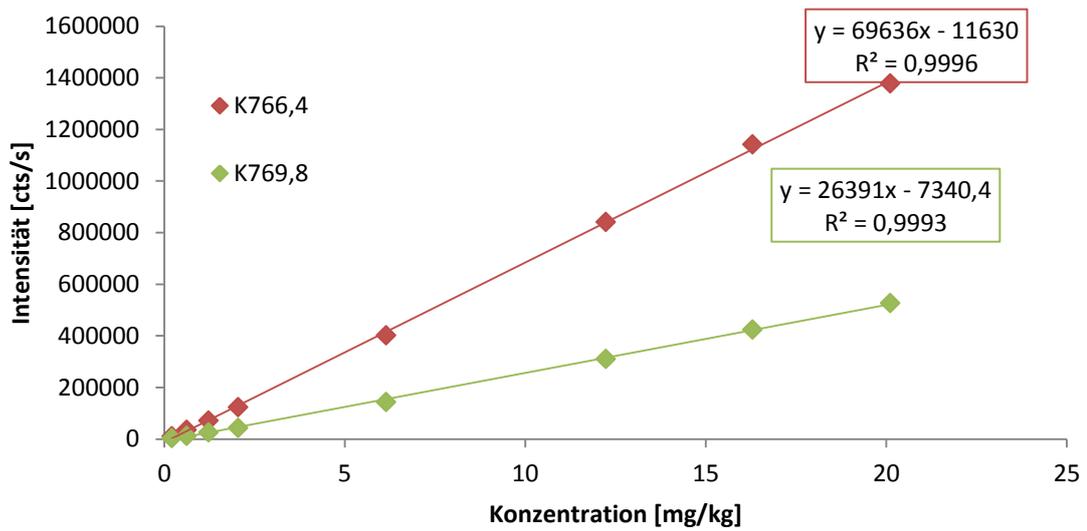


Abbildung 34 Kalibriergeraden der Linien 766,4 nm und 769,8 nm des Elements Beryllium (radiale Messung)

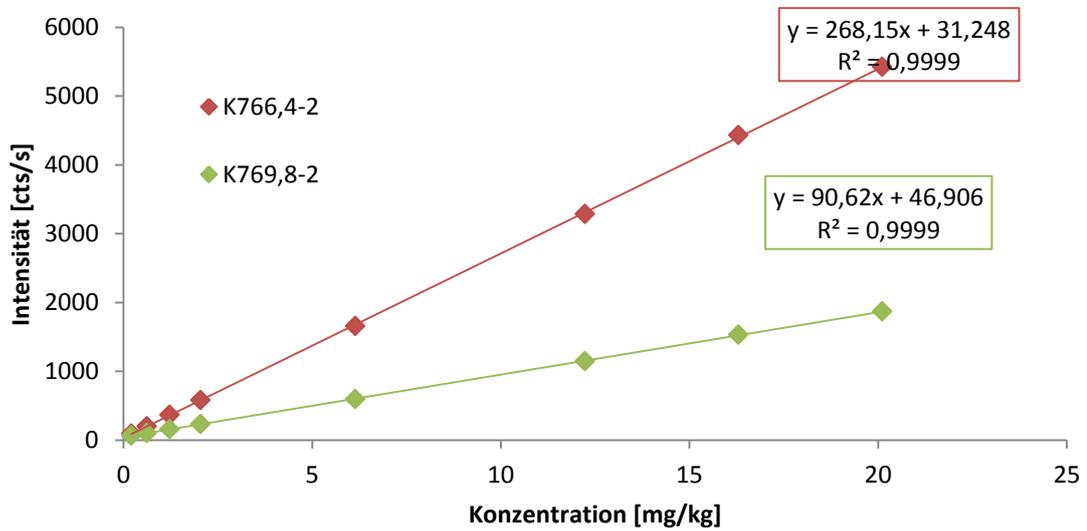


Abbildung 35 Kalibriergeraden der Linien 766,4 nm und 769,8 nm des Elements Beryllium (axiale Messung)

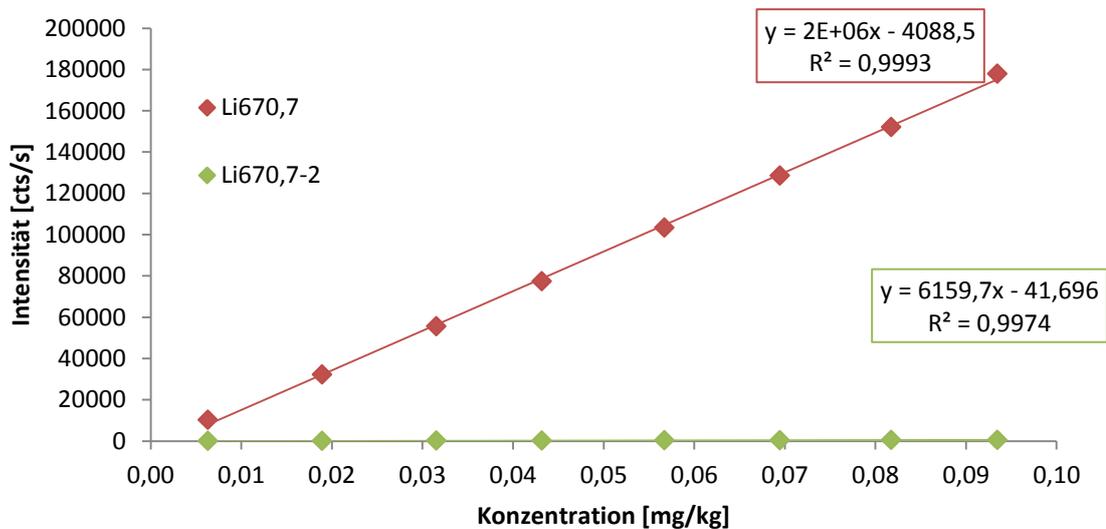


Abbildung 36 Kalibriergeraden der Linien 670,7 nm (radiale und axiale Messung) des Elements Lithium

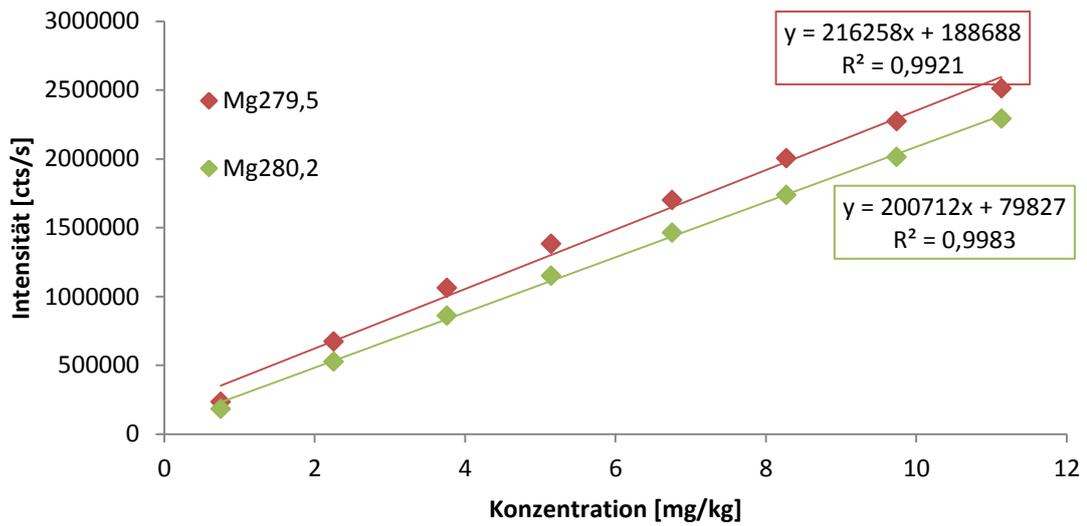


Abbildung 37 Kalibriergeraden der Linien 279,5 nm und 280,2 nm des Elements Magnesium (radiale Messung)

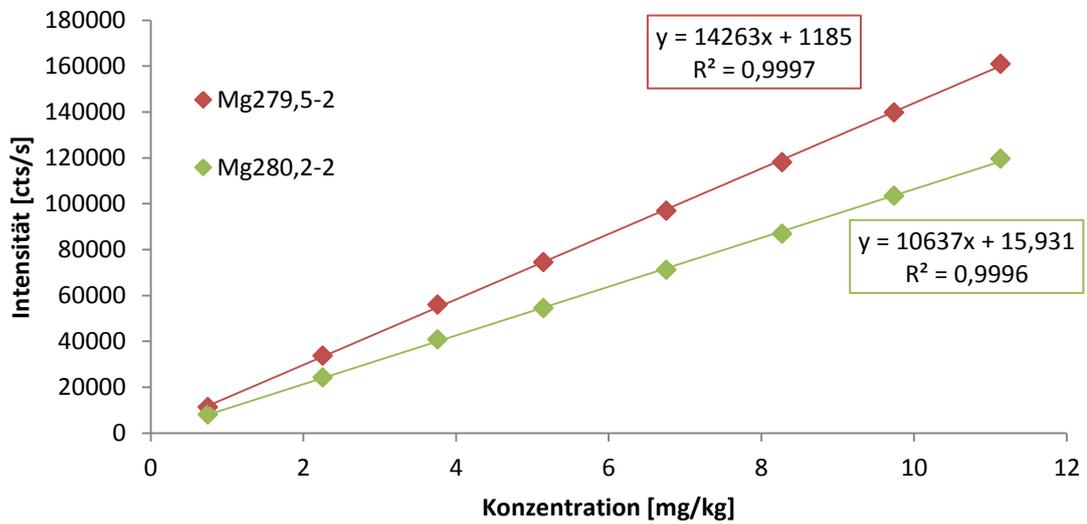


Abbildung 38 Kalibriergeraden der Linien 279,5 nm und 280,2 nm des Elements Magnesium (axiale Messung)

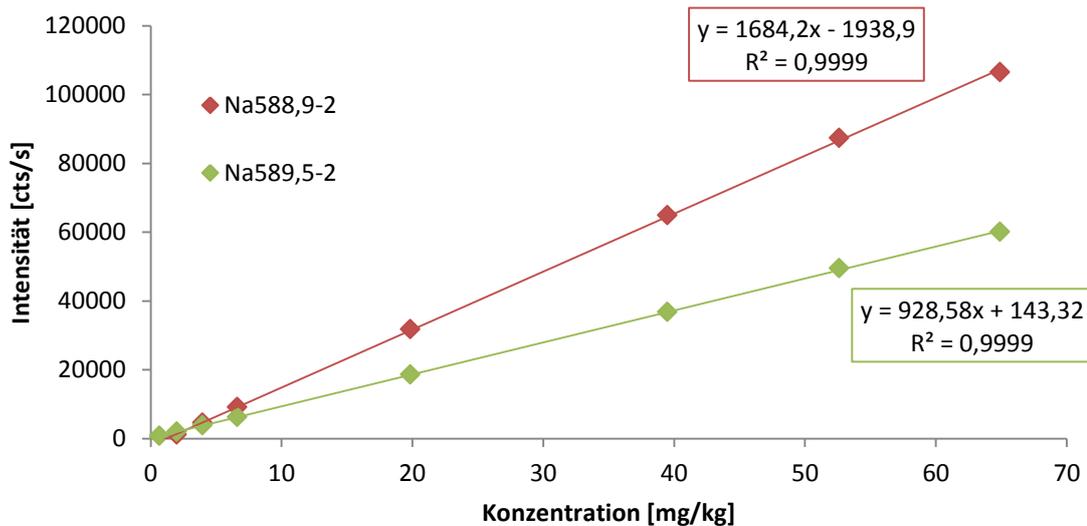


Abbildung 39 Kalibriergeraden der Linien 588,9 nm und 589,5 nm des Elements Natrium (axiale Messung)

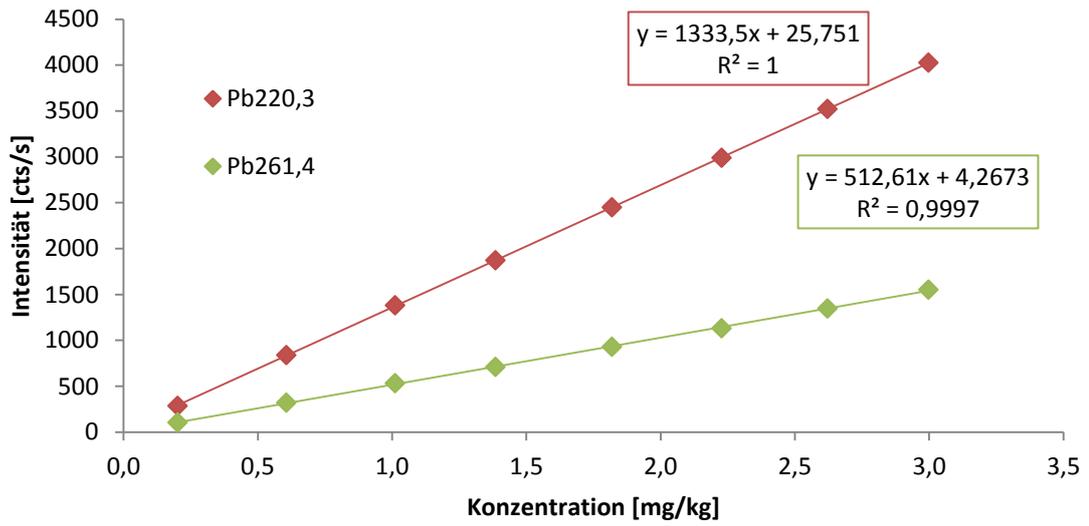


Abbildung 40 Kalibriergeraden der Linien 220,3 nm und 261,4 nm des Elements Blei (radiale Messung)

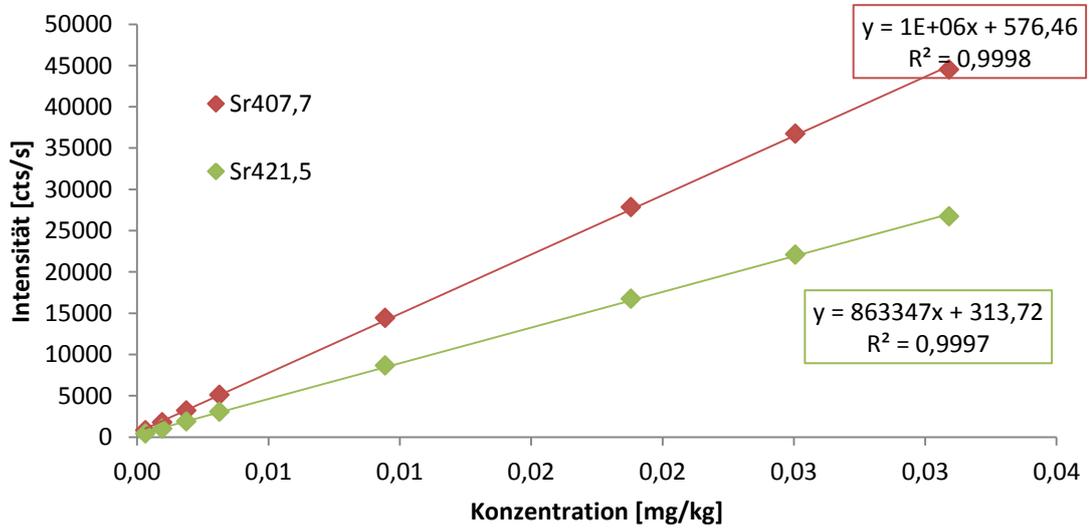


Abbildung 41 Kalibriergeraden der Linien 407,7 nm und 421,5 nm des Elements Strontium (radiale Messung)

## Tabellenanhang

Tabelle 10 Genaue Elementgehalte der zertifizierten Stammlösungen und die Gehalte der Elemente in den Multielementstandardlösungen für die semi-quantitative Auswertung mittels ICP-OES

Element	1000 ppm Stammlösung [mg/kg]	10 ppm Multielement- Standard [mg/kg]	1 ppm Multielement- Standard [mg/kg]
Be	989	9,750	0,972
Ca	988	9,904	0,987
Cs	990	9,898	0,987
Fe	985	9,885	0,986
K	989	9,868	0,984
Li	986	9,889	0,986
Mg	986	9,904	0,988
Na	9522	9,617	0,959
Pb	990	9,887	0,986
Sr	998	10,025	1,000

Tabelle 11 Genaue Elementgehalt der Zwischenverdünnungen, angesetzt für das Erstellen der Kalibrier-Lösungen für die quantitative Auswertung mittels ICP-OES

Element	Gehalt der Zwischenverdünnung [mg/kg]
Be	10,185
Li	10,082
Sr	10,008

Tabelle 12 Genaue Elementgehalt in den Multielement-Zwischenverdünnungen, angesetzt für das Erstellen der Kalibrier-Lösungen für die quantitative Auswertung mittels ICP-OES

Element	Elementgehalt [mg/kg]	Element	Elementgehalt [mg/kg]
Ca	148,074	Be	0,077
Fe	5,025	Cs	296,343
K	99,588	Li	0,463
Na	321,413	Mg	55,195
Sr	0,153	Pb	14,863

Tabelle 13 Genaue Elementgehalt der Elemente Calcium, Eisen, Kalium, Natrium, Strontium in den Kalibrier-Lösungen I für die quantitative Auswertung mittels ICP-OES

Element	Ca-Gehalt [mg/kg]	Fe-Gehalt [mg/kg]	K-Gehalt [mg/kg]	Na-Gehalt [mg/kg]	Sr-Gehalt [µg/kg]
Std.1	0,308	0,010	0,207	0,207	0,000
Std.2	0,920	0,031	0,619	0,619	0,001
Std.3	1,819	0,062	1,223	1,223	0,002
Std.4	3,039	0,103	2,044	2,044	0,003
Std.5	9,137	0,310	6,145	6,145	0,009
Std.6	18,185	0,617	12,230	12,230	0,019
Std.7	24,238	0,823	16,301	16,301	0,025
Std.8	29,903	1,015	20,112	20,112	0,031

Tabelle 14 Genauer Elementgehalt der Elemente Beryllium, Caesium, Lithium, Magnesium und Blei in den Kalibrier-Lösungen II für die quantitative Auswertung mittels ICP-OES

Element	Be-Gehalt [µg/kg]	Cs-Gehalt [mg/kg]	Li-Gehalt [mg/kg]	Mg-Gehalt [mg/kg]	Pb-Gehalt [mg/kg]
Std.1	1,052	4,031	0,006	0,751	0,202
Std.2	3,159	12,106	0,019	2,255	0,607
Std.3	5,265	20,174	0,032	3,757	1,012
Std.4	7,207	27,617	0,043	5,144	1,385
Std.5	9,463	36,262	0,057	6,754	1,819
Std.6	11,590	44,413	0,069	8,272	2,228
Std.7	13,643	52,279	0,082	9,737	2,622
Std.8	15,598	59,771	0,093	11,133	2,998

Tabelle 15 Aktivitäten zum Referenzdatum und resultierende Efficiencies aus Messung des 1 L Gamma-Volumenstandards (QCY-48, Gesamtaktivität: 4,82 kBq, 21.06.2016, in 1 L Marinelli-Becher)

Radionuklid	Energie [keV]	Aktivität [Bq]	Efficiency (Detektor 3)
Am-241	60	142,93	0,00311
Cd-109	88	2038,11	0,01918
Co-57	122	68,95	0,03270
Ce-139	166	90,26	0,03749
Hg-203	279	283,22	0,02954
Sn-113	392	362,63	0,02281
Sr-85	514	439,39	0,01937
Cs-137	662	307,04	0,01605
Y-88	898	706,72	0,01220
Co-60	1173	366,60	0,01003
Co-60	1333	366,60	0,00913
Y-88	1836	706,72	0,00071

Tabelle 16 Aktivitäten zum Referenzdatum und resultierende Efficiencies aus Messung des 16 mL Gamma-Volumenstandards (QCY-48, Gesamtaktivität: 102,2 Bq, 21.06.2016, in 50 mL Zentrifugenröhrchen)

Radionuklid	Energie [keV]	Aktivität [Bq]	Efficiency (Detektor 3)	Efficiency (Detektor 5)
Am-241	60	3,03	-	0,05714
Cd-109	88	43,20	0,01152	0,05694
Co-57	122	1,46	0,02439	0,05225
Ce-139	166	1,91	0,01920	0,04027
Hg-203	279	6,00	0,01860	0,01313
Sn-113	392	7,69	0,01287	0,01472
Sr-85	514	9,31	0,01576	0,01322
Cs-137	662	6,51	0,00956	0,00835
Y-88	898	14,98	0,00746	0,00530
Co-60	1173	7,77	0,00614	0,00401
Co-60	1333	7,77	0,00561	0,00377
Y-88	1836	14,98	0,00463	0,00278

## Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Masterarbeit zum Thema "Herstellung und Charakterisierung eines Beryllium-7 Tracers aus Regenwasser" selbstständig verfasst und dafür keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden.

Hannover, den 02.12.2016

---

Rebecca Roberg