



Abtrennung und radiochemische Analyse von Europium-154 und Americium-241 in Umweltproben aus Tschernobyl

06.12.2018

Masterarbeit

Nanne Schumann

Erstprüfer: Prof. Dr. G. Steinhäuser

Zweitprüfer: Prof. Dr. C. Walther

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die zitierten Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Hannover, 06.12.2018

Nanne Schumann

Inhaltsverzeichnis

I.	Abbildungsverzeichnis	3
II.	Tabellenverzeichnis	5
1.	Einleitung.....	8
2.	Theoretischer Hintergrund.....	10
2.1	Entstehung und Eigenschaften von ²⁴¹ Am.....	13
2.2	Entstehung und Eigenschaften von ¹⁵⁴ Eu	15
4.	Material und Methoden	20
4.1	Nomenklatur und verwendete Proben	20
4.2	Verwendete Chemikalien und Geräte	22
4.3	Probenvorbereitung	23
4.4	Gammaspektroskopie mittels Germanium-Halbleiterdetektor	25
4.4.1	Verwendete Messgeometrien und Kalibrationsverfahren	27
4.5	Flüssigszintillationszählung	29
4.6	Festphasenextraktion.....	31
4.7	Massenspektrometrie mit induktiv-gekoppelter Plasma-Ionisierung.....	35
4.8	Redoxchemie des Plutoniums	38
4.9	Entwurf des Analysenplans	39
5.	Experimenteller Teil	40
5.1	¹⁵² Eu Tracerversuch zur Überprüfung der Abtrennung von Eu(III).....	40
5.2	Versuch zu Aufschluss und Festphasenextraktion von Boden- und Wurzelproben	41
5.3	Optimierung der Messparameter in der LSC.....	42
5.4	Überprüfung der Vollständigkeit der Abtrennung von ¹³⁷ Cs im DGA mittels Gammaspektrometrie	45
5.5	Überprüfung der Vollständigkeit der Abtrennung von ⁹⁰ Sr im DGA mittels Gammaspektrometrie anhand von ⁸⁵ Sr	46
5.6	Vollständigkeit der Abtrennung von Plutonium und Uran.....	47
5.6.1	Abtrennung von Plutonium	47
5.6.2	Abtrennung von Uran.....	51
5.7	Zusätzliche Aufreinigung der Wurzelproben.....	52
5.8	Optimierung des Aufschlussverfahrens für Bodenproben.....	53
5.9	Zusammenfassung der optimierten Methode	54
5.10	Methodenvalidierung.....	55

5.11	Zusätzliche Bestimmung der Aktivität von ^{90}Sr und ^{90}Y in Boden- und Wurzelproben ..	61
6.	Bestimmung charakteristischer Grenzen.....	62
7.	Bestimmung von Transferfaktoren für ^{154}Eu und ^{241}Am vom Boden in die Wurzeln der Roggenpflanzen.....	68
8.	Zusammenfassung	72
9.	Danksagung.....	76
10.	Literaturverzeichnis.....	77
11.	Anhang	79

I. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 : Lage des BioVeStRa-Versuchsfeldes in der Sperrzone von Tschernobyl [2]	10
Abbildung 2: Schematische Darstellung des Versuchsfeldes; S.c.: Pflanzreihen mit dem Pilz Schizophyllum commune; Kontrolle: Pflanzreihen ohne Pilz; L.n.: Pflanzreihen mit dem Pilz Leucoagaricus naucinus.....	11
Abbildung 3: Entstehung von ^{241}Am durch Neutroneneinfang von ^{238}U , doppelten β -Zerfall und doppeltem Neutroneneinfang ([9], bearbeitet)	13
Abbildung 4: Entstehung von ^{154}Eu durch Neutroneneinfang von ^{153}Eu am Ende des Zerfalls von Spaltprodukten auf der isobaren 123([9], bearbeitet).....	15
Abbildung 5:Beispiel eines Gammaskpektrums einer getrockneten Bodenprobe vom Versuchsfeld. Aufgetragen sind die gemessenen counts gegen die Energie in keV; Markiert sind die Gammalinien bei ca. 59 keV von Am-241, ca. 123 keV von Eu-154 und ca. 661 keV von ^{137}Cs	26
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Festphasenextraktion. In einem Konditionierungsschritt wird die Säule mit einer für die Anwendung entsprechend geeigneten Lösung gespült, um pH-Wert und Milieu einzustellen. Aus dem Beladen der Säule mit der Probe entsteht die Fraktion „load“. Im nächsten Schritt werden Interferenzen mit einem geeigneten Medium von der Säule gespült („rinse“). Die Analyten werden anschließend von der Säule in die Fraktionen „elute“ 1-3 eluiert.	31
Abbildung 7:Herstellerangaben zur konzentrationsabhängigen Retention von Am(III), Pu(IV), U(VI) und Th(III) in Salpeter- und Salzsäure auf dem DGA-Resin; aufgetragen ist der Retentionsfaktor k' gegen die Säurekonzentration in mol/l; die senkrechten, roten Linien markieren die für die gegebene Anwendung gewählten Konzentrationen (aus [19], bearbeitet).....	32
Abbildung 8: Schematische Darstellung der geplanten Festphasenextraktion von Am(III) und Eu(III)	33
Abbildung 9: Herstellerspezifikation zur Retention von Am(III), U(VI) und Pu(IV) in salzsaurer Lösung auf TEVA-Resin. Die hier verwendete Salzsäurekonzentration ist durch eine senkrechte rote Linie gekennzeichnet (aus [21], bearbeitet)	34
Abbildung 10: Schematische Darstellung der angepassten Festphasenextraktion von Am(III) und Eu(III) mit TEVA- und DGA-Harz	34
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Analysenplanes. ^{90}Sr , ^{137}Cs und Plutonium sollen durch die Festphasenextraktion mit DGA von den Analyten ^{241}Am und ^{154}Eu getrennt werden. Für die Abtrennung von ^{90}Y wird dessen Zerfall abgewartet.	39
Abbildung 12: Dargestellt sind die jeweiligen Triplespektren im Alpha- und Betakanal der elute 1 Fraktion der Probe bR 3 und des Untergrundes (BG) bei einem PLI von 16. Aufgetragen ist die countzahl gegen die der Energie zugeordneten Kanalnummer.....	43
Abbildung 13: Alpha- und Betatriplespektrum der elute 1 Fraktion von bR 4 bei einem PLI von 4. Aufgetragen ist die countzahl gegen die der Energie zugeordneten Kanalnummer	44
Abbildung 14: 2D-Plot der LSC-Messung von elute 1 der Probe bR 4 bei einem PLI von 4. Dargestellt ist das Messsignal in Abhängigkeit des PLI und der Kanalnummer. Messsignal oberhalb des PLI von 4 wird dem Alphaspektrum, unterhalb des PLI dem Betaspektrum zugeordnet.	45
Abbildung 15: Dargestellt sind die Gammaskpektren der elute 1 Fraktion der Probe bS 11 und des Untergrundes; aufgetragen ist die Countrate in cps gegen die Energie in keV. Hervorgehoben sind die Energiebereiche von 0-150 keV in dem sich die in dieser Arbeit	

betrachteten Gammalinien von ^{241}Am und ^{154}Eu befinden sowie der Bereich von 600-700 keV, in dem, wenn ^{137}Cs in der Probe vorhanden wäre, die Gammalinie bei 661 keV von ^{137}Cs zu sehen wäre.....	46
Abbildung 16: Angepasstes Verfahren zur Probenaufarbeitung. Zusätzlich zum ursprünglichen Analysenplan werden die Wurzelproben nach diesem Schema einer aufwändigeren Reinigung unterzogen. Der Aufschluss der Bodenproben wird ohne Flusssäure durchgeführt. Zusätzlich wird für alle Proben ein Plutonium-Redoxschritt eingeführt. Die Festphasenextraktion wird zur Abtrennung von Uran um das TEVA-Harz ergänzt.....	55
Abbildung 17: Beta-Triplespektren der Bodenproben bS 11, bS 13, bS 15 und bS 16 bei einem PLI von 4. Aufgetragen ist die countzahl gegen die der Energie zugeordneten Kanalnummer .	60
Abbildung 18: Messzeitabhängige Erkennungsgrenzen von ^{241}Am und ^{154}Eu in mBq. Die Fraktion elute 1 ist nach, die Fraktion sample vor der Festphasenextraktion, gemessen in der 10mL-Gammamessgeometrie.....	66
Abbildung 19: Messzeitabhängige Erkennungsgrenzen in mBq von ^{154}Eu für die elute 1 und sample-Fraktionen (in der 10mL-Gammamessgeometrie) sowie der nicht aufgeschlossenen Wurzelprobe (Petrischalen-Messgeometrie).....	66
Abbildung 20: Nachweisgrenzen von ^{154}Eu und ^{241}Am in mBq den sample- und elute 1-Fraktionen der Festphasenextraktion in der 10mL-Gammamessgeometrie in mBq in Abhängigkeit der Messzeit.....	67
Abbildung 21: Graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 29 . Gezeigt sind die mittleren Transferfaktoren von ^{241}Am aus dem Boden in die Wurzel des Roggengrüns mit dem Standardfehler des Mittelwertes als Fehlerbalken.....	71
Abbildung 22: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bR 4 elute 1 bei einem PLI von 4.....	82
Abbildung 23: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bR 5 elute 1 bei einem PLI von 4.....	82
Abbildung 24: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bR 6 elute 1 bei einem PLI von 4.....	83
Abbildung 25: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bR 7 elute 1 bei einem PLI von 4.....	83
Abbildung 26: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bS 11 elute 1 bei einem PLI von 4.....	84
Abbildung 27: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bS 13 elute 1 bei einem PLI von 4.....	84
Abbildung 28: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bS 15 elute 1 bei einem PLI von 4.....	85
Abbildung 29: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bS 16 elute 1 bei einem PLI von 4.....	85
Abbildung 30: Alpha- und Betatriplespektrum der 0,1 M HCl-blank-Probe bei einem PLI von 486	

II. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bei dem Reaktorunfall von Tschernobyl freigesetzte Aktivität einiger Radionuklide in PBq zum Unfallzeitpunkt [6] sowie die daraus berechnete Aktivität am Datum der Probenahme (26.09.2017). * Aktivität von ^{241}Am berechnet aus dem Zerfall von ^{241}Pu	11
Tabelle 2: Emissionswahrscheinlichkeiten der drei häufigsten Alphaenergien von ^{241}Am , gerundet [10].....	14
Tabelle 3: Emissionswahrscheinlichkeiten und Energien der häufigsten Gammalinien von ^{241}Am , gerundet [10]	14
Tabelle 4: Emissionswahrscheinlichkeiten und Maximalenergien der häufigsten Betamaximalenergien von ^{154}Eu , gerundet [10].....	16
Tabelle 5: Emissionswahrscheinlichkeiten und Energien der häufigsten Gammalinien von ^{154}Eu , gerundet [10].....	16
Tabelle 6: In Vorversuchen aus 15 Bodenproben aus dem Versuchsfeld gammaspektrometrisch ermittelte Aktivität von ^{137}Cs , ^{241}Am und ^{154}Eu pro g Boden und zugehörige Standardabweichung.....	18
Tabelle 7: Auflistung der verwendeten Proben. Bei den Versuchsteilen 5.2 – 5.11 handelt es sich um Vorversuche zur Methodenentwicklung. Die Proben ‚S.c.‘ (Pflanzreihe mit dem Pilz <i>Schizophyllum commune</i>), ‚K‘ (Kontrolle, Pflanzreihe ohne Pilz) und ‚L.n.‘ (Pflanzreihe mit dem Pilz <i>Leucoagaricus naucinus</i>) wurden für die anschließende Bestimmung von Transferfaktoren (Kapitel 7) verwendet.....	21
Tabelle 8: Verwendete Chemikalien	22
Tabelle 9: Verwendete Geräte	23
Tabelle 10: Temperaturprogramm zur Veraschung der Proben. In mehreren Heizschritten wird die Probe von Raumtemperatur (RT) auf 600°C gebracht und dort für 8 Stunden gehalten	24
Tabelle 11: Messwerte für die Berechnung der Aktivität anhand der ICP-MS-Messdaten. Als Beispiel dient ^{242}Pu . Gezeigt sind die Messwerte für die ^{242}Pu , mehrere HCl-0,1 M-Blindwerte (Blank) sowie die verdünnte elute 1 Fraktion der aufgetrennten bS 1 Probe. Die gemessenen counts werden auf das Signal von ^{129}Xe normiert, anschließend wird der vorher aufgenommene Blindwert abgezogen. Die Werte sind gerundet.	37
Tabelle 12: Dargestellt sind die Ergebnisse des Tracerversuches 5.1 mit ^{152}Eu . Angegeben sind zu jeder Fraktion der Festphasenextraktion die gemessenen counts der Gammalinie bei ca. 122 keV mit den durch die Genie-Software angegebenen Unsicherheiten, dazu die Messzeit in Sekunden und die daraus errechneten counts pro Sekunde. In der letzten Spalte ist angegeben, wie viel % der eingesetzten Aktivität in den einzelnen Fraktionen wiedergefunden wurde.....	40
Tabelle 13: Dargestellt sind in den einzelnen Zeilen die unbearbeitete Probe und darunter die verschiedenen Fraktionen der Festphasenextraktion für den Vorversuch 5.2 an der Wurzelprobe bR 3. Gezeigt sind für die Fraktionen der Festphasenextraktion die Messzeit in Sekunden, die gemessenen counts der entsprechenden Gammalinie sowie die durch die Genie-Software angegebene Unsicherheit. Dazu die berechnete Aktivität pro Gramm Boden am Bezugsdatum und den Anteil in % an der Ausgangsaktivität.....	41
Tabelle 14: Dargestellt sind in den einzelnen Zeilen die unbearbeitete Probe und darunter die verschiedenen Fraktionen der Festphasenextraktion für den Vorversuch 5.2 an der Bodenprobe bS 1. Gezeigt sind für die Elutionsfraktionen die Messzeit in Sekunden, die gemessenen counts der entsprechenden Gammalinie sowie die durch die Genie-Software angegebene Unsicherheit. Dazu die berechnete Aktivität pro Gramm Boden am Bezugsdatum und den Anteil in % an der Ausgangsaktivität	42

Tabelle 15: Gezeigt sind die Ergebnisse des Tracerversuchs 5.5 zur Abtrennung von Strontium. Angegeben sind zu jeder Fraktion der Festphasenextraktion die gemessenen counts der Gammalinie bei ca. 514 keV mit den durch die Genie-Software angegebenen Unsicherheiten, dazu die Messzeit in Sekunden und die daraus errechneten counts pro Sekunde. In der letzten Spalte ist angegeben, wie viel % der eingesetzten Aktivität in den einzelnen Fraktionen wiedergefunden wurde. Von den cps wurde der Untergrund durch den Peak bei 511 keV abgezogen, die Anteile an der Ausgangsaktivität sind zerfallskorrigiert	47
<i>Tabelle 16: Gezeigt sind aus der ICP-MS Messung errechnete Gehalte verschiedener Plutoniumisotope in ppt in der verdünnten Probe bS 1 elute 1. Zusätzlich wurde die Aktivität in Bq über die spezifischen Aktivitäten der einzelnen Isotope bestimmt. Angegeben sind jeweils die Massenkonzentration in ppt (1 ppt = 1 ng/kg) in der verdünnten Probe sowie die Aktivität der einzelnen Isotope in der unverdünnten Probe. Die Auflösung des Massenspektrometers ist nicht ausreichend, um ²⁴¹Am und ²⁴¹Pu zu unterscheiden. Da es um eine Abschätzung geht, wie viel Plutonium maximal in der Fraktion enthalten sein kann, werden alle counts bei m/z = 241 Plutonium zugeordnet.</i>	48
Tabelle 17: Isotopenverhältnisse von Plutonium, wie sie auf Basis von Literaturangaben in den vorhandenen Proben erwartet werden [24].....	48
Tabelle 18: Gezeigt sind die Massenkonzentrationen verschiedener Plutoniumisotope in ppt in den verdünnten Proben bS 1 und bS 3 in ppt, wie sie sich aus den ICP-MS-Messergebnissen berechnen. Vor der Festphasenextraktion wurde an der Probe bS 3 ein zusätzlicher Plutonium-Redoxschritt durchgeführt, um Plutonium sicher auf Plutonium(IV) zu bringen.	50
Tabelle 19: Ergebnisse der Näherungsrechnung für die maximale Aktivität der verschiedenen Plutoniumisotope in bS 8 elute 1. Gezeigt sind die anhand der Isotopenverhältnisse berechneten, maximal erwarteten Konzentrationen in ppt sowie die sich anhand der spezifischen Aktivitäten daraus ergebenden Aktivitäten in Bq in der Probe.....	51
Tabelle 20: Angegeben sind die aus den ICP-MS-Messergebnissen errechneten Massenkonzentrationen an ²³⁵ U und ²³⁸ U vor und nach der zusätzlichen Abtrennung durch das TEVA-Harz sowie die entsprechende Aktivität.	52
Tabelle 21: Einfluss des zusätzlichen Reinigungsschrittes der Wurzelproben auf Probengewicht und –aktivität. Als „vorher“ werden die Angaben vor der zusätzlichen Reinigung bezeichnet, als „nachher“ die entsprechenden Angaben der selben Probe nach dem Reinigungsschritt. Gezeigt sind das Probengewicht in g sowie die aus Gammamessungen in der Petrischalen-Geometrie ermittelten Aktivitäten pro g an ²⁴¹ Am und ¹⁵⁴ Eu in den Proben.	53
Tabelle 22: Ergebnisse der Gammamessungen der vier nach der entwickelten Methode (5.9) bearbeiteten Wurzelproben bR 4-bR 7. Dargestellt sind die Aktivitäten in Bq/g der Analyten zwischen den einzelnen Arbeitsschritten (Werte gerundet)	56
Tabelle 23: Wiederfindungsraten der Analyten zwischen den einzelnen Arbeitsschritten für Wurzelproben bR 4 – bR 7, welche nach der in 5.9 dargestellten Methode bearbeitet wurden	57
Tabelle 24: Ergebnisse der Gammamessungen der vier nach der entwickelten Methode (5.9) bearbeiteten Bodenproben bS 11, bS 13, bS 15 und bS 16. Dargestellt sind die Aktivitäten in Bq/g der Analyten zwischen den einzelnen Arbeitsschritten (Werte gerundet); * hier wurde auf eine direkte Gammamessung verzichtet und direkt zur LSC-Messung übergegangen, siehe 4.11	57
Tabelle 25: Wiederfindungsraten der Analyten zwischen den einzelnen Arbeitsschritten für Bodenproben bS 11, bS 13, bS 15 und bS 16 welche nach der in 5.9 dargestellten Methode bearbeitet wurden	58

Tabelle 26: Vergleich der Gamma- und LSC-Messungen. Gezeigt sind die ermittelten Gesamtaktivitäten in Bq in den einzelnen Proben sowie die Verhältnisse der LSC- zu Gamma-basierten Messergebnissen in %; * berechnet anhand der load-Fraktion	59
Tabelle 27: Eingangsgrößen und Berechnung von $u^2_{rel}(\omega)$:	65
Tabelle 28: Bestimmung der ^{241}Am Transferfaktoren vom Boden in die Wurzel der Roggenpflanze. In der Spalte „Wurzel gemessen“ handelt es sich um die sich direkt aus der Gammamessung ergebenden Aktivitäten. In der Spalte „Wurzel korrigiert“ wurden die Aktivitäten mit Hilfe der durchschnittlichen Wiederfindungsrate von ^{241}Am in dem gewählten Verfahren korrigiert. Für die Berechnung des Standardfehlers des Mittelwertes wurde $k = 1$ gewählt	69
Tabelle 29: Mittelwerte und Standardfehler ($k = 1$) der mittleren Transferfaktoren aus Tabelle 28 ohne Berücksichtigung der Ausreißer	70
Tabelle 30: Zusammenfassung der Gesamtarbeits- und Messzeit für die Quantifizierung von ^{241}Am und ^{154}Eu in Boden- und Wurzelproben nach der in Kapitel 6 verwendeten Methode ..	75
Tabelle 31: Einwaagen der verwendeten Boden- und Wurzelproben in g	79
Tabelle 32: Messwerte der ICP-MS-Messung der ^{242}Pu -kalibrationsreihe, einer HCl-Blankprobe und der verdünnten Probe bS 1 aus Versuch 4.6.....	80
Tabelle 33: Messwerte der ICP-MS-Messung von einer HCl-Blankprobe und der verdünnten Probe bS 8 aus Versuch 4.6	80
Tabelle 34: Messdaten zur Kalibrationsreihe von ^{238}U , im Vorfeld dieser Arbeit aufgenommen. Die gemessenen counts wurden bereits auf das Signal von ^{129}Xe normiert und der Untergrund abgezogen	80
Tabelle 35: In dieser Arbeit verwendete Standardparameter der Firma Hidex für die α - β -Diskriminierung	81
Tabelle 36: Für die Berechnungen in 4.6 verwendeten spezifischen Aktivitäten der Uran- und Plutoniumisotope	86
Tabelle 37: Ergänzend zu Kapitel 6, Bestimmung charakteristischer Grenzen: In $u^2_{rel}(\omega)$ eingehende Parameter und Unsicherheiten für die Berechnung der Nachweisgrenze von ^{241}Am in der 10mL-Messgeometrie	86

1. Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist es, im Rahmen des Projektes „BioVeStRa“ eine Methode zu entwickeln, um die Nachweisbarkeit von ^{241}Am und ^{154}Eu in kontaminierten Boden- und Pflanzenproben zu verbessern. Hierzu sollen geeignete chemische Trennverfahren etabliert werden und die Messbarkeit der abgetrennten Radionuklide mittels Flüssigszintillationsspektrometrie (Liquid scintillation counting, LSC) und Gammaskopie verglichen werden.

Das Projekt BioVeStRa (Biologische Verfahren zur Strahlenschutzvorsorge bei Radionuklidbelastungen) beschäftigt sich mit dem möglichen Einfluss bodenlebender Pilzkulturen auf die Retention von Schwermetallen und Radionukliden im Boden. Konkret wird dabei die Aufnahme dosisrelevanter Radionuklide in Teile von Winterroggen- und Kartoffelpflanzen untersucht, welche auf einem kontaminierten Versuchsfeld wachsen.

Viele Pilze zeigen die Eigenschaft, Schwermetalle bzw. Radionuklide zu akkumulieren und diese so dem Boden zu entziehen und dadurch deren Verfügbarkeit für Pflanzen zu senken [1]. Dieser Einfluss auf den Transfer von Radionukliden aus dem Boden in Nutzpflanzen ist für den Strahlenschutz von großem Interesse. Ist bekannt, in welchem Umfang Radionuklide in den essbaren Teil der Pflanze aufgenommen werden, kann die Ingestionsdosis bei dem Verzehr von Feldfrüchten, welche auf kontaminiertem Boden gewachsen sind, abgeschätzt werden. Diese Abschätzungen sind die Grundlage für weitreichende Entscheidungen für den Schutz der Bevölkerung vor ionisierender Strahlung. Daher ist eine Reduktion der Aufnahme von Radionukliden in Pflanzen von großem Interesse.

Des Weiteren existieren in der Literatur für viele der weniger prominenten (und dosisrelevanten) Nuklide nur sehr begrenzt Daten zur Abschätzung der Aufnahme und der zugrundeliegende Mechanismus ist weitgehend unbekannt. In dieser Arbeit soll daher eine Methode zur verbesserten Bestimmung der beiden vergleichsweise wenig erforschten Radionuklide ^{241}Am und ^{154}Eu , insbesondere in Pflanzenteilen, entwickelt werden.

Aufgrund der Vielzahl von möglichen Pilzarten wurden im Vorfeld des BioVeStRa-Projektes Versuche durchgeführt, die sich mit der Wachstumsgeschwindigkeit, der Ausbreitung im Boden und der Durchdringung des gegebenen Substrates verschiedener Pilze beschäftigen. Zudem wurde die Aufnahme von U(VI) und stabilem Eu(III) durch die Pilze untersucht. Eu(III) wurde zugleich stellvertretend für das Homolog Americium verwendet [2]. Die letztendlich ausgewählten Pilze mit den vielversprechendsten Eigenschaften sind die saprobiontischen Pilze

Schizophyllum commune und *Leucoagaricus naucinus*. Diese Pilze wurden zusammen mit Kartoffel- und Winterroggenpflanzen auf einem Versuchsfeld in der Sperrzone um das havarierte Kraftwerk in Tschernobyl (Chernobyl Exclusion Zone, CEZ) ausgebracht. Das Feld in der Nähe zum Reaktor wurde aufgrund des Kontaminationsniveaus ausgewählt, welches die Untersuchung einer Vielzahl von Radionukliden und insbesondere auch deren Transfer in Nutzpflanzen erlaubt. Zudem haben sich langjährige Equilibrierungsprozesse im Boden auf die Bindung der Radionuklide und somit auf die Pflanzenverfügbarkeit ausgewirkt [3] [4], was großen Einfluss auf die ermittelten Transferparameter hat und in dieser Form in einem Laborexperiment nicht gleichwertig zu reproduzieren ist.

Als Proben stehen Boden, Wurzeln und Grün des Winterroggens zur Verfügung. In Vorversuchen wurden Gammaspektren der getrockneten Boden- und Grünproben mit Fokus auf ^{137}Cs , ^{241}Am und ^{154}Eu aufgenommen. In den Grünproben ist die ^{154}Eu -Aktivität nicht nachweisbar, ^{241}Am in den meisten Fällen ebenfalls nicht. In allen Proben hingegen konnte ^{137}Cs quantifiziert werden. In den Bodenproben sind ^{241}Am und ^{154}Eu nachweisbar, die Messung ist durch den hohen Untergrund des ^{137}Cs jedoch wenig empfindlich. Die Anwesenheit der Pilze zeigte in diesen Versuchen keinen Einfluss auf den Transfer von ^{137}Cs aus dem Boden in die Pflanze. Da der Transfer von ^{241}Am und ^{154}Eu nicht ermittelt werden konnte, soll in dieser Arbeit eine Methode entwickelt werden, mit der diese Nuklide in den Boden- und Roggenproben quantifiziert werden können. Es werden hier Wurzel- anstatt der zuvor erwähnten Grünproben verwendet, da die Aktivitäten an ^{241}Am und ^{154}Eu hier höher sind, was die Chancen auf ein messbares Ergebnis zur Methodenentwicklung erhöht. ^{241}Am konnte gammaspektrometrisch in Vorversuchen in getrockneten Wurzelproben quantifiziert werden, ^{154}Eu in vielen Fällen ebenfalls. Dies ist für die Bestimmung von Wiederfindungsraten erforderlich. Die Proben sollen aufgeschlossen, die störenden Nuklide mittels Festphasenextraktion abgetrennt und ^{241}Am und ^{154}Eu anschließend mittels Flüssigszintillationszählung (LSC) sowie vergleichend mittels Gammaspektrometrie quantifiziert werden. Die Herausforderung bei der Messung mittels LSC besteht darin, sämtliche anderen Radionuklide abzutrennen, um saubere Spektren zu erhalten, da mehrere Radionuklide in einem Gemisch schlecht differenziert werden können. Zudem werden ^{154}Eu Aktivitäten von einzelnen mBq pro Probe erwartet, was etwa im Bereich der Nachweisgrenze der verwendeten Gamma-Messgeometrie liegt.

2. Theoretischer Hintergrund

Die Position des Versuchsfeldes wurde etwa 5 km süd-südöstlich vom 1986 havarierten Reaktorblock 4 des AKW Tschernobyl entfernt gewählt. Die Lage ist in einer Karte in Abbildung 1 gezeigt.

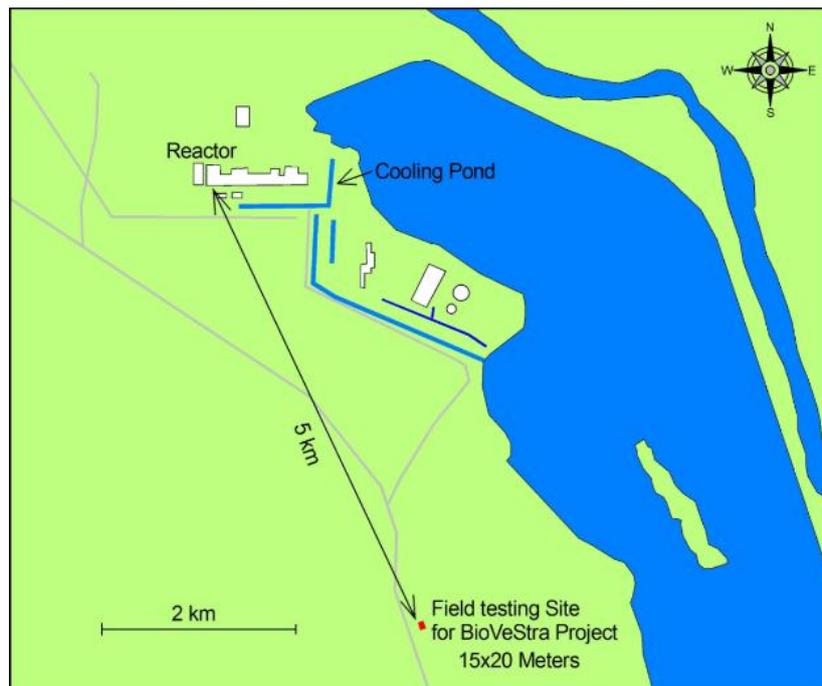


Abbildung 1 : Lage des BioVeStRa-Versuchsfeldes in der Sperrzone von Tschernobyl [2]

Auf diesem 15x20 m großen Feld wurden pro Nutzpflanze jeweils drei Reihen gepflanzt. In eine wurde der Pilz *Schizophyllum commune*, in eine zweite der Pilz *Leucoagaricus naucinus* ausgebracht. Die dritte Reihe ohne Pilz dient der Kontrolle. Eine schematische Darstellung des Feldes ist in Abbildung 2 gezeigt.

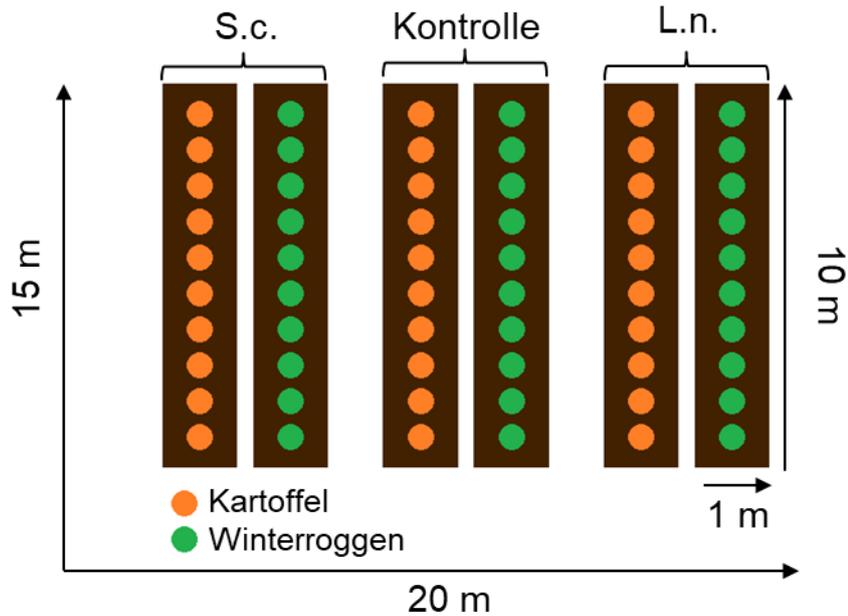


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Versuchsfeldes; S.c.: Pflanzreihen mit dem Pilz *Schizophyllum commune*; Kontrolle: Pflanzreihen ohne Pilz; L.n.: Pflanzreihen mit dem Pilz *Leucoagaricus naucinus*

Aufgrund der durch den Unfall freigesetzten Aktivität wurde das Feld sowohl mit Hot Particles als auch mit flüchtigen Radionukliden kontaminiert. Als Hot Particles werden kleine Partikel aus teilweise oxidiertem Brennstoff bezeichnet, die während des Reaktorbrandes entstanden sind und freigesetzt wurden [5]. Bei den freigesetzten Radionukliden handelt es sich sowohl um Spalt- als auch Aktivierungsprodukte. In Tabelle 1 sind die freigesetzten Aktivitäten einiger langlebiger Nuklide dargestellt.

Tabelle 1: Bei dem Reaktorunfall von Tschernobyl freigesetzte Aktivität einiger Radionuklide in PBq zum Unfallzeitpunkt [6] sowie die daraus berechnete Aktivität am Datum der Probenahme (26.09.2017). * Aktivität von ^{241}Pu berechnet aus dem Zerfall von ^{241}Pu .

	Radionuklid	$T_{1/2}$ [Jahre]	Ursprüngliche Aktivität [PBq]	Aktivität zum Probenahme- zeitpunkt [PBq]
Flüchtige Elemente	^3H	12,3	1,4	0,2
	^{137}Cs	30,1	85	41,1
Mittlere Flüchtigkeit	^{90}Sr	28,9	~10	4,7
Nicht flüchtige Elemente	^{154}Eu	8,6	0,13	0,01
	^{241}Pu	14,3	2,6	0,6



Neben den initial freigesetzten Aktivitäten der in Tabelle 1 aufgeführten Nuklide wurde die verbleibende Aktivität zum Zeitpunkt der Probenahme (26.09.2017) berechnet und ebenfalls in Tabelle 1 dargestellt. Die verbleibende Aktivität an ¹⁵⁴Eu (9 TBq) ist um Größenordnungen kleiner als die Aktivität der anderen aufgeführten Radionuklide. Hier zeigt sich die Herausforderung, ¹⁵⁴Eu vor dem Hintergrund der anderen Radionuklide mit deutlich höherer Aktivität messen zu können.

In vorangegangenen Experimenten und in dieser Arbeit sind primär ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu von Interesse. Das Spaltprodukt ¹³⁷Cs verflüchtigte sich durch die hohen Temperaturen während des Brandes im Reaktor (>2700K). Angeheftet an (Staub-) Partikel konnte es sich weit verbreiten und hat große Flächen kontaminiert. Durch ihre Entstehung und im Gegensatz zu flüchtigen Spaltprodukten waren ¹⁵⁴Eu und ²⁴¹Am praktisch ausschließlich in Hot Particles gebunden. Diese haben nur kurze Strecken zurückgelegt [6]. Aufgrund der Nähe des Versuchsfeldes zum havarierten Reaktor besteht dort sowohl eine Kontamination mit ¹³⁷Cs durch niedergegangene (Staub-) Partikel als auch durch Hot Particles. In den letzten 30 Jahren haben Korrosionsprozesse im Boden stattgefunden, in welchen sich die Brennstoffpartikel teilweise aufgelöst haben und so die Mobilität von Radionukliden wie ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu erhöht wurde. Die Auslaugung der Partikel durch Umwelteinflüsse hängt jedoch stark von verschiedenen Faktoren, nicht zuletzt von der Art und Oxidation der Partikel ab [3] [4] [5] [7]. Daher ist eine pauschale Aussage über die pflanzenverfügbare Fraktion der Radionuklide nicht möglich. Zudem ist die Kontamination, insbesondere die durch Partikel verursachte, sehr inhomogen. Dies erschwert die Abschätzung einer möglichen Bioverfügbarkeit von Radionukliden enorm.

Um die Aufnahme von Radionukliden aus dem Boden in Pflanzen zu quantifizieren, wird in der Literatur der so genannte Transferfaktor t_f (auch concentration ratio F_v) definiert [8]:

$$t_f = \frac{\text{Aktivität in der Pflanze in Bq/g}}{\text{Aktivität im Boden in Bq/g}}$$

wobei sich meist, wie auch in dieser Arbeit, auf das Trockengewicht von Pflanze und Boden bezogen wird. Der Transferfaktor ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Dosisabschätzung. Das Konzept des Transferfaktors basiert jedoch auf einem stark vereinfachten Modell der Radionuklidaufnahme, in dem keine biologischen oder geochemischen Besonderheiten berücksichtigt werden. Daher kann die hierauf basierende Abschätzung unter verschiedenen experimentellen und natürlichen Bedingungen stark schwanken. Unter gut vergleichbaren

Bedingungen, wie sie für die drei untersuchten Versuchsreihen erwartet werden, können sie jedoch eine wertvolle Aussage zu dem untersuchten Parameter (dem Einfluss der Pilzkulturen) liefern.

2.1 Entstehung und Eigenschaften von ^{241}Am

^{241}Am ist das Tochternuklid von ^{241}Pu welches im Reaktor in erster Linie durch eine Kaskade aus Neutroneneinfang, doppeltem β -Zerfall und doppelter Neutronenaktivierung aus ^{238}U entsteht. Die Entstehung von ^{241}Am ist in Abbildung 3 anhand der Nuklidkarte gezeigt.

α 6.558, 6.503	g	g	α 5.939..., $\alpha \rightarrow g$	α 5.486, 5.443...	σ 130, σ_f 620
Am 237 73.6 m sf ϵ γ 280, 438, 474 909..., g α 6.042...	Am 238 98 m sf ϵ, β^+, \dots γ 963, 919, 561 605, 1577..., g α 5.94	Am 239 11.9 h sf ϵ γ 278, 228..., e^- g α 5.774, 5734...	Am 240 50.8 h sf ϵ γ 988, 889... e^- α 5.378... $\alpha \rightarrow g$	Am 241 432.6 a sf α 5.486, 5.443... γ 60, 26..., e^-, g sf σ 60 + 640 σ_f 3.15	Am 242 141 a 16.02 h sf IT (49) e^-, α 5.207... e^- sf σ 1700 σ_f 5900 β^- 0.6, 0.7 γ (42), σ_f, g e^- γ (45), e^-, g σ 330 σ_f 2100
Pu 236 2.858 a sf α 5.768, 5.721... γ (48, 109...), e^- sf Mg28 σ_f 160	Pu 237 45.2 d sf α 5.334... γ 60..., e^- σ_f 2300	Pu 238 87.7 a sf α 5.499, 5.456... γ (43, 100...), e^- sf Si, Mg σ 510, σ_f 17	Pu 239 24110 a sf α 5.157, 5.144... γ (13, 52...), e^- m, sf σ 270, σ_f 7.92	Pu 240 6561 a sf α 5.118, 5.124... γ (41...), e^-, g sf σ 290, σ_f ~0.059	Pu 241 14.329 a sf e^-, α, g α 4.8... γ (149...) σ 370, σ_f 1010
Np 235 396.1 d ϵ, g α 5.025, 5.008... γ (26, 84...), e^- σ 160 + ?	Np 236 22.5 h ϵ, β 0.5... γ (642, 688...), e^- g σ_f 2700	Np 237 $1.54 \cdot 10^6$ a sf α 4.790, 4.774... γ 29, 87..., e^- σ 170, σ_f 0.020	Np 238 2.099 d β^- 0.3, 1.2... γ 984, 1029 1026, 924..., e^- g, σ_f 2600	Np 239 2.356 d β^- 0.4, 0.7... γ 106, 278 228..., e^-, g σ 32 + 19, σ_f < 1	Np 240 7.22 m 61.9 m β^- 2.2... γ 555 597..., e^- IT g β^- 0.9 γ 566, 974 601, 448... γ 17... e^- , I
U 234 0.0054 $2.455 \cdot 10^5$ a α 4.775, 4.722... γ (53, 121...) e^- sf, Mg28, Ne24, Ne26 σ 96, σ_f 0.07	U 235 0.7204 26 m $7.038 \cdot 10^8$ a α 4.395, 4.364... γ 186, 144..., e^- IT (0.08) sf, Ne, Mg σ 95, σ_f 586	U 236 120 ns $2.342 \cdot 10^6$ a IT 1783... γ 642... sf α 4.494 4.445... γ (49, 113...) $e^-, sf, Mg30$ σ 5.1	U 237 6.752 d β^- 0.2, 0.5... γ 60, 208..., e^- σ ~100 σ_f < 0.35	U 238 99.2742 280 ns $4.468 \cdot 10^9$ a α 4.189... IT 2513 1879... sf σ_f 3E-6	U 239 23.45 m β^- 0... γ 44... e^- m β^- 1.2, 1.3... γ 75, 44..., e^- σ 22, σ_f 15
Pa 233	Pa 234	Pa 235	Pa 236	Pa 237	Pa 238

Abbildung 3: Entstehung von ^{241}Am durch Neutroneneinfang von ^{238}U , doppeltem β -Zerfall und doppeltem Neutroneneinfang ([9], bearbeitet)

Es hat eine Halbwertszeit von 432 Jahren und ist α -Emitter, welcher zum ebenfalls instabilen ^{237}Np zerfällt. In Tabelle 2 sind die häufigsten α -Zerfallsenergien von ^{241}Am dargestellt.

Tabelle 2: Emissionswahrscheinlichkeiten der drei häufigsten Alphaenergien von ^{241}Am , gerundet [10]

^{241}Am	Energie in keV	Emissionswahrscheinlichkeit
α	5486	84,4 %
α	5443	13,1 %
α	5388	1,7 %
+50 Weitere		$\Sigma = 99,15 \%$

Die drei häufigsten Linien, welche in Summe über 99 % der Emissionswahrscheinlichkeiten aufweisen, haben eine Alphaenergie von ca. 5,4 MeV. Die Unterschiede in den Energien sind deutlich geringer als die erwartete Auflösung des LSC-Alphapektrums (siehe Kapitel 4.5). Daher wird ein einzelner Peak für ^{241}Am erwartet. Tabelle 3 zeigt die Gammalinien von ^{241}Am mit den höchsten Emissionswahrscheinlichkeiten.

Tabelle 3: Emissionswahrscheinlichkeiten und Energien der häufigsten Gammalinien von ^{241}Am , gerundet [10]

^{241}Am	Energie in keV	Emissionswahrscheinlichkeit
γ	59,5	36 %
γ	26,3	2,43 %
γ	27,0	0,62 %
γ	33,2	0,12 %
γ	43,4	0,07 %
γ	42,7	0,04 %

Die um mehr als eine Größenordnung höchste Emissionswahrscheinlichkeit hat die Linie bei ca. 59,4 keV. Daher wird diese zur Auswertung der Gammapektren herangezogen. Die nachfolgenden Linien im niederenergetischen Bereich werden zudem vom Röntgenuntergrund noch stärker überlagert und liegen an der Grenze des messbaren Bereichs der verwendeten Detektoren.

^{241}Am ist deutlich langlebiger als sein Mutternuklid ^{241}Pu , weshalb sich kein Gleichgewicht zwischen beiden Nukliden einstellt. Somit steigt die Aktivität an ^{241}Am mit der Zeit weiter an, da es langsamer zerfällt, als es nachgebildet wird. So steigt die ^{241}Am in der CEZ immer noch bis ca. zum Jahr 2050 an [11]. Im Boden werden Am^{3+} -Ionen grundsätzlich von Bodenkomponenten wie Tonmineralen und organischer Materie sorbiert, aber auch reversibel an gelöste, organische Verbindungen gebunden, was zur Mobilität und zur Verfügbarkeit für Pflanzen beiträgt [12].

^{241}Am zählt zu den Actiniden und liegt unter Umweltbedingungen praktisch ausschließlich als Am(III) vor [13].

2.2 Entstehung und Eigenschaften von ^{154}Eu

^{154}Eu entsteht durch Neutroneneinfang des stabilen Eu-153 , welches am Ende einer β^- -Zerfallskette der Spaltprodukte auf der Isobaren 153 liegt (Abbildung 4).

σ 60	$\sigma_{n,\alpha}$ 8E-5	$\sigma \sim 2.0$	$\sigma_{n,\alpha} < 0.05$	σ 2.3	γ 364, 58...	σ 1
Eu 153 52.19	Eu 154 46.0 m	Eu 155 4.761 a	Eu 156 15.19 d	Eu 157 15.18 h	Eu 158 45.9 m	
σ 300 $\sigma_{n,\alpha}$ 1E-6	β^- 0.6, 1.8... ϵ γ 123, 1274 68, 723, 1005... 101...	β^- 0.17, 0.25... γ 87, 105... σ 3900	β^- 0.5, 2.4... γ 812, 89 1231...	β^- 1.3, 1.4... γ 64, 411, 371 55, 619..., e^-	β^- 2.4, 3.4... γ 944, 977, 898 80, 1108..., e^-	β^- γ 6 14
Sm 152 26.74	Sm 153 46.284 h	Sm 154 22.74	Sm 155 22.4 m	Sm 156 9.4 h	Sm 157 8.03 m	
σ 206	β^- 0.7, 0.8... γ 103, 70..., e^- σ 420	σ 7.5	β^- 1.5... γ 104, 246 141...	β^- 0.7... γ 88, 204, 166... e^-	β^- 2.6, 2.8... γ 198, 196, 394 121, 1463...	β^- γ 1 32
Pm 151 28.4 h	Pm 152 15.8 m	Pm 153 5.3 m	Pm 154 2.7 m	Pm 155 41.5 s	Pm 156 26.7 s	
β^- 0.8, 1.2... γ 340, 168... $\sigma \sim 150$	β^- 1.9 γ 63- 1438	β^- 1.7... γ 36, 127, 28 120...	β^- 2.0 2.6... γ 185 1440, 82...	β^- 3.2... γ 779, 725, 410 762...	β^- 3.6, 4.6... γ 174, 1148 117...	β^- γ 1 85
Nd 150 5.638 9.1·10 ¹⁸ a	Nd 151 12.4 m	Nd 152 11.4 m	Nd 153 28.9 s	Nd 154 25.9 s	Nd 155 8.9 s	
$2\beta^-$ σ 1.0	β^- 1.2, 2.3... γ 117, 256 1181...	β^- 0.8, 1.1... γ 279, 250... g	β^- 3.3... γ 418, 105 475...	β^- 2.5, 2.7... γ 152, 800, 181 84, 130... g	β^- 3.3, 4.2... γ 181, 419, 955 67...	β^- γ 1
Pr 149	Pr 150	Pr 151	Pr 152	Pr 153	Pr 154	

Abbildung 4: Entstehung von ^{154}Eu durch Neutroneneinfang von ^{153}Eu am Ende des Zerfalls von Spaltprodukten auf der Isobaren 123([9], bearbeitet)

^{154}Eu ist ein Betastrahler und zerfällt zum stabilen ^{154}Gd . Die häufigsten Beta-Maximalenergien sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4: Emissionswahrscheinlichkeiten und Maximalenergien der häufigsten Betamaximalenergien von ^{154}Eu , gerundet [10]

^{154}Eu	Maximalenergie in keV	Emissionswahrscheinlichkeit
β^-	571	36,1 %
β^-	249	28,5 %
β^-	841	17,4 %
β^-	1846	10,5 %
β^-	973	2,4 %
β^-	352	1,61 %
+19 Weitere		$\Sigma = 96,51 \%$

Hierbei handelt es sich um Maximalenergien, es entstehen jedoch kontinuierliche Spektren, welche sich überlagern. Es gibt keine Energie, welche von der Emissionswahrscheinlichkeit her einen deutlich dominierenden Einfluss auf das Spektrum haben sollte.

In Tabelle 5 sind die häufigsten Gammalinien gezeigt. Die Linie mit der höchsten Emissionswahrscheinlichkeit von ca. 40 % bei 123 keV wurde für die vorliegende Arbeit zur Auswertung der Gammaskpektren herangezogen.

Tabelle 5: Emissionswahrscheinlichkeiten und Energien der häufigsten Gammalinien von ^{154}Eu , gerundet [10]

^{154}Eu	Energie in keV	Emissionswahrscheinlichkeit
γ	123,1	40,36 %
γ	1274,7	35,00 %
γ	723,4	20,12 %
γ	1004,6	17,89 %
γ	873,2	12,14 %

Die Linie bei 1274 keV ist zwar weniger durch den Compton-Untergrund anderer Nuklide gestört, in diesem Energiebereich ist der Detektor jedoch deutlich weniger sensitiv. In allen vorangegangenen Messungen wurde trotz Vorhandensein eines ausgeprägten Photopeaks bei 661 keV durch ^{137}Cs mit der 123 keV Linie eine deutlich bessere Nachweiswahrscheinlichkeit für ^{154}Eu erreicht. Europium liegt, genau wie Americium, unter Umweltbedingungen praktisch ausschließlich als dreiwertiges Kation vor. Aufgrund ihrer ähnlichen Ionenradien, der gleichen Oxidationsstufe und sehr ähnlichem chemischen Verhaltens [14] wird davon ausgegangen, dass sich Eu(III) unter den gegebenen Bedingungen dem Am(III) sehr ähnlich verhält, eine gemeinsame Abtrennung beider Nuklide von der restlichen Matrix sollte daher chemisch realisierbar sein.

3. Vorversuche zur Bestimmung der ^{137}Cs -, ^{241}Am - und ^{154}Eu -Aktivität im Versuchsfeld

In Vorversuchen wurden die Aktivitäten von ^{137}Cs , ^{241}Am und ^{154}Eu in Bq/g im Boden des Versuchsfeldes an unterschiedlichen Probenahmeorten bestimmt und in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: In Vorversuchen aus 15 Bodenproben aus dem Versuchsfeld gammaspektrometrisch ermittelte Aktivität von ^{137}Cs , ^{241}Am und ^{154}Eu pro g Boden und zugehörige Standardabweichung

Nuklid	Bq/g im Boden		
	^{137}Cs	^{241}Am	^{154}Eu
Mittelwert	9,0	0,32	0,004
Standardabweichung	3,1	0,33	0,003

Bereits auf dem 15x20 m großen Versuchsfeld schwankt die Aktivität pro g Boden für ^{241}Am und ^{154}Eu so stark, dass die Standardabweichung in etwa dem Mittelwert der Messergebnisse entspricht. Die statistischen Messunsicherheiten, wie sie sich aus der Zählrate bei zugrundeliegender Messdauer ergeben, liegen für ^{154}Eu im Bereich von 5-15 % und für ^{241}Am bei < 1 % -5 %. Der Vergleich der Standardabweichungen mit ^{137}Cs fällt hier schwer, da die Messwerte zu ^{137}Cs durch die empfindlichere Messung eine deutlich kleinere Unsicherheit aufweisen. Es ist zu erkennen, dass die Aktivität an ^{137}Cs die von ^{241}Am um mehr als den Faktor zehn überschreitet, verglichen mit ^{154}Eu ist es sogar das Tausendfache, was die Bestimmung der Aktivitäten des ^{154}Eu und ^{241}Am deutlich erschwert (siehe Kapitel 4.1).

Um den Transferfaktor zu ermitteln, müssen in einer Reihe von Proben die Aktivität im Boden und in der Pflanze bestimmt werden. Zur Ermittlung des Transferfaktors von ^{137}Cs wurden in Vorversuchen Grünproben von dem Versuchsfeld und Boden aus dem unmittelbaren Bereich des Wurzelballens der Pflanze als Proben verwendet. Die individuelle Untersuchung des Bodens aus der direkten Umgebung jeder einzelnen Pflanzenprobe wurde aufgrund der Inhomogenität der Kontamination gewählt. So sollte sichergestellt werden, dass die Bodenprobe repräsentativ für die der Pflanze zur Verfügung stehenden Radionuklide ist. Hier wurde ein Transferfaktor $t_{\text{fCs-137}} = 0,055$ mit einer Standardabweichung von 0,033 ermittelt. In der Theorie ist der Transferfaktor für ein System konstant. In diesem Modell wird jedoch nicht die

Pflanzenverfügbarkeit der Radionuklide berücksichtigt. Die Schwankung des Transferfaktors kann eine unterschiedliche Bindung der Nuklide im Boden bzw. im Fall von ^{241}Am und ^{154}Eu auch in Hot Particles als Ursache haben. Hierüber können beispielsweise sequentielle Extraktionen Aufschluss geben, die im weiteren Verlauf des Projektes noch durchgeführt werden sollen. Aufgrund der hohen Nachweisgrenzen, vor allem durch den Untergrund des ^{137}Cs , konnten die Transferfaktoren für ^{241}Am und ^{154}Eu in diesen lediglich getrockneten Proben im Vorfeld dieser Arbeit gammaspektrometrisch nicht bestimmt werden. Daher soll in dieser Arbeit eine Methode entwickelt werden, mit welcher diese beiden Nuklide als dreiwertige Kationen von den anderen Radionukliden mittels Festphasenextraktion abgetrennt werden. Zur Quantifizierung soll die LSC mit α - β -Diskriminierung verwendet werden, deren potentielle Nachweisgrenzen noch unterhalb der der Gammaspektrometrie liegen. Anschließend sollen die hier erreichten Nachweisgrenzen mit der Gammaspektrometrie vor und nach Abtrennung des ^{137}Cs verglichen werden. Da zur Methodvalidierung die Gammaspektrometrie weiterhin erforderlich ist, werden statt der Grünproben die zugehörigen Wurzelproben verwendet. In diesen ist ^{241}Am in Vorversuchen quantifizierbar, ^{154}Eu liegt in manchen Fällen jedoch unterhalb der Nachweisgrenze.

4. Material und Methoden

4.1 Nomenklatur und verwendete Proben

Die Boden- und Wurzelproben, welche zur Entwicklung der Methode verwendet wurden, sind zufällig gewählte Aliquote einer größeren Bulk-Probe, welche sich jeweils aus verschiedenen Boden- und Wurzelproben aus der Pflanzreihe mit dem Pilz *Schizophyllum commune* zusammensetzt. Gekennzeichnet sind diese mit dem Namen bR (bulk root) bzw. bS (bulk soil) und einer laufenden Nummer. Da nicht alle Vorversuche in diese Arbeit eingehen, sind einige Probennummern nicht vergeben.

Proben, welche zum Abschluss der Arbeit zur Ermittlung von Transferfaktoren dienen und aus allen drei Pflanzreihen stammen (S.c.: *Schizophyllum commune*; K: Kontrolle; L.n.: *Leucoagaricus naucinus*) werden mit dem Reihenkürzel, der Nummer der Probe innerhalb dieser Reihe und dem Kürzel R oder S für Wurzel oder Boden gekennzeichnet. So ist die Probe bR 4 die vierte Wurzelprobe aus der bulk-Probe zur Methodenentwicklung, die Probe S.c. 4 R ist die vierte Wurzelprobe aus der Pflanzreihe mit dem Pilz *Schizophyllum commune*. Auf die einzelnen Versuchsteile wird anhand der entsprechenden Kapitelnummerierung verwiesen. Eine Auflistung der verwendeten Proben sowie des zugehörigen Versuchsteils ist in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7: Auflistung der verwendeten Proben. Bei den Versuchsteilen 5.2 – 5.11 handelt es sich um Vorversuche zur Methodenentwicklung. Die Proben ‚S.c.‘ (Pflanzreihe mit dem Pilz *Schizophyllum commune*), ‚K‘ (Kontrolle, Pflanzreihe ohne Pilz) und ‚L.n.‘ (Pflanzreihe mit dem Pilz *Leucoagaricus naucinus*) wurden für die anschließende Bestimmung von Transferfaktoren (Kapitel 7) verwendet.

Probe	Art	Versuchsteil
bS 1	Boden	5.2; 5.6
bR 2	Wurzel	5.7
bR 3	Wurzel	5.2; 5.7
bR 4	Wurzel	5.3; 5.7; 5.10
bR 5	Wurzel	5.10
bR 6	Wurzel	5.7; 5.10
bR 7	Wurzel	5.7; 5.10
bS 8	Boden	5.6
bS 10	Boden	5.8
bS 11	Boden	5.4; 5.10
bS 13	Boden	5.10
bS 14	Boden	5.8
bS 15	Boden	5.10; 5.11
bS 16	Boden	5.10; 5.11
S.c. 5 R	Wurzel	7
S.c. 7 R	Wurzel	7
S.c. 13 R	Wurzel	7
K 4 R	Wurzel	7
K 14 R	Wurzel	7
K 15 R	Wurzel	7
L.n. 1 R	Wurzel	7
L.n. 2 R	Wurzel	7
L.n. 3 R	Wurzel	7

Alle Aktivitätsangaben von ^{241}Am und ^{154}Eu im Probenmaterial sind für eine bessere Vergleichbarkeit auf das Datum der Probenahme, den 26.09.2017, bezogen. Da die Pflanzen zu diesem Zeitpunkt geerntet wurden und sämtliches Probenmaterial zunächst getrocknet und tiefgekühlt wurde, kann angenommen werden, dass ab diesem Zeitpunkt kein Stoffaustausch und somit kein Transfer von Radionukliden zwischen Boden und Wurzel mehr stattfand.

4.2 Verwendete Chemikalien und Geräte

In Tabelle 8 ist eine Liste der verwendeten Chemikalien dargestellt. Sofern nicht anders angegeben, entsprach die Qualität der verwendeten Chemikalien der Reinheit: p.a.

Tabelle 8: Verwendete Chemikalien

Nr.	Stoff	Firma	Verwendung
1	²⁴¹ Am Nuklidstandard	Universität Marburg	
2	Eisenpulver; keine Qualität angegeben	Merck	Herstellung Eisensulfamat-Lösung
3	Eu-152 Nuklidstandard	AEA Technology	
4	Flusssäure 48%	Merck	
5	MilliQ-Wasser	Hauseigene Anlage	Herstellung von Verdünnungen
6	Natriumnitrit Feststoff	Fluka	Herstellung Natriumnitrit-Lösung
7	QCY-48 Nuklidstandard	Eckert & Ziegler	Herstellung Kalibrationsstandards
8	Salpetersäure 69%	Merck	Pur, Herstellung 8 M und 3 M HNO ₃
9	Salzsäure 37%	VWR Chemicals	Herstellung 0,1 M und 4 M HCl
10	⁸⁵ Sr Nuklidstandard	PTB Braunschweig	
11	Sulfaminsäure	Fluka	Herstellung Eisensulfamat-Lösung
12	Ultima Gold AB	PerkinElmer	LSC-Cocktail

Für die Herstellung der Eisensulfamat-Lösung (~0,6 M) werden 5,7 g Sulfaminsäure und 700 mg Eisenpulver in 10-15 mL MilliQ-Wasser gelöst. Hierfür wird die Lösung unter Rühren 2-3 Stunden im Wasserbad bei 70° C erwärmt. Anschließend wird die Lösung filtriert und mit MilliQ-Wasser auf 20 mL aufgefüllt.

In Tabelle 9 findet sich eine Liste der verwendeten Geräte. Sofern es sich nicht um Einmalartikel handelt, wurden alle Geräte in der Laborspülmaschine gereinigt und nach ihrer Benutzungsgeschichte im Hinblick auf die Vermeidung möglicher Kontaminationen ausgewählt.

Tabelle 9: Verwendete Geräte

Nr.	Gerät	Kommentar
1	Becherglas, Borosilikatglas	Diverse
2	Becherglas, Perfluoralkoxy	Diverse
3	Zentrifugenröhrchen, Polypropylen	50 mL, selbststehend
4	LSC-Vial, High-Density Polyethylen,	20 mL
5	Spatel, Metall	Diverse
6	Variable Pipette, 10 mL	Mit Einwegspitzen, 0,2 % Abweichung
7	Variable Pipette, 5 mL	Mit Einwegspitzen, 0,4 % Abweichung
8	Variable Pipette, 1 mL	Mit Einwegspitzen, 10,3 % Abweichung
9	Einmalpipette, Kunststoff	diverse

4.3 Probenvorbereitung

Die Wurzelproben wurden im Ultraschallbad gewaschen und von anhaftender Erde befreit. Grundsätzlich wurden alle Proben (Boden und Wurzel) bei 105°C im Trockenschrank getrocknet. Dies dient der Entfernung der Restfeuchte, da sich alle Gewichts- und Gehaltsangaben auf das Trockengewicht der Proben beziehen. Die Bodenproben wurden auf 2 mm gesiebt und kleine Pflanzenreste mit der Pinzette entfernt. Zunächst wurden die Aktivitäten an ^{241}Am und ^{154}Eu gamma-spektrometrisch (siehe Kapitel 4.4) in allen Proben bestimmt. Die verwendeten Bodenproben sind ca. 4-4,5 g schwer, Wurzelproben ca. 3-5 g. Unterschiede in der Probenmasse kommen durch die Verpackung der Proben in Gefäße zur Gammamessung zustande. Vor der weiteren Bearbeitung wurden alle Proben im Muffelofen verascht. Das Temperaturprogramm (Tabelle 10) ist ein im Haus bereits etabliertes Programm zur Veraschung von Pflanzenteilen und wurde für die Veraschung sämtlicher Proben (Boden und Wurzel) verwendet.

Tabelle 10: Temperaturprogramm zur Veraschung der Proben. In mehreren Heizschritten wird die Probe von Raumtemperatur (RT) auf 600°C gebracht und dort für 8 Stunden gehalten

Stufe	Zeit in h	Temperatur in °C
1	0,5	RT → 350
2	0,5	350
3	0,5	350 → 400
4	8	400
5	0,5	400 → 600
6	8	600
7	-	600 → RT

Die veraschten Wurzelproben wurden in einem im Haus etablierten Verfahren in wenigen mL 4 M HCl aufgenommen und zur vollständigen Auflösung der Pflanzenasche auf einer Heizplatte bei ca. 120°C bis zum Dampfen der Säure unter Rühren erhitzt, mit einem Faltenfilter (Porengröße: 7 µm) filtriert und auf ca. 10 mL aufgefüllt.

Für die Bodenproben wurde ein Mikrowellenaufschluss (4.3.1) verwendet, welcher an ein etabliertes Verfahren angelehnt ist [15]. Die veraschte Bodenprobe wird auf Aliquote von ca. 1 g aufgeteilt. Jedes Aliquot wird mit 15 mL HNO₃ konz. (65 %) und 2,5 mL HF konz. (48 %) in ein Mikrowellengefäß gegeben. Mit maximal 800 W werden die Gefäße in 15 Minuten auf 200°C erhitzt und für 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die aufgeschlossenen Bodenproben werden mit 8 M HNO₃ in ein PFA-Gefäß überführt und eingedampft. Anschließend werden diese mit 6 mL 1 M Aluminiumnitrat in 3 M HNO₃ versetzt und für ca. 10 Minuten unter der Wärmelampe erwärmt. Dieser Schritt dient der Entfernung von Fluorid- und Flusssäureresten. Anschließend wird die Probe erneut eingedampft, in 4 M HCl aufgenommen, mit einem Faltenfilter (Porengröße: 7 µm) in ein Zentrifugenröhrchen filtriert und auf ca. 10 mL aufgefüllt.

Als Alternativen zum Bodenaufschluss-Verfahren 4.3.1 wurden des Weiteren die zwei Methoden 4.3.2 und 4.3.3 verwendet.

Aufschlussverfahren 4.3.2: Der Aufschluss 4.3.1 wird nicht verändert, die Analyten sollen jedoch aus dem abfiltrierten Silikatrückstand extrahiert werden. Hierbei wird die Probe in 3 M HNO₃ statt 4 M HCl nach der Entfernung der Fluoridreste aufgenommen. Die gesamte Probe wird für

10 min. bei 1050 g zentrifugiert und der Überstand in einen Faltenfilter (Porengröße: 7 µm) abdekantiert. Der Rückstand wird dreimal mit ca. 5 mL HNO₃ 3 M gewaschen, indem er gevortext und ein weiteres Mal wie zuvor beschrieben zentrifugiert wird. Die flüssige Phase wird hierbei aufgefangen und als aufgeschlossene Probe angesehen.

Aufschlussverfahren 4.3.3: Der Aufschluss 4.3.1 wird wie beschrieben durchgeführt, jedoch wird auf die Zugabe von Flusssäure verzichtet. Daher entfällt auch die Zugabe von Aluminiumnitrat. Die aufgeschlossene Probe wird direkt eingedampft und in 4 M HCl aufgenommen, mit einem Faltenfilter (Porengröße: 7 µm) in ein Zentrifugenröhrchen filtriert und auf ca. 10 mL aufgefüllt.

Als Aufreinigungsschritt (siehe Experiment 5.7) der Wurzelproben werden diese vor dem Veraschen von Hand von anhaftenden Bodenresten befreit. Dabei wird der Wurzelballen aufgebrochen und die einzelnen Wurzeln werden an einem Papierhandtuch abgewischt und gesammelt.

4.4 Gammaskopie mittels Germanium-Halbleiterdetektor

Für die Gammamessungen in dieser Arbeit werden Germanium-Halbleiterdetektoren verwendet. Diese hochreinen Einkristalle sind am Rand an einer Seite N-dotiert (z.B. durch Phosphor), mit Atomen, die ein Elektron in der äußeren Schale mehr aufweisen als das Halbleitermaterial. Auf der anderen Seite befindet sich eine P-dotierung (z.B. durch Indium) mit Atomen, welche ein Elektron weniger in ihrer Hülle haben als der Halbleiter. Durch das Anlegen einer Spannung in Sperrrichtung entsteht in der Mitte eine an Ladungsträgern verarmte Zone, welche das Detektionsvolumen darstellt. Trifft ionisierende Strahlung (Gammastrahlung) darauf, wird ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt. Durch die angelegte Spannung wird dieses getrennt, Elektron und Fehlstelle driften nach außen. Es entsteht eine kurzfristige Leitfähigkeit, ein Spannungsimpuls kann gemessen werden. Bereits durch einfallende Strahlung von 2,8 eV kann ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt werden. Vorteil dieser Technik sind die hohe Energieauflösung und der streng lineare Zusammenhang zwischen eintreffender Energie und der Anzahl der erzeugten Elektronen-Loch-Paaren und damit des gemessenen Signals. Im Gegensatz zu anderen Techniken ist ein Screening auf diverse Radionuklide der unverarbeiteten Probe oft möglich, zu beachten ist jedoch, dass nur Gammaemitter detektiert werden können. Germaniumdetektoren müssen permanent mit Flüssigstickstoff gekühlt werden, um Rauschen durch eine Grundleitfähigkeit zu vermeiden. Ein Gammaskopie einer Bodenprobe vom Versuchsfeld ist beispielhaft in Abbildung 5 gezeigt.

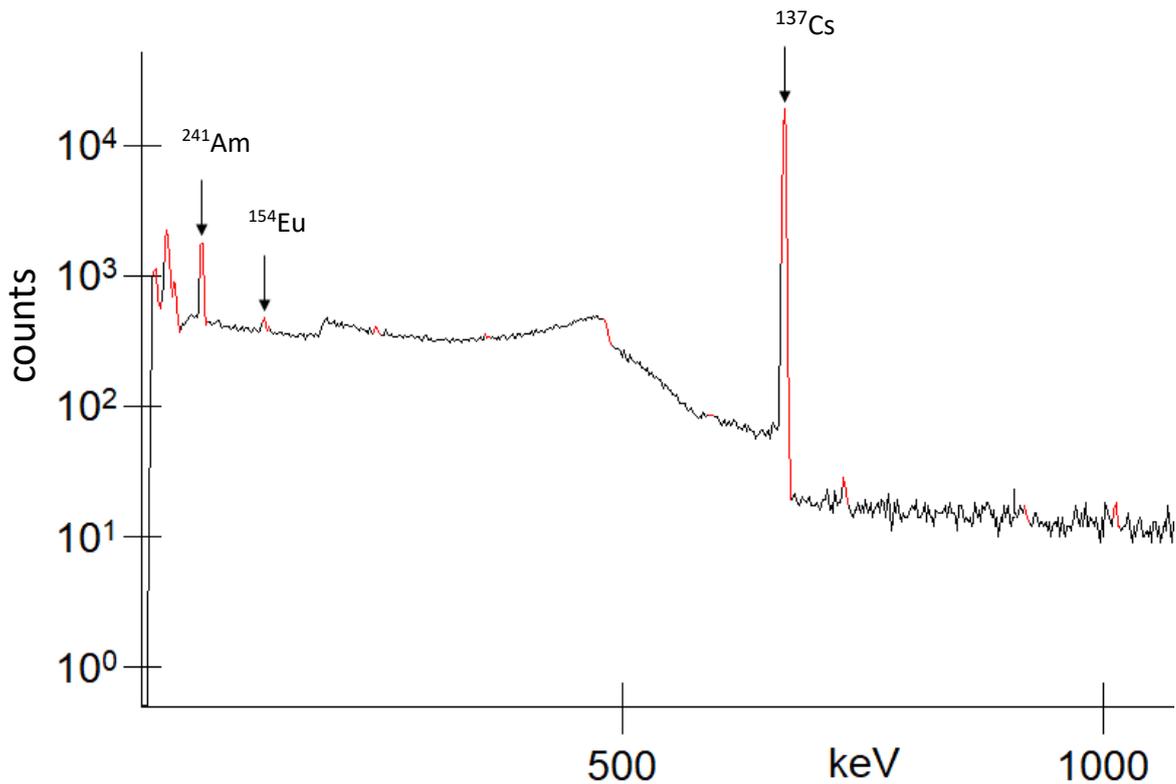


Abbildung 5: Beispiel eines Gammaskpektrums einer getrockneten Bodenprobe vom Versuchsfeld. Aufgetragen sind die gemessenen counts gegen die Energie in keV; Markiert sind die Gammalinien bei ca. 59 keV von Am-241, ca. 123 keV von Eu-154 und ca. 661 keV von ^{137}Cs

Der größte, hochenergetischste Peak, den Gammastrahlung einer diskreten Energie erzeugt, auch Photopeak oder Vollenergiepeak genannt, stellt nur einen Teil des gemessenen Spektrums dar. Neben dem für die Analytik ausgenutzten Photoeffekt tritt auch die Compton-Streuung (und bei höherenergetischen Photonen auch die Paarbildung) als Wechselwirkungsmechanismus zwischen Detektor und Photon in Erscheinung. Charakteristisch für jeden gemessenen Gammaübergang tritt daher auch immer der sog. Comptonuntergrund auf, der durch unvollständige Abgabe der Photonenenergie an den Halbleiter entsteht.

Die Effizienz der Messung, also das Verhältnis der gemessenen Ereignisse zu den tatsächlichen Zerfällen, hängt neben der für jedes Radionuklid individuellen Gammaemissionswahrscheinlichkeit im Wesentlichen von zwei Faktoren ab: der Energie der gemessenen Gammalinie und der Messgeometrie. Der Detektor ist für verschiedene Energien unterschiedlich sensitiv. Die Empfindlichkeit steigt in der Regel steil mit zunehmender Energie an, hat ein Maximum um etwa 100 keV und fällt dann langsam wieder ab. Dies muss bei der Wahl eines Standards berücksichtigt werden. Hinsichtlich der Messgeometrie müssen Eigenschaften der Probe wie Form, Dichte und Ausrichtung auf dem Detektor berücksichtigt

werden. Als Standard für die Ermittlung der Effizienz der Messgeometrie und Energie wird eine Verdünnung des zertifizierten QCY-48 Nuklidstandards verwendet. Dieser enthält unter anderem ^{241}Am und Co-57. Mit diesem Standard kann ^{241}Am direkt quantifiziert werden, ausgewertet wird die Gammalinie bei etwa 59,54 keV. Die Messeffizienz der verwendeten ^{154}Eu Gammalinie (123,07 keV) wird in dieser Arbeit über die Gammalinie bei 122,06 keV [10] von ^{57}Co ausgewertet. Der Unterschied in der Energieeffizienz zwischen den Linien von ^{154}Eu und ^{57}Co wird bei einer Energiedifferenz von weniger als 1 keV als vernachlässigbar klein angesehen. Bei der Effizienzkalibrierung mit einem anderen Nuklid muss in der Auswertung zudem das Verhältnis der Emissionswahrscheinlichkeiten der beiden Linien in der Auswertung berücksichtigt werden.

Für die Auswertung der Gammaskpektren wird die Genie 2000 Software (Firma Mirion) verwendet. Die Parameter zur Erkennung und Auswertung von Peaks im Spektrum sind an die DIN 11929 [16] angelehnt.

4.4.1 Verwendete Messgeometrien und Kalibrationsverfahren

1) Petrischale

Diese Messgeometrie wird für sämtliche Wurzelproben vor dem Veraschungsschritt verwendet. Die Probe wird möglichst gleichmäßig in einer Petrischale (Durchmesser 9 cm, Höhe 1 cm) verpackt und mit Parafilm verschlossen. Für die Effizienzkalibrierung wird ein Filterpapier verwendet. Dieses hat den gleichen Durchmesser wie die Petrischale und wurde mit einer bekannten Menge des Nuklidstandards QCY-48 versehen, die Aktivität auf diesem Filter ist also sehr genau bekannt. Die Probe wird mittig auf den Detektor gelegt und gemessen. Anschließend wird das Filterpapier für je eine Messung auf- und unter die Petrischale gelegt. Über den logarithmischen Mittelwert der Messeffizienzen des Filters oberhalb und unterhalb der Petrischale lässt sich die mittlere Effizienz in der Probe bestimmen:

$$Eff_{Ku} = \frac{cps_{Ku}}{AF,MD} \quad (1a) \quad \text{und}$$

$$Eff_{Ko} = \frac{cps_{Ko}}{AF,MD} \cdot \frac{P_{Co-57}}{P_{Eu-154}} \quad (1b)$$

Hierbei ist Eff_{Ku} die Messeffizienz für den Filter unterhalb der Probe, Eff_{Ko} die Messeffizienz für den Filter oberhalb der Probe. AF,MD ist die berechnete Aktivität des jeweiligen Nuklides auf dem Filter am Messdatum, cps_{Ku} und cps_{Ko} die ermittelten counts pro Sekunde (cps) des

jeweiligen Photopeaks. Bei den cps handelt es sich um netto-cps, der Beitrag von Probe und Untergrund zum Peak wurde bereits abgezogen. Für die Berechnung der in der Probe angenommenen Effizienz Eff_P wird aus Eff_{Ku} und Eff_{Ko} der logarithmische Mittelwert bestimmt mit:

$$Eff_P = \frac{Eff_{Ku} - Eff_{Ko}}{\ln\left(\frac{Eff_{Ku}}{Eff_{Ko}}\right)} \quad (2)$$

2) Selbststehende Zentrifugenröhrchen

Der Übersicht halber wird diese Messgeometrie als 10 mL-Geometrie bezeichnet. Eine definierte Menge des QCY-48-Standards wurde in einem selbststehenden Zentrifugenröhrchen auf 10 mL bzw. 20 mL aufgefüllt. Flüssige Proben werden durch Auffüllen oder Eindampfen in einem baugleichen Gefäß ebenfalls auf ein Volumen von 10 mL bzw. 20 mL gebracht und die Aktivität mit der des Standards verglichen. Hier kann die Effizienz Eff_{Am-241} für die Messung von ^{241}Am direkt als Verhältnis der ermittelten Zählrate cpS_{Am-241} zur eingesetzten Aktivität Bq_{Am-241} berechnet werden.

$$Eff_{Am-241} = \frac{cpS_{Am-241}}{Bq_{Am-241}} \quad (3)$$

Die Effizienz für die Messung von ^{154}Eu wird um das Verhältnis der Emissionswahrscheinlichkeiten P der Gammaenergien von ^{154}Eu und ^{57}Co ergänzt

$$Eff_{Eu-154} = \frac{cpS_{Co-57}}{Bq_{Co-57}} \cdot \frac{P_{Co-57}}{P_{Eu-154}} \quad (3a)$$

Ein Einfluss minimaler Schwankungen in der Füllhöhe auf die Effizienz wird hier als vernachlässigbar klein angenommen.

3) Bohrlochdetektor

Diese Messgeometrie wurde für alle unveraschten Bodenproben verwendet, da diese mit einem Bohrlochdetektor gemessen wurden. Es wurde eine Füllhöhe von ca. 4 cm im Gefäß festgelegt. Bodenproben wurden bis auf diese Höhe eingefüllt und anschließend gewogen. Ein inaktiver Referenzboden wurde ebenfalls auf die definierte Höhe eingefüllt und mit einer definierten Menge an QCY-48-Standard versetzt. Dieser wurde getrocknet, homogenisiert und auf die ursprüngliche Füllhöhe komprimiert. Die Berechnung der Messeffizienz erfolgt hier analog zu der Messgeometrie im selbststehenden Zentrifugenröhrchen.

4.5 Flüssigszintillationszählung

In der Flüssigszintillation, kurz LSC (Liquid Scintillation Counting) wird die Probe im Detektorvolumen, dem Szintillationscocktail, gelöst. Dieser enthält als Szintillator organische Moleküle, die durch Energieübertragung in einen angeregten Zustand versetzt werden. Während des Relaxationsprozesses wird Licht emittiert. Findet in der Probe ein Zerfall statt, werden zunächst die Lösemittelmoleküle angeregt, die diesen Anregungszustand an ein Szintillatormolekül weitergeben. Dabei wird jeweils Energie übertragen und der Szintillator wird in einen angeregten Zustand versetzt. Das anschließend emittierte Licht wird mit Photomultipliern verstärkt und detektiert. Je größer die Aktivität in der Probe ist, desto mehr Stöße finden statt und desto mehr Licht wird emittiert. Über die Länge eines Lichtimpulses lassen sich Rückschlüsse auf die deponierte Energie ziehen. Je energiereicher das Teilchen ist, desto mehr Stöße werden benötigt, um dessen gesamte kinetische Energie zu übertragen. So werden in kurzem zeitlichen Abstand viele Szintillatormoleküle angeregt, der gemessene Lichtimpuls ist länger. Anhand der Pulslänge lässt sich zudem in gewissem Maße energiereichere Alpha- von energieärmerer Betastrahlung unterscheiden. Hierfür wird ein PLI-Wert (Pulse length index) festgelegt, ein Parameter, mit dessen Hilfe die Unterscheidung zwischen Alpha- und Betapuls durch die Software (Mikrowin SL) erfolgt.

Wichtig ist, den Beitrag nicht zu analysierender Radionuklide möglichst gering zu halten. Die Energieauflösung im Alphakanal ist nur etwa auf 0,2 MeV genau [17], eine Differenzierung verschiedener Radionuklide aufgrund der Zerfallsenergie ist schwierig. Insbesondere Mischspektren verschiedener Betastrahler lassen sich schlecht auswerten, da die Energieverteilung jedes einzelnen Betastrahlers bereits ein Kontinuum mit lediglich einer charakteristischen Maximalenergie aufweist. Überlagern sich mehrere dieser Spektren, ist eine sichere Identifizierung des Radionuklides und Zuordnung der Ereignisse nur noch in wenigen Fällen mit bekannten Rahmenbedingungen möglich.

Zusätzlich zu unerwünscht eingetragenen Radionukliden können auch kosmische Strahlung und nicht vollständig unterdrückte (chemo-) Lumineszenz für einen erhöhten Untergrund sorgen [17]. Um trotz des unbekanntes Untergrundbeitrages Radionuklide standardfrei und mit Quenchkorrektur quantifizieren zu können, wird mit der sogenannten triple-to-double-coincidence-ratio, kurz TDCR, gearbeitet. In diesem Verfahren werden drei Photomultiplier zeitgleich verwendet. Detektieren alle drei Photomultiplier gleichzeitig einen Lichtimpuls, so wird dieses Signal der Probe zugeordnet. Bei gleichzeitiger Detektion durch zwei Photomultiplier

gilt dieses als gequenchtetes Signal der Probe. Bei der Detektion eines Lichtimpulses von nur einem Photomultiplier wird dieses Signal der Lumineszenz bzw. dem Untergrund zugeordnet. Aus dem Verhältnis von Proben-Signalen zu gequenchten Signalen (TDCR-Wert, angegeben von der Mess- und Auswertesoftware Mikrowin SL) lässt sich die Messeffizienz bestimmen.

Als Quencheffekt bezeichnet man einen Prozess innerhalb des Szintillatorcocktails, welcher zu einer verminderten Effizienz im Energietransfer führt. Zudem erscheint die Teilchenenergie im resultierenden Spektrum kleiner zu sein als im ungequenchten Spektrum. Das ursprüngliche Spektrum wird folglich nach unten links verschoben. Ursachen hierfür können eine farbige Probe (sog. Farbquenche) oder Wechselwirkungen des Szintillators mit Chemikalien wie starken Säuren oder Basen (chemischer Quench) sein [17].

Vorteil der LSC-Technik gegenüber der Gammaskopimetrie ist, dass sie aufgrund der vollständigen Umschließung der Probe durch den Detektor, sowie der hohen Ansprechwahrscheinlichkeit eine sehr sensitive Messung mit potentiell sehr niedrigen Nachweisgrenzen erlaubt. Insbesondere die Messeffizienz für Alphaemitter liegt bei nahezu 100 %, jedoch bei einer geringen Energieauflösung im Vergleich zu der alternativ verwendbaren Alphaspektrometrie mit Halbleiterdetektoren. Für diverse Anwendungen steht eine Vielzahl von Cocktails zur Verfügung. Verwendet wird hier der Cocktail Ultima Gold AB (PerkinElmer), da er speziell für die Anwendung in der α - β -Diskriminierung entwickelt wurde. Zudem besitzt er im Vergleich zu anderen LSC-Cocktails eine relativ geringe Empfindlichkeit gegenüber anorganischen Säuren, was ihn für die gegebene Verwendung im salzsauren Milieu geeignet macht [18]. Die Messparameter werden wie vom Hersteller des Gerätes (Firma Hidex) für die α - β -Diskriminierung empfohlen gewählt (siehe Anhang). Für eine bessere Vergleichbarkeit der Messungen untereinander wird für alle Messungen eine Messzeit von 19800 s gewählt. Zur Optimierung der Messparameter wird in Kapitel 5.3 lediglich der PLI variiert. Verwendet werden jeweils 10 mL des Cocktails und 10 mL Probenlösung in einem HDPE-Vial. Es wurde, wenn nicht anders angegeben, nach der Festphasenextraktion mindestens 37 Tage vor der LSC-Messung gewartet, was der Abtrennung von ^{90}Y aus der Probe dient. Diese Zeit entspricht fast 14 Halbwertszeiten von ^{90}Y ($T_{1/2} = 2,671$ Tage [10]). Die Aktivität von ^{90}Y sinkt damit auf unter 0,01 % der ursprünglichen Aktivität.

4.6 Festphasenextraktion

Die Festphasenextraktion (Solid phase extraction, SPE), bedient sich der Retention verschiedener Spezies an geeigneten Austauschermaterialien zur Abtrennung von Analyten aus komplexen Matrizes. Für diverse Analyten gibt es dabei eine Vielzahl an unterschiedlichen Austauschern, wie z.B. Ionenaustauscher mit einer geladenen, funktionellen Gruppe oder Kronenethern. Diese Austauschermaterialien sind auf einem porösen Trägermaterial, meist einem organischen Harz, fixiert. Allen gemein ist ihre Eigenschaft, je nach Milieu den Analyten bzw. störende Komponenten temporär zu binden, ähnlich wie in der Flüssigchromatographie. Diese meist aus organischen Harzen bestehenden Materialien sind in vorgefertigten Kartuschen (Säulen) erhältlich. Über einen Spritzenkonus wird die Säule mit dem entsprechenden Medium konditioniert, mit der Probe beladen und die verschiedenen Komponenten mit unterschiedlichen Eluenten von der Säule gelöst. Das Vorgehen ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Als „sample“ wird die aufgeschlossene Probe bezeichnet. Die Fraktion „load“ entsteht beim Beladen des Harzes mit der Probe, „rinse“ beim Herausspülen unerwünschter Radionuklide. Die Fraktionen „elute“ 1-3 sind die nacheinander getrennt aufgefangenen Fraktionen der Elutionsschritte.

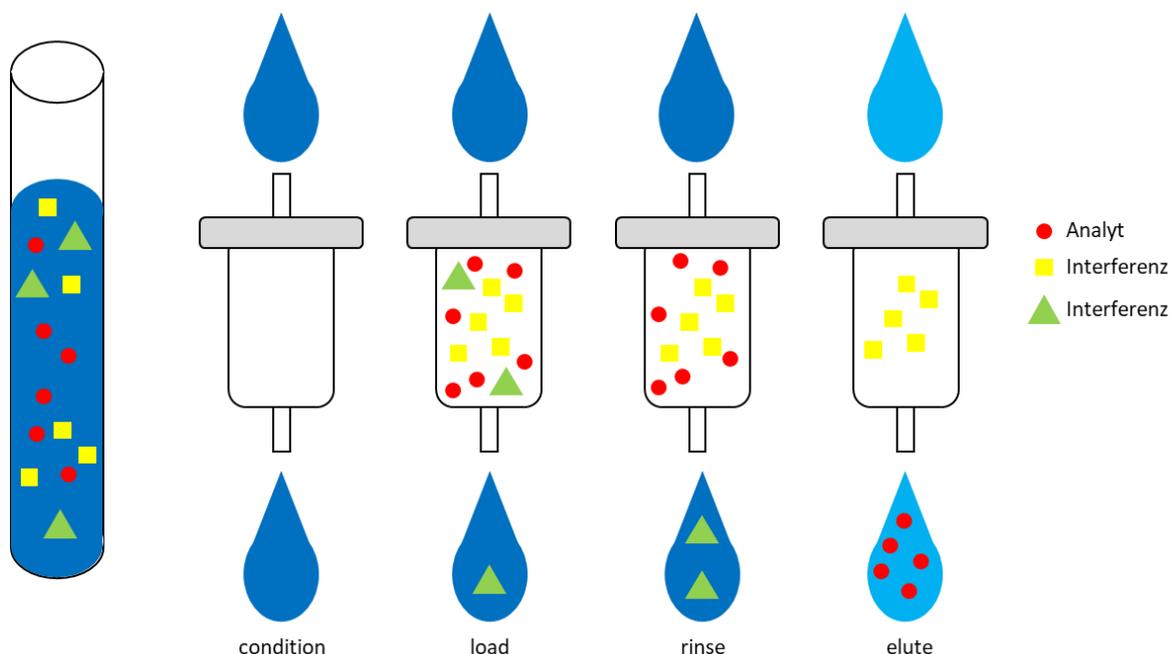


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Festphasenextraktion. In einem Konditionierungsschritt wird die Säule mit einer für die Anwendung entsprechend geeigneten Lösung gespült, um pH-Wert und Milieu einzustellen. Aus dem Beladen der Säule mit der Probe entsteht die Fraktion „load“. Im nächsten Schritt werden Interferenzen mit einem geeigneten

Medium von der Säule gespült („rinse“). Die Analyten werden anschließend von der Säule in die Fraktionen „elute“ 1-3 eluiert.

Als aussichtsreicher Kandidat für eine zuverlässige Abtrennung der beiden Ziel-Nuklide wurde die Verwendung von DGA-Resin der Firma Triskem für die Arbeit ausgewählt. DGA (Tetra-n-octyldiglycolamid) wird vornehmlich zur Trennung von Actiniden verwendet und zeichnet sich durch seine gut steuerbare Affinität zu Americium aus [19]. Anhand der Herstellerangaben (Abbildung 7) sollte bei einer geeigneten Wahl der Salzsäurekonzentration eine Abtrennung von den wesentlichen störenden Nukliden möglich sein. Die Abtrennung fokussiert sich im Wesentlichen auf ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y und Plutonium. Ebenfalls von Interesse ist die Abtrennung von Uran, dessen α -Aktivität jedoch im Vergleich zu ^{241}Am eine untergeordnete Rolle spielt [20]. Eine Rückhaltung der Analyten zusammen mit Plutonium auf dem DGA-Resin sollte in 4 M HCl möglich sein. Durch einen Wechsel zu 0,1 M HCl sollten Am(III) und Eu(III) eluiert werden, während Plutonium(IV) auf dem Harz zurück bleibt.

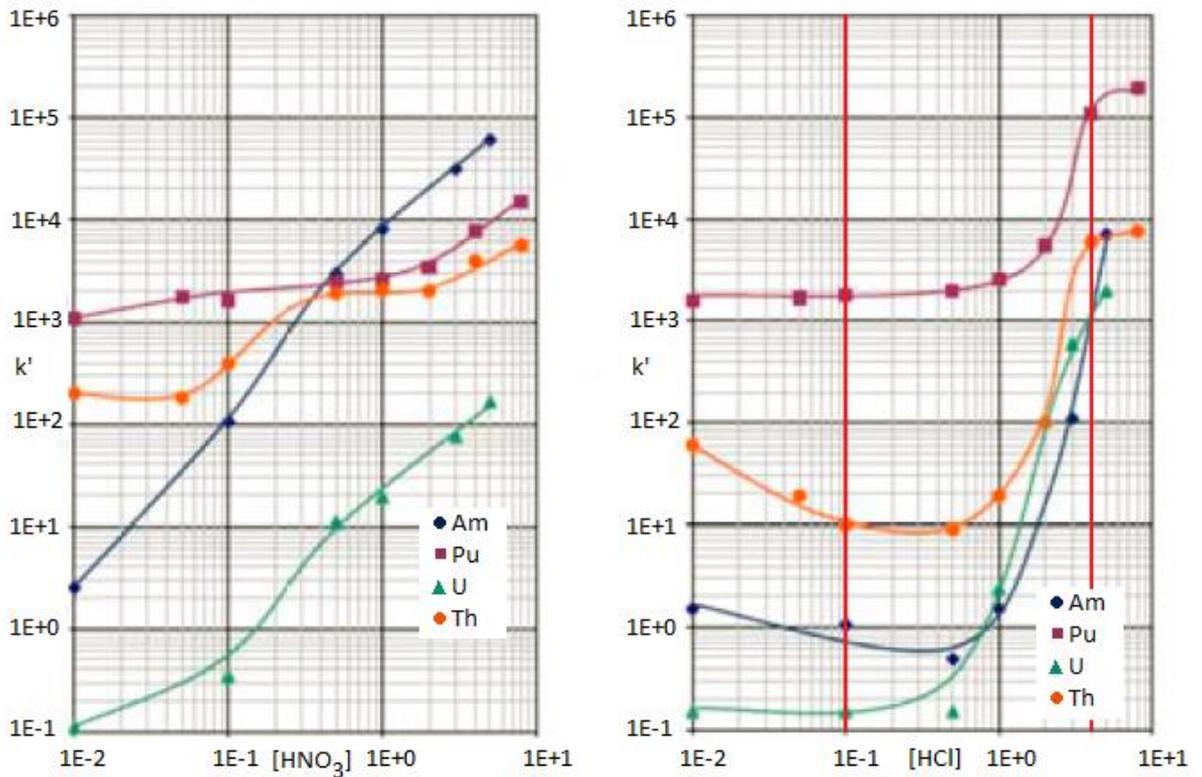


Abbildung 7: Herstellerangaben zur konzentrationsabhängigen Retention von Am(III), Pu(IV), U(VI) und Th(III) in Salpeter- und Salzsäure auf dem DGA-Resin; aufgetragen ist der Retentionsfaktor k' gegen die Säurekonzentration in mol/l; die senkrechten, roten Linien markieren die für die gegebene Anwendung gewählten Konzentrationen (aus [19], bearbeitet)

Die Verwendung von Salpetersäure wird aufgrund der schlechteren Abtrennung von Pu(IV) verworfen. Eine höhere Salzsäurekonzentration wie etwa 0,4 M zum Eluieren der Analyten sollte zu einer selektiven Abtrennung von Am(III) führen. Da im vorliegenden Versuch jedoch mit

möglichst wenigen Schritten des Eindampfens und Überführens gearbeitet werden sollte, um einen möglichen Verlust an Analyt, insbesondere von ^{154}Eu , zu vermeiden, wurde letztlich eine Konzentration von 0,1 M HCl zur Elution gewählt, da diese im Hinblick auf den verwendeten LSC-Cocktail im optimalen pH-Bereich liegt. Die geplante Abtrennung ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

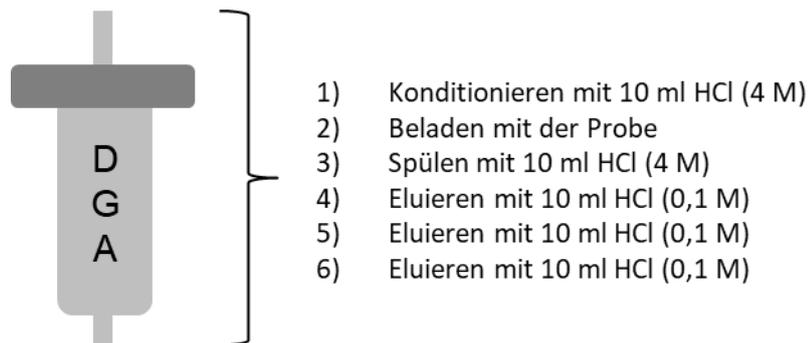


Abbildung 8: Schematische Darstellung der geplanten Festphasenextraktion von Am(III) und Eu(III)

Für eine Abtrennung von Uran wurde das TEVA-Resin (TEtraValent Actinides) der Firma Triskem ausgewählt, welches zur Trennung vierwertiger Actiniden und Technetium verwendet wird [21]. In Abbildung 9 sind die Herstellerspezifikationen des TEVA-Harzes in salzsaurer und salpetersaurer Lösung dargestellt. Ein Vorschalten der Säule vor das DGA-Harz zum Konditionieren und Beladen der Säule mit der Probe in 4 M HCl sollte U(VI) und Pu(IV) im TEVA-Harz zurückhalten. Unter diesen Bedingungen wird Am(III) vernachlässigbar wenig gebunden

und wird im DGA-Harz aufgefangen. Nach dem Trennen der Kartuschen kann die Elution der Analyten wie beschrieben durchgeführt werden.

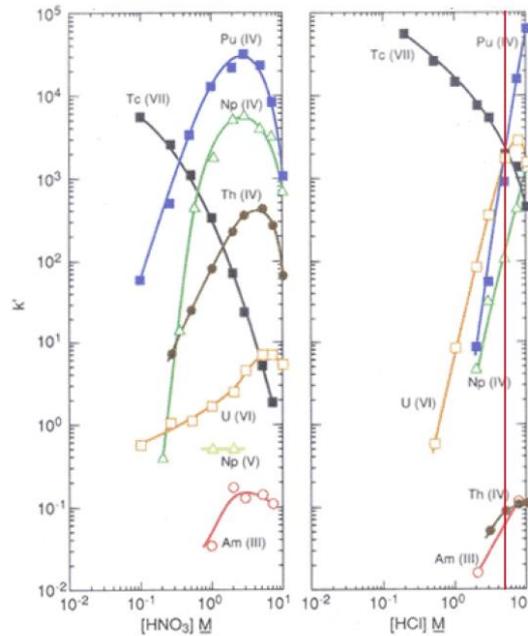


Abbildung 9: Herstellerspezifikation zur Retention von Am(III), U(VI) und Pu(IV) in salzsaurer Lösung auf TEVA-Resin. Die hier verwendete Salzsäurekonzentration ist durch eine senkrechte rote Linie gekennzeichnet (aus [21], bearbeitet)

Abbildung 10 zeigt die angepasste Festphasenextraktion zur zusätzlichen Abtrennung von Uran.

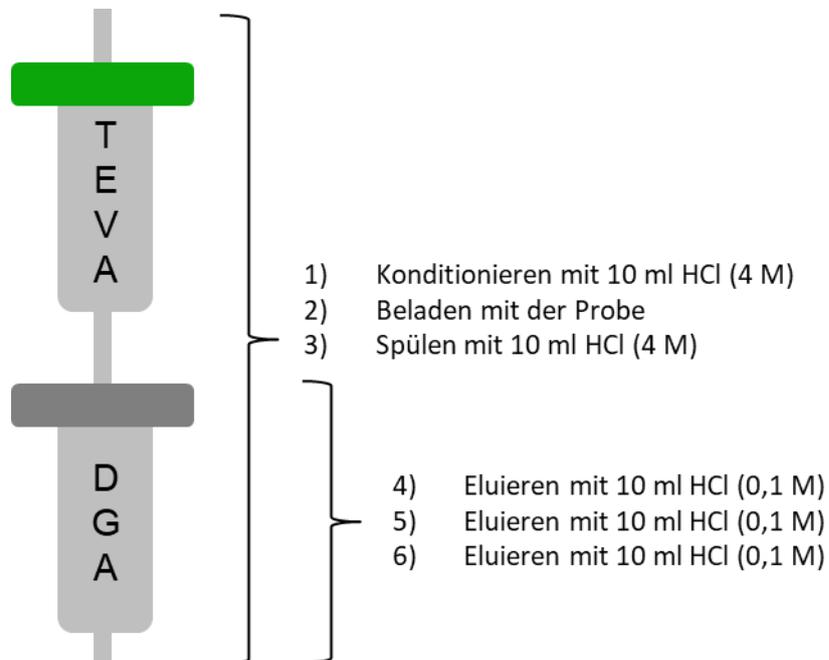


Abbildung 10: Schematische Darstellung der angepassten Festphasenextraktion von Am(III) und Eu(III) mit TEVA- und DGA-Harz

4.7 Massenspektrometrie mit induktiv-gekoppelter Plasma-Ionisierung

Mit Hilfe der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasma-Ionisierung Quadrupol-Massenfilter (ICP-MS) wird die Vollständigkeit der Abtrennung störender Radionuklide aus der Probe überprüft, welche keine Gammamemitter sind (Uran und Plutonium). Bei dieser Technik zur Elementanalytik wird eine flüssige Probe zerstäubt und im Plasma ionisiert. Die feinen Tröpfchen der zerstäubten Probe werden in einem Argonstrom in ein Argonplasma überführt, welches Temperaturen von bis zu 8000 K [22] erreicht. Hier werden eventuell vorhandene Moleküle atomisiert und diese Atome ionisiert. Durch angelegte elektromagnetische Felder werden die entstandenen Ionen in einen Quadrupol geleitet. Der Quadrupol besteht aus vier Stahlstangen, welche parallel zueinander angeordnet sind. An je zwei gegenüberliegenden Stäben wird abwechselnd eine Wechsel- bzw. Gleichspannung angelegt. Durch Variation der Spannungen können jeweils Ionen eines m/z -Verhältnisses den Quadrupol in einer Spiralbewegung durchlaufen. Ionen anderer m/z -Verhältnisse haben keine stabile Flugbahn und treffen auf die Stäbe. So kann durch Spannungsänderung ein breiter Bereich an m/z -Verhältnissen gescannt und ein Massenspektrum aufgenommen werden. Die Detektion erfolgt durch einen Sekundärelektronenvervielfacher. Die Ionen treffen auf eine Oberfläche und schlagen dort Sekundärelektronen heraus. Diese werden durch eine Potentialdifferenz auf die nächste Oberfläche (Dynode) beschleunigt, wo sie weitere Elektronen herausschlagen, bis letztendlich nach mehreren Dynoden eine Verstärkung des Signals um ein Vielfaches erfolgt und die auftreffenden Elektronen als Signal detektiert werden. Die ICP-MS-Messdaten enthalten die counts der verschiedenen m/z Verhältnisse der gewählten Isotope sowie von ^{129}Xe . Die counts jeder Messung werden zunächst auf das ^{129}Xe Signal normiert, da dessen Konzentration als Verunreinigung des Argons nicht schwanken sollte und es ein Parameter für die Plasmaleistung, also auch die Ionisation der Analyten ist. Anschließend wird ein vor jeder Messung (Probe und Kalibration) aufgenommener Blindwert abgezogen. Die Quantifizierung erfolgt über die Aufnahme je einer externen Kalibrationsreihe mit jeweils verschiedenen Plutonium- und Urankonzentrationen (Uran: 10 ppt – 500 ppt, im Vorfeld aufgenommen; Plutonium: 10 ppt – 1000 ppt, unmittelbar vorher aufgenommen). Aus den gemessenen counts und der bekannten Massenkonzentration der Elemente lässt sich eine Kalibriergerade erstellen, aus deren Geradengleichung sich die Analysenfunktion ergibt. Mithilfe dieser Funktion werden die normierten und untergrundkorrigierten counts der m/z -Verhältnisse in ppt umgerechnet. Anschließend werden diese Angaben über Verdünnung und Volumen der Probe in g

umgerechnet. Mit Hilfe der spezifischen Aktivitäten [10] kann so die Aktivität der Isotope in der Probe ermittelt werden.

Als Beispiel für die Berechnung der enthaltenen Aktivität dient ^{242}Pu . In Tabelle 11 sind die Messwerte, die auf ^{129}Xe normierten und die untergrundkorrigierten Werte für ^{242}Pu in der Probe und den Kalibrationsmessungen dargestellt.

Tabelle 11: Messwerte für die Berechnung der Aktivität anhand der ICP-MS-Messdaten. Als Beispiel dient ^{242}Pu . Gezeigt sind die Messwerte für die ^{242}Pu , mehrere HCl-0,1 M-Blindwerte (Blank) sowie die verdünnte elute 1 Fraktion der aufgetrennten bS 1 Probe. Die gemessenen counts werden auf das Signal von ^{129}Xe normiert, anschließend wird der vorher aufgenommene Blindwert abgezogen. Die Werte sind gerundet.

Probe	counts		normiert	-Blank
	^{129}Xe	^{242}Pu	$^{242}\text{Pu} / ^{129}\text{Xe}$	^{242}Pu
Blank	5019	2	0,0004	
10 ppt ^{242}Pu	4522	1718	0,38	0,38
Blank	4910	10	0,002	
100 ppt ^{242}Pu	4627	23275	5	5
Blank	4861	63	0,013	
1 ppb ^{242}Pu	4691	238120	51	51
Blank	5272	253	0,048	
bS 1 1:100	63245	1074	0,17	0,12

Aus den Daten zur Kalibriergeraden ergibt sich eine Steigung von ca. 0,05 und ein Achsenabschnitt von ca. -0,09. Durch Einsetzen der counts $y(\text{Probe}) = 0,12$ in die Geradengleichung

$y = 0,05 \cdot x - 0,09$ und Umstellen nach x , wobei y die countzahl und x der Gehalt an ^{242}Pu in ppt ist ergibt sich $x \approx 4,25$. Die Probe wurde vor der Messung auf 1:100 verdünnt, daher ergeben sich 425 ppt ^{242}Pu in der unverdünnten Probe. 1 ppt entspricht 10^{-12} g/mL. Bei einem Probenvolumen von 10 mL und der Verdünnung ergeben sich $425 \cdot 10^{-9}$ g ^{242}Pu in der unverdünnten Probe. Multipliziert mit der spezifischen Aktivität von $1,46 \cdot 10^8$ Bq/g von ^{242}Pu ergeben sich ca. 0,6 Bq pro Probe.

4.8 Redoxchemie des Plutoniums

Voraussetzung für die erfolgreiche Abtrennung von Plutonium in der Festphasenextraktion (vgl. 4.6) ist, dass Plutonium als Pu(IV) vorliegt. Daher wird ein im Haus etabliertes Verfahren verwendet, um sicherzustellen, dass alles Plutonium sicher als Pu(IV) vorliegt [23]. Dafür wird die Probe mit 2 mL Eisensulfamat ($\sim 0,6$ M) versetzt und 5 Minuten abgewartet. Hierbei wird Plutonium zu Pu(III) reduziert. Anschließend werden 0,5 mL Natriumnitrit (3,5 M) hinzugegeben und die Probe ca. 20 Minuten unter Schwenken bei 120 °C auf einer Heizplatte erwärmt, wobei Pu(III) zu Pu(IV) oxidiert wird. Aufgrund des Austritts von Nitrosegasen nach der Zugabe von Natriumnitrit wird die Lösung unter dem Abzug hergestellt. Die nachfolgenden Abtrennungen fanden unmittelbar nach Einstellen der Oxidationsstufe statt.

4.9 Entwurf des Analysenplans

Zunächst wurde auf Basis einer Literaturrecherche und vorangegangenen Experimenten ein Analysenplan entworfen, welcher dann im Verlauf der Arbeit überprüft und verbessert wurde.

Wurzel- und Bodenproben wurden entsprechend der Methode 4.3 vorbereitet. Vor der Veraschung der Proben werden Gammaskpektren aufgenommen. Dabei wird für die Wurzelproben die Petrischalen-Messgeometrie und für die Bodenproben die Bohrlochdetektor-Messgeometrie verwendet. Nach dem Veraschen wurden die Proben wie in 4.3 beschrieben aufgeschlossen. Sowohl von den aufgeschlossenen Proben als auch von allen Fraktionen der wie in Kapitel 4 beschrieben durchgeführten Festphasenextraktion wurden Gammaskpektren in der 10mL-Messgeometrie aufgenommen. Anschließend wurden von den elute 1-Fractionen wie in 4.5 beschrieben LSC-Triplespektren nach Standardparametern (siehe Anhang) aufgenommen.

Der entworfene Analysenplan ist in Abbildung 11 zusammenfassend schematisch dargestellt.

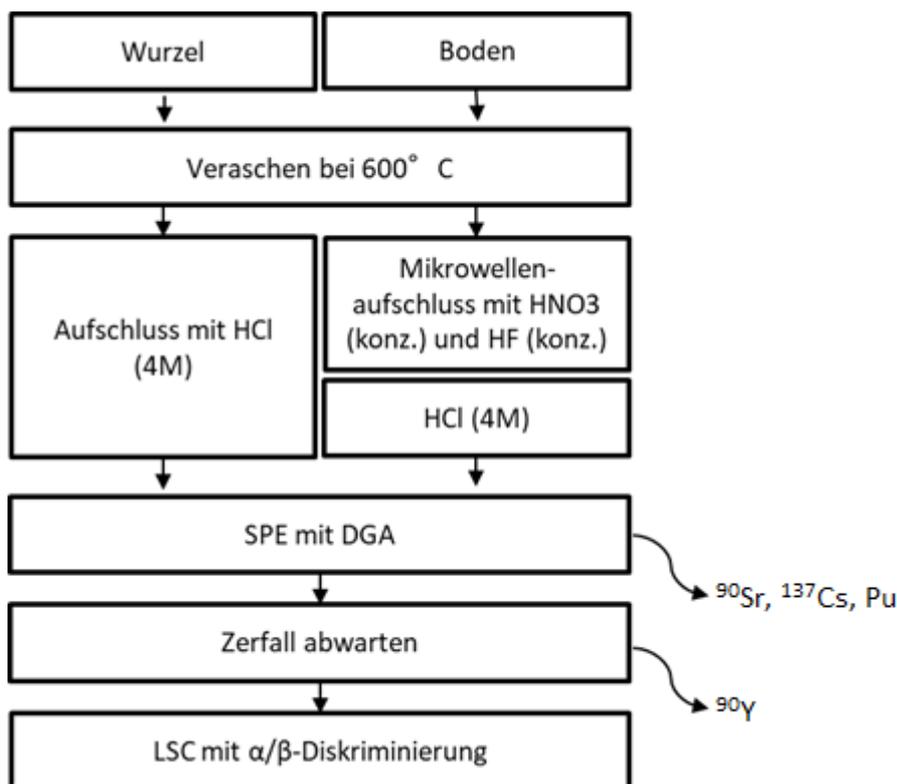


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Analysenplanes. ^{90}Sr , ^{137}Cs und Plutonium sollen durch die Festphasenextraktion mit DGA von den Analyten ^{241}Am und ^{154}Eu getrennt werden. Für die Abtrennung von ^{90}Y wird dessen Zerfall abgewartet.

Durch die Festphasenextraktion sollen ^{90}Sr , ^{137}Cs und Plutonium abgetrennt werden. Die Abtrennung von ^{90}Y soll durch Abwarten des Zerfalls für ca. 3 Wochen zwischen Festphasenextraktion und LSC-Messung erfolgen.

5. Experimenteller Teil

Zu Beginn der praktischen Arbeiten wurde die in Abschnitt 4.9 beschriebene Methode sowohl an Boden- als auch an Wurzelproben und eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung der Vollständigkeit der Abtrennung störender Radionuklide durchgeführt.

5.1 ^{152}Eu Tracerversuch zur Überprüfung der Abtrennung von Eu(III)

In diesem Vorversuch wurde die Festphasenextraktion an einem ^{152}Eu Standard getestet. Ziel ist es, die Wiederfindungsrate von Eu(III) in der elute 1-Fraktion zu bestimmen, um die grundsätzliche Abtrennung von Eu(III) als Homolog zu Am(III) zu zeigen. Eine bekannte Aktivität wurde mit 4 M HCl auf 10 mL aufgefüllt und die in 4.6 beschriebene Festphasenextraktion mit DGA-Harz durchgeführt. Anschließend wurden alle eluierten Fraktionen gammaspektrometrisch in der 10mL-Messgeometrie gemessen. Die Ergebnisse der Gammamessungen der einzelnen Fraktionen (Auswertung der Linie bei 121,8 keV [10]) sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Dargestellt sind die Ergebnisse des Tracerversuches 5.1 mit ^{152}Eu . Angegeben sind zu jeder Fraktion der Festphasenextraktion die gemessenen counts der Gammalinie bei ca. 122 keV mit den durch die Genie-Software angegebenen Unsicherheiten, dazu die Messzeit in Sekunden und die daraus errechneten counts pro Sekunde. In der letzten Spalte ist angegeben, wie viel % der eingesetzten Aktivität in den einzelnen Fraktionen wiedergefunden wurde

Fraktion	counts	Unsicherheit in %	Messzeit in s	cps	%
sample	2220	2,3	1800	1,233	100
load	< LOD	-	24166	-	0
rinse	< LOD	-	17444	-	0
elute 1	856,9	3,7	700	1,224	99,25
elute 2	83,88	24,6	55272	0,002	0,12
elute 3	< LOD	-	240409	-	0
Summe					99,38

Da die Halbwertszeit von ^{152}Eu ca. 13 Jahre beträgt [10] und die Messungen unmittelbar nacheinander durchgeführt worden sind, wurde auf eine Zerfallskorrektur verzichtet. Eine Wiederfindungsrate von über 99 % der eingesetzten Aktivität in der Fraktion elute 1 wird als vollständige Abtrennung von Eu(III) in diese Fraktion angesehen. Das Verhalten von Eu(III) als Homolog zu Am(III) hat sich hier folglich bestätigt, die Festphasenextraktion wird als geeignet angesehen.

5.2 Versuch zu Aufschluss und Festphasenextraktion von Boden- und Wurzelproben

Es wurde die Festphasenextraktion nach 4.6 an den wie in 4.3 beschrieben aufgeschlossenen Proben bR 3 und bS 1 getestet. Hierbei ging es sowohl darum, die Wiederfindung der Analyten nach dem Aufschluss als auch den Erfolg der Festphasenextraktion in einer komplexen Matrix zu überprüfen. Die Ergebnisse der Gammamessungen in 10mL-Messgeometrie der einzelnen Fraktionen sind in Tabelle 13 und Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 13: Dargestellt sind in den einzelnen Zeilen die unbearbeitete Probe und darunter die verschiedenen Fraktionen der Festphasenextraktion für den Vorversuch 5.2 an der Wurzelprobe bR 3. Gezeigt sind für die Fraktionen der Festphasenextraktion die Messzeit in Sekunden, die gemessenen counts der entsprechenden Gammalinie sowie die durch die Genie-Software angegebene Unsicherheit. Dazu die berechnete Aktivität pro Gramm Boden am Bezugsdatum und den Anteil in % an der Ausgangsaktivität.

Wurzel bR 3		^{241}Am				^{154}Eu			
Fraktion	Messzeit in s	counts	Fehler in %	Aktivität in Bq/g	%	counts	Fehler in %	Aktivität in Bq/g	%
Probe				0,144	100			0,0026	100
sample	61909	1694	2,8	0,103	71,53	< LOD	-	0	0
load	95029	< LOD	-		0	< LOD	-	0	0
rinse	79982	< LOD	-		0	< LOD	-	0	0
elute 1	174881	5117	1,5	0,110	76,66	330	16,7	0,0015	59,15
elute 2	243794	< LOD	-		0	< LOD	-	0	0
elute 3	103288	< LOD	-		0	< LOD	-	0	0
Summe					76,66				59,15

Tabelle 14: Dargestellt sind in den einzelnen Zeilen die unbearbeitete Probe und darunter die verschiedenen Fraktionen der Festphasenextraktion für den Vorversuch 5.2 an der Bodenprobe bS 1. Gezeigt sind für die Elutionsfraktionen die Messzeit in Sekunden, die gemessenen counts der entsprechenden Gammalinie sowie die durch die Genie-Software angegebene Unsicherheit. Dazu die berechnete Aktivität pro Gramm Boden am Bezugsdatum und den Anteil in % an der Ausgangsaktivität

Boden bS 1		²⁴¹ Am				¹⁵⁴ Eu			
Fraktion	Messzeit in s	counts	Fehler in %	Aktivität in Bq/g	%	counts	Fehler in %	Aktivität in Bq/g	%
Probe				0,779	100			0,0103	100
sample	253093	10640	1,5	0,167	21,42	< LOD	-	0	0
load		< LOD	-			< LOD	-	0	0
rinse		< LOD	-			< LOD	-	0	0
elute 1	71379	2171	3,0	0,121	15,50	< LOD	-	0	0
elute 2		< LOD	-		0	< LOD	-	0	0
elute 3		< LOD	-		0	< LOD	-	0	0
Summe					15,50				0

Der Aufschluss der Wurzelprobe ist mit einer Wiederfindungsrate an ²⁴¹Am von > 70 % und ca. 60% an ¹⁵⁴Eu ausreichend. Somit wird der Aufschluss der Wurzelprobe als erfolgreich angesehen. Am Beispiel von ¹⁵⁴Eu wird der Erfolg der Festphasenextraktion deutlich: in der Fraktion „sample“ (vor der Festphasenextraktion) ist ¹⁵⁴Eu nicht nachweisbar. Nach der Abtrennung anderer Radionuklide, welche zum Untergrund des Gammaskpektrums beitragen, kann ¹⁵⁴Eu bei gleicher Messgeometrie quantifiziert werden. Das Aufschlussverfahren der Bodenprobe wird in Kapitel 5.8 in weiteren Versuchen optimiert.

5.3 Optimierung der Messparameter in der LSC

Bei den in 4.5 verwendeten Messparametern handelt es sich um Standardparameter, wie sie zur α - β -Diskriminierung von der Firma Hidex vorgeschlagen werden. In einer Reihe an Messungen mit variiertem PLI soll dieser für die vorliegende Anwendung optimiert werden. Es wurden LSC-Spektren nach den Standardparametern der Fraktionen elute 1 aus Versuch 5.2 der Probe bR 3, eines ²⁴¹Am Standards in 0,1 M HCl sowie ein blank aus 10 mL 0,1 M HCl aufgenommen. Probe

bR 3 wurde nach 4.3 aufgeschlossen und wie in 4.6 beschrieben mit der Festphasenextraktion mit dem DGA-Harz getrennt. Anhand der elute 1 Probe und eines ^{241}Am Standards erfolgte die Optimierung des PLI. Der Zerfall von ^{90}Y wurde vor der gezeigten Messung nicht abgewartet. In Abbildung 12 ist das Spektrum der Elute 1 Fraktion dargestellt.

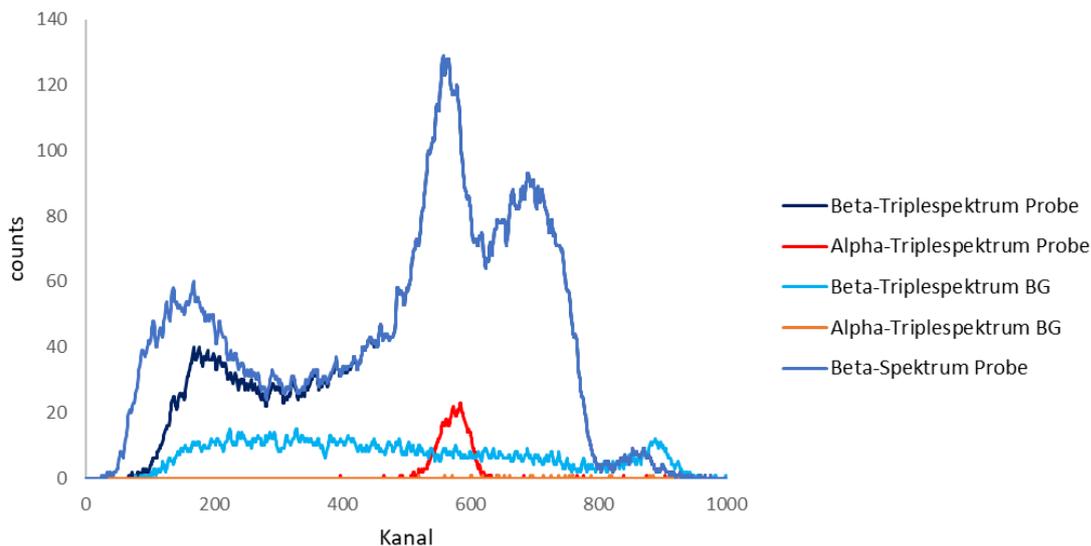


Abbildung 12: Dargestellt sind die jeweiligen Triplespektren im Alpha- und Betakanal der elute 1 Fraktion der Probe bR 3 und des Untergrundes (BG) bei einem PLI von 16. Aufgetragen ist die countzahl gegen die der Energie zugeordneten Kanalnummer.

Das erhaltene Betaspektrum ist mit Sicherheit nicht primär dem Zerfall von ^{154}Eu zuzuordnen, da ein deutliches Maximum im hochenergetischen Bereich nicht zu den Emissionswahrscheinlichkeiten des ^{154}Eu (siehe Kapitel 2.2) passt. Tatsächlich ist es sehr wahrscheinlich, dass bei der Elution von Europium und Americium das ebenfalls dreiwertige Homolog ^{90}Y nicht abgetrennt wurde. Des Weiteren ist deutlich zu erkennen, dass ein Großteil des ^{241}Am Peaks dem Betaspektrum zugeordnet wurde. Daher wurde in nachfolgenden Versuchen der PLI weiter gesenkt, um auch kürzere Impulse dem Alphaspektrum zuzuordnen. Zudem sind in Abbildung 12 für den Betakanal jeweils ein Triplespektrum und ein einfaches Spektrum gezeigt. Hierbei ist zu sehen, dass der Untergrund im niederenergetischen Bereich deutlich reduziert wurde. Für den Alphakanal wurden der Übersicht halber nur ein Triplespektrum gezeigt, da sich diese nicht merklich von den einfachen Spektren unterscheiden. Die Betaaktivität im Untergrund, dessen Triplespektrum im Betakanal in hellblau zu sehen ist, wird ebenfalls wie die Aktivität der Probe berechnet und von dessen Aktivität abgezogen. In Abbildung 13 ist das LSC Spektrum einer elute 1 Fraktion von bR 4 mit einem PLI von 4 nach dem Abwarten des Zerfalls von ^{90}Y dargestellt. Probe bR 4 wurde wie in 4.3 beschrieben aufgeschlossen und nach dem in 4.8 beschriebenen Plutonium-Redoxverfahren wie in 4.6

dargestellt mit DGA und TEVA aufgetrennt. Es ist eine saubere Trennung der Alpha- und Betaspektren zu erkennen.

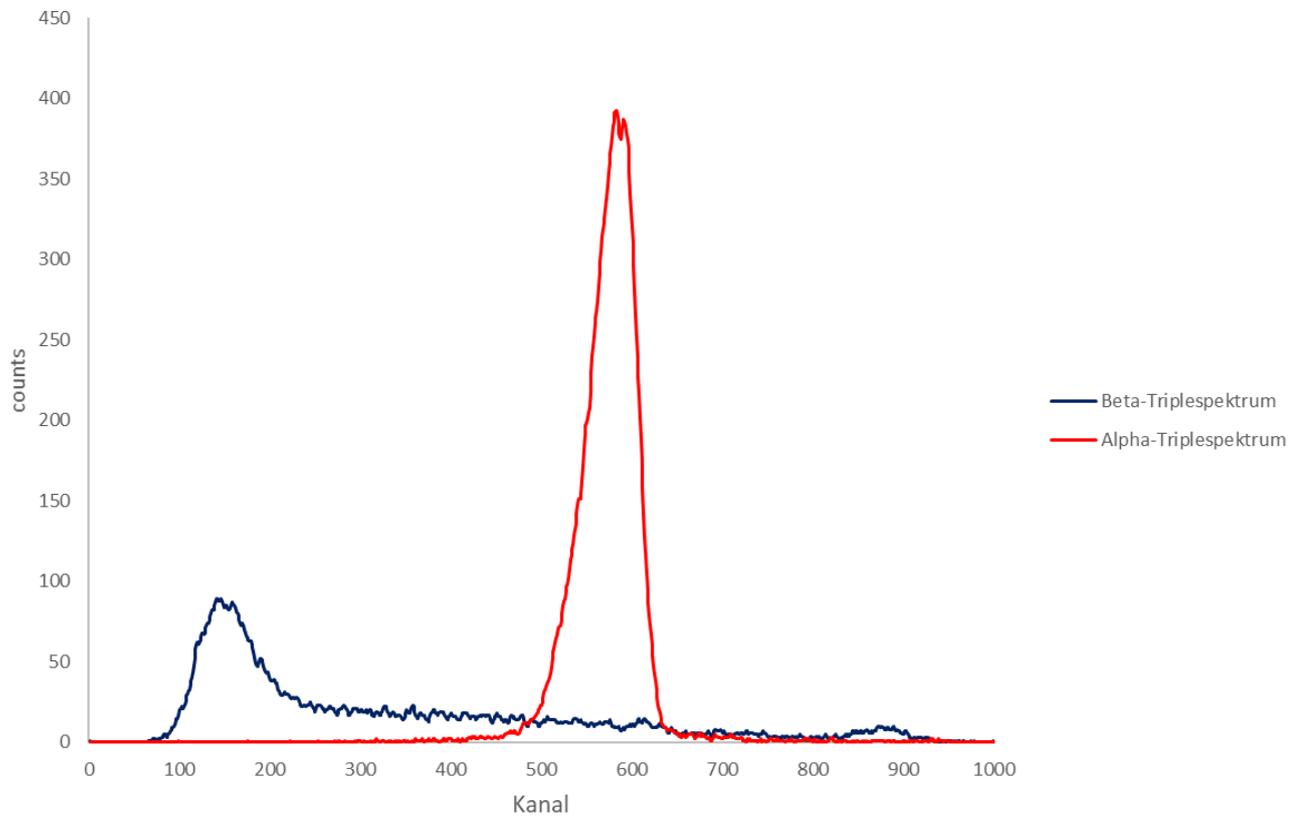


Abbildung 13: Alpha- und Betatriplespektrum der elute 1 Fraktion von bR 4 bei einem PLI von 4. Aufgetragen ist die countzahl gegen die der Energie zugeordneten Kanalnummer

In Abbildung 14 ist der 2D-Plot der elute 1 Fraktion der Probe bR 4 bei einem PLI von 4. Es ist eine Trennung von Peak im Alphakanal ($PLI > 4$) vom Signal im Betakanal ($PLI < 4$) zu erkennen.

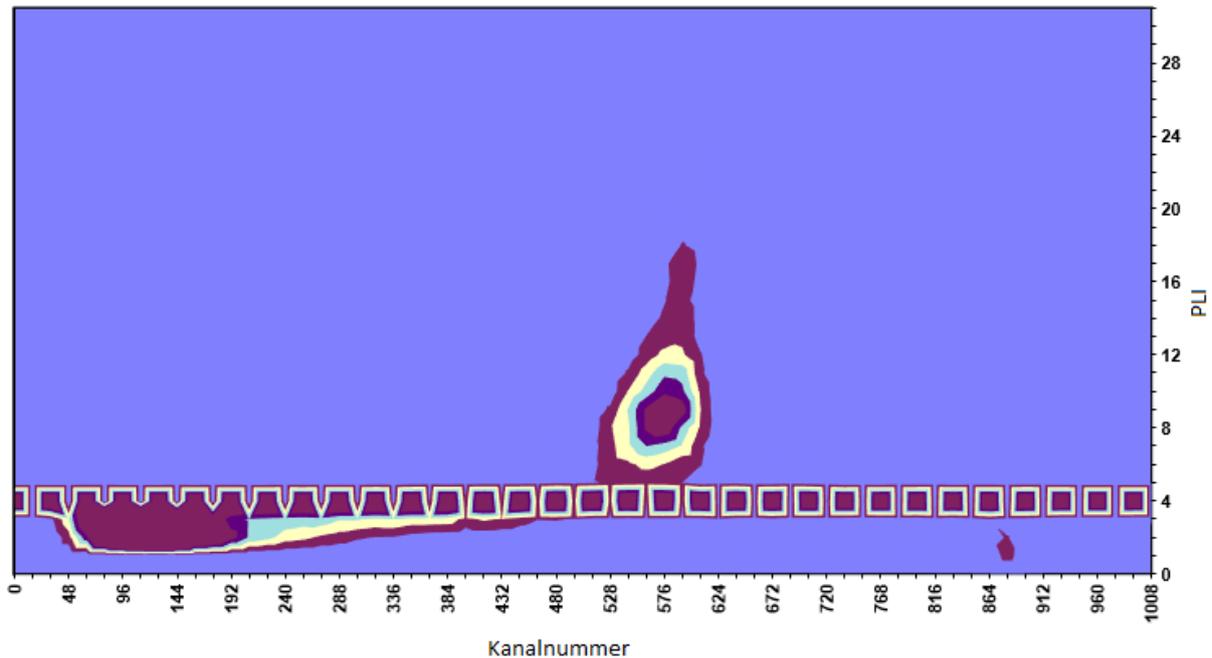


Abbildung 14: 2D-Plot der LSC-Messung von elute 1 der Probe bR 4 bei einem PLI von 4. Dargestellt ist das Messsignal in Abhängigkeit des PLI und der Kanalnummer. Messsignal oberhalb des PLI von 4 wird dem Alphaspektrum, unterhalb des PLI dem Betaspektrum zugeordnet.

Es konnte gezeigt werden, dass sich eine Trennung durch Anpassen des PLI von 16 auf 4 von Alpha- und Betaspektrum in diesem Fall realisieren lässt. Zudem wurde deutlich, dass ein Abwarten des Zerfalls von ^{90}Y vor der LSC-Messung unumgänglich ist.

5.4 Überprüfung der Vollständigkeit der Abtrennung von ^{137}Cs im DGA mittels Gammaskpektrometrie

Die Vollständigkeit der Abtrennung ungewünschter Radionuklide durch die Festphasenextraktion, insbesondere von ^{137}Cs (Gammalinie bei 661 keV), soll mittels Gammaskpektrometrie überprüft werden. In Abbildung 15 ist beispielhaft das Gammaskpektrum von bS 11 elute 1 dargestellt sowie ein Untergrundspektrum des hierfür verwendeten Detektors. Durch die Umrechnung der Spektrendaten und die Auftragung in cps können Untergrund- und Probenspektrum trotz unterschiedlicher Messzeiten direkt miteinander verglichen werden. Abgesehen von der ^{241}Am Linie bei 59 keV und einiger niederenergetischer Linien und der Gammalinie von ^{154}Eu bei 123 keV sind keine Peaks im Gammaskpektrum erkennbar, welche nicht auch im Hintergrundspektrum zu finden sind (Abbildung 15). Dies lässt den Schluss zu, dass keine Gammaemitter zusammen mit ^{241}Am und ^{154}Eu eluiert werden, insbesondere ist die Abtrennung des am stärksten störenden Nuklids ^{137}Cs mit Sicherheit quantitativ gelungen.

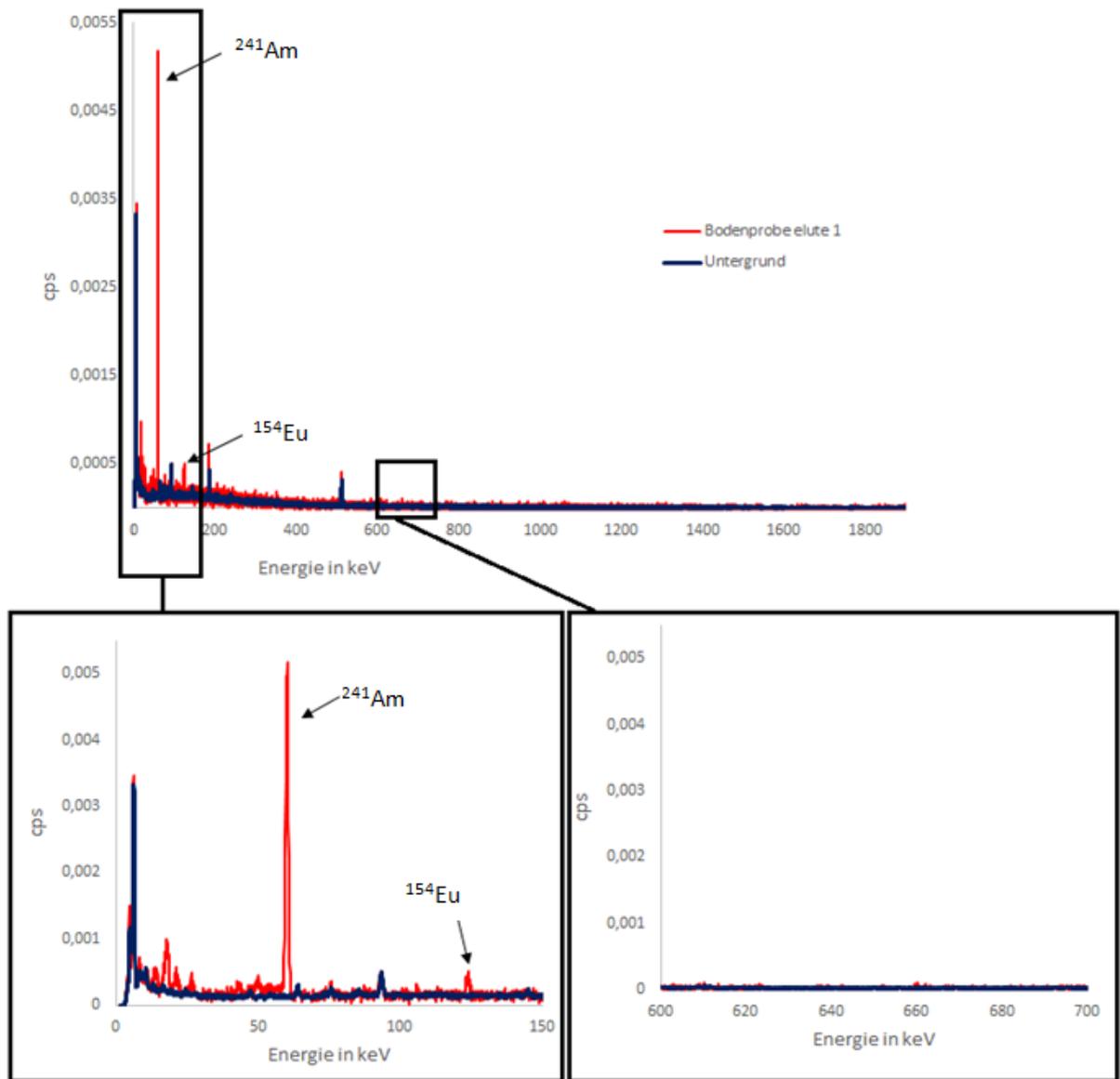


Abbildung 15: Dargestellt sind die Gammaskpektren der elute 1 Fraktion der Probe bS 11 und des Untergrundes; aufgetragen ist die Countrate in cps gegen die Energie in keV. Hervorgehoben sind die Energiebereiche von 0-150 keV in dem sich die in dieser Arbeit betrachteten Gammalinien von ^{241}Am und ^{154}Eu befinden sowie der Bereich von 600-700 keV, in dem, wenn ^{137}Cs in der Probe vorhanden wäre, die Gammalinie bei 661 keV von ^{137}Cs zu sehen wäre.

5.5 Überprüfung der Vollständigkeit der Abtrennung von ^{90}Sr im DGA mittels Gammaskpektrometrie anhand von ^{85}Sr

Die Vollständigkeit der Abtrennung von ^{90}Sr durch die Festphasenextraktion soll in diesem Versuch überprüft werden. Die in 4.6 beschriebene Festphasenextraktion mit DGA wurde an einem Strontium-Tracer durchgeführt. Da ^{90}Sr selbst kein Gammaemitter ist, wurde stattdessen ^{85}Sr gewählt, welches eine Gammalinie bei ca. 514 keV besitzt. Die Ergebnisse der Gammamessungen in 10mL-Zentrifugenröhrchen-Messgeometrie sind in Tabelle 15 zu sehen. In

der Fraktion elute 1 kann kein ^{85}Sr nachgewiesen werden. Die ^{85}Sr Aktivität der Fraktionen load und rinse beläuft sich in Summe auf über 98 % der eingesetzten Aktivität. Die Abtrennung von ^{85}Sr , also auch von ^{90}Sr wird hier als vollständig angesehen.

Tabelle 15: Gezeigt sind die Ergebnisse des Tracerversuchs 5.5 zur Abtrennung von Strontium. Angegeben sind zu jeder Fraktion der Festphasenextraktion die gemessenen counts der Gammalinie bei ca. 514 keV mit den durch die Genie-Software angegebenen Unsicherheiten, dazu die Messzeit in Sekunden und die daraus errechneten counts pro Sekunde. In der letzten Spalte ist angegeben, wie viel % der eingesetzten Aktivität in den einzelnen Fraktionen wiedergefunden wurde. Von den cps wurde der Untergrund durch den Peak bei 511 keV abgezogen, die Anteile an der Ausgangsaktivität sind zerfallskorrigiert

Fraktion	counts	Unsicherheit in %	Messzeit in s	cps	%
sample	31990	0,6	4598	6,940	100
load	14960	0,2	2363	6,314	90,97
rinse	9443	1,1	17037	0,537	7,74
elute 1	1267	4,7	67762	-	-
elute 2	263,2	9,5	22170	-	-
Summe					98,72

5.6 Vollständigkeit der Abtrennung von Plutonium und Uran

Aufgrund der Zusammensetzung der Hot Particles, welche diverse Uran- und Plutoniumisotope enthalten, welche keine Gammaemitter sind, wurde deren Abtrennung von den Analyten durch die Festphasenextraktion massenspektrometrisch untersucht. Hierfür wurde die elute 1 Fraktion der Probe bS 1 1:100 verdünnt und mit der ICP-MS gemessen.

Auf die Messung von Plutonium und Uran sowie den sich ergebenden Konsequenzen soll hier getrennt eingegangen werden.

5.6.1 Abtrennung von Plutonium

Es soll die Vollständigkeit der Abtrennung von Plutonium von den Analyten durch die Festphasenextraktion an Probe bS 1 elute 1 überprüft werden. Anschließend sollen aufgrund der komplexen Redoxchemie von Plutonium [23] anhand von bS 8 elute 1 die Auswirkungen des

zusätzlichen Redoxschrittes von Plutonium (Kapitel 4.8) vor der Festphasenextraktion auf die Abtrennung von Plutonium ermittelt werden.

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der ICP-MS Messung der elute 1 Fraktion von bS 1 für Plutonium dargestellt. Probe bS 1 wurde nach 4.3.1 aufgeschlossen und unmittelbar danach nach 4.6 mit dem DGA-Harz aufgetrennt und für die ICP-MS Messung 1:100 verdünnt.

Tabelle 16: Gezeigt sind aus der ICP-MS Messung errechnete Gehalte verschiedener Plutoniumisotope in ppt in der verdünnten Probe bS 1 elute 1. Zusätzlich wurde die Aktivität in Bq über die spezifischen Aktivitäten der einzelnen Isotope bestimmt. Angegeben sind jeweils die Massenkonzentration in ppt (1 ppt = 1 ng/kg) in der verdünnten Probe sowie die Aktivität der einzelnen Isotope in der unverdünnten Probe. Die Auflösung des Massenspektrometers ist nicht ausreichend, um ²⁴¹Am und ²⁴¹Pu zu unterscheiden. Da es um eine Abschätzung geht, wie viel Plutonium maximal in der Fraktion enthalten sein kann, werden alle counts bei m/z = 241 Plutonium zugeordnet.

Isotop	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu
ppt bS 1 elute 1 1:100	2,31	1,86	1,88	4,25
Bq bS 1 elute 1	5	16	7198	0,6

Tabelle 17 zeigt die nach [24] angenäherten Isotopenverhältnisse von Plutonium, wie sie zum Zeitpunkt der Probenahme (26.09.2017) erwartet werden.

Tabelle 17: Isotopenverhältnisse von Plutonium, wie sie auf Basis von Literaturangaben in den vorhandenen Proben erwartet werden [24]

Isotop	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu
%	55,8	30,44	8,69	4,27

Nach den in Tabelle 17 gezeigten Isotopenverhältnissen sollte ²⁴²Pu das Isotop mit der geringsten Massenkonzentration in der Probe sein, mit > 4 ppt in der verdünnten elute 1 bS 1 Probe ist es jedoch das Isotop mit der höchsten Konzentration. Die hier gemessene Konzentration an ²⁴²Pu wird einer Kontamination durch die direkt zuvor gemessenen Kalibrierstandards zugeordnet.

Anschließend wurde bS 8 nach 4.3.1 aufgeschlossen und unmittelbar vor der Festphasenextraktion mit DGA (Kapitel 4.6) der Plutonium-Redoxschritt nach 4.8 durchgeführt.

Die elute 1 Fraktion wurde 1:10 verdünnt und ebenfalls mit der ICP-MS gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Gezeigt sind die Massenkonzentrationen verschiedener Plutoniumisotope in ppt in den verdünnten Proben bS 1 und bS 3 in ppt, wie sie sich aus den ICP-MS-Messergebnissen berechnen. Vor der Festphasenextraktion wurde an der Probe bS 3 ein zusätzlicher Plutonium-Redoxschritt durchgeführt, um Plutonium sicher auf Plutonium(IV) zu bringen.

Isotop	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu
ppt bS 1 elute 1 1:100	2,31	1,86	1,88	4,25
ppt bS 8 elute 1 1:10	1,54	1,86	1,86	1,18

Im Vergleich der Messungen der unterschiedlich verdünnten Proben bS 1 und bS 8 fällt auf, dass in beiden Proben etwa gleiche Konzentrationen an ²⁴⁰Pu und ²⁴¹Pu vorhanden sind. Zudem finden sich in der verdünnten Probe bS 8 ähnliche Konzentrationen der betrachteten Plutoniumisotope, obwohl deutlich unterschiedliche Isotopenverhältnisse erwartet werden (vgl. Tabelle 17). Daher wird angenommen, dass es sich bei dem gemessenen Signal nicht um Plutonium, sondern um Untergrundcounts handelt.

Über die in Tabelle 17 gezeigten Isotopenverhältnisse soll eine Abschätzung erfolgen, wie hoch die Plutoniumkonzentration und –aktivität in der unverdünnten Probe bS 8 maximal sein können. Da der Untergrund bei 1-2 ppt in der verdünnten Probe liegt, wurde eine maximale Plutoniumkonzentration von 20 ppt des häufigsten Isotopes (²³⁹Pu) in der unverdünnten Probe als Rechengrundlage angenommen. Die Konzentrationen der übrigen Plutoniumisotope wurden wie folgt berechnet:

$$W_x = 20 \text{ ppt} \cdot \frac{Pu_x}{55,8} \quad (4)$$

Dabei ist W_x der Massenanteil des entsprechenden Isotopes in ppt und Pu_x der Anteil des Isotopes in %. In Tabelle 19 sind die so berechneten Gehalte in der unverdünnten Probe und sich daraus ergebenden Aktivitäten dargestellt. Da es um eine Abschätzung der maximalen Plutoniumaktivität in der Probe geht, wird hier auch ²³⁸Pu aufgrund seiner vergleichsweise hohen spezifischen Aktivität berücksichtigt.

Tabelle 19: Ergebnisse der Näherungsrechnung für die maximale Aktivität der verschiedenen Plutoniumisotope in bS 8 elute 1. Gezeigt sind die anhand der Isotopenverhältnisse berechneten, maximal erwarteten Konzentrationen in ppt sowie die sich anhand der spezifischen Aktivitäten daraus ergebenden Aktivitäten in Bq in der Probe.

	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
ppt	0,28	20	10,9	3,1	1,5
Bq	1,8	0,46	0,91	119,3	0,002
Summe Bq Alpha		3,19			
Summe Bq Beta		119,3			

Die sich so ergebende, maximale Aktivität beträgt ca. 3 Bq für Alphastrahler und ca. 120 Bq für Betastrahler. Zu beachten ist, dass es sich hierbei um eine Abschätzung der sich aus den ICP-MS-Messdaten ergebenden maximal möglichen Aktivität handelt, die tatsächlichen Werte können deutlich geringer ausfallen. Um sicherzustellen, dass Plutonium vor der Festphasenextraktion vollständig als Plutonium(IV) vorliegt und so eine Abtrennbarkeit durch das DGA von den Analyten gewährleistet ist, wird der Schritt 4.8 in die Gesamtmethode mit aufgenommen.

5.6.2 Abtrennung von Uran

Die Aktivität von Uran ist im Bereich des Versuchsfeldes im Vergleich zur Aktivität von ^{241}Am gering [20]. Daher soll in diesem Versuch überprüft werden, ob durch die zusätzliche Verwendung des TEVA-Harzes (Kapitel 4.6) ein Vorteil bezüglich der Abtrennung von Uran und dadurch in der aufgearbeiteten Probe enthaltenen Alphaaktivität erzielt werden kann. Aus den Messergebnissen der ICP-MS-Messungen der Proben bS 1 elute und bS 8 elute (siehe Kapitel 5.6.1, Abtrennung von Plutonium) wurden die ^{235}U - und ^{238}U -Aktivitäten in den unverdünnten Proben berechnet, die Ergebnisse sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Angegeben sind die aus den ICP-MS-Messergebnissen errechneten Massen- konzentrationen an ²³⁵U und ²³⁸U vor und nach der zusätzlichen Abtrennung durch das TEVA-Harz sowie die entsprechende Aktivität.

	²³⁵ U	²³⁸ U
ppt bS 1	2352	1,6·10 ⁶
Bq bS 1	0,002	0,02
ppt bS 8	221,5	1,4·10 ⁵
Bq bS 8	0,0002	0,0017

Nach dieser Abschätzung beläuft sich der Anteil an ²³⁵U auf 1,4 %. Dieser Wert liegt, wie für Uran, welches aus Hot Particles stammt erwartet, zwischen dem natürlichen Isotopenverhältnis von 0,72 % und dem von zur Energiegewinnung angereichertem Uran (1,8-2,4 % ²³⁵U). Durch die zusätzliche Verwendung des TEVA-Harzes lässt sich der Urangehalt in der Probe um etwa eine Größenordnung senken. Mit einer erwarteten ²⁴¹Am Aktivität von 300 mBq pro Aliquot beläuft sich die ²³⁸U Aktivität nach der zusätzlichen Abtrennung auf ca. 0,6 % der erwarteten ²⁴¹Am Aktivität. Dieser Anteil von 0,6 % der Alphaaktivität wird für die geplante LSC-Messung als vernachlässigbar klein angesehen. Daher wird die zusätzliche Verwendung des TEVA-Harzes wie sie in Kapitel 4.6 beschrieben ist in die Methode aufgenommen.

5.7 Zusätzliche Aufreinigung der Wurzelproben

Nach dem Aufschluss der Wurzelproben bR 2 und bR 3 blieb ein Rest Boden im Faltenfilter (Porengröße: 7 µm) zurück, welcher offensichtlich auf eine unvollständige Entfernung von anhaftendem Boden durch das Säubern im Ultraschallbad stammt. Wie groß der Einfluss dieses Bodens sowohl auf das Probengewicht als auch auf die gammaspektrometrisch gemessenen Aktivitäten von ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu ist, ist unbekannt. Davon sind sowohl die Gammamessungen der unveraschenen Wurzelproben in der Petrischalen-Geometrie als auch die aufgeschlossenen und mit der Festphasenextraktion aufgetrennten Proben betroffen, da nicht bekannt ist, wie viel ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu durch das Wurzel-Aufschlussverfahren aus dem Boden herausgelöst wurden.

Daher wird die Probenvorbereitung der Wurzelproben um einen zusätzlichen Reinigungsschritt durch Aufbrechen des Wurzelballens und individuelles Säubern der einzelnen Wurzeln (siehe Kapitel 4.3) erweitert, um weitere Bodenreste zu entfernen. Es bleibt nach dem zusätzlichen Reinigen pro Wurzelprobe ca. ein Teelöffel Boden zurück. Die Wurzelproben bR 4, bR 6 und bR 7 wurden vor und nach dem zusätzlichen Reinigungsschritt gewogen und in der Petrischalen-Geometrie gammaspektrometrisch gemessen, die Ergebnisse sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Einfluss des zusätzlichen Reinigungsschrittes der Wurzelproben auf Probengewicht und –aktivität. Als „vorher“ werden die Angaben vor der zusätzlichen Reinigung bezeichnet, als „nachher“ die entsprechenden Angaben der selben Probe nach dem Reinigungsschritt. Gezeigt sind das Probengewicht in g sowie die aus Gammamessungen in der Petrischalen-Geometrie ermittelten Aktivitäten pro g an ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu in den Proben.

Probe	Gewicht in g			²⁴¹ Am in Bq/g			¹⁵⁴ Eu in Bq/g		
	vorher	nachher	%	vorher	nachher	%	vorher	nachher	%
bR 4	4,94	3,17	64,2	0,086	0,122	142,0	< LOD	0,002	-
bR 6	5,01	3,55	70,9	0,161	0,088	54,4	0,003	0,001	45,4
bR 7	5,23	3,83	73,2	0,383	0,412	109,4	0,005	0,003	48,8

Die Aktivitätskonzentration der Analyten wird durch die Entfernung der Bodenreste in manchen Fällen erhöht, in manchen verringert, was durch die Inhomogenität der Kontamination im Boden zu erklären ist und die Notwendigkeit dieses zusätzlichen Reinigungsschrittes deutlich macht. Auch nach diesem zusätzlichen Reinigungsschritt bleibt Bodenskelett nach dem Aufschluss der Wurzelproben im Filterpapier zurück, das Volumen konnte jedoch um mehr als die Hälfte reduziert werden.

5.8 Optimierung des Aufschlussverfahrens für Bodenproben

Beim Aufschluss der Bodenprobe bS 1 wurde in Versuch 5.2 lediglich eine Wiederfindungsrate von ca. 21 % für ²⁴¹Am und keine Wiederfindung für ¹⁵⁴Eu erreicht. Daher wurden alternative Aufschlussmethoden ausprobiert, um die Wiederfindungsrate der Analyten zu verbessern. Eine nicht quantitative Gammamessung zeigt ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu im Filterpapier, in welchem der Silikatrest der aufgeschlossenen bS 1 Bodenprobe aufgefangen wurde. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Analyten als AmF₃ bzw. EuF₃ ausgefallen bzw. co-präzipitiert sind und so im Filtrerrückstand bleiben. Es wurden zwei Ansätze zur Verbesserung der Wiederfindung der Analyten verfolgt. In einem Ansatz (Methode 4.3.2) sollen die Analyten aus dem Filtrerrückstand nach dem verwendeten Aufschlussverfahren 4.3.1 gewonnen werden. Die Gammamessung in 10mL-Zentrifugenröhrchengometrie der so nach 4.3.2 aufgeschlossenen bS

14 Probe ergeben hier eine Wiederfindungsrate von ca. 30 % für ^{241}Am und ca. 33 % für ^{154}Eu . In einem zweiten Ansatz wird in dem Aufschluss 4.3.1 auf die Zugabe von Flusssäure verzichtet (Methode 4.3.3), um ein mögliches Ausfallen der Analyten als Fluoride zu verhindern. Der Erfolg des Aufschlusses wird anhand der Wiederfindungsraten der Analyten an der Probe bS 10 überprüft. Da der Aufschluss von bS 10 ohne die Zugabe von Flusssäure (Methode 4.3.3.) deutlich höhere Wiederfindungsraten aufweist (ca. 70 % für beide Nuklide) und mit deutlich geringerem Arbeitsaufwand auskommt, wird dieser Ansatz weiterverfolgt.

5.9 Zusammenfassung der optimierten Methode

In Abbildung 16 ist das angepasste Verfahren zur Probenaufarbeitung dargestellt. Es wurde um das Säubern der Wurzelproben per Hand, den Reduktions- und Oxidationsschritt von Plutonium und die Verwendung des TEVA-Harzes ergänzt. Zudem hat sich der Aufschluss der Bodenproben dahingehend geändert, dass keine Flusssäure mehr zugegeben wird.

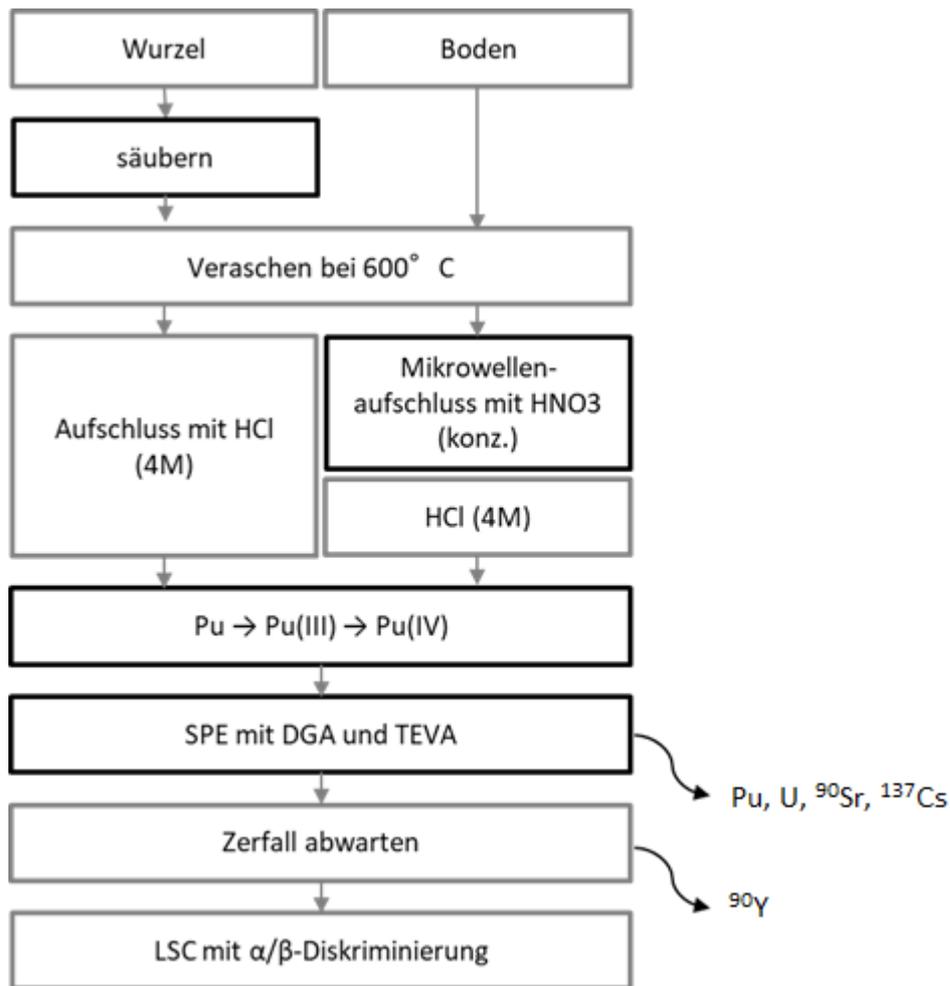


Abbildung 16: Angepasstes Verfahren zur Probenaufarbeitung. Zusätzlich zum ursprünglichen Analysenplan werden die Wurzelproben nach diesem Schema einer aufwändigeren Reinigung unterzogen. Der Aufschluss der Bodenproben wird ohne Flusssäure durchgeführt. Zusätzlich wird für alle Proben ein Plutonium-Redoxschritt eingeführt. Die Festphasenextraktion wird zur Abtrennung von Uran um das TEVA-Harz ergänzt.

Durch die Verwendung des TEVA-Harzes und des Oxidationsschrittes von Plutonium werden in der Festphasenextraktion zusätzlich Uran und Plutonium von den Analyten getrennt.

5.10 Methodvalidierung

Zur Überprüfung der Methode und zur Bestimmung von Wiederfindungsraten der Analyten zwischen den einzelnen Aufarbeitungsschritten wurden jeweils vier Bodenproben (bS 11, bS 13, bS 15 und bS 16) und vier Wurzelproben (bR 4- bR 7) nach dieser optimierten Methode aufgeschlossen und analysiert. Zwischen den einzelnen Arbeitsschritten wurden Gammaskpektren aufgenommen, um die Wiederfindungsraten der Analyten zu bestimmen. Die Ergebnisse sind für die Bodenproben in Tabelle 22 dargestellt. Wiederfindungsraten von ¹⁵⁴Eu

über 100 % im Rahmen der Messunsicherheit werden akzeptiert. Eine Überschätzung der gemessenen counts auf der ^{154}Eu -Linie durch den Peakerkennungs-Algorithmus der Genie-Software in der Probe mit reduziertem Untergrund (elute 1) gegenüber denen mit höherem Untergrund (unbearbeitete Probe und sample) kann nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 22: Ergebnisse der Gammamessungen der vier nach der entwickelten Methode (5.9) bearbeiteten Wurzelproben bR 4-bR 7. Dargestellt sind die Aktivitäten in Bq/g der Analyten zwischen den einzelnen Arbeitsschritten (Werte gerundet)

Probe	Probe in Bq/g		nach Aufschluss in Bq/g		nach SPE in Bq/g	
	^{241}Am	^{154}Eu	^{241}Am	^{154}Eu	^{241}Am	^{154}Eu
bR 4	0,1213 ± 0,0017	0,0020 ± 0,0004	0,0829 ± 0,0042	< LOD	0,0758 ± 0,0014	0,0013 ± 0,0002
bR 5	0,0722 ± 0,0036	< LOD	0,0590 ± 0,0012	< LOD	0,0581 ± 0,0008	0,0010 ± 0,0003
bR 6	0,0901 ± 0,0026	0,0014 ± 0,0003	0,0670 ± 0,0010	0,0007 ± 0,0002	0,0637 ± 0,0005	0,0010 ± 0,0002
bR 7	0,4189 ± 0,0016	0,0026 ± 0,0005	0,2736 ± 0,0034	0,0040 ± 0,0004	0,2557 ± 0,0024	0,0042 ± 0,0003

In Tabelle 23 sind die Wiederfindungsraten der Analyten nach dem Aufschluss, nach der Festphasenextraktion und über das gesamte Verfahren für die einzelnen Wurzelproben und im Gesamtdurchschnitt dargestellt, wie sie sich aus den in Tabelle 22 gezeigten Messergebnissen ergeben.

Tabelle 23: Wiederfindungsraten der Analyten zwischen den einzelnen Arbeitsschritten für Wurzelproben bR 4 – bR 7, welche nach der in 5.9 dargestellten Methode bearbeitet wurden

Probe	Aufschluss in %		Trennung in %		Gesamt in %	
	²⁴¹ Am	¹⁵⁴ Eu	²⁴¹ Am	¹⁵⁴ Eu	²⁴¹ Am	¹⁵⁴ Eu
bR 4	68,34	-	91,52	-	62,54	66,17
bR 5	81,69	-	98,54	-	80,49	-
bR 6	74,36	51,90	95,07	140,92	70,70	73,14
bR 7	65,32	152,88	93,46	107,29	61,05	164,01
Mittelwert	72,43	102,39	94,65	124,10	69	101
St.-Abw.	7,23	71,40	2,97	23,78	9	55

Tabelle 24 zeigt die Messergebnisse der Gammamessungen der Bodenproben.

Tabelle 24: Ergebnisse der Gammamessungen der vier nach der entwickelten Methode (5.9) bearbeiteten Bodenproben bS 11, bS 13, bS 15 und bS 16. Dargestellt sind die Aktivitäten in Bq/g der Analyten zwischen den einzelnen Arbeitsschritten (Werte gerundet); * hier wurde auf eine direkte Gammamessung verzichtet und direkt zur LSC-Messung übergegangen, siehe 4.11

Probe	Probe in Bq/g		nach Aufschluss in Bq/g		nach SPE in Bq/g	
	²⁴¹ Am	¹⁵⁴ Eu	²⁴¹ Am	¹⁵⁴ Eu	²⁴¹ Am	¹⁵⁴ Eu
bS 11	0,3447 ± 0,0029	0,0034 ± 0,0003	0,2392 ± 0,0058	0,0040 ± 0,0007	0,2381 ± 0,0026	0,0044 ± 0,0005
bS 13	0,3383 ± 0,0890	0,0032 ± 0,0010	0,2542 ± 0,0041	0,0043 ± 0,0006	0,2431 ± 0,0040	0,0036 ± 0,0004
bS 15	0,3369 ± 0,0038	0,0038 ± 0,0003	0,2356 ± 0,0059	0,0033 ± 0,0009	*	*
bS 16	0,9132 ± 0,0091	0,0087 ± 0,0011	0,8469 ± 0,0070	0,0122 ± 0,0001	*	*

In Tabelle 25 Tabelle 23 sind die Wiederfindungsraten der Analyten nach dem Aufschluss, nach der Festphasenextraktion und über das gesamte Verfahren für die einzelnen Wurzelproben und im Gesamtdurchschnitt dargestellt, wie sie sich aus den in Tabelle 24 gezeigten Messergebnissen ergeben.

Tabelle 25: Wiederfindungsraten der Analyten zwischen den einzelnen Arbeitsschritten für Bodenproben bS 11, bS 13, bS 15 und bS 16 welche nach der in 5.9 dargestellten Methode bearbeitet wurden

WFR	Aufschluss in %		Trennung in %		Gesamt in %	
	²⁴¹ Am	¹⁵⁴ Eu	²⁴¹ Am	¹⁵⁴ Eu	²⁴¹ Am	¹⁵⁴ Eu
bS 11	69,38	117,95	99,57	110,41	69,09	130,22
bS 13	75,16	133,14	95,61	85,38	71,86	113,68
bS 15	69,93	87,83	-	-	-	-
bS 16	92,74	140,47	-	-	-	-
Mittelwert	76,80	119,85	97,59	97,89	70	122
St.-Abw.	10,94	23,31	2,80	17,70	2	12

Die Wiederfindungsrate von ²⁴¹Am liegt sowohl für die Boden- als auch Wurzelproben um 70 %. Die Wiederfindungsrate von ¹⁵⁴Eu scheint größer als 100 % zu sein, was auf die großen Messunsicherheiten zurückzuführen ist. Für die Wurzelproben lässt sich eine Verbesserung der Nachweisgrenze für ¹⁵⁴Eu durch die Abtrennung anderer Radionuklide zeigen.

Die LSC-Messung wurde mit Standardparametern und einem PLI von 4 bei einer Messzeit von 19800 s durchgeführt. Aufgenommen wurden jeweils 4 Spektren pro Probe, von denen 3 zur Auswertung herangezogen wurden. Des Weiteren wurden 4 Spektren einer blank-Probe aus 10 mL HCl 0,1 M und 10 mL Ultima Gold AB Cocktail aufgenommen. Mit Hilfe der TDCR-Methode wurden die Gesamtaktivitäten des Alpha- und des Betakanals quantifiziert, die Ergebnisse sind in Tabelle 26 dargestellt. Zusätzlich sind die Ergebnisse der gammaspektrometrischen Messungen zum direkten Vergleich aufgeführt. Die Berechnung anhand der TDCR-Methode erfolgt für drei Messungen der selben Probe parallel, es wird anschließend der Mittelwert gebildet. Aus dem Triplespektrum des Untergrundspektrums werden die counts im jeweiligen Kanal aufsummiert, für den Betakanal ist die Summe $BG_{\beta} = 6588$ counts. Dieser wird von der Summe der counts im Betakanal der Probe (Rechenbeispiel: bR 4) mit $V4_{\beta 1} = 8856$ counts abgezogen, es ergibt sich eine Nettocountzahl von $V4_{\text{netto}} = 2268$ counts und einer countrate von $2268 / 19800 \text{ s} = 0,1145 \text{ cps}$. Aus den Spektrendaten wird der zugehörige TDCR-Wert mit $TDCR = 0,542$ entnommen. Die Aktivität in der Probe in Bq errechnet sich aus $\text{cpm}/TDCR^2 \approx 0,36 \text{ Bq}$.

Tabelle 26: Vergleich der Gamma- und LSC-Messungen. Gezeigt sind die ermittelten Gesamtaktivitäten in Bq in den einzelnen Proben sowie die Verhältnisse der LSC- zu Gamma-basierten Messergebnissen in %; * berechnet anhand der load-Fraktion

Probe	²⁴¹ Am			¹⁵⁴ Eu		
	Bq Gamma	Bq LSC	LSC/Gamma in %	Bq Gamma	Bq LSC	LSC/Gamma in %
bR 4	0,2404	0,4013	167	0,0042	0,3617	8586
bR 5	0,2371	0,3793	160	0,0042	0,2928	7029
bR 6	0,2260	0,3164	140	0,0037	0,0824	2218
bR 7	0,9795	1,3428	137	0,0162	1,8508	11396
bS 11	1,0502	0,9243	88	0,0196	0,5244	2678
bS 13	1,0744	1,0496	98	0,0161	0,4554	2829
bS 15	1,0437 *	0,5652	54	0,0147 *	0,7158	4854
bS 16	1,0437 *	3,3864	324	0,0541 *	2,3077	4269

In Abbildung 17 sind die Beta-Triplespektren der Bodenproben gezeigt. Hier wird im Vergleich der Spektren deutlich, dass es sich nicht um ausschließlich ¹⁵⁴Eu als Betastrahler handeln kann, denn dann würden die Spektren von ihrer Form her vergleichbar aussehen. Auch ist denkbar, dass die α - β -Diskriminierung in diesem Falle nicht funktioniert. Insbesondere bei Probe bS 16 scheint aufgrund der Spektrenform ein Großteil der Alphaaktivität dem Betakanal zugeordnet zu sein.

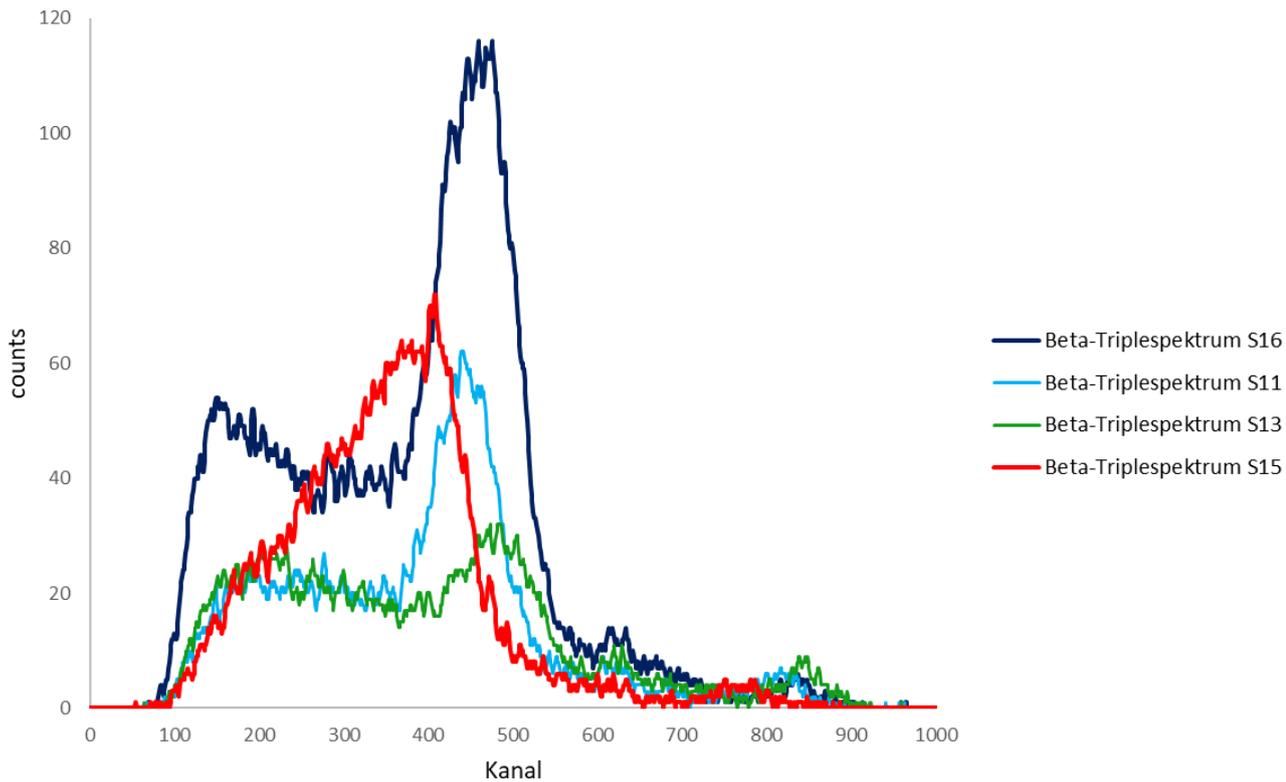


Abbildung 17: Beta-Triplespektren der Bodenproben bS 11, bS 13, bS 15 und bS 16 bei einem PLI von 4. Aufgetragen ist die countzahl gegen die der Energie zugeordneten Kanalnummer

Aufgrund der unregelmäßigen Formen der Betaspektren und der Gelbfärbung der elute 1-Fractionen der Bodenproben kann davon ausgegangen werden, dass in den LSC-Spektren der Bodenproben ein nicht zu vernachlässigender Quencheffekt vorliegt. Auch quantitativ entsprechen die Ergebnisse der LSC-Messungen nicht den Erwartungen. Im Vergleich mit den Gammamessungen sind die durch TDCR-Auswertung der LSC-Spektren erhaltenen Alphaaktivitäten der Wurzelproben etwa um den Faktor 1,5 zu hoch bestimmt worden. Auch nach Abzug des Untergrundes ist die Betaaktivität bis zu mehr als einem Faktor von 100 höher als die mittels Gammaskopmetrie bestimmte ^{154}Eu Aktivität in den einzelnen Proben. Sowohl im Alpha- als auch im Betaspektrum finden sich also Beiträge von Radionukliden, welche die Quantifizierung der Analyten stören. Die Abtrennung der Analyten von der Matrix nach der in 4.6 beschriebenen Festphasenextraktion für die LSC-Messung unzureichend.

Zudem ergibt sich aus dem aufgenommenen Untergrundspektrum eine Betaaktivität von ca. 0,5 Bq, die erwartete Aktivität von ^{154}Eu liegt jedoch bei ca. 5 mBq pro Probe. Damit übersteigt der Untergrund das Signal um einen Faktor von 100, ^{154}Eu ist so nicht messbar. Die Gammaskopmetrie ist hier deutlich empfindlicher, weshalb sie für die gegebene

Fragestellung im Rahmen der hier entwickelten Abtrennung als geeigneter angesehen werden muss.

5.11 Zusätzliche Bestimmung der Aktivität von ^{90}Sr und ^{90}Y in Boden- und Wurzelproben

Die in Kapitel 2 (Tabelle 1) angenäherten Aktivitäten von ^{90}Sr und ^{154}Eu im Versuchsfeld zum Zeitpunkt der Probenahme legen nahe, dass die Betaaktivität von ^{154}Eu im Vergleich zur Aktivität von ^{90}Sr vernachlässigbar klein ist. Da ^{90}Y deutlich kurzlebiger ist als ^{90}Sr , können die Aktivitäten dieser Nuklide im ungestörten Gleichgewicht, wie es hier angenommen wird, als gleich angesehen werden. Daher wurden von den elute 1-Fractionen der Bodenproben bS 15 und bS 16 unmittelbar nach der Festphasenextraktion LSC-Spektren aufgenommen, um eine mögliche Quantifizierung von ^{90}Y und ^{90}Sr in den Proben zu untersuchen. In der Theorie sollte der Beitrag von ^{154}Eu zum Betaspektrum der LSC-Messung vernachlässigbar klein sein. Zum Betaspektrum sollte so nur ^{90}Y beitragen, dessen Aktivität zum Zeitpunkt der Messung annähernd der von ^{90}Sr in der Probe entspricht. Da in 5.9 jedoch gezeigt wurde, dass die Technik der LSC für die gegebene Anwendung nicht geeignet ist und eine vollständige Abtrennung störender Radionuklide nicht gelungen ist, wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

6. Bestimmung charakteristischer Grenzen

Im Anschluss werden die Erkennungs- und Nachweisgrenzen der einzelnen Messgeometrien für die Gammaskpektrometrischen Messungen von ^{241}Am und ^{154}Eu nach DIN ISO 11929 (insbesondere Beiblatt B) [16] berechnet werden. Alle Formelzeichen werden, soweit möglich, analog zu denen der DIN-Norm verwendet. Die Erkennungsgrenze y^* stellt dabei den Wert dar, über dem ein Messergebnis liegen muss, damit mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeit gesagt werden kann, dass der zu messende Effekt vorliegt. Hierbei wird die Wahrscheinlichkeit α gewählt, mit der maximal ein falsch positives Ergebnis zustande kommt. Die Nachweisgrenze $y^\#$ hingegen beschreibt den kleinsten wahren Wert, bei dem die Wahrscheinlichkeit, ihn fälschlicherweise nicht zu erkennen, gleich der gewählten Wahrscheinlichkeit β ist. Hierbei wird angenommen, dass es sich bei dem Messsignal um eine Gaußfunktion handelt.

Für die Messgeometrien, bei denen die Probe direkt mit einer Standardlösung gleicher Geometrie gemessen wird (also im 10- bzw. 20-mL Zentrifugenröhrchen und dem Bohrlochdetektor) errechnen sich die charakteristischen Grenzen wie folgt: Zunächst werden nach DIN ISO 11929 Anhang C die Bruttocounts des Signals und der Untergrundbeitrag bestimmt. In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gamma-Spektren kann ein konstanter Untergrund angenommen werden. Hierfür werden die Halbwertsbreite h des Peaks sowie die Kanalnummer des Peakmaximums benötigt (beides gibt die Auswertesoftware automatisch aus). Bei dem gegebenen, konstanten Untergrund und ungestörter Gammalinie wird der Kanalbereich, welcher dem Peak zugeordnet wird und der die Breite t_g hat errechnet als

$$t_g \approx 2,5 \cdot h \quad (5)$$

Wobei auf ganze Kanalzahlen aufgerundet wird. Der Bereich, der dem Peak zugeordnet wird, ergibt sich aus dem symmetrischen Intervall der Breite t_g um das Peakmaximum. Ebenfalls mit Hilfe der Software wird der Wert n_g bestimmt, welcher den Bruttocounts im Bereich des Peaks entspricht. Des Weiteren werden zwei Bereiche A_1 und A_2 der Breite t_1 und t_2 sowie der Bruttocounts n_1 und n_2 definiert, welche sich auf beiden Seiten an den Peak anschließen und ausschließlich Untergrundcounts enthalten. Es gelten:

$$t_0 = t_1 + t_2 \quad (6)$$

$$n_0 = n_1 + n_2 \quad (7)$$

$$c_0 = \frac{t_g}{t_0} \quad (8)$$

$$z_0 = c_0 \cdot n_0 \quad (9)$$

$$u^2(z_0) = c_0^2 \cdot n_0 \quad (10)$$

Die in Beiblatt B gegebene Formel für die Berechnung der Erkennungsgrenze y^* lautet

$$y^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \quad (11)$$

mit

$$\tilde{u}(0) = \sqrt{2 \cdot u^2(g(x_i)) \cdot \omega^2} \quad (12)$$

sowie

$$y_1 = (x_1 - g(x_i)) \cdot \omega \quad (13)$$

wobei in ω sämtliche Faktoren $x_i = 5$ -m einfließen, die zur Berechnung des Messergebnisses x aus der Messgröße y benötigt werden

$$\omega = \frac{x_6 x_8 \dots}{x_5 x_7 \dots} \quad (14)$$

In diesem Fall ist $\omega = 1/(T + \varepsilon)$ mit T = Messzeit in Sekunden und ε = Efficiency.

Dabei ist $u^2(g(x_i))$ die Unsicherheit des abzuziehenden Untergrundes mit

$$u^2(g(x_i)) = u^2(z_0) = c_0^2 \cdot n_0 \quad (15)$$

mit $k_{1-\alpha}$ als Quantil der standardisierten Wahrscheinlichkeit (Tabellenwert) ergibt sich für die Erkennungsgrenze so nach:

$$y^* = k_{1-\alpha} \cdot \omega \cdot \sqrt{2 \cdot c_0^2 \cdot n_0} \quad (16)$$

Hier wird der Term für ω um die einzelnen Faktoren erweitert, welche in die Berechnung von ε eingehen.

$$\varepsilon = \frac{n_{Kali}}{A(0) \cdot e^{-ZK \cdot \Delta t} \cdot VF \cdot EW \cdot t} \quad (17)$$

bzw.

$$\varepsilon = \frac{N_{Kali} \cdot P_{Co-57}}{A(0) \cdot e^{-ZK \cdot \Delta t} \cdot VF \cdot EW \cdot t \cdot P_{Eu-154}} \quad (18)$$

Hier ist n_{Kali} die Nettocountzahl der Kalibrationsmessung und t die zugehörige Messzeit. $A(0)$ ist die Aktivität des Nuklides in der Standardlösung zum Referenzzeitpunkt in Bq/g, ZK ist die

zugehörige Zerfallskonstante und Δt die Zeit in Tagen, die zwischen Referenzzeitpunkt und Messtag der Kalibrationslösung vergangen ist. VF ist der Verdünnungsfaktor der Standardlösung und EW die Einwaage des Nuklidstandards in die Kalibrationslösung. Im Falle von ^{154}Eu gehen $P_{\text{Co-57}}$ und $P_{\text{Eu-154}}$ als Emissionswahrscheinlichkeiten der betrachteten Gammalinien ein. Die Unsicherheiten der Emissionswahrscheinlichkeiten sind vernachlässigbar klein, ebenso die der Messzeiten. Die Unsicherheit von Δt wird nicht berücksichtigt, da Δt so genau berechnet werden kann, dass diese Unsicherheit ebenfalls vernachlässigbar klein wird. Der relative Fehler ist für ZK und $e^{-ZK \cdot t}$ gleich, daher wird der Term zu X_8 mit $u(X_8) = u(\text{ZK})$. So gehen in $u^2_{\text{rel}}(\omega)$ nur EW, VF, X_8 , $A_{(0)}$ und n_{Kali} ein. Die Unsicherheit von n_{Kali} wird als Wurzel der Counts der Kalibrationsmessung angenommen.

Die Nachweisgrenze $y^\#$ ergibt sich für $\alpha = \beta$ als

$$y^\# = \frac{2 \cdot y^* + k_{1-\beta}^2 \cdot \omega}{1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\omega)} \quad (19)$$

Für die Berechnung der Nachweisgrenze wird die relative Unsicherheit $u^2_{\text{rel}}(\omega)$ von ω benötigt mit

$$u_{\text{rel}}^2(\omega) = \sum_{i=5}^m \frac{u^2(x_i)}{x_i^2} \quad (20)$$

Grundsätzlich sinkt die Erkennungsgrenze mit längerer Messzeit, konvergiert jedoch gegen einen Wert. Als Rechenbeispiel für die Erkennungs- und Nachweisgrenze von ^{154}Eu dient die elute 1 Fraktion der Probe bS 11. Die Halbwertsbreite h wird von der Genie-Software angegeben als 0,86 keV, was 8,6 Kanälen entspricht. Mit Formel (5) ergibt sich $t_g = 21,5$ Kanäle, also gerundet 22 Kanäle, die zur Ermittlung von n_g herangezogen werden. Das Peakmaximum befindet sich bei Kanal 1027, das Integral über die Kanäle 1017-1038 beträgt 665 counts. Da der Untergrund im Bereich um den ^{154}Eu Peak herum konstant und ungestört ist, werden links und rechts jeweils 100 Kanäle zur Bestimmung von n_0 gewählt mit $t_0 = t_1 + t_2 = 200$, $t_1 = \text{Kanal } 917\text{-}2016$, $n_1 = 1567$ und $t_2 = \text{Kanal } 1039\text{-}1138$ und $n_2 = 1440$. Die Größe ω ergibt sich aus der Messzeit $T = 94335$ s und der Effizienz ϵ , welche mit $\epsilon \approx 0,22$ bekannt ist. Durch Einsetzen der Größen in die Formeln (15), (16) und (18) sowie $k_{1-\alpha} = 1,65$ ergibt sich

$$y^*_{\text{Eu-154}} = 1,65 \cdot \frac{1}{94335 \cdot 0,22 \dots} \cdot \sqrt{2 \cdot \left(\frac{22}{200}\right)^2 \cdot (1440 + 1567)} \approx 0,67 \text{ mBq} \quad (21)$$

Für die Berechnung der Nachweisgrenze $y^\#$ gehen in die Unsicherheit von ω die Unsicherheiten der Einwaage des QCY-Standards, des Verdünnungsfaktors, der ursprünglichen Aktivität von ^{57}Co im Standard, der Nettocounts der Kalibrationsmessung sowie die der Zerfallskorrektur von ^{57}Co ein. Die Unsicherheiten der Messzeit sowie in den Emissionswahrscheinlichkeiten der einzelnen Linien werden als vernachlässigbar klein angenommen. Die Werte der eingehenden Größen, die Unsicherheiten und deren Ursprung sowie die einzelnen Terme in $u^2_{\text{rel}}(\omega)$ sind in Tabelle 27 gezeigt.

Tabelle 27: Eingangsgrößen und Berechnung von $u^2_{\text{rel}}(\omega)$:

Größe x	Wert	Unsicherheit u	u^2/x^2	Ursprung
Einwaage QCY	10,48 g	0,001	$9,10 \cdot 10^{-9}$	Genauigkeit Waage
Verdünnungsfaktor	0,0255	2,77E-06	$1,18 \cdot 10^{-8}$	Berechnet aus Genauigkeit Waage
Zerfall ^{57}Co	0,1488	4,93E-05	$1,10 \cdot 10^{-7}$	Berechnet aus Angaben im Zertifikat des Standards
Aktivität ^{57}Co	521 Bq/g	11,983	$5,29 \cdot 10^{-4}$	Zertifikat Standard
counts Kalibration	3898	84,83	$4,74 \cdot 10^{-4}$	Genie-Software
$u^2_{\text{rel}}(\omega)$			$1,0027 \cdot 10^{-3}$	

Durch Einsetzen der gegebenen Größen in die Formeln (19) und (20) ergibt sich:

$$y^\#_{Eu-154} = \frac{2 \cdot 0,00067 + 1,65^2 \cdot \frac{1}{94335 \cdot 0,22\dots}}{1 - 1,65^2 \cdot 0,0010027} \approx 1,48 \text{ mBq} \quad (22)$$

Für verschiedene Messzeiten wurden die Erkennungs- und Nachweisgrenzen von ^{241}Am und ^{154}Eu der Fraktionen sample und elute 1 ausgerechnet und in Abbildung 18 dargestellt. Hierbei sind die Werte für verschiedene Messzeiten nicht zwingend miteinander vergleichbar, da es sich jeweils um unterschiedliche Proben handelt. Die Erkennungsgrenze hängt von der Peakbreite auf halber Höhe ab. Diese ist in der Theorie konstant für verschiedene Messungen, insbesondere für ^{154}Eu schwankt diese jedoch aufgrund der geringen Größe und daher schlechten Erkennbarkeit des Peaks. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Erkennungsgrenze mit längerer Messzeit und durch die Festphasenextraktion sinkt.

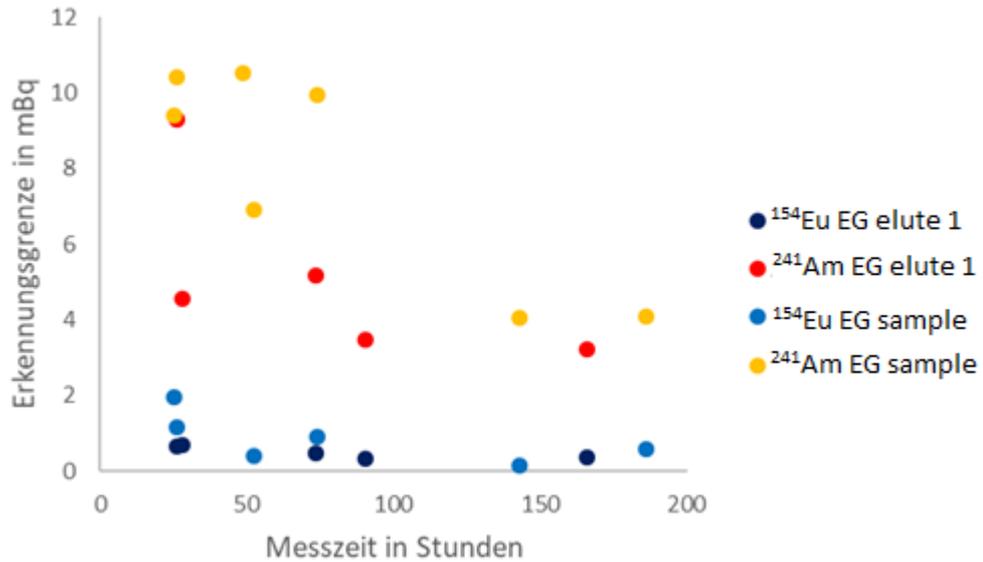


Abbildung 18: Messzeitabhängige Erkennungsgrenzen von ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu in mBq. Die Fraktion elute 1 ist nach, die Fraktion sample vor der Festphasenextraktion, gemessen in der 10mL-Gammamessgeometrie

Zusätzlich wurde die Erkennungsgrenze für die Gammamessungen der Wurzelproben in der Petrischalen-Messgeometrie beispielhaft für ¹⁵⁴Eu berechnet und im Vergleich mit den Erkennungsgrenzen von ¹⁵⁴Eu der elute 1 und sample-Fractionen in Abbildung 19 dargestellt.

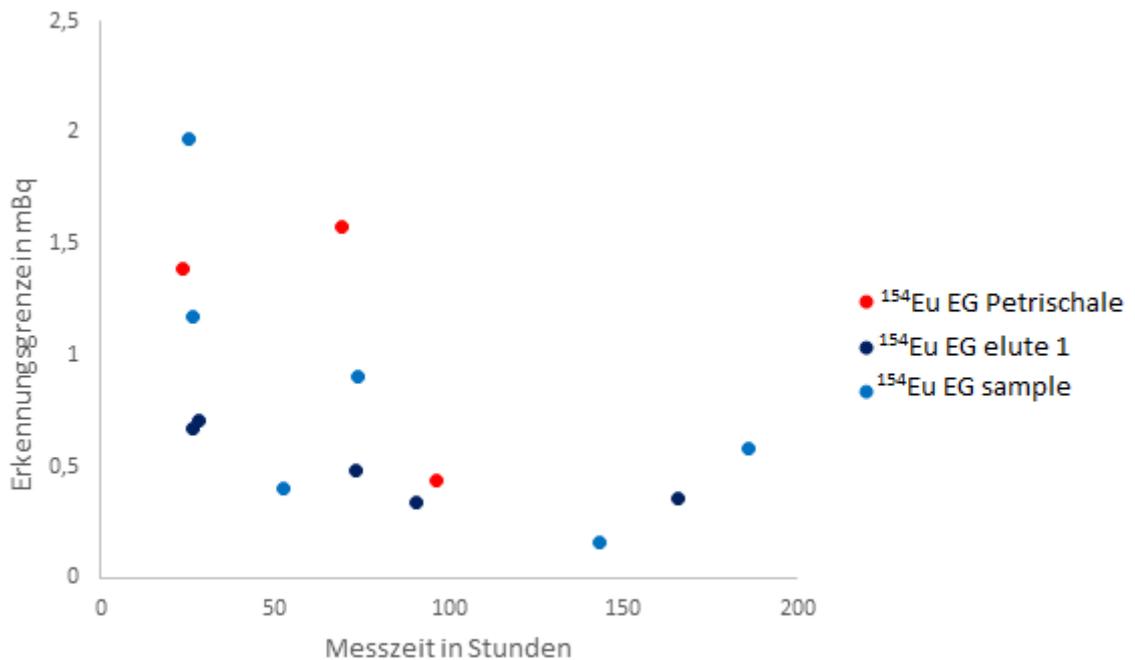


Abbildung 19: Messzeitabhängige Erkennungsgrenzen in mBq von ¹⁵⁴Eu für die elute 1 und sample-Fractionen (in der 10mL-Gammamessgeometrie) sowie der nicht aufgeschlossenen Wurzelprobe (Petrischalen-Messgeometrie)

Es ist zu erkennen, dass die Aufarbeitung der Proben einen Vorteil in Bezug auf die Nachweiswahrscheinlichkeit von ¹⁵⁴Eu mit sich bringt. Für Messzeiten < 50 Stunden kann die

Erkennungsgrenze für ^{154}Eu durch das Abtrennen anderer Radionuklide mehr als halbiert werden. Konkret bedeutet das eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit von ^{154}Eu in den einzelnen Proben, obwohl während der Probenaufarbeitung ein Verlust an Analyt auftritt.

In Abbildung 20 sind die berechneten Nachweisgrenzen für ^{241}Am und ^{154}Eu in mBq für die Fraktionen sample und elute 1 der Festphasenextraktion gezeigt. Die Nachweisgrenzen liegen charakteristischerweise etwa um den Faktor 2 über den Erkennungsgrenzen.

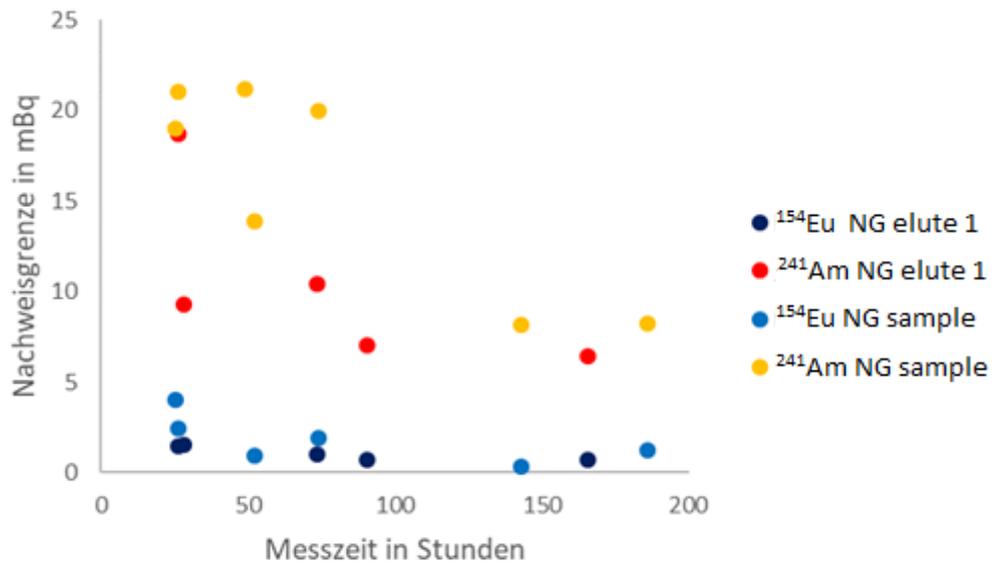


Abbildung 20: Nachweisgrenzen von ^{154}Eu und ^{241}Am in mBq den sample- und elute 1-Fractionen der Festphasenextraktion in der 10mL-Gammamessgeometrie in mBq in Abhängigkeit der Messzeit

7. Bestimmung von Transferfaktoren für ^{154}Eu und ^{241}Am vom Boden in die Wurzeln der Roggenpflanzen

Um Transferfaktoren von ^{241}Am und ^{154}Eu zu bestimmen, wurden Wurzelproben nach dem entwickelten Verfahren aufgeschlossen. Es wurde auf Plutoniumchemie und die Verwendung des TEVA-Harzes verzichtet, da die Analyten letztendlich mittels Gammamessungen quantifiziert wurden. Hierbei wurden jeweils drei Proben pro Pflanzreihe gewählt. Die Proben wurden so gewählt, dass eine größtmögliche Wurzelmasse pro Probe verfügbar ist. Die einzelnen Bodenproben stammen aus dem direkten Bereich des Wurzelballens der zugehörigen Wurzelprobe und wurden bereits in Vorversuchen gammaspektrometrisch als getrocknete Probe in der Petrischalen-Messgeometrie gemessen. In diesen Versuchen konnte ^{154}Eu in keiner der Wurzelproben nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Gammamessungen sind in Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 28: Bestimmung der ²⁴¹Am Transferfaktoren vom Boden in die Wurzel der Roggenpflanze. In der Spalte „Wurzel gemessen“ handelt es sich um die sich direkt aus der Gammamessung ergebenden Aktivitäten. In der Spalte „Wurzel korrigiert“ wurden die Aktivitäten mit Hilfe der durchschnittlichen Wiederfindungsrate von ²⁴¹Am in dem gewählten Verfahren korrigiert. Für die Berechnung des Standardfehlers des Mittelwertes wurde k = 1 gewählt.

Probe	Boden	Bq/g ²⁴¹ Am		Transferfaktor
		Wurzel gemessen	Wurzel korrigiert	
S.c. 5 R	0,301	0,031	0,030	0,10
S.c. 7 R	0,284	0,042	0,041	0,15
S.c. 13 R	0,4171	0,043	0,041	0,10
Mittelwert				0,12
Standardfehler des Mittelwertes				0,07
K 4 R	0,258	0,050	0,049	0,19
K 14 R	0,272	0,047	0,047	0,17
K 15 R	0,264	0,135	0,133	0,51
Mittelwert				0,29
Standardfehler des Mittelwertes				0,246
L.n. 1 R	0,098	0,030	0,029	0,30
L.n. 2 R	0,113	0,095	0,093	0,83
L.n. 3 R	0,1901	0,058	0,057	0,30
Mittelwert				0,48
Standardfehler Mittelwert				0,257
Gesamtmittelwert				0,29
Standardfehler des Gesamtmittelwertes				0,11

Die ermittelten Transferfaktoren für die Proben K 15 R und L.n. 2 R werden als Ausreißer betrachtet. Die sich ohne die Ausreißer-Werte ergebenden Mittelwerte und zugehörigen Standardfehler sind in Tabelle 29 gezeigt und in Abbildung 21 graphisch dargestellt.

Tabelle 29: Mittelwerte und Standardfehler ($k = 1$) der mittleren Transferfaktoren aus Tabelle 28 ohne Berücksichtigung der Ausreißer

Reihe	Transferfaktor
S.c. Mittelwert	0,12
Standardfehler	0,07
K Mittelwert	0,18
Standardfehler	0,13
L.n. Mittelwert	0,30
Standardfehler	0,18
Gesamtmittelwert	0,19
Standardfehler	0,07

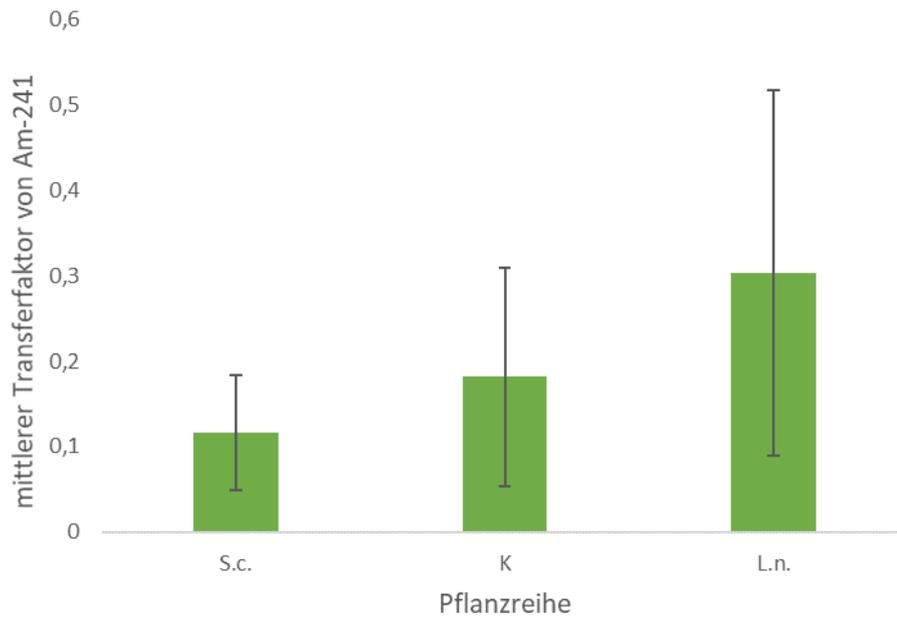


Abbildung 21: Graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 29 . Gezeigt sind die mittleren Transferfaktoren von ^{241}Am aus dem Boden in die Wurzel des Roggengrüns mit dem Standardfehler des Mittelwertes als Fehlerbalken

Basierend auf der (begrenzten) Datenlage lässt sich kein signifikanter Einfluss der Anwesenheit eines Pilzes in der Pflanzreihe auf den Transfer von ^{241}Am aus dem Boden in die Wurzel der Roggenpflanze zeigen.

8. Zusammenfassung

Der Aufschluss der Boden- und Wurzelproben und die Abtrennung der Analyten mittels Festphasenextraktion ist gelungen.

Die verwendeten Aufschlussmethoden (4.3 und 4.3.3, Aufschluss in 4 M HCl der Wurzelproben und Mikrowellenaufschluss mit HNO₃ konz. der Bodenproben) sind mit Wiederfindungsraten von um die 70 % für beide Analyten optimierbar, jedoch für diese Zwecke ausreichend. Es ist nicht bekannt, wie vollständig der Aufschluss der Wurzelproben ist, bzw. welcher Anteil der in der Gammamessung ermittelten Aktivität an ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu in Bodenresten gebunden ist, welche auch nach der zusätzlichen Säuberung (4.3 und 5.7) noch den Wurzeln anhaften. Im Filterpapier nach dem Aufschluss der Wurzelproben finden sich im Gammaskpektrum ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu, welche mangels einer Gamma-Messgeometrie für das Filterpapier nicht quantifiziert werden können. Auf die Entwicklung einer entsprechenden Messgeometrie zur Quantifizierung des Einflusses anhaftender Bodenreste auf die gemessene Aktivität der Wurzelproben wurde verzichtet. Aufgrund der geringen Menge an zurückbleibendem Bodenskelett wurde dieser Einfluss als vernachlässigbar klein angesehen.

Die Festphasenextraktion stellt generell ein unkompliziertes Verfahren dar, um die in Lösung gebrachten Analyten von übrigen Radionukliden abzutrennen. Zudem bietet die Methode die Möglichkeit, aus dem Harz oder anderen Fraktionen der Trennung andere Analyten für weitere Experimente zu gewinnen. Für quantitative Messungen anderer Radionuklide sollte jedoch die Wiederfindungsrate nach dem Aufschluss für jeden anderen möglichen Analyten separat ermittelt werden. Anhand der Gammamessung lässt sich keine Aussage über die chemische Spezies des Analyten treffen. Gegebenenfalls kann, insbesondere für die Bodenproben, eine Aussage über die Gebundenheit der Analyten in der Matrix über die Wiederfindungsrate und die im Filtrückstand enthaltene Aktivität getroffen werden, sofern eine geeignete Messgeometrie vorliegt.

Die Quantifizierung der Analyten mittels LSC scheitert an der Empfindlichkeit der Messmethode in Bezug auf die erwartete Aktivität von ¹⁵⁴Eu und den erhöhten Hintergrund in den abgetrennten Proben, der vermutlich aus der unvollständigen Abtrennung weiterer Radionuklide herrührt. Eine abschließende Identifikation dieser unvollständig abgetrennten Radionuklide ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen. Aufgrund der Ergebnisse aus 5.4 ist es unwahrscheinlich, dass es sich um einzelne Gammaemitter handelt. Diese wären in den elute 1 Fraktionen der Proben im Gammaskpektrum nachweisbar gewesen. Aus 5.6.1 und 5.6.2 ergibt

sich, dass es sich nicht um Uran oder Plutonium handelt. Die in 5.6.1 besprochenen Isotopenverhältnisse von Plutonium entsprechen nicht dem aus den LSC-Spektren ermittelten Verhältnis an Alpha- und Betastrahlung, die nicht den Analyten zugeordnet werden können. Eine Kontamination mit Uran ist unwahrscheinlich. Die in der Literatur beschriebene, spezifische Aktivität von ^{241}Am in Hot Particles aus der Sperrzone in Tschernobyl übersteigt die von ^{238}U um drei Größenordnungen [20]. Eine Erhöhung der gemessenen Alphaaktivität um einen Faktor von ca. 1,5 durch Uran kann praktisch ausgeschlossen werden. Aufschluss über die Art der Kontamination können weitere massen- oder alphaspektrometrische Untersuchungen zeigen. Diese sind jedoch durch die Mischung der Probe mit dem organischen LSC-Cocktail mit vergleichsweise großem experimentellen Aufwand verbunden.

Auch bei vollständiger Abtrennung anderer Radionuklide aus der Probe ist die verwendete Methode der LSC aufgrund des Untergrundes im Betaspektrum für die vorliegende Fragestellung der Gammaskpektrometrie nicht überlegen. Der Untergrund von ca. 0,5 Bq liegt etwa im Bereich des 100-Fachen der ^{154}Eu Aktivität, was einen Nachweis von ^{154}Eu vor diesem Untergrund im Rahmen dieser Arbeit nahezu unmöglich macht. Eine Verbesserung der Nachweisbarkeit von ^{154}Eu kann durch den Vergleich mit dem Spektrum eines ^{154}Eu -Standards und die Wahl geeigneter Kanäle zur Auswertung erreicht werden. Auch eine Änderung der verwendeten Chemikalien oder des LSC-Cocktails können die Nachweisbarkeit von ^{154}Eu verbessern. Der Aufwand einer solchen Optimierung der verwendeten LSC-Methode im Hinblick auf ^{154}Eu ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gerechtfertigt.

In den hier durchgeführten Versuchen zeigten die elute 1-Fractionen der Bodenproben eine leichte gelbliche Färbung, die in 5.10 ausgewerteten Beta-Triplespektren dieser Proben legen die Vermutung nahe, dass es sich um einen Farb-Quencheffekt handelt. Diese Theorie wurde nicht weiter untersucht, da sich die Methode der LSC, wie sie hier verwendet wurde, als grundlegend ungeeignet für die analytische Fragestellung herausgestellt hat.

Zur Bestimmung von Transferfaktoren vom Boden in die Wurzel der Roggenpflanze wurden mit der optimierten, jedoch vereinfachten Methode (Verzicht auf TEVA-Resin und Redoxchemie von Plutonium) mehrere Wurzelproben aufgetrennt und gemessen. Der Aufschluss der Proben wurde wie in 4.3 beschrieben durchgeführt, für die Festphasenextraktion wurde das DGA-Harz wie in 4.6 beschrieben verwendet. Die hier zur Verfügung stehenden Wurzelproben sind deutlich kleiner als die Proben, anhand derer die Methode entwickelt wurde. Dementsprechend ist die Aktivität an ^{154}Eu geringer und liegt hier bei allen Proben unterhalb der Nachweisgrenze. Es ist davon auszugehen, dass der Gehalt an ^{154}Eu und damit der Transferfaktor für die

Wurzelproben bei einer größeren Menge pro Probe hätte bestimmt werden können. Ein klarer Vorteil des Aufschlusses der Proben im Gegensatz zur herkömmlichen Quantifizierung mittels der Petrischalen-Messgeometrie-Methode besteht auch darin, dass auch größere Mengen an Probe vereinigt und die Detektionswahrscheinlichkeit der Analyten dadurch gesteigert werden kann. Die genaue Masse an Probe, welche so auf einmal verarbeitet werden kann, muss noch ermittelt werden. Die Petrischale ist mit ca. 4-5 g unzerkleinerter Wurzel bereits gefüllt, eine höhere Schale würde auf eine geringere Messeffizienz und somit auf eine höhere Nachweisgrenze hinauslaufen. Es ist in Kapitel 7 kein Einfluss der Pilze auf den Transfer von ^{241}Am aus dem Boden in die Wurzel der Roggenpflanzen zu erkennen. In diesen Versuchen wurde jedoch die Bioverfügbarkeit der Radionuklide im Boden nicht berücksichtigt. Eine größere Anzahl an Proben würde die statistische Sicherheit der Messergebnisse verbessern. Daher wird eine Wiederholung der Bestimmung der Transferfaktoren von ^{154}Eu und ^{241}Am mit einer größeren Anzahl an Proben sowie einer größeren Masse der einzelnen Proben (zur Verbesserung der Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{154}Eu) und unter Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit der Radionuklide vorgeschlagen.

Die Gesamtzeit für die Ermittlung der Aktivität der Analyten in einer Bodenprobe beläuft sich für die Bohrlochdetektor-Geometrie auf weniger als einen Arbeitstag, ebenso die Variante mit den Filterpapieren und der Petrischale. Hier sind für die Wahl der Methode der zur Verfügung stehende Detektor sowie die Masse an Boden, die als Probe vorhanden ist, ausschlaggebende Kriterien. In ein Gefäß für den Bohrlochdetektor passen bis zu 4,5 g Boden, eine Petrischale fasst ca. 70 g. Ist nur die Aktivität der elute 1 Fraktion von Interesse, so kann diese Messung übersprungen werden. Für die Veraschung der Probe werden inklusive Auskühlen des Muffelofens 24 Stunden veranschlagt. Der Mikrowellenaufschluss ohne Flusssäure und die Auftrennung mittels Festphasenextraktion belaufen sich auf etwa einen halben Arbeitstag. Hier lässt sich, genau wie während der Veraschung, mit mehreren Proben parallel arbeiten. Für eine Bodenprobe von ca. 4,5 g Gewicht wird ca. 1 Tag für die Gammamessung der elute 1 Fraktion veranschlagt. So ergibt sich eine gesamte Arbeits- und Messzeit von 3 Tagen pro Bodenprobe, parallele Bearbeitung mehrerer Proben nicht eingerechnet.

Für Wurzelproben von 3-4 g Gewicht verlängert sich die Messzeit der elute 1 Fraktion auf 3 Tage, also insgesamt 6 Tage pro Probe. Die jeweiligen Arbeits- und Messzeiten sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30: Zusammenfassung der Gesamtarbeits- und Messzeit für die Quantifizierung von ^{241}Am und ^{154}Eu in Boden- und Wurzelproben nach der in Kapitel 6 verwendeten Methode

Probenart	Masse	Vorbereitung	Veraschen	Aufschluss und Festphasenextraktion	Gammamessung elute 1 Fraktion	Gesamtarbeits- und Messzeit
Bodenprobe	ca. 4,5 g	0,5 h	24 h	0,5 Arbeitstage	1 Arbeitstag	3 Tage
Wurzel	bis ca. 5 g	1 h	24 h	0,5 Arbeitstage	3 Arbeitstage	6 Tage

9. Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Georg Steinhauser für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit sowie bei Prof. Dr. Clemens Walther für das Koreferat.

Mein besonderer Dank gilt Wolfgang Schulz für seine Betreuung und die geduldige Beantwortung sehr vieler Fragen.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Institutes für Ihre Unterstützung und ihre große Hilfsbereitschaft bedanken.

Bei meinen Eltern und meiner Schwester möchte ich mich für die große Unterstützung bedanken, ohne die ich es nicht bis zu dieser Arbeit geschafft hätte.

10. Literaturverzeichnis

- [1] Chatterjee, S.; Sarma, M.K.; Deb, U. Steinhauser, G.; Walther, C.; Gupta, D.K.; „Mushrooms: from nutrition to mycoremediation,“ *Environ Sci Pollut Res*, 2017 (24), pp. 19480-19493
- [2] Schulz, W.; Gupta, D.K.; Großmann, S.; Kothe, E.; Wollenberg, A.; Günther, A.; Raff, J.; Dubchak, S.; Steinhauser, G.; Walther, C. „Using saprophytic fungi for the short-to-mid-term stabilization of radionuclides in soils, Barcelona, Migration, 2017.
- [3] Salbu, B.; Kashparov, V.; Lind, O.C.; Garcia-Tenorio, R.; Johansen, M.P.; Child, D.P.; Roos, P.; Sancho, C.: „Challenges associated with the behaviour of radioactive particles in the environment,“ *Journal of Environmental Radioactivity*, 2018 (186), pp. 101-115
- [4] Kashparov, V.A.; Oughton, D.H.; Zvarich, S.I.; Protsak, V.P.; Levchuk, S.E.; „Kinetics of fuel particle weathering and 90Sr mobility in the Chernobyl 30-km exclusion zone,“ *Health & Physics*, 1999, 76(3), pp. 251-259
- [5] Kashparov, V.A.; Ahamdach, N.; Zvarich, S.I.; Yoschenko, V.I.; Maloshtan, I.M.; Dewiere, L.; „Kinetics of dissolution of Chernobyl fuel particles in soil in natural conditions,“ *Journal of Environmental Radioactivity*, 2004, (72), pp. 335-353
- [6] Steinhauser, G.; Brandl, A.; Johnson, T.E.; „Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts,“ *Science of the Total Environment*, 2014, (470-471), pp. 800-817
- [7] Kashparov, V.A.; Protsak, V.P.; Ahamdach, N.; Stammose, D.; Peres, J.M.; Yoschenko, V.I.; Zvarich, S.I.; „Dissolution kinetics of particles of irradiated Chernobyl nuclear fuel: influence of pH and oxidation state on the release of radionuclides in the contaminated soil of Chernobyl,“ *Journal of Nuclear Materials*, 2000, (279), pp. 225-233
- [8] International Atomic Energy Agency, *Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments*, Wien, 2010, p.5
- [9] Nucleonica, Karlsruhe Nuclide chart online, <https://nucleonica.com/Application/KNCOPlus.aspx>. [Zugriff am 27.11.2018]
- [10] Nucleonica, Nuclide Datasheets, <https://nucleonica.com/Application/Datasheet.aspx>. [Zugriff am 15.11.2018].
- [11] Brozynski, P.; „Migration von Radionukliden in Bodenproben aus der nördlichen Ukraine“, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz 2016.
- [12] Agapkina, G.I.; Tikhomirov, F.A.; Shcheglov, A.I.; „Association of Chernobyl-derived ²³⁹+²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs with organic matter in the soil solution,“ *J. Environm. Radioactivity*, 1995, 29 (3), pp. 257-269

- [13] Lehto, J.; Hou, X.; „Chemistry and Analysis of Radionuclides,“ Wiley-VCH, Weinheim, 2011, Kapitel 15: Radiochemistry of the Actinides, pp.239-308
- [14] Huang, H.; Ding, S.; Liu, N.; Wu, Y.; Su, D.; Huang, S.; „Extraction of trivalent americium and europium from nitric acid solution with a calixarene-based diglycolamide,“ *Separation and Purification Technology*, 2014, (123), pp. 235-240
- [15] Zahnow, M.; „Der Einfluss verschiedener Salzkonzentrationen auf die Speziation, Mineralisation und Sorption von Radium“, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2018
- [16] Deutsches Institut für Normung e.V.; „Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung Grundlagen und Anwendungen (ISO 11929:2010)“, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2011
- [17] Lehto, J.; Hou, X.; „Chemistry and Analysis of Radionuclides,“ Wiley-VCH, Weinheim, 2011, Kapitel 1: Radionuclides and their Radiometric Measurement, pp.1-24
- [18] Perkin Elmer, Produktdaten Ultima Gold AB LSC-Cocktail, <http://www.perkinelmer.de/product/ultima-gold-ab-2x5-l-6013309>. [Zugriff am 27.11.2018].
- [19] Triskem, *Product sheet DGA Resin*, <http://www.triskem-international.com/scripts/files/5b0bc8936591b7.05814027/DGA%20RESIN-EN.pdf> [Zugriff am 27.11.2018]
- [20] Bondarkov, M.D.; Zheltonozhsky, V.A.; Zheltonozhskaya, M.V.; Kulich, N.V.; Maksimenko, A.M.; Farfán, E.B.; Jannik, G.T.; Marra, J.C.; „Assessment of the radionuclide composition of "Hot Particles" sampled in the Chernobyl nuclear power plant fourth reactor unit,“ *Health Phys.*, 2011, 101(4), pp. 368-374
- [21] Triskem, *Product sheet TEVA Resin*, <http://www.triskem-international.com/scripts/files/5b0bc8e59c0aa1.13427664/TEVA%20RESIN-EN.pdf> [Zugriff am 27.11.2018]
- [22] Schwedt, G.; „Taschenatlas der Analytik,“ 3 Hrsg., Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 2007, Kapitel 7: Atomspektrometrische Methoden, p.92
- [23] Pottgießer, S.; „Bestimmung von ⁹⁰Sr und Plutonium in Umweltproben aus norddeutschen Trinkwassergewinnungsgebieten“, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2017.
- [24] Makarova, T.P.; Bibichev, B.A.; Domkin, V.D.; „Destructive Analysis of the Nuclide Composition of Spent Fuel of WWER-440, WWER-1000 and RBMK-1000 Reactors,“ *Radiochemistry*, 2008, 50 (4), pp. 361-370
- [25] Choppin, G.; Liljenzin, J.-O.; Rydberg, J.; Ekberg, C.; „Radiochemistry and Nuclear Chemistry,“ Elsevier, Heidelberg, 4. Auflage, 2013, Kapitel 14: The Actinide and Transactinide Elements, pp. 406-439

11. Anhang

Tabelle 31: Einwaagen der verwendeten Boden- und Wurzelproben in g

Probe	Art	Einwaage in g
bS 1	Boden	6,73
bR 2	Wurzel	3,00
bR 3	Wurzel	5,81
bR 4	Wurzel	3,17
bR 5	Wurzel	4,06
bR 6	Wurzel	3,55
bR 7	Wurzel	3,83
bS 8	Boden	6,09
bS 10	Boden	4,39
bS 11	Boden	4,41
bS 13	Boden	4,42
bS 14	Boden	4,22
bS 15	Boden	4,43
bS 16	Boden	4,43
S.c. 5 R	Wurzel	2,49
S.c. 7 R	Wurzel	3,52
S.c. 13 R	Wurzel	1,66
K 4 R	Wurzel	1,10
K 14 R	Wurzel	1,02
K 15 R	Wurzel	0,94
L.n. 1 R	Wurzel	2,29
L.n. 2 R	Wurzel	1,07
L.n. 3 R	Wurzel	1,31

Tabelle 32: Messwerte der ICP-MS-Messung der ^{242}Pu -kalibrationsreihe, einer HCl-Blankprobe und der verdünnten Probe bS 1 aus Versuch 4.6

	^{129}Xe	$^{235}\text{U-235}$	^{238}U	gemessene counts				^{242}Pu
				^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Am	^{241}Pu	
Blank	5019,36492	3,666684	414,675254	2,00001067	3,33334667	1,666676	2,66668	2,00001067
10 ppt ^{242}Pu	4521,50579	3,666684	130,334636	4,000016	2,33334267	1,000004	1,000004	1718,45911
Blank	4910,31998	4,33335333	386,3409	1,000004	1,000004	3,33334667	1,666676	10,0000453
100 ppt ^{242}Pu	4626,54179	6,66670133	501,345323	7,6667	8,00003733	5,00002	2,66668	23274,7751
Blank	4861,30012	3,33334667	365,340069	1,66667333	2,33334533	1,33333867	0,33333467	62,6670747
1 ppb ^{242}Pu	4690,56718	4,33335333	845,031981	23,6667827	45,0002813	25,0001507	33,33352	238120,094
Blank	5278,4711	3,000012	381,674164	2,33335067	1,33333867	1,33333867	0,66666933	577,349206
Blank	6286,60859	3,00001467	365,340283	2,000008	1,33333867	2,00001067	0,33333467	348,006272
Blank	5271,80495	5,00002	361,673177	0,33333467	3,00002	2,66667733	0,33333467	253,337075
bS 1 1:100	6324,6271	4344,77576	588788,194	145,334907	4,666688	6,00003467	5,33335467	1074,05163
Blank	4257,07858	1,33333867	362,007011	2,66667733	0,66666933	1,33333867	1,000004	153,335091

Tabelle 33: Messwerte der ICP-MS-Messung von einer HCl-Blankprobe und der verdünnten Probe bS 8 aus Versuch 4.6

	^{129}Xe	^{235}U	^{238}U	gemessene counts				^{242}Pu
				^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Am	^{241}Pu	
Blank	4376,45325	5,00002267	302,004971	2,33334267	2,000008	1,33333867	1,66667333	6,00002667
bS 8 1:10	4338,10706	2635,62471	338117,841	97,334072	13,0000627	18,000088	21,6667747	6,33336133
Blank	3987,31826	3,33334667	314,005261	2,33334267	1,33333867	2,000008	2,000016	5,66668933

Tabelle 34: Messdaten zur Kalibrationsreihe von ^{238}U , im Vorfeld dieser Arbeit aufgenommen. Die gemessenen counts wurden bereits auf das Signal von ^{129}Xe normiert und der Untergrund abgezogen

^{238}U	counts, normiert auf ^{129}Xe
10 ppt	0,5685992
50 ppt	1,39853305
100 ppt	5,47137346
200 ppt	10,6786552
300 ppt	16,6415078
400 ppt	22,3853787
500 ppt	28,540112

Tabelle 35: In dieser Arbeit verwendete Standardparameter der Firma Hidex für die α - β -Diskriminierung

PARAMETER	WERT
MAXIMUM COUNTS	399999
IONIZED DELAY	5 S
COINCIDENCE TIME	35 NS
COOLING	YES
GAIN	28
Y-OFFSET	1
ALPHA TAIL OFFSET	1
ALPHA DELAY TIME	55
ALPHA GATE OPEN TIME	600
SPILL TO B	NO
GUARD	YES
SCREEN CPM	NONE
ROI 1 B	5-1023
ROI 2 A	300-1023

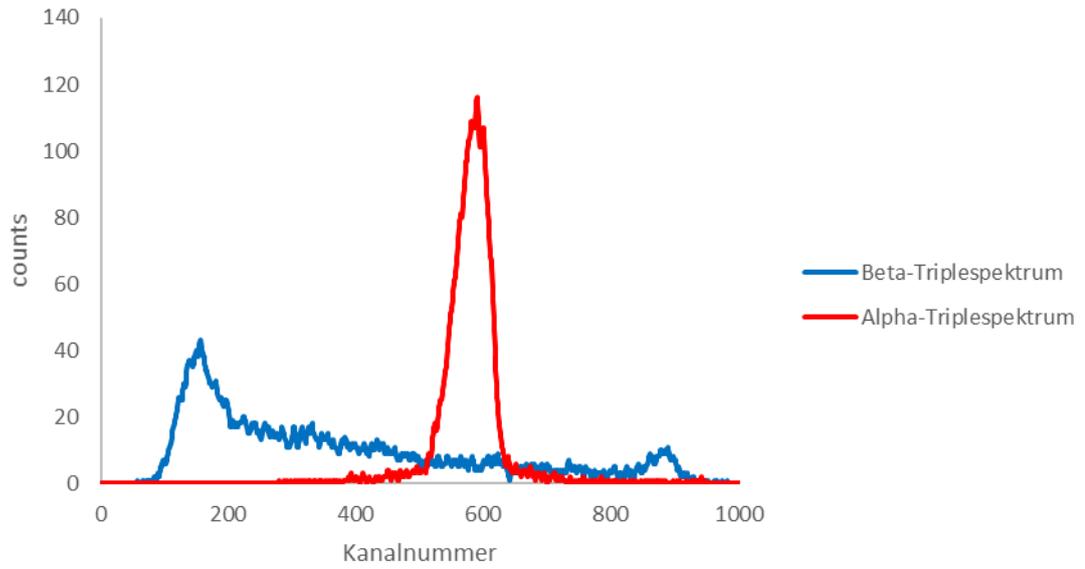


Abbildung 22: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bR 4 elute 1 bei einem PLI von 4

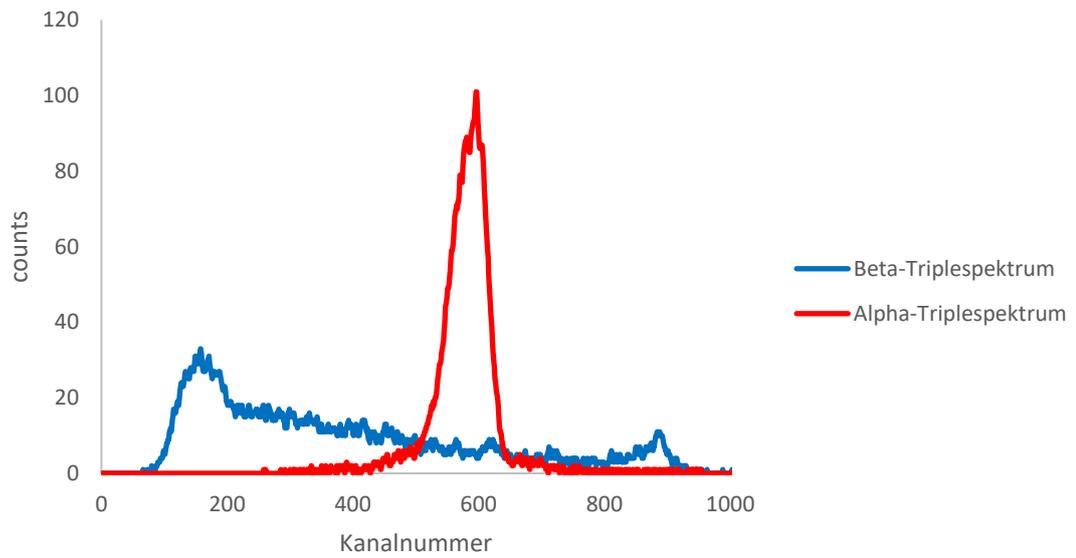


Abbildung 23: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bR 5 elute 1 bei einem PLI von 4

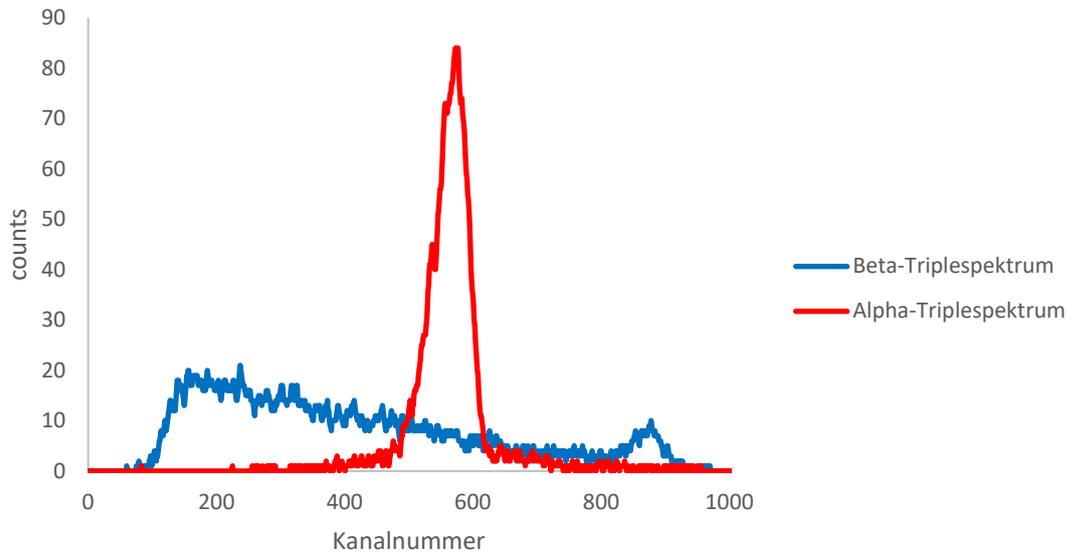


Abbildung 24: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bR 6 elute 1 bei einem PLI von 4

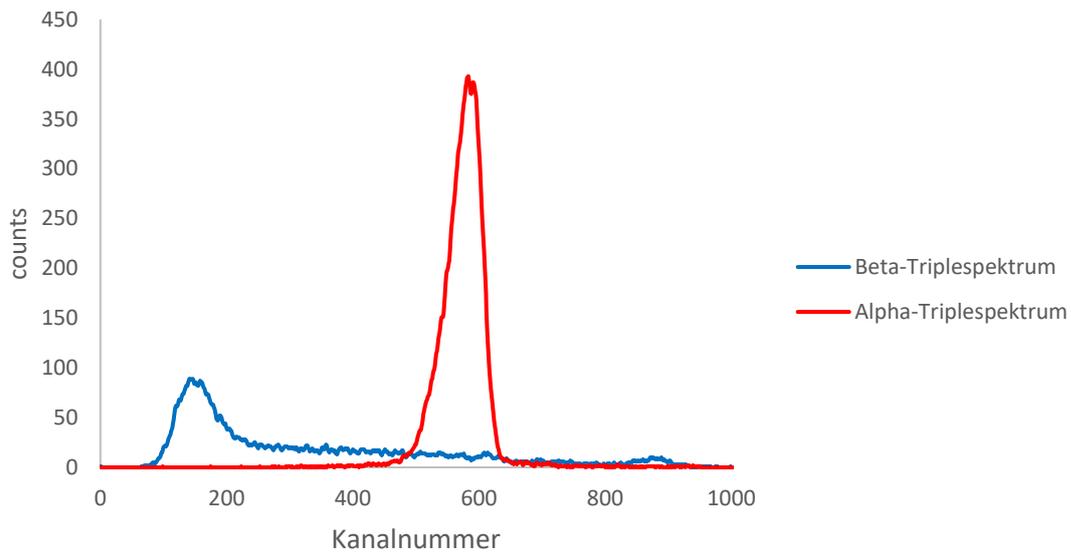


Abbildung 25: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bR 7 elute 1 bei einem PLI von 4

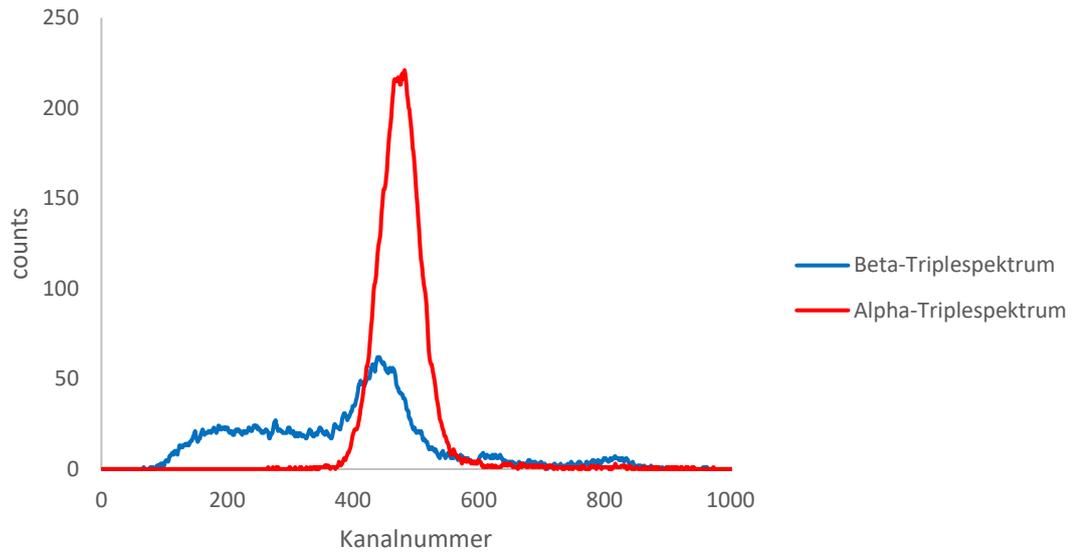


Abbildung 26: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bS 11 elute 1 bei einem PLI von 4

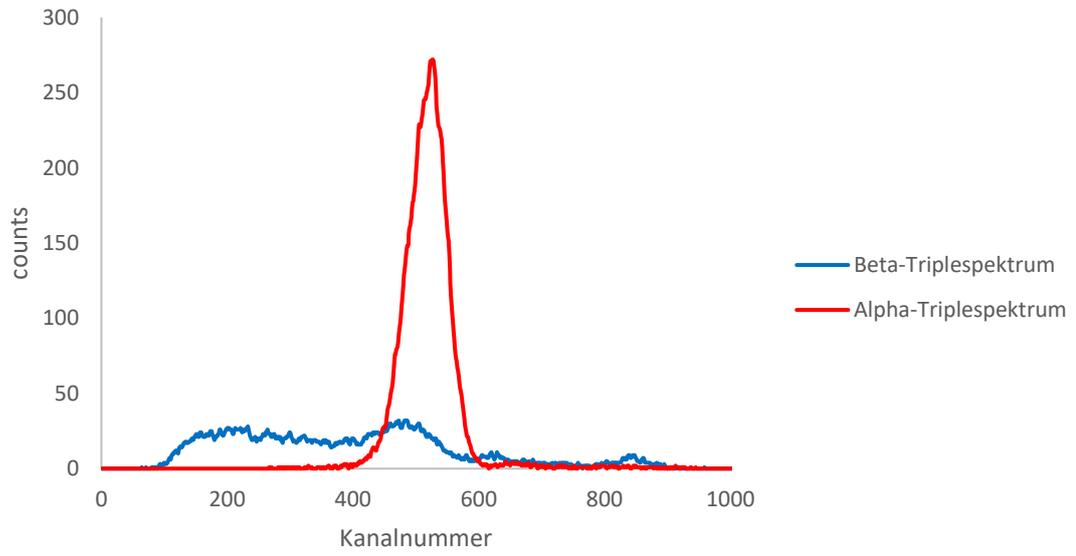


Abbildung 27: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bS 13 elute 1 bei einem PLI von 4

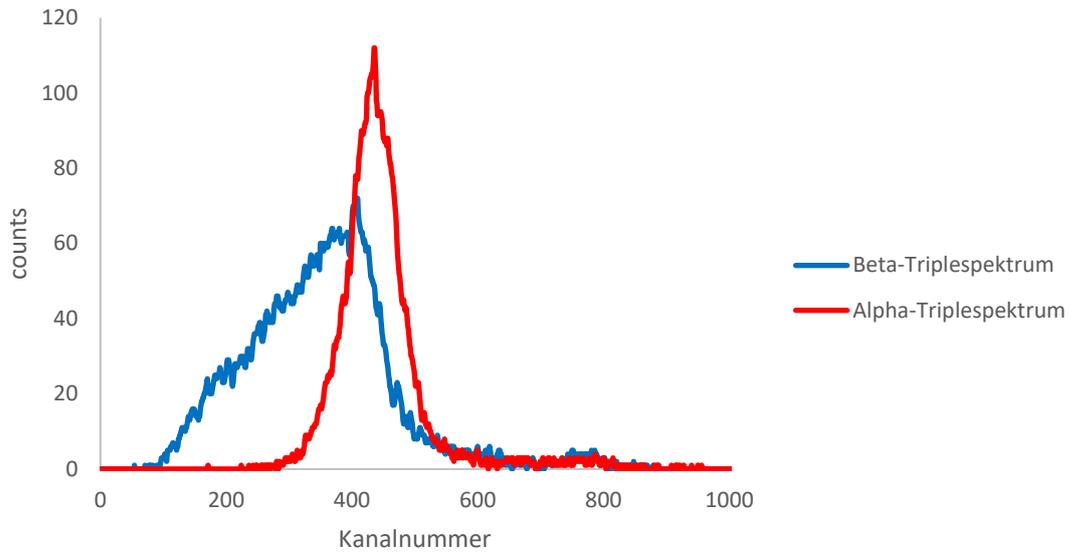


Abbildung 28: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bs 15 elute 1 bei einem PLI von 4

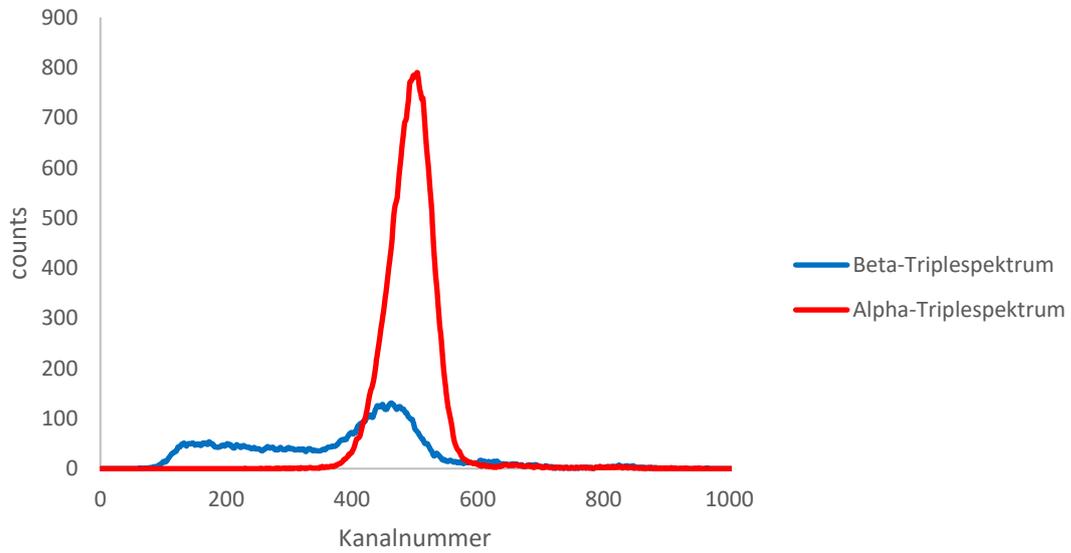


Abbildung 29: je ein Alpha- und Betatriplespektrum der Probe bs 16 elute 1 bei einem PLI von 4

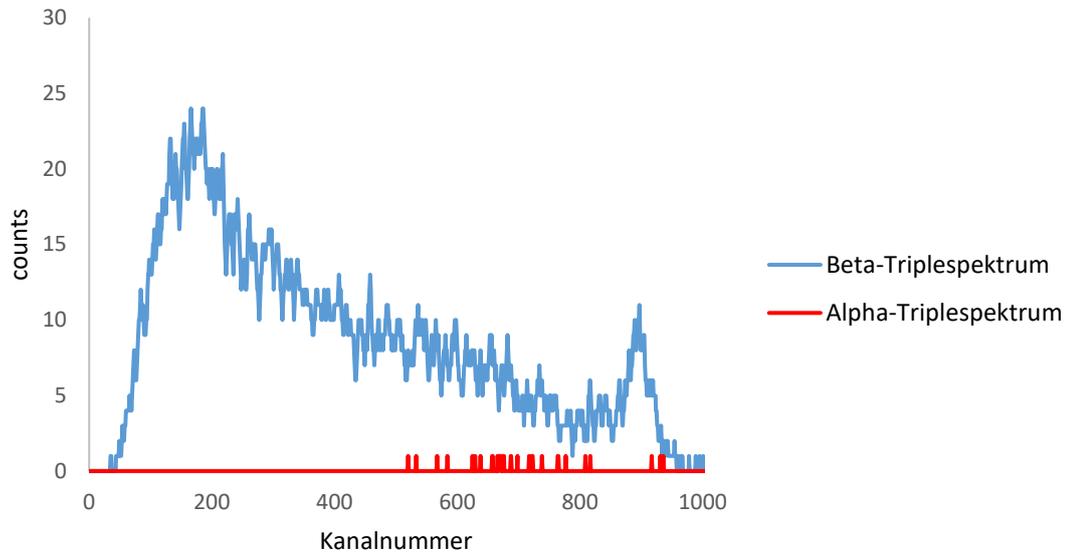


Abbildung 30: Alpha- und Betatriplespektrum der 0,1 M HCl-blank-Probe bei einem PLI von 4

Tabelle 36: Für die Berechnungen in 4.6 verwendeten spezifischen Aktivitäten der Uran- und Plutoniumisotope

Nuklid	Spezifische Aktivität in Bq/g
^{235}U	$8 \cdot 10^4$
^{238}U	$1,24 \cdot 10^4$
^{238}Pu	$6,24 \cdot 10^{11}$
^{239}Pu	$2,29 \cdot 10^9$
^{240}Pu	$8,4 \cdot 10^9$
^{241}Pu	$3,83 \cdot 10^{12}$
^{242}Pu	$1,46 \cdot 10^8$

Tabelle 37: Ergänzend zu Kapitel 6, Bestimmung charakteristischer Grenzen: In $u^2 \text{rel}(w)$ eingehende Parameter und Unsicherheiten für die Berechnung der Nachweisgrenze von ^{241}Am in der 10mL-Messgeometrie

Größe x	Wert	Unsicherheit u	u^2/x^2	Ursprung
Einwaage QCY	10,48 g	0,001	$9,10 \cdot 10^{-9}$	Genauigkeit Waage
Verdünnungsfaktor	0,0255	2,77E-06	$1,18 \cdot 10^{-8}$	Berechnet aus Genauigkeit Waage
Zerfall ^{241}Am	0,997	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-6}$	Berechnet aus Angaben im Zertifikat des Standards
Aktivität ^{241}Am	1080 Bq/g	33,48	$9,61 \cdot 10^{-4}$	Zertifikat Standard
counts Kalibration	23690	173,38	$5,36 \cdot 10^{-5}$	Genie-Software