



---

# Separation von Radiosilber aus Umweltproben

---

## Masterarbeit

Eingereicht von

Dorian Zok

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science Analytik

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Fakultät für Mathematik und Physik

**Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover**

Erstprüfer: Prof. Dr. Georg Steinhauser

Zweitprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Hannover, 20. September 2017

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>3</b>
2.1	Chemische und physikalische Eigenschaften des Silbers . . . . .	3
2.2	Zerfall und Bildung von Radionukliden . . . . .	4
2.2.1	Aktivität und Radioaktiver Zerfall . . . . .	4
2.2.2	Neutroneneinfang und Kernspaltung . . . . .	5
2.3	Radioaktive Isotope des Silbers . . . . .	6
2.3.1	Charakteristika von Radiosilber . . . . .	6
2.3.2	Entstehung von Radiosilber . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>9</b>
3.1	Analytische Methoden . . . . .	9
3.1.1	Gamma-Spektrometrie . . . . .	9
3.1.2	Optische Emissionsspektroskopie . . . . .	16
3.1.3	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	17
3.1.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	18
3.1.5	Ionenchromatographie . . . . .	18
3.2	Separationsmethoden . . . . .	20
3.2.1	Präzipitation von Silbersalzen . . . . .	20
3.2.2	Autodeposition auf Kupfermaterialien . . . . .	22
3.2.3	Chromatographische Extraktion . . . . .	25
3.3	Umweltmedien . . . . .	28
3.3.1	Wässer . . . . .	28
3.3.2	Böden . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>31</b>
4.1	Präzipitation . . . . .	31
4.2	Autodeposition . . . . .	32
4.2.1	Materialvergleich . . . . .	32
4.2.2	Optimierung . . . . .	33
4.2.3	Reproduzierbarkeit . . . . .	37
4.3	Chromatographische Extraktion . . . . .	38
4.3.1	TBP-Harz . . . . .	38
4.3.2	CL-Harz . . . . .	40
4.4	Umweltmedien . . . . .	43
4.4.1	Wässer . . . . .	43
4.4.2	Böden . . . . .	47

<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>49</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>52</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Anhang</b>	<b>VIII</b>
A.1 Ergänzungen zur Gammaskpektrometrie . . . . .	VIII
A.2 Ergänzungen zur chromatographischen Trennung . . . . .	IX
A.3 Ergänzungen zur Oberflächenanalytik . . . . .	X
A.4 Kalibriergeraden der OES- und IC-Messungen . . . . .	XI
A.5 Ergänzungen zur Bodenextraktion . . . . .	XIII
A.6 Chemikalienliste . . . . .	XIV
A.7 Statistische Tabellen . . . . .	XV
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>XVII</b>

## Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Methode für die Separation von Silber aus unterschiedlichen Umweltmedien. Über das Vorhandensein von Radiosilber ( $^{108m}\text{Ag}$  und  $^{110m}\text{Ag}$ ) in realen Umweltproben soll so ein forensischer Anzeiger für den Zustand eines Kernreaktors im Falle eines ernstzunehmenden Störfalls gewonnen werden.

Für die Separation wurden Fällungen als nicht ausreichende Trennmethode erachtet, die letztlich als mögliche Vorreinigungen abgetan wurden. Deutlich selektiver stellte sich die elektrochemische Reaktion einer Autodeposition auf Kupfermaterialien heraus. Mit dieser Methode war es möglich innerhalb von 3 h unter Laborbedingungen eine Wiederfindungsrate von 78 % zu erreichen. Hinzu kommt, dass die Separation von Silber bei Anwesenheit von deutlich höheren Aktivitäten an Radiocäsium möglich war. Allerdings verminderte sich diese vollständige Separation von Silber und Cäsium mit Anwendung der Methode in realen wässrigen Umweltmedien (Regenwasser und Meerwasser), obwohl die Wiederfindungsrate bei 75 % bleibt. Außerdem findet die Silber Abscheidung in partikulärer Form (200 nm) statt, anstelle von gleichmäßigen Schichten. Folglich wird die Deposition durch die Salinität und die Zusammensetzung der Matrix maßgeblich verändert.

Eine weitere erfolgreiche Methode konnte mit einem speziellen Austauschharz - CL-Harz - getestet werden. Dieses kann für eine dreifache Radionuklidtrennung von Chlor, Iod und Silber genutzt werden, oder lediglich für eine Silbertrennung. In beiden Varianten war es möglich 95 % der gewünschten Silberaktivität in der Elutionslösung zu gewinnen, während eine vollständige Cäsiumtrennung erfolgte. Der Zeitaufwand dieser Methode lag bei der Dreifach-Trennung ungefähr bei einer Stunde und bei der verkürzten Methode bei ungefähr 30 min.

Ein weiterer Aspekt war neben der Separation aus wässrigen Medien eine Bodenextraktion für die Trennung von Silber. Um natürlich Umweltbedingungen möglichst genau zu beschreiben, wurde die Extraktion in einer chloridhaltigen Lösung durchgeführt, weshalb es zu einer Präzipitation von Silber kam. Aufgrund dieser Tatsache war es nicht möglich Silber sequentiell zu extrahieren, da am Ende 90 % der Aktivität im residualen Boden verblieben. Aufgrund von Überladung wurde das Cäsium teils nicht adsorbiert. Das adsorbierte Cäsium lies sich allerdings leicht mobilisieren und gerade aus tonarmen Böden sehr gut extrahieren.

Zwei Methoden konnten für die selektive Separation von Silber aus wässrigen Umweltproben entwickelt werden, die je nach Eigenschaft der Probe unterschiedliche Möglichkeiten bieten. Daneben konnten über die Bodenextraktion einige Erkenntnisse gewonnen werden, auf Grund derer weitere Optimierungen möglich sind.

# 1 Einleitung

Seit der Entdeckung der Radioaktivität durch Henri Becquerel<sup>a</sup> im Jahre 1896 und der fortlaufenden Forschungen von Marie<sup>b</sup> und Pierre Curie<sup>c</sup> entwickelte sich dieses Thema schnell fort. Mit dem weiteren Aufkommen neuer Erkenntnisse und bis dahin unbekannter natürlicher Elemente, sowie dem stetigen Fortschritt in Wissenschaft und Technik ergaben sich völlig ungeahnte Möglichkeiten. Vor allem die Entdeckung der Kernspaltung 1938 durch Fritz Straßmann<sup>d</sup>, Otto Hahn<sup>e</sup> und Lise Meitner<sup>f</sup> ließ die Radioaktivität und die damit verbundene Kernphysik in den Fokus der Wissenschaft rücken. Die Aufrechterhaltung der nuklearen Kettenreaktion wurde dann bereits 1942 im *Chicago Pile* Reaktor von Enrico Fermi<sup>g</sup> erfolgreich erprobt, die noch bis heute genutzt wird. Ebenso wurde die Möglichkeit zur militärischen Nutzung der Kernspaltung in Form von Atombomben 1945 erfolgreich beim *Trinity* Test der USA bestätigt. Es begann ein schier grenzen- und gewissenloser Wettkampf um die Entwicklung und Testung von Atomwaffen und Reaktoren.<sup>1</sup>

Erst viele Jahre später begann sich abzuzeichnen, dass die mit der Testung freigesetzten Substanzen und Elemente eine weitreichende Auswirkung auf die Umwelt und den Mensch haben. Dies war die Geburtsstunde der Radioökologie, die sich mit genau dieser Wechselwirkung von Radionukliden mit der Umwelt beschäftigt.<sup>2</sup> Im Fokus dieser stehen allerdings oft sehr leicht und schnell nachweisbare Radionuklide. Bekannteste Beispiele sind die Isotope des Cäsiums und Iods, aber auch des Urans, Plutoniums, Strontiums, Xenons und Wasserstoffs. Im Vergleich der Freisetzung von Radionukliden wird ebenso häufig auf die Flüchtigkeit von Elementen zurückgegriffen. Je Flüchtiger diese sind, desto mehr wird vom entsprechenden Radionuklid im Falle eines ernstzunehmenden Störfalles freigesetzt. Insgesamt gehen Rechnungen für die atmosphärisch freigesetzte Gesamtaktivität von etwa 5300 PBq im Falle von Tschernobyl, sowie 520 PBq im Falle von Fukushima aus.<sup>3</sup> Bei der Kernspaltung und dem Betrieb von Kernkraftwerken werden jedoch eine Vielzahl von Elementen und Isotopen gebildet, die ebenso relevante Eigenschaften besitzen.<sup>4</sup> Das in dieser Arbeit behandelte Silber mit seinen instabilen Isotopen gehört ebenfalls zu diesen unterrepräsentierten Radionukliden, die selten Erwähnung finden.

In einigen wenigen Arbeiten wurden bereits Erkenntnisse über Radiosilber publiziert. Die Studien zeigen, dass Silber der Bioakkumulation unterliegt. In Land<sup>5,6</sup>- und Meerestieren<sup>7,8</sup> kann Silber vor allen in der Leber und anderen Teilen eingelagert werden. Aber auch in den entsprechenden Lebensräumen findet sich zum Beispiel wie nach dem Reaktorunfall von Fukushima im Meer<sup>9</sup> und im Boden<sup>10</sup> Radiosilber wieder. Ebenso existieren Modellrechnungen zur Endlagerung aller in abgebrannten Brennstoff vorhandenen Isotope und deren zugehörigen Aktivitäten.

---

<sup>a</sup>Henri Becquerel, 1852-1908, französischer Physiker

<sup>b</sup>Marie Skłodowska Curie, 1867-1934, polnisch-französische Physikerin und Chemikerin

<sup>c</sup>Pierre Curie, 1859-1906, französischer Physiker

<sup>d</sup>Fritz Straßmann, 1902-1980, deutscher Chemiker

<sup>e</sup>Otto Hahn, 1879-1968, deutscher Chemiker

<sup>f</sup>Lise Meitner, 1878-1968, österreichische Physikerin

<sup>g</sup>Enrico Fermi, 1901-1954, US-amerikanischer Physiker

Darin findet folglich Silber einen Platz, da dieses durch Aktivierung und Kernspaltung gebildet wird. Mit über 400 Jahren Halbwertszeit des Silber-Isotops  $^{108\text{m}}\text{Ag}$ , ist dieses noch lange Zeit relevant. Die generelle Produktionsraten von Silber sind vom Reaktor-, Steuerstab- und Brennstofftyp abhängig. Durch das Vorhandensein von Radiosilber lassen sich somit auch Rückschlüsse über Reaktorführung und -zustand gewinnen.<sup>11</sup>

Die direkte gamma-spektrometrische Analyse von Silber wird allerdings durch die Überlagerung dieses meist in geringeren Aktivitäten vorkommenden Radionuklides von einer Vielzahl andere Radionuklide überlagert. Probleme stellen vor allem die sehr präsenten Isotope des Cäsiums  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  und Iods  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{I}$ ,  $^{133}\text{I}$ ,  $^{135}\text{I}$  dar. Diese besitzen zum Teil sehr ähnliche Gamma-Energien und können das Signal des Silbers überlagern oder durch große Aktivitäten kann dieses im Compton-Untergrund verloren gehen. Die nachweisstärkste Energie des Isotops  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  mit 658 keV liegt besonders nahe an der Energie des sehr präsenten  $^{137}\text{Cs}$  mit einer  $\gamma$ -Energie von 662 keV. Aber auch das kurzlebige  $^{132}\text{I}$  mit 668 keV liegt dicht am Silber. Es muss also folglich eine Separation von möglichst einer Vielzahl anderer Radionuklide erfolgen. Anschließend können erst kleiner Silber-Aktivitäten in Messungen analysiert werden, wobei dies je nach Expositionspfad aus unterschiedlichen Umweltmatrices erfolgen muss.

Ziel dieser Arbeit ist es daher eine Methode zu entwickeln, um vorhandenes Radiosilber aus unterschiedlichen Umweltmedien zu separieren und dieses mittels Gamma-Spektrometrie zu analysieren.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Chemische und physikalische Eigenschaften des Silbers

Das Element Silber (Ag)<sup>h</sup> setzt sich aus den beiden stabilen Isotopen <sup>107</sup>Ag (51,8 %) und <sup>109</sup>Ag (48,2 %) zusammen. Es gehört aufgrund seines hohen elektrochemischen Standardpotentials ( $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ ,  $E_0 = 0,8 \text{ V}$ ) zu den Edelmetallen, weshalb es in der Natur auch gediegen vorkommt. Als technisch relevante Quellen zur Silbergewinnung sind sulfidische Blei- und Kupfererzvorkommen zu nennen, in welchen es als *Silberglanz* (Argentit)  $\text{Ag}_2\text{S}$  vorkommt. Das anfallende Silber wird über die zwei gängigen Verfahren der Cyanidlaugerei oder Elektrolyse technisch abgetrennt und gereinigt. Als reines Element stellt Silber ein duktiles, chemisch beständiges und weiß glänzendes Metall dar, dass in der kubisch flächenzentrierten Kugelpackung (fcc) vorliegt. Gleichzeitig verfügt es über die größte thermische und elektrische Leitfähigkeit aller Metalle, weshalb es Anwendung als Beschichtungs- und Legierungsmetall findet. Zusätzlich wird Silber in der Medizin als Bakterizid verwendet. Auch bekannt ist die frühere Anwendung von Silbersalzen in der Photographie.

Ionisches Silber liegt zumeist als  $\text{Ag}^+$  vor, da die Oxidationsstufe +I am beständigsten ist. Die gängigsten Salze des Silber folgen einer  $\text{AgY}$  oder  $\text{Ag}_2\text{Y}$  Stöchiometrie. Die bekanntesten Vertreter sind die Silber-Halogen<sup>i</sup> Verbindungen Silberchlorid  $\text{AgCl}$ , Silberbromid  $\text{AgBr}$  und Silberiodid  $\text{AgI}$ . Neben diesen schwerlöslichen und die für die quantitative nasschemische Analytik verwendeten Verbindungen existieren noch die ebenfalls schwerlöslichen Silber-Chalkogen<sup>j</sup> Verbindungen Silberoxid  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Silbersulfid  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Gerade die Silber-Schwefel-Bindung stellt eine sehr starke und beständige Bindung dar. Die technisch bedeutendste Silberverbindung stellt jedoch das Silbernitrat  $\text{AgNO}_3$  dar, das als Ausgangsstoff für alle anderen Silberverbindungen dient. Ebenfalls bekannt sind die Silber-Stickstoffverbindungen Silbernitrid  $\text{Ag}_3\text{N}$  und Silberazid  $\text{AgN}_3$ , die aufgrund ihrer Thermolabilität und explosiven Eigenschaften als *Knallsilber* bezeichnet werden.

Da Silber neben der Zuordnung zu den Edelmetallen auch zu den Übergangsmetallen zählt, existiert neben den Salzen auch eine große Bandbreite an Silber-Komplexen.  $\text{Ag}^+$  als Zentralatom wird mit seiner  $4d^{10}$  Elektronenkonfiguration meist von zwei Liganden koordiniert (Koordinationszahl: 2) und bildet so lineare Komplexe. Typische Silber-Komplexe sind das Diamminsilber(I)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  und der Dicyanosilber(I)  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  Komplex.<sup>12-15</sup>

---

<sup>h</sup>Lateinisch: *Argentum*; Silber

<sup>i</sup>Griechisch: *hals gennan*; Salz erzeugend; Salzbildner

<sup>j</sup>Griechisch: *chalkos gennan*, Erz erzeugend, Erzbildner

## 2.2 Zerfall und Bildung von Radionukliden

### 2.2.1 Aktivität und Radioaktiver Zerfall

**Definition und Beschreibung** Radioaktivität ist ein spontaner Kernprozess, bei dem sich Kerne unter Emission von ionisierender Strahlung in einen stabileren Kern umwandeln. Die Einheit der physikalischen Größe der Aktivität  $A$  ist das Becquerel<sup>k</sup> (Kurz: Bq, SI<sup>l</sup>: Bq = s<sup>-1</sup>) und entspricht einem Zerfall pro Sekunde. Mathematisch beschreiben lässt sich die Aktivität gemäß Gleichung (1) als die Änderung der Kernanzahl  $N(t)$  mit der Zeit  $t$  bzw. mit der Zerfallswahrscheinlichkeit  $\lambda$ .

$$A = \frac{\text{Zerfälle}}{\text{Zeit}} = -\frac{dN(t)}{dt} = \lambda \cdot N(t) \quad (1)$$

Durch die integrierte und umgestellte Form von Gleichung (1) lässt sich so ein einfaches Zerfallsgesetz gewinnen, wie Gleichung (2) zeigt. Darin ist  $N_0$  die Anzahl der Kerne zu Beginn, also zum Zeitpunkt  $t = 0$ .

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (2)$$

Die Aktivität  $A$  zu einem beliebigen Zeitpunkt  $t$  ergibt sich dann gemäß (3).

$$A = -\lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda t} = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (3)$$

Eine weitere wesentliche Größe ist die Halbwertszeit  $T_{1/2}$ . Dies ist die Zeit, nach der die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Kerne nicht zerfallen ist ( $N_0/2$ ). Durch das Einsetzen dieser Annahme in Gleichung (2) wird eine Beziehung zur Zerfallswahrscheinlichkeit  $\lambda$  hergestellt (Gleichung 4).

$$T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} = \frac{0,69315}{\lambda} \quad (4)$$

Die Größe  $\lambda$  lässt sich neben der Halbwertszeit mit der Lebenszeit  $\tau$  verbinden. Die Lebenszeit gibt an, nach welcher Zeit die ursprüngliche Menge an Kernen auf die  $1/e$  ( $= 0,36788$ ) Menge abgefallen ist (Gleichung 5).<sup>1</sup>

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = 1,443 \cdot T_{1/2} \quad (5)$$

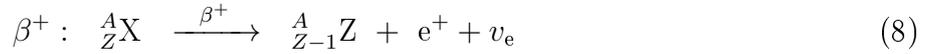
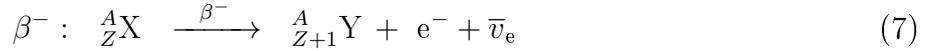
**Zerfallsarten** Es existieren unterschiedliche Arten, wie ein instabiler energetisch ungünstiger Kern seinen Zustand ändern kann. Der Zerfall als solcher kann über verschiedene Arten stattfinden. Die drei Bekanntesten sind der Alpha-  $\alpha$ , Beta-  $\beta$  und Gamma-  $\gamma$ -Zerfall. Der  $\beta$ -Zerfall kann in zwei unterschiedlichen Formen, dem  $\beta^+$  und  $\beta^-$  auftreten. Daneben existieren einige weitere häufiger auftretende Zerfälle wie der zum  $\beta^+$  konkurrierende Elektroneneinfang  $\epsilon$  *electron-capture*. Die bei diesen genannten Zerfällen ablaufende Änderung eines Kerns  $X$  mit der Massenzahl  $A$  und der Kernladungszahl  $Z$  sind in (6-10) gezeigt. Die dadurch gebilde-

---

<sup>k</sup>Benannt nach Henri Becquerel, Entdecker der Radioaktivität, 1896

<sup>l</sup>Französisch: Système international d'unités, Internationales Einheitensystem

ten Teilchen sind neue Kerne  $Y/Z$ , Helium<sup>m</sup>, Elektronen  $e^-$ , Positronen  $e^+$ , Neutrinos  $\nu_e$  bzw. Antineutrinos  $\bar{\nu}_e$  sowie  $\gamma$ -Quanten.



Ebenfalls noch häufig findet sich der Isomerenübergang  $I_\gamma$  (englisch: *isomeric transition*) zwischen zwei Energiezuständen eines Isotops sowie die selteneren Neutronen  $n$  und Protonen  $p$  Emissionen und die Spontanspaltung  $sf$  (englisch: *spontaneous fission*).<sup>1,16</sup>

### 2.2.2 Neutroneneinfang und Kernspaltung

Eine Veränderung von Atomkerne beschränkt sich nicht nur auf den radioaktiven Zerfall instabiler Kerne, sondern kann sich auch durch eine Reaktionen mit Neutronen ereignen. Im wesentlichen sind zwei Arten zu nennen: Neutroneneinfang und neutroneninduzierte Spaltung. Beiden gemein ist, dass zunächst der Einfang eines meist thermischen Neutrons (0,025 eV) in den Kern stattfindet. Das Maß für die Wahrscheinlichkeit des Neutroneneinfang wird als Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  bezeichnet. Dieser ist abhängig vom jeweiligen Kern als auch der Energie des Neutrons und wird in der Einheit *Barn* (englisch: Scheune) angegeben. Dieses trägt das Zeichen  $b$  und entspricht im SI-System einer Fläche von  $10^{-28} \text{ m}^2$ . Die durch Aktivierung hervorgerufene Aktivität kann mittels der Flussdichte  $\Phi$  und der Avogadro-Zahl  $N_A$  wie folgt berechnet werden:

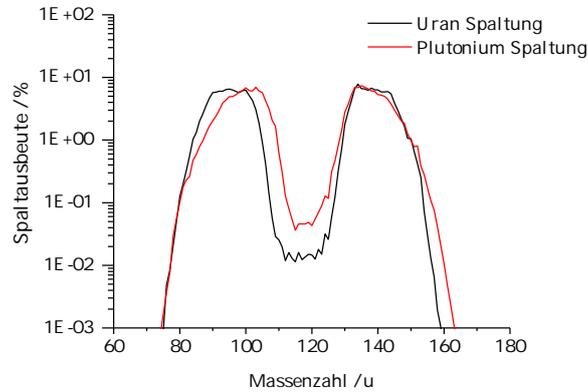
$$A = \sigma \cdot \Phi \cdot N_A \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \quad (11)$$

Der Kern gewinnt durch die Aufnahme des Neutrons sowohl die Bindungsenergie als auch dessen kinetische Energie. Der zunächst angeregt vorliegende Kern kann auf zwei Arten den Überschuss an Energie emittieren. Ersterer ist der Neutroneneinfang bei der die überschüssige Energie meist in Form von  $\gamma$ -Quanten abgegeben wird und so der nächst schwerere Kern/Isotop des selben Elementes gebildet wird. Genutzt wird diese Methode in der nachweisstarken Neutronenaktivierungsanalyse (NAA). Übersteigt die resultierende Energie ein gewisses spezifisches Level, wird der Kern durch den Einfang zur Spaltung gebracht. Das klassische und technisch bedeutendste Beispiel eines Elementes für die neutroneninduzierte Kernspaltung ist das Uran mit dem Isotop <sup>235</sup>U. Bei der Spaltung wird der Urankern asymmetrisch in zwei große Fragmente und einige wenige Neutronen gespalten. Die asymmetrischen Spaltfragmente ergeben sich aus der Ansteuerung der Fragmente zu den magischen Zahlen 50 und 82 der Neutronen bzw. den Massenzahlen von 90 und 140 (Siehe Abbildung 1). Bei diesen handelt es sich um energetisch

---

<sup>m</sup>griechisch: *helios*-Kerne He, Sonne, Entdeckt von Jules Janssen, 1868

günstigere Kernzustände der Neutronen. Dies bedeutet aber nicht, dass es sich zwangsläufig um stabile Kerne handelt. Denn es werden sehr neutronenreiche Kerne aus der Kernspaltung gebildet, die erst entlang ihrer Isobaren zu den stabilen Isotopen zerfallen.<sup>1,16</sup>



**Abbildung 1:** Graphische Darstellung der Wahrscheinlichkeiten der Spaltausbeuten für die Isotope  $^{235}\text{U}$  und  $^{239}\text{Pu}$ .<sup>16</sup>

## 2.3 Radioaktive Isotope des Silbers

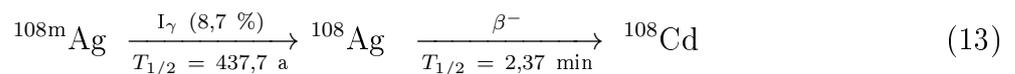
### 2.3.1 Charakteristika von Radiosilber

Abgesehen von den beiden stabilen Isotopen existieren noch zwei langlebigere metastabile Zustände, nämlich beim  $^{108\text{m}}\text{Ag}$  (438 a) sowie beim  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  (250 d). Die zugehörigen Grundzustände weisen so wie die restlichen Silber-Isotope sehr kurze Halbwertszeiten von meist nur einigen Minuten auf (Abbildung 2).

Ag 107	Ag 108	Ag 109	Ag 110	Ag 111
44.3 s	51.839	437.7 a	2.382 m	39.6 s
48.161	249.83 d	24.56 s	64.8 s	7.45 d
IT 93, e <sup>-</sup>	ε 1 + 35	IT 88, e <sup>-</sup>	α 4.1 + 87	IT (116...)
γ 723, 434	β <sup>+</sup> 1.7...	β <sup>-</sup> 0.5...	β <sup>-</sup> 2.9...	IT (60), e <sup>-</sup>
IT (30), e <sup>-</sup>	β <sup>+</sup> 833	IT (118...)	β <sup>-</sup> 245...	β <sup>-</sup> 1.0...
γ 79	γ 434...	β <sup>-</sup> 82	γ 658...	γ (245...)
		γ 658...	γ 658...	γ 342
				γ 245...
				γ 3

**Abbildung 2:** Ausschnitt aus der Karlsruher Nuklidkarte für Silber.<sup>16</sup>

Das in dieser Arbeit genutzte Silber-Isotop  $^{108\text{m}}\text{Ag}$  zerfällt zu fast 92 % gemäß eines *electron capture* Prozesses zum  $^{108}\text{Pd}$  (12). Die restlichen Kerne emittieren zu 8,7 %  $\gamma$ -Strahlung und wandeln sich zum  $^{108\text{g}}\text{Ag}$  Isomer um. Dieses zerfällt dann weiter durch einen  $\beta^-$ -Zerfall zum  $^{108}\text{Cd}$  (13).



Das Palladium ( $^{108}\text{Pd}$ )<sup>n</sup> befindet sich nicht im energetischen Grundzustand (Abbildung 3). In Folge dessen werden, ausgehend von den energetischen Zuständen des Palladiums, nacheinander drei charakteristische  $\gamma$ -Quanten mit den Energien von 722,9 keV, 614,3 keV und 433,9 keV

<sup>n</sup>Benannt nach dem Asteroiden Pallas, entdeckt von William Hyde Wollaston, 1803

emittiert. Alle zeigen etwa eine Emissionwahrscheinlichkeit von 90 % und sind somit gut und charakteristisch messbar. Das Problem ist aber, dass wie bereits erwähnt, andere sehr präzente Radionuklide wie das Iod<sup>o</sup>-Isotop <sup>131</sup>I oder Cäsium<sup>p</sup>-Isotop <sup>137</sup>Cs durch sehr ähnliche  $\gamma$ -Energien die weniger vorkommenden Silber-Isotope überlagern.<sup>16</sup>

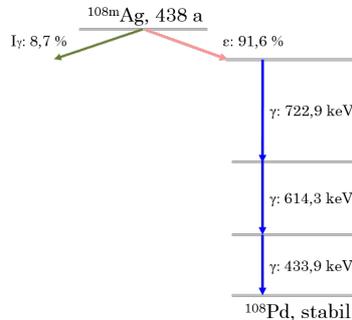


Abbildung 3: Zerfallschema des <sup>108m</sup>Ag inklusiven der  $\gamma$ -Linien.<sup>16</sup>

### 2.3.2 Entstehung von Radiosilber

Durch die Kernspaltung von Uran (U)<sup>q</sup> oder Plutonium (Pu)<sup>f</sup> in Reaktoren werden viele verschiedene Elemente und Isotope gebildet. Die relevanten Isobaren für die Bildung der Silberisotope der Massenzahlen 107 bis 110 liegen im Bereich zwischen 0,14 und 0,03 % für die <sup>235</sup>U-Spaltung (3,18 und 0,63 % für <sup>239</sup>Pu).<sup>16</sup> Somit liegen sie zwischen den beiden Maxima der Spaltausbeute (Abbildung 1). Jedoch werden in Reaktoren nicht alle vier Silberisotope durch den  $\beta$ -Kernzerfall entlang ihrer Isobaren gebildet (Siehe Abbildung 4). Die Isotope <sup>108</sup>Ag und <sup>110</sup>Ag werden durch die vorherigen stabilen Palladium-Isotope abgeschirmt. Auch das Isotop <sup>107</sup>Ag wird durch das Palladium (<sup>107</sup>Pd) abgeschirmt, da dieses mit  $6,5 \cdot 10^6$  a eine sehr lange Halbwertszeit besitzt und so einen Rückhalt darstellt. Lediglich die Bildung des stabilen Isotops <sup>109</sup>Ag kann in Folge der Kernspaltung und der anschließenden  $\beta$ -Zerfälle signifikant erfolgen.

<b>Ag 107</b> 44.3 s 51.839 IT 93, e <sup>-</sup> $\alpha$ 1 + 35	<b>Ag 108</b> 437.7 a 2.382 m 39.6 s 48.161 249.83 d 24.56 s 64.8 s 7.45 d 3.130 h	<b>Ag 109</b> 39.6 s 48.161 249.83 d 24.56 s 64.8 s 7.45 d 3.130 h	<b>Ag 110</b> 24.56 s 64.8 s 7.45 d 3.130 h	<b>Ag 111</b> 64.8 s 7.45 d 3.130 h	<b>Ag 112</b> 3.130 h
<b>Pd 106</b> 27.33 $\alpha$ 0.013 + 0.28 Stop	<b>Pd 107</b> 21.3 s $6.5 \cdot 10^6$ a Stop	<b>Pd 108</b> 26.46 Stop	<b>Pd 109</b> 4.696 m 13.701 h 11.72	<b>Pd 110</b> 11.72 Stop	<b>Pd 111</b> 5.5 h 23.4 m
<b>Rh 105</b> 42.9 s 35.357 h IT 130, e <sup>-</sup>	<b>Rh 106</b> 2.2 h 30 s	<b>Rh 107</b> 21.7 m	<b>Rh 108</b> 5.9 m 16.8 s	<b>Rh 109</b> 80 s	<b>Rh 110</b> 28.0 s 3.35 s

Abbildung 4: Auszug der Karlsruher Nuklidkarte. Gezeigt sind die zum Silber führenden Zerfälle und abschirmenden Isotope. Rote Pfeile zeigen einen Zerfall und orange einen Einfang.<sup>16</sup>

Die Folge hierfür ist, dass sich verschiedene Isotopen des Silbers für unterschiedliche Quellen ergeben. Das natürliche Verhältnis der beiden stabilen Silberisotope <sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag liegt bei

<sup>o</sup>Griechisch: *ioeides*; Veilchenfarbend, Entdeckt von Bernard Courtois, 1811

<sup>p</sup>Lateinisch: *caesius*; Himmelblau, Entdeckt von R. W. Bunsen und G. R. Kirchhoff, 1860/61

<sup>q</sup>Benannt nach dem Planeten Uranus, Entdeckt von Martin Heinrich Klaproth, 1789

<sup>f</sup>Benannt nach dem Zwerplaneten Pluto, Entdeckt von Glenn T. Seaborg, 1940

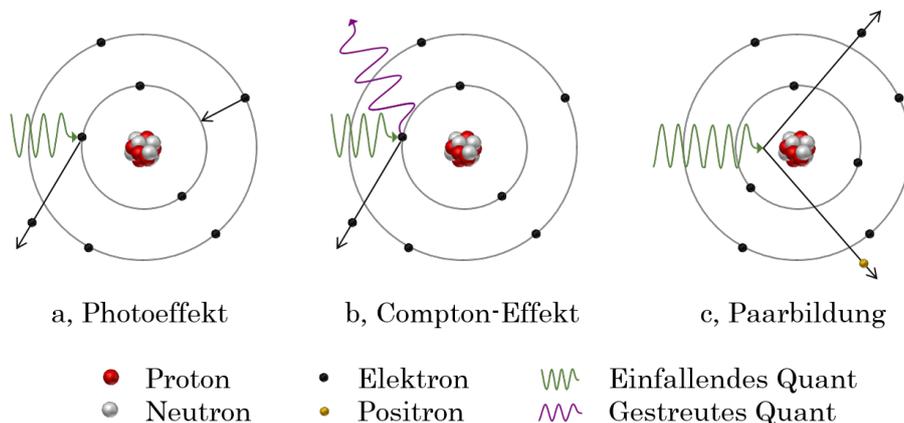
etwas über Eins. Die Uran und Plutonium-Spaltung erzeugt aufgrund der unterschiedlichen Spaltausbeuten und der Abschirmung ein Verhältnis um die  $10^{-7}$ . Dies ist damit eindeutig von natürlichem Silber unterscheidbar. Ein ähnliches Bild von sehr stark unterschiedlichen Verhältnissen ergibt das Verhältnis  $^{108\text{m}}\text{Ag}/^{110\text{m}}\text{Ag}$  aufgrund der zunächst auftretenden unterschiedlichen Spaltausbeuten und der darauffolgenden Aktivierungen. Wird Silber direkt in den Reaktor eingebracht - als Reaktormaterial oder Steuerstab - kann eine Aktivierung zu den metastabilen langlebigen Isotopen erneut ein anderes Verhältnis (bis zu  $10^{13}$ ) liefern. Zu erwähnen sind die häufig genutzten Steuerstäbe aus einer Silberlegierung, die in Druckwasser-Reaktoren verwendet werden. Der Druckwasserreaktor ist der mit Abstand häufigste Reaktor-Typ zur Energiegewinnung (65 %).<sup>17</sup> Die darin verwendeten Steuerstäbe sind eine spezielle Legierung aus 80 % Silber, 15 % Indium und 5 % Cadmium. Diese stellen daher eine große Silber Quelle im Reaktor dar, die der Aktivierung unterliegt.<sup>1, 16, 18-20</sup>

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Analytische Methoden

#### 3.1.1 Gamma-Spektrometrie

**Gamma-Strahlung**  $\gamma$ -Strahlung entsteht in Folge eines vorhergegangenen radioaktiven Zerfalls eines Atomkerns. Durch diese werden energetisch höhere Energiezustände des Kerns erreicht, die durch Emission in Form von Energie -  $\gamma$ -Quanten - in den Grundzustand gelangen. Da es sich bei  $\gamma$ -Quanten um sehr energiereiche Teilchen handelt, können diese große Strecken wechselwirkungsfrei zurücklegen. Im Falle eines Stoßes kann die Energie auf mehreren Arten übertragen werden (Abbildung 5). Ein vollständiger Übertrag der Energie äußert sich im Photoeffekt (a), bei dem die Energie auf ein Elektron  $e^-$  übertragen wird. Das Elektron wird aus dem Atom entfernt, während ein zweites Elektron einer höheren Schale die zuvor erzeugte Vakanz schließt. Die zwischen den Schalen herrschende Energiedifferenz wird in Form von energieärmeren Licht-Quanten frei. Ein nur teilweise erfolgreicher Energieübertrag des  $\gamma$ -Quantes ereignet sich beim Compton<sup>s</sup>-Effekt. Hierbei wird das Quant an einem Elektron gestreut und ändert winkelabhängig seine Richtung und Energie (b). Bei Energien oberhalb von 1022 keV können sich aus einem  $\gamma$ -Quanten ein Elektron mit seinem Antiteilchen, dem Positron  $e^+$ , bilden (c). Durch Aufeinandertreffen beider entstehen zwei Quanten entsprechend der Ruheenergie des Elektrons von 511 keV. Diese werden im 180 ° Winkel ausgesendet und als Vernichtungsstrahlung bezeichnet.



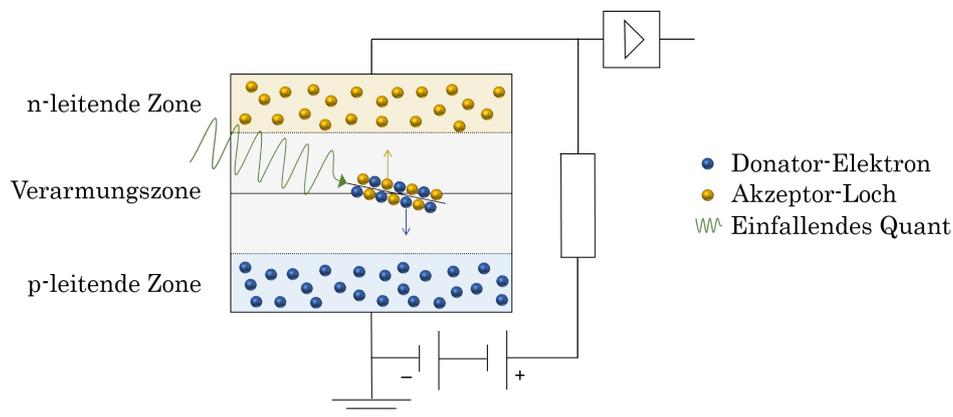
**Abbildung 5:** Schematische Darstellung möglicher Wechselwirkungen von  $\gamma$ -Strahlung mit Materie.<sup>21</sup>

Alle drei genannten Prozesse finden mit einer unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit statt. Abhängig ist dies von der Energie des Quants und der wechselwirkenden Materie. Bei niedrigen Energien bis etwa 1 MeV dominiert der Photoeffekt, während der Compton-Effekt zwischen 1 und 3 MeV dominiert. Die Paarbildung überwiegt ab etwa 3 MeV. Zusätzlich steigt die generelle

<sup>s</sup>Benannt nach Arthur Holly Compton, 1892-1962, US-amerikanischer Physiker, 1922

Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung mit steigender Kernladungszahl der Materie. Dementsprechend bieten sich Materialien mit großen Ordnungszahlen besonders für die Abschirmung von  $\gamma$ -Strahlung an. Bekanntestes Beispiel ist das Blei (Pb)<sup>t</sup> mit der Kernladungszahl 82, als auch der Barytbeton (beinhaltet Bariumsulfat). Blei dient meist als Abschirmmaterialien zur Reduzierung der austretenden Strahlung sowie dem Eindringen von äußerer (natürlicher) Strahlung.  $\gamma$ -Strahlung kann nicht vollständig abgeschirmt werden, sondern lediglich abgeschwächt werden. Daher wurde die Halbwertsdicke eines Materials als die Materialdicke definiert, ab welcher die Intensität der Strahlung auf die Hälfte der ursprünglichen Wertes abgefallen ist.<sup>1,21</sup>

**Halbleiter-Detektoren** Die Detektion von  $\gamma$ -Quanten erfolgt häufig in einem Halbleiterkristall aus reinem Silizium oder Germanium (Ge)<sup>u</sup>. Zum Nachweis von  $\gamma$ -Strahlung wird die im Detektorvolumen erzeugte Menge an freien Ladungsträgern herangezogen, welche über einen Spannungsimpuls gemessen werden können (Abbildung 6).



**Abbildung 6:** Schematischer Aufbau eines Halbleiterdetektors.<sup>21</sup>

Der Halbleiter-Kristall ist ein sehr reiner Einkristall. Allerdings liegen im real existierenden Kristallgitter immer Fremdatome und Baufehler vor, die zu freien Ladungsträgern im Kristall führen. Dieser erhält dadurch eine gewisse Eigenleitfähigkeit und erzeugt so ein ständiges Grundrauschen. Ähnliches geschieht, wenn der Kristall bei normalen oder höheren Temperaturen betrieben wird, da so die Elektronen des Kristallelements über mehr thermische Energie verfügen und ebenfalls zu einem Rauschen durch eine Beweglichkeit der Elektronen führen. Unterbunden wird dies durch die ständige Kühlung mit flüssigen Stickstoff auf 77 K.

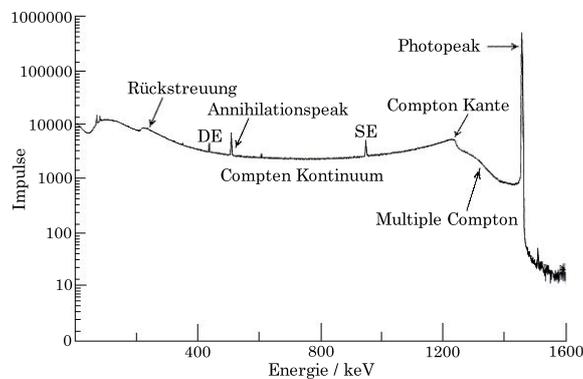
Gezielt eingebrachte Fremdatome eines anderen Elements können jedoch ständig vorhandene Ladungsträger einbringen. Unterschieden wird in den n-Typ, bei dem Elektronen-Donator Elemente eingebracht werden (Lithium, Phosphor), und in den p-Typ, bei dem Akzeptor-Löcher für Elektronen erzeugt werden (Bor, Arsen). Werden beide Typen kombiniert, wird ein i-Typ Halbleiter erzeugt, bei dem sich die freien Ladungsträger kompensieren können. Eine Verarmungszone (Intrinsische Zone) wird durch den Betrieb des Detektors in Sperrrichtung erzeugt,

<sup>t</sup>Indogermanisch: *Bhlei*, Schimmern; Lateinisch: *Plumbum*, Blei

<sup>u</sup>Lateinisch: *Germania*, Deutschland; Entdeckt 1886 von Clemens Winkler, 1834-1904

da so die freien Ladungsträger von den jeweils entgegengesetzten polarisierten Elektroden angezogen werden. Diese Verarmungszone dient im Halbleiter als aktives Detektorvolumen für den Nachweis von  $\gamma$ -Strahlung, da durch die Wechselwirkung mit Strahlung eine kurze Leitfähigkeit erreicht wird. Die entstehende Spannungsänderung kann gemessen und über einen Vorverstärker und einen Impulshöhenanalysator ausgewertet werden. Vorteil von Halbleiter-Detektoren ist die Proportionalität zwischen Energie und Anzahl der erzeugten Ladungsträgern und dem hohe Energie-Auflösungsvermögen.<sup>21</sup> Die technischen Daten der beiden verwendeten Detektoren können der Tabelle 11 im Anhang entnommen werden.

**Gamma-Spektrum** Ein  $\gamma$ -Spektrum soll im Folgenden am Beispiel des Kalium-Isotops  $^{40}\text{K}$  erläutert werden (Abbildung 7). Erfolgt ein  $\epsilon$ -Zerfall des  $^{40}\text{K}$  zum  $^{40}\text{Ca}$  wird in Folge dessen das charakteristische  $\gamma$ -Quant mit einer Energie von 1461 keV freigesetzt. Dieses wird als Photopeak (englisch: *full energy peak*) bezeichnet und stellt ein Quant ohne Energieverlust dar. Ein Verlust der  $\gamma$ -Energie kann durch den bereits genannten Compton-Effekt auftreten. Da dieser eine winkelabhängigen Energieübertrag auf ein Elektron unterliegt, ergibt sich ein sogenanntes Compton-Kontinuum aufgrund unterschiedlicher Stoßwinkel. In diesem ist die Compton-Kante besonders ausgeprägt, bei welcher der maximale Energieübertrag stattgefunden hat (Streuwinkel von  $180^\circ$ ). Es kann nach einem Compton-Prozess zu weiteren Stößen kommen, so dass hinter der Compton-Kante noch ein Multiple Compton Bereich existiert. Wird ein  $\gamma$ -Quant nach Verlassen des Detektors wieder in Richtung des Detektor gelenkt, resultiert ein Rückstreu-Peak.



**Abbildung 7:** Beispiel eines  $\gamma$ -Spektrums für das Kalium-Isotop  $^{40}\text{K}$ .<sup>22</sup>

Werden energiereiche Quanten gemessen, kann als Nebeneffekt auch die Paarbildung stattfinden. Das entstandene Positron wird im Detektor mit einem anderen Elektron annihiliert und es resultiert ein Eintrag bei der Ruheenergie des Elektrons von 511 keV. Verlässt eins der Annihilations-Quanten den Detektor wechselwirkungsfrei, wird nur die restliche Photoenergie detektiert. Diese ist im Vergleich zum Photopeak um 511 keV vermindert (950 keV) und wird als *single-escape* (SE) Peak bezeichnet. Findet dieser Prozess für beide Annihilations-Quanten statt, wird die Energie um 1022 keV vermindert (439 keV) und als *double-escape Peak* (DE) bezeichnet.<sup>1</sup>

**Kalibration** Für die Kalibration eines  $\gamma$ -Spektrometers werden drei verschiedene Verfahren angewandt: Die Energiekalibration, die Halbwertsbreitenkalibration und die Ansprechvermögen-Kalibration (englisch: *efficiency*). Diese können direkt im Mess- und Analyseprogramm Genie 2000 von Canberra durchgeführt werden.

Für die Energiekalibration werden den Kanälen des Impulshöhenanalysators einzelne Energien zugeordnet. Dies erfolgt über die Messung eines Referenzstandards mit bekannten Radionukliden, wodurch sich über die Position der Photopeaks den Kanälen Energiebeträge zuordnen lassen. Hierfür wurde eine wässrige Standardlösung (QYC, Siehe Tabelle 12) auf einem Filter verdampft und dieser gemessen. Die Energiekalibration wurde bereits vor den eigenen Messungen durchgeführt.

Das Ansprechvermögen  $\epsilon$  des Detektors wurde ebenfalls mit einem Referenzstandard kalibriert. Dieses ergibt sich aus den Verhältnis der tatsächlich vom Standard emittierten Quanten  $\epsilon_E$  im Vergleich zu den detektierten Quanten  $r_{\text{Detektor}}$  (Gleichung 14). Diese ist abhängig von der Geometrie und Dichte der Probe als auch von der Energie der einzelnen Photopeaks. Demnach ist für jede unterschiedliche Geometrie und Matrix eine Referenz zu erstellen, um auf die tatsächlich vorhandenen Aktivität zurück schließen zu können.

$$\epsilon_E = \frac{r_{\text{Detektor}}}{r_{\text{Emission}}} \quad (14)$$

Das Ansprechverhalten wurde mit einer zertifizierten Referenzlösung durchgeführt, die über mehrere Radionuklide unterschiedlicher Energien und Aktivitäten (60 bis 1836 keV, Zertifikatdaten siehe Anhang) verfügen. Über eine Anpassung mit der Jäckel-Westmeier-Funktion<sup>23</sup> (Gleichung 15) kann so das Ansprechverhalten für alle dazwischen liegenden Energiebereiche  $\epsilon_E$  ermittelt werden (Siehe Abbildung 32 im Anhang).

$$\epsilon_E = e^{\frac{\pi}{2}(a_1+a_2 \ln(E)+a_3 \ln(E)^2)} \cdot \arctan \left( e^{a_4+a_5 \ln(E)+a_6 \ln(E)^3} \right) - 25 \quad (15)$$

Die Halbwertsbreite eines Peaks gibt die Breite eines Peaks auf halber Höhe an. Je kleiner diese ist, desto besser ist das Auflösungsvermögen eines Detektors. Unter dem Auflösungsvermögen wird die Unterscheidbarkeit von zwei nebeneinander liegenden Peaks verstanden, die sich noch von einander unabhängig identifizieren lassen. Maßgeblich wird die Auflösung durch statistische Schwankungen der Photonen und das Grundrauschen des Detektors bestimmt. Hinzukommt, dass die Auflösung abhängig von der Energie des jeweiligen Photopeaks ist.

**Statistische Betrachtung** Alle physikalischen Messgrößen stellen eine Näherung an den wahren Wert dar. Diese sind deswegen immer mit einer gewissen statistischen Unsicherheit verbunden. Daher werden im Folgenden kurz die relevanten und angewandten statistischen Größen und Verfahren erläutert.

Das grundlegende Hilfsmittel einer statistischen Betrachtung zur Abschätzung einer Größe ist der Mittelwert  $\bar{x}$ . Dieser stellt das arithmetische Mittel einer Messgröße dar, die um den wahren

Wert streut. Für  $n$  Einzelmessungen mit dem Messergebnis  $x_i$  ergibt sich dieser wie folgt:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad (16)$$

Um die Streuung um den errechneten Wert zu beschreiben, wird die Standardabweichung  $\sigma$  verwendet. Diese besitzt die selbe Einheit wie der Mittelwert und errechnet sich über Summe der quadratischen Abweichungen der Einzelwerte zum arithmetischen Mittelwert gemäß Gleichung (17).

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (17)$$

Da sich eine Messgröße  $y$  nicht immer direkt bestimmen lässt, kann diese über eine Funktion aus mehrere Größen  $x_n$  beschrieben werden:

$$y = F(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (18)$$

Um eine Unsicherheit über alle Größen zu gewinnen, wird die Gaußsche<sup>v</sup> Fehlerfortpflanzung genutzt. Diese definiert die Unsicherheit  $u^2(y)$  der zuvor genannten Funktion in Gleichung (18) wie folgt:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial F}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (19)$$

Werden Werte erhalten, die eine Unstimmigkeit gegenüber anderen ermittelten Werten besitzen, kann der universelle Ausreißer-Test nach Grubbs (Gleichung 20) durchgeführt werden. Für diesen wird eine Prüfgröße  $\hat{G}$  berechnet und mit einem kritischen Wert  $G_{(n,\alpha)}$  in der Grubbs-Tabelle verglichen. Sofern die Prüfgröße über dem tabellierten Wert für eine gewisse Konfidenz (95 oder 99 %) liegt, handelt es sich um einen Ausreißer  $x^*$ . Der Wert  $G_{(n,\alpha)}$  richtet sich nach der Anzahl der Werte  $n$  und dem Fehler der Annahme  $\alpha$ . Ein  $\alpha$ -Fehler tritt dabei auf, wenn eine richtige Annahme/Nachweis richtig ist, jedoch als falsch verworfen wird. Ein  $\beta$ -Fehler hingegen bedeutet, dass eine falsche Annahme als richtig angenommen wird. Ein Auszug aus der Grubbs-Tabelle mit den kritischen Größen findet sich in Tabelle 19.

$$\hat{G} = \frac{|\bar{x} - x^*|}{\sigma} \quad (20)$$

Zusätzlich kann die einfache Varianzanalyse zur Überprüfung von mehreren Mittelwerten unabhängiger Messreihen durchgeführt werden, um eine signifikante Abweichung eines Wertes festzustellen. Hierfür wird wie beim Grubbs-Test eine Prüfgröße aus den Messwerten errechnet und mit einem kritischen Wert in der F-Tabelle verglichen. Die Prüfgröße  $\hat{F}$  errechnet sich wie

---

<sup>v</sup>Benannt nach Johann Carl Friedrich Gauß, 1777-1855, Deutscher Mathematiker, Physiker und Astronom

in der angegebenen Gleichung (21).

$$\hat{F} = \frac{(n-k) \sum_{i=1}^k n_i \cdot (\bar{x}_i - \bar{x})}{(k-1) \sum_{i=1}^k \sigma_i^2 \cdot (n_i - 1)} = \frac{Q_{Zw}/f_{Zw}}{Q_{In}/f_{In}} \quad (21)$$

Hierin ist  $k$  die Anzahl der zu vergleichenden Mittelwerte jeder Messreihe  $\bar{x}_i$  mit  $n_i$  Einzelwerten und der dazugehörigen Standardabweichung jeder Messreihe  $\sigma_i$ . Die Werte lassen sich über die in Tabelle 1 aufgeführten Anteile bzw. quadratischen Abweichungen  $Q$  bestimmen. Die zugehörige F-Tabelle befindet sich im Anhang als Tabelle 20.<sup>24</sup>

**Tabelle 1:** Anteile der einfachen Varianzanalyse.<sup>24</sup>

Bedeutung	Fehlerquadratsummen	Freiheitsgrad	Varianz
Streuung zwischen Messreihen	$Q_{Zw} = \sum n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$	$f_{Zw} = k - 1$	$\sigma_{Zw}^2 = \frac{Q_{Zw}}{f_{Zw}}$
Streuung innerhalb Messreihe	$Q_{In} = \sum \sum (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$f_{In} = n - k$	$\sigma_{In}^2 = \frac{Q_{Zw}}{f_{In}}$

**Bestimmung von Aktivitäten** Die Bestimmung der Aktivitäten ( $A$  in Bq) oder auch spezifischen Aktivitäten ( $a$  in Bq/g) eines Radionuklides kann über die Zahlrate im Impulshenspektrum bestimmt werden. Die Nettozählrate  $r_N$  ergibt sich aus der Differenz zwischen Bruttozählrate  $r_B$  und der Zählrate einer Hintergrundmessung (Nulleffekt)  $r_0$  (Gleichung 22). Erfolgen die Messungen mit unterschiedlichen Messzeiten, so werden die Bruttoimpulse  $n_B$  mit den jeweiligen Messzeiten  $t_B$  und die Nulleffekt-Impulse  $n_0$  mit der Messzeit  $t_0$  berücksichtigt.

$$r_N = r_B - r_0 \quad (22)$$

$$= \frac{n_B}{t_B} - \frac{n_0}{t_0} \quad (23)$$

Die Unsicherheit der Nettozählrate  $u(r_N)$  ergibt sich über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung aus der Unsicherheit der Bruttozählrate  $u(r_N)$  und des Nulleffekts  $u(r_0)$  gemäß Gleichung 24.

$$u(r_N) = \sqrt{\frac{u^2(n_B)}{t_B^2} + \frac{u^2(n_0)}{t_0^2}} \quad (24)$$

Zur Bestimmung der Aktivität muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass Radionuklide über unterschiedliche Zerfälle abklingen können. Explizit für den  $\gamma$ -Zerfall eines Nuklides werden tabellierte Emissionswahrscheinlichkeiten  $p$  angegeben. Diese sind spezifisch für ein Nuklid, als auch für eine bestimmte Linie. Die Aktivität ergibt sich anschließend mit dem zuvor bestimmten Ansprechvermögen für die jeweilige Energie nach Gleichung (25).

$$A = \frac{r_N}{\epsilon \cdot p} \quad (25)$$

Wird die Aktivität auf eine gewisse Masse  $m$  bezogen, so wird eine spezifische Aktivität in der

Einheit Bq/g erhalten (Gleichung 26). Die Werte von  $p$ ,  $m$  und  $\epsilon$  werden häufig als  $\omega$  abgekürzt.

$$a = \frac{A}{m} = \frac{r_N}{m \cdot \epsilon \cdot p} = \omega \cdot r_N \quad (26)$$

Die Unsicherheit dieser Größe  $u(a)$  ergibt sich über  $r_N$  und  $\omega$  und deren zugehörigen Fehlern (Gleichung 27).

$$u(a) = \sqrt{r_N^2 \cdot u^2(\omega) + \omega^2 \cdot u^2(r_N)} \quad (27)$$

Die Unsicherheit  $u(\omega)$  ergibt sich aus der Summe der zugehörigen Werte der Masse, des Ansprechvermögens und der Emissionswahrscheinlichkeit (Gleichung 28). Für die Masse wird der Wert 0,1 mg angegeben und für das Ansprechvermögens bei Energien über 200 keV 5 %.

$$u^2(\omega) = u^2(m) + u^2(p) + u^2(\epsilon) \quad (28)$$

**Charakteristische Grenzen** Bei der Messung von Radionukliden mittels Gamma-Spektroskopie existieren zwei wesentliche charakteristische Grenzen nach der DIN ISO 11929.<sup>25</sup> Die Erkennungsgrenze  $a^*$  ist der Wert, ab der die Anwesenheit eines Radionuklides in der Probe mit der Irrtumswahrscheinlichkeit von  $\alpha$  nachgewiesen werden kann. Diese errechnet sich wie folgt:

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot \omega \cdot u(r_N) \quad (29)$$

$$= k_{1-\alpha} \cdot \omega \cdot \sqrt{\frac{u^2(n_B)}{t_B^2} + \frac{u^2(n_0)}{t_0^2}} \quad (30)$$

Als zweite Grenze ist die Nachweisgrenze zu nennen, die den tatsächlichen Nachweis über das Radionuklid mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit  $\beta$  angibt. Diese errechnet sich zum Teil über die Erkennungsgrenze:

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \cdot u(a^\#) \quad (31)$$

$$= a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\frac{(a^\# \cdot u(\omega))^2}{\omega} + \omega^2 \cdot u^2(r_N)} \quad (32)$$

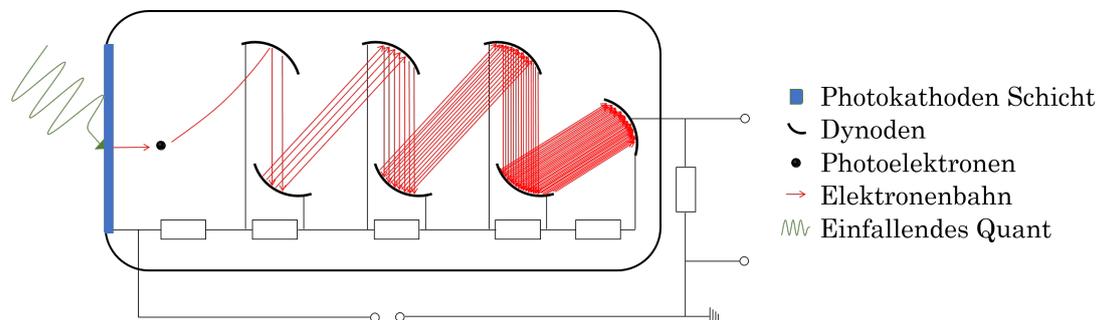
Diese lässt sich über eine Umformung folgendermaßen definieren:

$$a^\# = \frac{2 \cdot a^*}{1 - \left(k_{1-\beta} \cdot \frac{u(\omega)}{\omega}\right)^2} \quad (33)$$

### 3.1.2 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) ist eine der Methode der Atomspektroskopie. Bei dieser wird die ausgehende Emission von charakteristischen Lichtquanten angeregter Atomen gemessen, was in einem induktiv gekoppelten Argon-Plasma (ICP, englisch: *inductively coupled plasma*) erfolgt. Es wurde das Spektrometer iCap 600 von Thermo Scientific mit dem automatischen Probenwechsler ASX-260 von Cetac verwendet.

Zuerst erfolgt durch Pumpen eine Zuführung der gelösten Probe in einen Zerstäuber. In diesem wird durch das Einströmen von Argon-Gas ein Aerosol erzeugt. Durch Stöße mit der Kammer werden große Tropfen abgetrennt, sodass nur das feine, partikuläre Aerosol in das Argon-Plasma der Fackel (englisch: *torch*) gelangt. Das Plasma ist ein Gemisch aus Elektronen, Neutralteilchen und positiven Argon-Ionen, das Temperaturen von mehreren Tausend Kelvin aufweist. Das Plasma wird durch spezielle Zuführungen von Argon-Gas erzeugt, gekühlt und durch eine Hochspannungs-Spule initiiert. Im Plasma erfolgt so zunächst die Verdampfung des restlichen Lösungsmittels, Atomisierung der Probebestandteile in ihre Atome und anschließend eine Anregung der entsprechenden Atome. Die angeregten Atome emittieren wiederum charakteristische Lichtquanten, um wieder in den energetischen Grundzustand zu gelangen. Durch eine spektrale Zerlegung der Wellenlängen durch Brechung an Gittern können einzelne Wellenlängen selektiv oder viele über einen weiten Bereich sequentiell gemessen werden. Mit der Emissionsspektroskopie können so bis zu 70 Elemente parallel - in einer Messung - detektiert werden. Die Detektion erfolgt meist über lichtempfindliche CCD-Sensoren (englisch: *charge-coupled device*, ladungsgekoppeltes Bauteil) oder Photoelektronenvervielfacher (englisch: *Photomultiplier Tube* PMT, Abbildung 8). Erstere stellen eine auslesbare Speicherung von erzeugten Ladungsträgern in einem Halbleiter dar, während letztere gemäß des photoelektrischen Effekts eine Elektron aus einer photosensitiven Schicht (Photokathode) herausschlagen, welches dann kaskadenartig über mehrere Dynoden entlang eines steigenden Potentials vermehrt wird.<sup>21,26,27</sup>

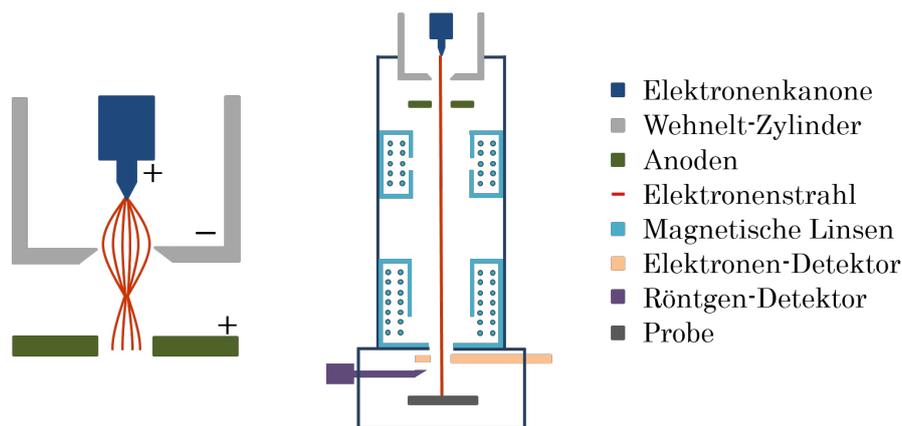


**Abbildung 8:** Schematischer Aufbau eines Photoelektronenvervielfachers und des darin ablaufenden Prozesses.<sup>26</sup>

### 3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine Technik zur Analyse und Darstellung der Oberfläche eines Festkörpers im unteren Mikro- bis Nanometerbereich. Dabei wird ein über mehrere verschiedene magnetische Linsen fokussierter Elektronenstrahl rasterförmig über eine Probe im Vakuum geleitet. Verwendete wurde das Rasterelektronenmikroskop QUANTA 2000 von FEI.

Die Erzeugung der Elektronen erfolgt zumeist in einer Elektronenkanone, die aus einer beheizten, v-förmigen Wolframnadel besteht. Diese emittiert durch ein angelegtes elektrisches, positives Potenzial die Emission von Elektronen, die über ein speziell geformt Gitter (Wehnelt-Zylinder) gezielt in eine Richtung gelenkt werden (Abbildung 9a). Alternativ können auch Lanthanhexaborid oder sehr dünne nanometergroße Wolframnadeln (Feldemission) verwendet werden. Anschließend wird der erzeugte Elektronenstrahl mit Hilfe von magnetischen Objektiv- und Kondensorlinsen auf eine Größe fokussiert (Abbildung 9b). Dieser trifft dann die im Vakuum befindliche Probe und kann hier mehrere Prozesse auslösen. Die elastische Streuung von Elektronen (BSE, englisch: *back scattered electrons*) erzeugt die klassischen REM-Bilder. Hierbei werden Elektronen an oberflächennahen Schichten ( $\approx 1,5 \mu\text{m}$ ) mehrfach elastisch gestreut bevor sie den Detektor erreichen. Treten unelastische Stöße auf, können zwei wesentliche Prozesse hervorgerufen werden. Zum einen ist dies die Erzeugung von Sekundärelektronen durch eine Energieabgabe der Primärelektronen an die Atome der Probe ( $5 - 50 \text{ nm}$ ). Zum anderen können die Atome der Probe durch die Elektronen angeregt werden und darauffolgend ihre Energie in Form von charakteristischen Röntgen<sup>w</sup>-Quanten abgeben (Röntgenfluoreszenz). Diese lassen sich über einen zusätzlichen Detektor in einem REM messen und wird als energedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) bezeichnet.<sup>27</sup>



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung einer Elektronenkanone und dem Aufbau eines REM-Gerätes mit EDXS-Detektor.<sup>27</sup>

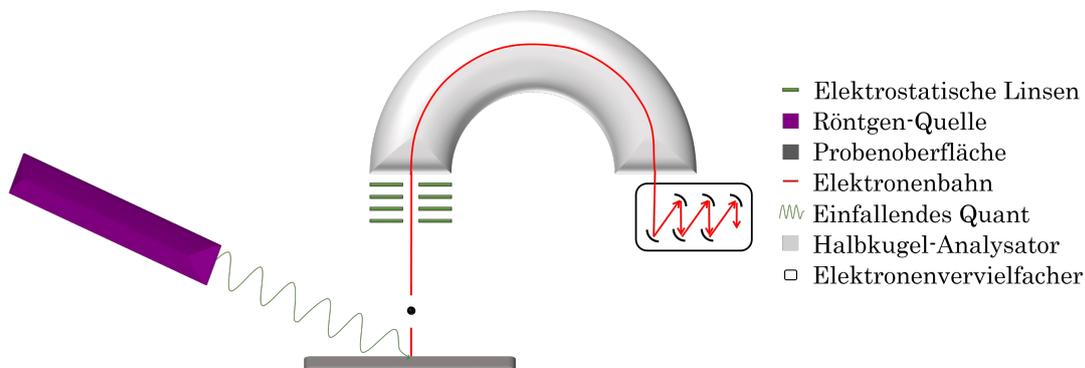
<sup>w</sup>Benannt nach Wilhelm Conrad Röntgen, 1845-1923, deutscher Physiker, entdeckt 1895

### 3.1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) gehört zu den Oberflächenanalysetechniken. Diese Technik gibt Informationen über die elementare Zusammensetzung der Oberfläche eines Festkörpers bis zu Tiefen von einigen Nanometern ( $\approx 2$  nm). Verwendet wurde das Spektroskop AXIS ULTRA von Kratos.

In der XPS wird die Oberfläche der zu analysierenden Probe Röntgenstrahlung ausgesetzt (Abbildung 10). Die Energie wird durch die Elektronen der Probenatome adsorbiert und durch eine Emission eines Elektrons aus dem Atom wieder abgegeben. In der XPS wird Röntgenstrahlung verwendet, um die inneren, stärker gebundenen Rumpfelektronen zu emittieren. Im Gegensatz dazu steht die Nutzung ultravioletter Strahlung zur Emission äußerer Valenzelektronen. Die Energien der Elektronen sind jedoch in beiden Fällen durch das jeweilige Orbital des Elektrons charakteristisch und können so einem Element spezifisch zugeordnet werden. Das emittierte Elektron wird vor der Detektion in einem Halbkugelanalysator über elektrostatische Linsen und Gegenspannungen von nicht relevanten Energiebereichen separiert. Die Detektion erfolgt nach dem Analysator in einem Sekundärelektronenvervielfacher. In diesem schlägt das Elektron auf mehrere Dynoden und wird so kastadenartig vervielfältigt und verstärkt.<sup>27</sup>

Gemessen wurden die folgenden Elemente mit den angegebenen Orbitalen und Bindungsenergie: Kupfer Cu $2p_{1/2}$  (953 eV), Sauerstoff O1s (530 eV), Kohlenstoff C1s (283 eV), Chlor Cl2p (198 eV) und Silber Ag3d (369 eV).



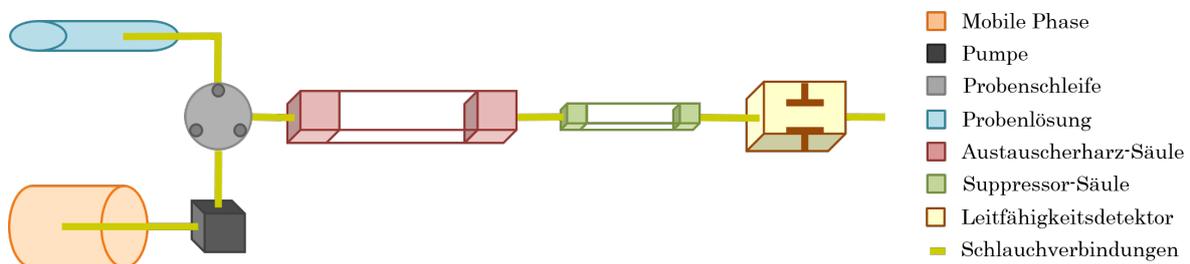
**Abbildung 10:** Schematischer Aufbau eines XPS-Gerätes mit einem Halbkugelanalysator und Sekundärelektronenvervielfacher.<sup>27</sup>

### 3.1.5 Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie (IC) dient wie jede Chromatographie zur Auftrennung eines Stoffgemisches verschiedener Ionen durch Wechselwirkung zwischen einer mobilen und stationären Phase. Entsprechend wird diese in eine Anionen- und Kationen-Chromatographie unterteilt, da beide sich nicht gleichzeitig mit den selben Ausgangsbedingungen analysieren lassen. Hierbei wurde eine Anionenchromatographie mit dem Ionenchromatograph ICS-2000 RFIC von Dionex durchgeführt.

Die Trennung eines Ionengemisches erfolgt durch eine mobile gepufferte Phase an einem stationären Trägermaterial. Die stationäre Phase stellt eine entgegengesetzt zur Ladung des Ions

modifizierte Harz- oder Polymeroberfläche dar. Sie wird für Anionen mit stark bindenden quar-  
 tären Ammoniumgruppen  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$  oder schwächer bindenden primären Ammonium-  
 gruppen  $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$  modifiziert. Beim Durchtritt durch die Säule treten spezifische Wechsel-  
 wirkungen bzw. Austauschprozesse zwischen den Gruppen und der Anionen auf. Je nach Lage  
 des Austauschgleichgewichtes werden die Anionen unterschiedlich lange innerhalb der Säule  
 zurückgehalten. Die Zeit bis zum Verlassen der Säule wird als Retentionszeit  $t_R$  bezeichnet.  
 Diese ist charakteristisch für ein Anion in jenem Harz und jener mobilen Phase. Nach der  
 Trennsäule wird eine zweite sogenannte *Suppressor*-Säule angelaufen. In dieser wird die hohe  
 Eigenleitfähigkeit des mobilen gepufferten Phasen erniedrigt, indem dieser in eine molekulare  
 Form überführt wird. Dadurch wird ein deutlicher Empfindlichkeitsgewinn für die anschließende  
 Leitfähigkeitsmessung erzielt wird.<sup>26-28</sup>



**Abbildung 11:** Schematischer Aufbau eines Ionenchromatographen.

## 3.2 Separationsmethoden

### 3.2.1 Präzipitation von Silbersalzen

Die Präzipitation ist ein Vorgang bei dem ein gelöster Stoff aus einer Lösung abgetrennt wird und als Präzipitat (Niederschlag) zurückbleibt. Dieser Vorgang beruht auf der Löslichkeit eines Stoffes, welche eine Aussage über die lösliche Menge in einem Lösemittel trifft. Das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  für eine Gleichgewichtsreaktion der allgemeinen Form



berechnet sich anhand des Massenwirkungsgesetzes. Für die oben genannte Reaktion ergibt sich somit ausgehend von gleichbleibenden Konzentrationen  $c$  nach Erreichen des Gleichgewichtswertes  $K$  folgendes Gesetz (35).

$$K_c = \frac{c_{A^{m+}}^n \cdot c_{B^{n-}}^m}{c_{A_n B_m}} \quad (35)$$

Die Konzentration des ausgefallenen Salzes  $A_n B_m$  ist von dessen Masse unabhängig und gleicht seinem konstanten Wert der Löslichkeit. Daher lässt sich daraus die neue Konstante des Löslichkeitsproduktes  $K_L$  (36) gewinnen.

$$K_L = K_c \cdot c_{A_n B_m} = c_{A^{m+}}^n \cdot c_{B^{n-}}^m \quad (36)$$

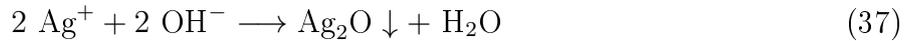
Überschreitet das Produkt beider Ionen-Konzentrationen nun den Wert der Löslichkeit, fällt diese Verbindung solange aus bis der Wert wieder unterschritten wird. Oft wird jedoch der  $pK_L$ -Wert angegeben, wobei es sich um den negativen dekadischen Logarithmus des  $K_L$ -Wertes handelt. Je größer der  $pK_L$ -Wert ist, desto schwerer löslich ist das entsprechende Salz. Relevante Silbersalze und einige weitere Beispiele sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Zusätzlich ist die Konzentration der noch in Lösung befindlichen Kationen-Ionen  $c_{A^+}$  angegebene.

**Tabelle 2:**  $pK_L$ -Werte einiger Verbindungen.<sup>12,15</sup>

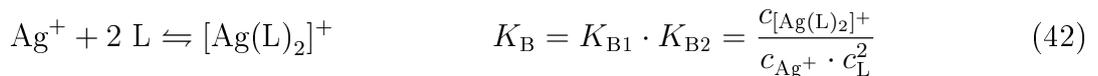
Verbindung	$pK_L/M^x$	$c_{A^+}/M$
Ag <sub>2</sub> O	7,7	$8,5 \cdot 10^{-4}$
CaCO <sub>3</sub>	8,4	$6,3 \cdot 10^{-5}$
AgCl	9,7	$1,4 \cdot 10^{-5}$
BaSO <sub>4</sub>	10,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$
AgBr	12,3	$7,1 \cdot 10^{-7}$
AgI	16,1	$8,9 \cdot 10^{-9}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	38,8	$8,8 \cdot 10^{-11}$
Ag <sub>2</sub> S	50,1	$6,3 \cdot 10^{-18}$

Ausgehend von den  $pK_L$ -Werten bieten sich prinzipiell die genannten Silberverbindungen der Chalkogene (OH<sup>-</sup> bzw. S<sup>2-</sup>) und Halogene (X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> bzw. I<sup>-</sup>) für eine quantitative

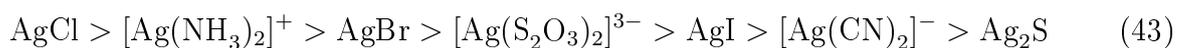
Fällung an. Die fünf Silberverbindungen bilden sich gemäß der drei angegebenen Reaktionsgleichungen (37-39):



Der Lösevorgang der Salze kann über eine Komplexierung stattfinden. Das Maß für die Stärke eines Komplexes ist die Komplexbildungskonstante  $K_B$ . Diese lässt sich ähnlich wie das Löslichkeitsprodukt über das Massenwirkungsgesetz bestimmen. Dabei kann jeder Komplexierungsschritt separat betrachtet werden (Gleichungen 40 und 41). Die endgültige Konstante  $K_B$  setzt sich aus den Summen der einzelnen Konstanten  $K_{BX}$  zusammen. Die Konzentrationen können auch direkt verwendet werden (Gleichung 42). Da es sich beim Silber um lineare Komplexe mit zwei Liganden (L) handelt, spielen zwei Komplexierungsschritte eine Rolle.



Die Löslichkeitsprodukte der Salze als auch die Bildungskonstanten der Komplexe unterscheiden sich teils stark. Daher werden diese Größen genutzt, um Silber in verschiedenen chemischen Formen während unterschiedlicher Prozesse abzutrennen und zu reinigen. Es existiert ein Trend der Verbindungen in Hinsicht auf die freie Silber-Ionen Konzentration in Lösung gemäß (43).



Es ist nur möglich die *rechts* vom Komplex stehende Verbindung durch Hinzugabe des entsprechenden Halogenids ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) bzw. des Sulfids ( $\text{S}^{2-}$ ) zu fällen. Ebenso wird ein Salz nur durch den rechts stehenden Komplexbilder ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ) in Lösung gebracht. Begründet liegt dies in der jeweiligen Stabilität bzw. Löslichkeit eines Komplexes bzw. Salzes.<sup>12, 13, 15</sup>

**Silber-Präzipitation** Die Präzipitation der entsprechenden Silbersalze wird durch die Zugabe einer Lösung mit den entsprechenden Anionen hervorgerufen. Hierfür können die leichtlöslichen Alkaliverbindungen der Anionen wie Natriumchlorid  $\text{NaCl}$ , Kaliumbromid  $\text{KBr}$ , Kaliumiodid  $\text{KI}$ , Natriumhydroxid  $\text{NaOH}$  sowie Natriumsulfid  $\text{Na}_2\text{S}$  verwendet werden.

Durchführung: Es wurden 39,4 mg Silbernitrat  $\text{AgNO}_3$  in 25 mL 18 MΩcm Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Der Lösung wurden 0,1 mL  $^{108\text{m}}\text{Ag}$ -Lösung (3 Bq) und 1 mL  $^{137}\text{Cs}$ -Lösung (1000 Bq) hinzugefügt. Die Lösung mit der Aktivität wurde erhitzt und nach dem Aufkochen der Lösung wurden 25 mL des entsprechenden gelösten Fällungsreagenzes dazugegeben. Das Fällungsanion hatte

einen molaren Überschuss von 50 % (Angaben in Tabelle 3). Der zunächst fein entstehende Niederschlag wurde bis zum Zusammenballen weiter erwärmt. Anschließend wurde der Niederschlag gefiltert und mit 6 M HCl gewaschen wurde. Der Filter wurde über Nacht bei 60 °C getrocknet.

**Tabelle 3:** Angaben für 25 mL der Fällungslösungen.

Verbindung	Ion	$m_{\text{Verbindung}} / \text{mg}$	$\beta_{\text{Verbindung}} / \text{g/L}$	$n_{\text{Ion}} / \text{mmol}$
AgNO <sub>3</sub>	Ag <sup>+</sup>	39,84	1,57	0,23
NaCl	Cl <sup>-</sup>	20,56	2,93	0,35
KBr	Br <sup>-</sup>	41,86	2,06	0,35
KI	I <sup>-</sup>	58,39	1,86	0,35
NaOH	OH <sup>-</sup>	14,07	1,64	0,35
Na <sub>2</sub> S	S <sup>2-</sup>	13,73	1,52	0,18

### 3.2.2 Autodeposition auf Kupfermaterialien

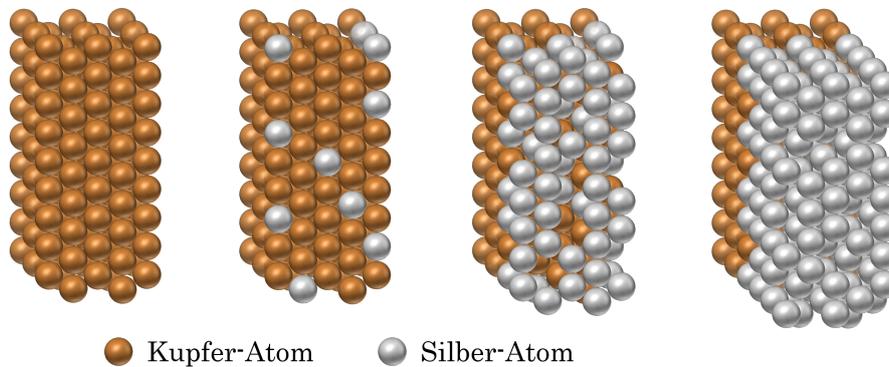
Das Standardpotenzial  $E_0$  von Silber ist mit 0,8 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode eins der Größten aller Elemente. Aufgrund dieser Tatsache lässt sich nasschemisch einfach eine Reduktion-Oxidation-Reaktion (Redox) mit einem unedleren Element durchführen. Dies lässt sich aus der elektrochemischen Spannungsreihe (siehe Tabelle 4) ablesen.

**Tabelle 4:** Elektrochemische Spannungsreihe einiger Metalle.<sup>14</sup>

Oxidierter Form	$z e^-$		Reduzierte Form	$E_0 / \text{V}$
Au <sup>3+</sup>	+ 3	$\rightleftharpoons$	Au	1,5
Pd <sup>2+</sup>	+ 2	$\rightleftharpoons$	Pd	0,85
Ag <sup>+</sup>	+ 1	$\rightleftharpoons$	Ag	0,8
Cu <sup>+</sup>	+ 1	$\rightleftharpoons$	Cu	0,52
Fe <sup>3+</sup>	+ 3	$\rightleftharpoons$	Fe	-0,04
Ni <sup>2+</sup>	+ 2	$\rightleftharpoons$	Ni	-0,23
Zn <sup>2+</sup>	+ 2	$\rightleftharpoons$	Zn	-0,76

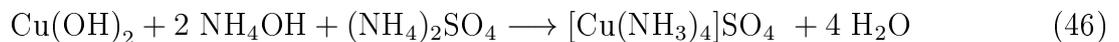
Alle Elemente, die ein kleineres positives oder negatives Standardpotenzial besitzen, wie zum Beispiel Kupfer, Eisen oder Nickel sind im Vergleich zu Silber unedler. Diese können somit für eine elektrodenlose Deposition von Silber auf deren Metalloberfläche genutzt werden (Abbildung 12). Dabei werden an der Oberfläche zunächst einige wenige Silber-Atome angelagert. Mit einer längeren Reaktionszeit werden immer weitere Silber-Atome reduziert und angelagert, sodass sich Schichten aus Silber auf dem Metall-Träger bilden. Für eine spezifische Deposition von Silber empfiehlt es sich das ebenfalls edle Element Kupfer zu nutzen, da so neben dem Silber nur einige wenige Elemente ebenfalls auf Kosten des Kupfers reduziert werden. Ebenso

werden durch jedes oxidierte Kupferatom zwei Silberionen reduziert, da in diesem Fall die Anzahl der Elektronen  $z$  gleich zwei beträgt.

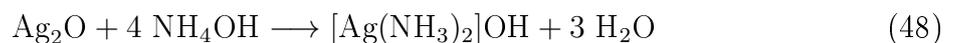
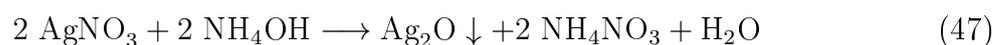


**Abbildung 12:** Schematische Darstellung der Autodeposition.

Die Redox-Reaktion selbst wird in einer ammoniak-alkalischen, sowie sulfathaltigen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) Lösung durchgeführt. Diese Zusammensetzung dient zum einen der Reinigung und Aktivierung der Kupferoberfläche von Oxiden/Hydroxiden (wie Kupfer(I)oxid  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Kupfer(II)oxid  $\text{CuO}$ , sowie Kupferhydroxid  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) gemäß den Reaktionsgleichungen (44-46).



Zum anderen dienen diese zum Lösen bzw. Bilden von leicht löslichen Silberverbindungen wie beispielsweise in (47-49).

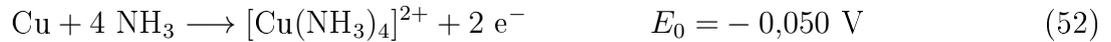


Da aufgrund der ammoniak-alkalischen Lösung das Silber nicht als Aqua-Komplex - Diaquasilber(I)  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  - vorliegt, sondern als Ammin-Komplex, verändert sich das elektrochemische Potenzial  $E$  der Reaktion. Begründet liegt dies darin, dass durch die Komplexbildung das Verhältnis und die Stabilität des Silbers verändert wird und so Auswirkungen auf die Nernst-Gleichung<sup>x</sup> (50) haben. Diese beschreibt für eine Reaktion der Form  $\text{Ox} + z \cdot e^- \longrightarrow \text{Red}$  die Abhängigkeit der Aktivität  $a$  und des Elektrodenpotentials  $E$ :

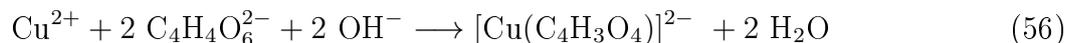
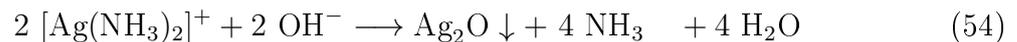
$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad (50)$$

<sup>x</sup>Benannt nach Walther Nernst, 1864-1941, Deutscher Physiker und Chemiker, aufgestellt 1889

Des Weiteren werden die Faraday-Konstante<sup>y</sup>  $F$ , die allgemeine Gaskonstante  $R$ , als auch die absolute Temperatur  $T$  berücksichtigt. Für die Reaktion in der vorliegenden Lösung ergeben sich die Gleichungen (51-53) mit den dazugehörigen Potenzialen.



Zusätzlich befindet sich in der Lösung das schwache Reduktionsmittel Tartrat  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ . Dieses dient zur Unterdrückung von auftretenden Nebenreaktionen des Silbers aufgrund seiner reduzierenden Eigenschaften. Dabei wird es selbst zum Oxalat  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  oxidiert (54-55). Zusätzlich fungiert es als Komplexbilder des Kupfers, damit dieses in der ammoniak-alkalischen Lösung nicht als Hydroxid ausfällt, sondern einen Ditartratocuprat(II) Komplex  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)]^{2-}$  ausbildet (56).<sup>12-14, 29, 30</sup>



**Autodeposition** Die elektrodenlose Autodeposition erfolgte aus einer ammoniak-alkalischen Silber-Lösung auf einen Kupfer-Feststoff.

Durchführung: In einem Dreihalskolben wurden 49 mL 18 MΩcm  $\text{H}_2\text{O}$  und 1 mL 30 % Ammoniak vorgelegt. Darin wurden 1 g Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und 1 g Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  gelöst. Das Kupfer wurde in die Lösung gegeben und dessen Oberfläche 3 min aktiviert. Eine Lösung mit 18,9 mL Wasser, 1 mL  $^{137}\text{Cs}$ -Lösung (25 kBq) und 0,1 mL  $^{108\text{m}}\text{Ag}$ -Lösung (3 Bq) sowie Silbernitrat  $\text{AgNO}_3$  als Träger wurde 15 min. hinein getropft. Nach der vollständigen Zugabe wurde die Lösung zur Autodeposition unter Rühren stehen gelassen. Im Anschluss auf die Depositionszeit wurde das Kupfer unter einer Lampe getrocknet, mit viel Wasser und Ethanol gewaschen sowie über Nacht bei 60 °C getrocknet.

**Kupfermaterialien** Es wurden drei unterschiedliche Arten an Kupfermaterialien getestet. Dies waren 1) elektrolytisch abgeschiedenes, feines Kupferpulver 2) 0,1 mm dickes Kupferblech 3) Kupfergewebe mit einer Drahtdicke von 0,28 mm und einer Maschenweite von 0,89 mm. Für alle wurde die Deposition unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Dies sind eine Silber-Massenkonzentration  $\beta$  von 0,05 mg/L und eine Depositionszeit von 180 min. Die Kupfermaterialien wurden jeweils mit einem Kupfergewicht von sowohl 0,33 g als auch 0,66 g eingesetzt.

---

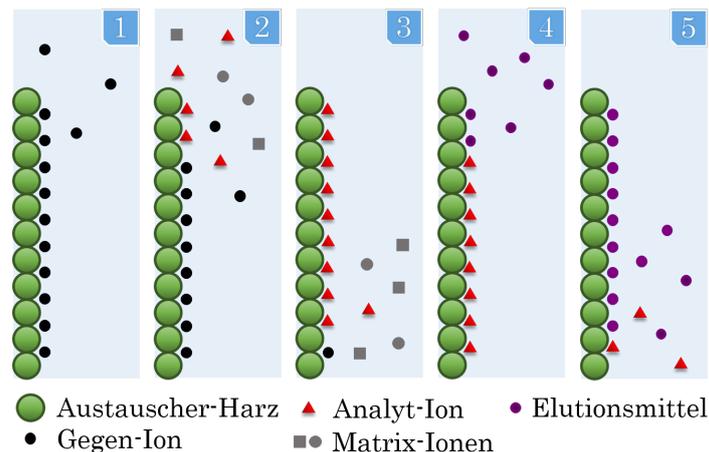
<sup>y</sup>Benannt nach Michael Faraday, 1791-1867, Englischer Physiker und Chemiker, aufgestellt 1834

**Optimierung** Die Optimierung der Autodeposition erfolgte über die Parameter der Massenkonzentration von Silber, als auch der Zeit. Dabei wurden die Träger-Massenkonzentrationen  $\beta_{\text{Ag}^+}$  von 50, 10, 5, 1, 0,5, 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 und 0,0026 mg/L, sowie die Depositionszeiten 20, 60, 180 und 1440 min für alle Stufen analysiert.

**Reproduzierbarkeit** Zur Bestätigung der Reproduzierbarkeit der Deposition wurden die beiden Massenkonzentrationen  $\beta_{\text{Ag}^+}$  1,00 und 0,01 mg/L jeweils weitere fünf Mal wiederholt. Dadurch sollen statistische Aussagen über die Reproduzierbarkeit erlangt werden.

### 3.2.3 Chromatographische Extraktion

Die Extraktionschromatographie (EXC) oder auch Ionenaustauschchromatographie (IEC) dient wie die bereits vorher besprochene Ionenchromatographie zur Auftrennung eines Stoffgemisches. Sie besteht ebenfalls aus den drei wesentlichen Bestandteilen: dem inerten Trägermaterial, der stationären Phase und der mobilen Phasen (Siehe Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung einer Extraktionschromatographie.

Das inerte Trägermaterial ist meist ein organisches Polymer, das mit der stationären Phase - in diesem Fall dem Austauscher-Harz - funktionalisiert oder beschichtet wird. Dieses liegt vor der Extraktion in einer konditionierten Form mit Gegen-Ionen wie Chloride oder Protonen vor (1). Anschließend wird die Säule mit der Probe beladen (2). Es kommt so zu einer spezifischen Adsorption des Analyten mit dem Harz (3), während die restlichen Matrix-Ionen und Bestandteile das Harz ohne Wechselwirkung passieren. Nach der Trennung des Analyten von allen störenden Faktoren kann durch einen Wechsel der mobilen Phase bzw. des Elutionsmittels eine Desorption des Analyten eingeleitet werden (4). Abschließend kann das Harz nach einer vollständigen Elution für weitere Extraktionen verwendet werden (5).

Die stationäre Phase ist die relevante Verbindung für die selektive Extraktion des Analyten und variiert je nach Anwendung stark. Mit Hilfe der mobilen Phase wird der Analyt von den anderen Bestandteilen separiert. Die Konzentration und Zusammensetzung der mobilen Phase ist ebenso ein wichtiger Faktor wie die stationäre Phase selbst. Durch Änderungen können

so spezifisch Ionen gut oder schlecht zurückgehalten werden. Der Mechanismus des Austausches folgt einem Gleichgewicht zwischen den freien Analyt-Ionen in der Lösung und der in einer Wechselwirkung mit den Harz-Bestandteilen stehenden Ionen. Ein Maß für die Trenn- bzw. Rückhaltbarkeit liefert der Gewichtsverteilungskoeffizient  $D_w$ . Je Größer dieser Wert ist, desto besser ist die Extraktionsrate des Analyten. Definiert ist dieser wie in Gleichung (57) angegeben.<sup>31</sup>

$$D_w = \frac{A_0 - A_s}{A_s} \cdot \frac{V_E}{m_R} \quad (57)$$

Darin ist  $A_0$  die eingesetzte Aktivität und  $A_s$  die Aktivität in der Elutionslösung. Das Volumen der Elutionslösung wird als  $V_E$  angegeben und  $m_R$  entspricht der Masse des eingesetzten Harzes.<sup>27, 28, 31</sup>

Während der Durchführung dieser Arbeit wurde mit zwei unterschiedlichen Harze der Firma Triskem gearbeitet. Zum einen handelte es sich um das TBP-Harz und zum anderen um das CL-Harz. Ersteres findet üblicherweise Anwendung in der Extraktion von Uran und Plutonium, während Letzteres für die Chlorid und Iodid Trennung vorgesehen ist. Beide zeigen jedoch laut Hersteller auch ein Rückhaltevermögen für Silber-Ionen ( $D_w = 1 \cdot 10^3$  (TBP) bzw.  $6 \cdot 10^5$  (CL)), sodass Methoden entwickelt und getestet wurden, um dies zu bestätigen. Beide Harze wurden in Form von 2 mL Kartuschen mit etwa 0,7 g Harz verwendet.<sup>31, 32</sup>

**TBP-Harz** Bei dem TBP-Harz handelt es sich um ein Polymer, dass zusätzlich mit **Tri-Butyl-Phosphat** TBP funktionalisiert wurde. In einer früheren Studie zeigten sich bei unterschiedlichen mobilen Phasen große  $D_w$  für Silber von bis zu  $10^3$ . Diese sind Salzsäure HCl, Ameisensäure  $\text{CH}_2\text{O}_2$ , Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  sowie  $\text{HNO}_3$  mit Oxalsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (Genauere Angaben in Tabelle 5).<sup>32</sup>

Durchführung: Für die Trennung wurde die TBP-Harz-Kartusche mit einer Vakuumbbox kombiniert (960 mbar Unterdruck; 1,5 mL/min) und zunächst mit 10 mL der jeweiligen oben genannten mobilen Phase konditioniert. Für eine Probenlösung wurde 1 mL  $^{137}\text{Cs}$ -Lösung (25 kBq) und 3 mL  $^{108\text{m}}\text{Ag}$ -Lösung (3 Bq) bis zur vollständigen Trocknung eingedampft. Diese wurden in 10 mL der entsprechenden mobilen Phase aufgenommen und auf das Harz gegeben. Nach dem Beladen wurde mit 10 mL der mobilen Phase gewaschen und die Silber-Ionen mit 2 x 5 mL 2 M HCl von der Säule entfernt. Hierbei wurden Fraktionen einzeln aufgefangen und zusammen mit der Kartusche mit dem TBP-Harz untersucht.

**Tabelle 5:** Verwendeten mobilen Phasen inklusive der Konzentrationen  $c$  für das TBP-Harz.

Methoden	Mobile Phase	$c / \text{M}$	$V / \text{mL}$
Salzsäure	HCl	0,05	2 x 5
Salpetersäure	$\text{HNO}_3$	0,10	2 x 5
Ameisensäure	$\text{CH}_2\text{O}_2$	1,00	2 x 5
Oxalsäure	$\text{HNO}_3$	2,00	2 x 5
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	0,02	2 x 5

**CL-Harz** Das CL-Harz besteht aus folgenden Komponenten: 1) Polymerischer Träger, 2) Alkohol, 3) Phosphinsulfid 4) Alkan. Dieses zeigt eine spezifische Bindung von Edelmetallen wie Silber und Palladium ( $D_w$  von  $10^4 - 10^5$ ). Nach einer Beladung mit Silber-Ionen dient es ursprünglich der Trennung von Iod ( $^{129}\text{I}$ ) und Chlor ( $^{36}\text{Cl}$ ) für die Flüssigszintillation (LSC). Letztlich soll die Methode um die Elution des Silbers erweitert werden, nachdem der Chlor und Iod getrennt wurden.<sup>31</sup>

Durchführung: Zuerst wurde die CL-Harz-Kartusche an einer Vakuumbox angebracht (Unterdruck 960 mbar; 1,5 mL/min) und mit 10 mL einer 1 M Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) konditioniert. Eine Probenlösung wurde simuliert, indem 1 mL  $^{137}\text{Cs}$ -Lösung und 3 mL  $^{108\text{m}}\text{Ag}$ -Lösung bis zur vollständigen Trocknung eingedampft und in 10 mL 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommen wurden. Diese wurde auf das Harz gegeben und mit 10 mL 15 MΩcm  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Die Elution des Chlorids wird durch 5 mL 0,1 M Ammoniumthiocyanat  $\text{NH}_4\text{SCN}$  hervorgerufen. Nach einem weiteren Waschschrift mit 0,25 M Natriumhydroxid  $\text{NaOH}$  wird die Elution des Iodids durch 0,35 M Natriumsulfid  $\text{Na}_2\text{S}$  eingeleitet. Die Elution des Silbers erfolgt über 2 x 5 mL unterschiedlicher Elutionsmittel wie Ammoniak  $\text{NH}_3$ , Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Thioharnstoff  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  und Natriumsulfid  $\text{Na}_2\text{S}$ . (Genauere Angaben in Tabelle 6). Alle Fraktionen wurden einzeln aufgefangen und zusammen mit der Kartusche mit dem CL-Harz  $\gamma$ -spektrometrisch untersucht. Zusätzlich wurde eine verkürzte Methode für eine reine Silberabtrennung mit einigen wenigen Schritten wie das Laden, Waschen und Eluieren des Silbers angestrebt.

**Tabelle 6:** Verwendete Elutionsmittel inklusive der Konzentrationen  $c$  für das CL-Harz.

Elutionsmittel	$c / \text{M}$	$V / \text{mL}$
$\text{NH}_3$	0,6	2 x 5
$\text{NH}_3$	5,6	2 x 5
$\text{NH}_3$	15,7	2 x 5
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,0	2 x 5
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	1,0	2 x 5
$\text{Na}_2\text{S}$	2,4	2 x 5

### 3.3 Umweltmedien

Zur Untersuchung des Verhaltens der entwickelten Methoden in anderen Medien als entionisiertem Wasser, wurden diese ebenfalls in realen Umweltmedien untersucht. Hierfür wurden verschiedene Wassermedien, als auch referenzierte Böden genutzt.

#### 3.3.1 Wässer

Es wurden Wassermedien mit unterschiedlicher Herkunftsorten als Matrix getestet. Die Orte sind auf der Karte in Abbildung 14 gekennzeichnet. Es handelt sich um Meerwasser aus dem Ärmelkanal, der Nord- und Ostsee sowie der irischen See. Zusätzlich wurden etwa 53 L Regenwasser vom 17.03.17 bis zum 19.03.17 in Hannover gesammelt und Schnee von der Zugspitze. Das erhaltene Regenwasser als auch alle anderen Wassermedien wurden zuerst gefiltert, um Schwebstoffe und andere größere Bestandteile zu entfernen.



**Abbildung 14:** Europakarte mit Markierungen der Herkunftsorte der Wassermedien. Grüne Markierungen dargestellten sind Meerwasser dar und orange Niederschläge.

**Autodeposition** Für die Untersuchung der Auswirkung von realen Matrices, wurden zunächst 30 L des gefilterten Regenwasser auf einer Heizplatte eingedampft. Dabei wurden jeweils 10 L Regenwasser mit 1 mL  $^{137}\text{Cs}$ -Lösung (25kBq) sowie 0,1 mL  $^{108\text{m}}\text{Ag}$ -Lösung (3 Bq) kontaminiert und als eine Probe eingedampft. Die daraus erhaltenen drei Proben á 49 mL wurden anschließend für die Silber-Separation mit Hilfe der Autodeposition verwendet.

Die unterschiedlichen Wassermedien in unverdünnter Konzentration und das eingedampfte Regenwasser wurden direkt für die Deposition verwendet. Die Durchführung entsprach der angegebenen in Kapitel 3.2.2.

**CL-Harz** 0,1 L Nordseewasser und 10 l Regenwasser wurden vollständig eingedampft und in 10 mL 1 M Schwefelsäure aufgenommen. Die Lösung wurde vor der Beladung der Säule gefiltert, um auftretende ausfallende und nicht gelöste Bestandteile zu entfernen. Anschließend wurde verfahren wie im Kapitel 3.2.3 beschrieben wurde. Als Elutionsmittel wurde die gesättigte Natriumsulfid-Lösung (2,4 M) gewählt.

### 3.3.2 Böden

Für die Separation von Silber aus Böden wurden zwei charakterisierte Referenz-Böden - RefeSol-03G (Ref. 3) und RefeSol-04A (Ref. 4)- verwendet. Angaben zu beiden Bodentypen befinden sich in der nachfolgenden Tabelle 7.

**Tabelle 7:** Charakteristika der Referenz-Böden.<sup>33</sup>

Bezeichnung	Bodentyp	Sand/%	Schluff/%	Ton/%	pH	C <sub>organisch</sub> /%
RefeSol-03-G	Braunerde	17,7	57,5	24,8	5,91	3,05
RefeSol-04-A	Gley-Podsol	82,7	12,7	4,6	5,22	2,79

Für die Versuchsreihen der Böden wurden je 2 g des jeweiligen referenzierten Bodens eingewogen. Zu diesem wurden 40 mL Calciumchlorid CaCl<sub>2</sub> Lösung (10<sup>-2</sup> M) sowie jeweils 0,5 mL Cäsiumchlorid- und Silbernitrat-Trägerlösung hinzugegeben (1. Testreihe Gr: 10<sup>-3</sup> M Cs/10<sup>-5</sup> M Ag; 2. Testreihe Kl: 10<sup>-6</sup> M Cs/10<sup>-8</sup> M Ag). Abschließend wurden 3 mL <sup>108m</sup>Ag-Lösung (90 Bq) und 1 mL <sup>137</sup>Cs-Lösung (1000 Bq) dazugegeben. Zuletzt wurden die Proben für sieben Tage auf einem Überkopfschüttler (Reax 20 der Firma Heidolph) platziert. Ebenfalls wurden zwei Blindproben ohne Aktivität angefertigt.

Nach sieben Tagen wurden die Proben in einer Zentrifuge (Rotixa 120 R von Hettich) bei 2500 U/min (630 g) 15 min. lang zentrifugiert. Die Kontaminationslösung wurde dekantiert, filtriert und für eine  $\gamma$ -Messung aufgehoben. Anschließend wurde eine Extraktion nach der Vorschrift von Zeien und Brümmer<sup>34</sup> durchgeführt. In dieser werden schrittweise über unterschiedlich starke Reagenzien und sinkendem pH-Wert selektiv einzelne Fraktionen des Bodens aufgelöst. Bei den Extraktionsmitteln handelt es sich um Ammoniumnitrat NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Ammoniumacetat NH<sub>4</sub>OAc, Hydroxylammoniumchlorid NH<sub>2</sub>OH·HCl, Ammonium-Ethylendiamintetraessigsäure NH<sub>4</sub>-EDTA, Ammoniumoxalat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sowie Ascorbinsäure C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Die durchgeführten Extraktionsstufen mit den einzelnen Extraktionsmitteln (je 45 mL pro Probe) inklusive der Konzentrationen sind in Tabelle 8 aufgeführt. Zusätzlich wird die aufzulösende Fraktion jedes Schrittes genannt, sowie die Dauer und eventuelle Besonderheiten der Extraktion.

**Tabelle 8:** Extraktionsschritte nach Zeien und Brümmer.

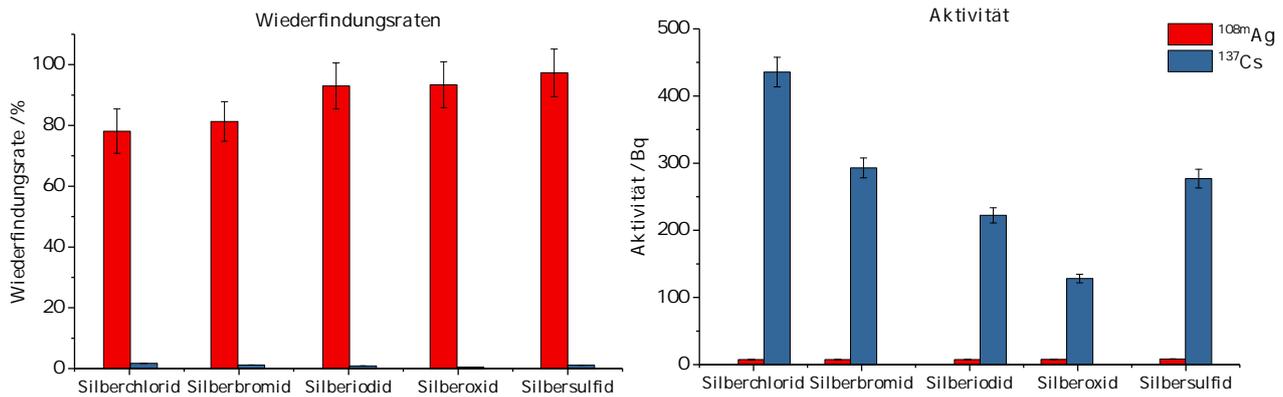
Stufe	Extraktionsmittel	Aufgelöste Fraktion	Dauer	Zusatz
1	1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Mobile	24 h	
2	1 M NH <sub>4</sub> OAc	Leicht nachlieferbare	24 h	
3	0,1 M NH <sub>2</sub> OH·HCl 1 M NH <sub>4</sub> OAc	Mn-Oxid	30 min	
4	0,025 M NH <sub>4</sub> -EDTA	Organisch gebundene	90 min	Im Dunklen
5	0,2 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Schlecht kristalline Fe-Oxid	4 h	Im Dunklen
6	0,1 M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> 0,2 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Kristalline Fe-Oxide	30 min	Im Wasserbad (96 °C)

Nach jedem Extraktionsschritt wurden die Proben bei 2500 U/min 15 min. (630 g) lang zentrifugiert, sowie die Extraktionslösung dekantiert und gefiltert. Diese wurden  $\gamma$ -spektrometrisch auf die Aktivität von  $^{108m}\text{Ag}$  und  $^{137}\text{Cs}$  untersucht. Die Proben wurden anschließend mit der nächsten Extraktionslösung versetzt. Zusätzlich wurde nach jeder Extraktion der pH- als auch eH-Wert der Blindproben bestimmt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Präzipitation

Die Ergebnisse der Präzipitation sind in der nachfolgenden Abbildung 15 dargestellt. Diese beinhalten eine Aufführung der Wiederfindungsraten und Aktivitäten für Silber und Cäsium in allen fünf Silber-Verbindungen.



**Abbildung 15:** Wiederfindungsraten und Aktivitäten der Radionuklide  $^{108m}\text{Ag}$  und  $^{137}\text{Cs}$  für alle fünf Fällungsmethoden.

In Hinsicht auf die Wiederfindungsrate des Silber zeigen sich hohe Werte. Diese reichen von 78 % beim Silberchlorids bis hin zu 94 % beim Silbersulfid. Der Trend einer größeren Wiederfindungsrate geht mit steigender Schwerlöslichkeit der Verbindung einher. Gegenteilig verhält sich das Cäsium, da dieses für alle fünf Verbindungen maximal eine Wiederfindungsrate von 1,5 % besitzt.

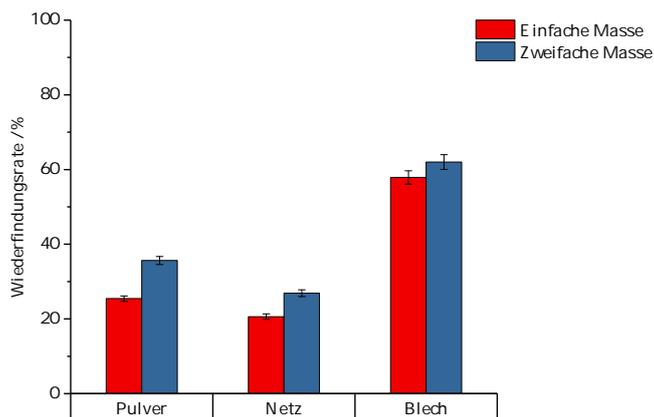
Wird die Aktivität beider relevanter Isotope betrachtet, zeichnet sich das genaue Gegenteil ab. Die Cäsium Aktivität übersteigt die Silber Aktivität deutlich. Diese liegt für alle Präzipitationen im Falle des Cäsiums bei einigen hundert Becquerel. Das Silber hingegen liegt bei wenigen Becquerel.

Da nur einige wenige Milligramm der Verbindungen gefällt wurden, traten größere Verluste auf. Daher liegen die Wiederfindungsrate nicht bei ihren quantitativen Werten von über 99 %. Außerdem zeichnet sich eine immer noch starke Kontamination durch Cäsium ab, die sich mit einer bloßen Fällung nicht beseitigen lässt. Daher wird die Präzipitation nur als Vorstufe für eine Separation in Betracht gezogen. Dabei muss beachtet werden, dass anschließend die Silberverbindungen wieder in Lösung gebracht werden müssen. Im Falle der Silber-Halogen-Verbindungen lässt sich dies mit einfachen Ammoniak- bzw. Thiosulfat-Lösungen bewerkstelligen. Das Silberoxid kann mit Salpetersäure in Lösung gebracht werden, während das Silbersulfid stark oxidierende Lösungen wie die Peroxoschwefelsäure benötigt. Daher empfiehlt sich die Silberhalogenide oder das Silberoxid, nicht jedoch das Silbersulfid.

## 4.2 Autodeposition

### 4.2.1 Materialvergleich

Die Ergebnisse der Autodeposition der jeweiligen Kupfermaterialien in zwei unterschiedlichen Massen sind in Abbildung 16 dargestellt. Es stellt sich heraus, dass bei allen Materialien die Wiederfindungsrate der zweifachen Masse unter den selben Bedingungen höher liegt als bei der einfachen Masse. Generell liegen die Wiederfindungsraten in sehr unterschiedlichen Bereichen je nachdem welches Material verwendet wurde.



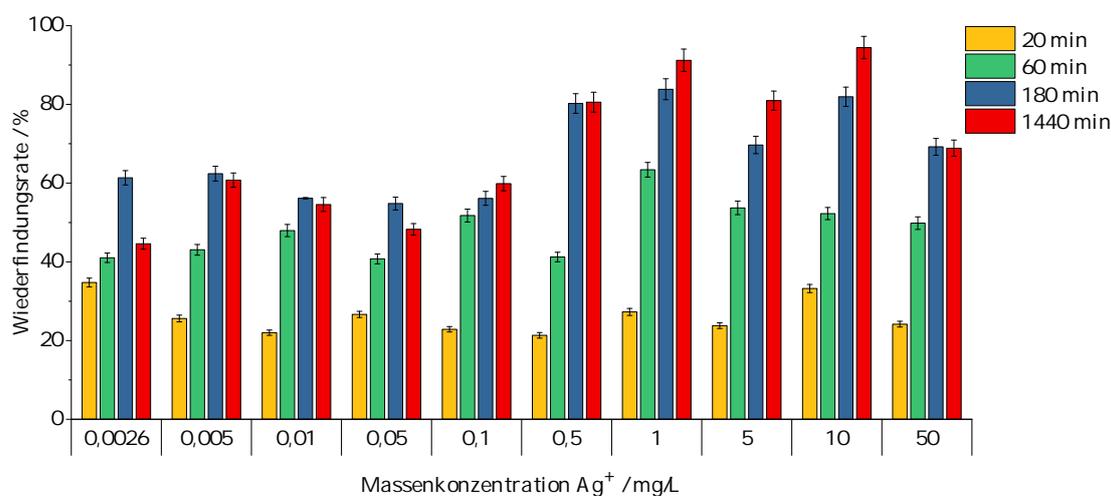
**Abbildung 16:** Wiederfindungsraten von  $^{108m}\text{Ag}$  für verschiedene Kupfermaterialien. Einfache Menge entspricht 0,33 g Kupfer, Zweifache Masse 0,66 g Kupfer.

Die niedrigste Rate mit 20 % wurde beim Kupfernetz (einfache Masse, 26 % zweifache Menge) ermittelt. Erklären lässt sich dies, da das Netz aufgrund des verhältnismäßig großen Drahtdurchmesser (0,28 mm) eine kleinere relative Oberfläche besitzt als die anderen beiden Materialien. Danach müsste jedoch das Blech mit einer etwas größeren Oberfläche folgen und das Pulver mit der größten relativen Oberfläche die größte Wiederfindungsrate aufweisen. Jedoch kommt beim Kupferpulver der Effekt des Auflöserns durch die ammoniak-alkalische Lösung als Konkurrenzreaktion zum Tragen. Dadurch wird ein großer Teil des Kupfers bereits ohne Redox-Reaktion aufgelöst und steht nicht mehr für die Autodeposition zur Verfügung. Dies erklärt somit die relativ geringen Raten von 25 bzw. 35 %. Durch das Absenken der Ammoniak-Konzentration der Lösung konnte eine geringere Auflösung des Kupfers erzielt werden, allerdings wurde so die Despositionsrate ebenfalls abgesenkt. Hinzu kommt der Effekt der schlechteren Reinigung des Pulvers, die über eine zusätzliche Filtration erfolgen muss. Das Blech und das Netz hingegen können einfach über einem Wasserstrahl von restlichen Lösungsbestandteilen gereinigt werden. Dies ist für die angestrebte Entwicklung einer Schnellmethode besonders vorteilhaft. Die einfache Reinigung als auch die gefundenen höheren Wiederfindungsraten beim Blech sprechen also für dessen Nutzung als Material für die Autodeposition. Die Wiederfindungsraten lagen für das Blech bei 58 % bzw. 62 %. Die Nutzung der zweifachen Masse des Blechs weist das Problem auf, dass die Bleche bereits eine Größe von etwa 3x3 cm aufweisen und so nicht mehr gut in den Dreihalskolben passen. Da die Rate beim einfachen Blech nur ge-

ringförmig unterhalb lag, dafür aber deutlich praktikabler und materialschonender ist, wurde das Kupferblech mit einer ungefähren Masse von 0,33 g und einer Größe von 2x2 cm als sinnvollste Variante bewertet.

#### 4.2.2 Optimierung

Die zuvor als effektivste Variante bestimmten einfachen Kupferbleche wurden anschließend für die elektrodenlose Autodeposition in Hinsicht auf Depositionszeit als auch Massenkonzentration von Silber optimiert. Die Ergebnisse der durchgeführten Optimierungen sind in der Abbildung 17 graphisch dargestellt.



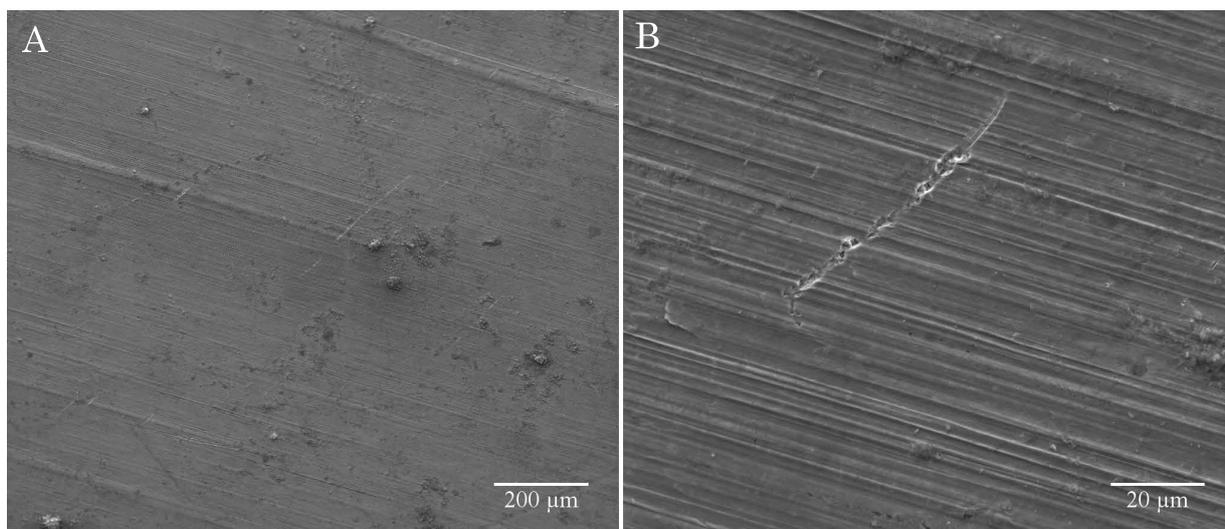
**Abbildung 17:** Wiederfindungsrate von  $^{108m}\text{Ag}$  für vier verschiedene Zeiten bei zehn unterschiedlichen Massenkonzentrationen von Silber.

Die Wiederfindungsrate des Silbers bei der Autodeposition zeigt eine starke Abhängigkeit von der Depositionszeit als auch von der Massenkonzentration. Das allgemeine Bild der kürzesten Depositionszeit von 20 min ist geprägt von sehr geringen Raten zwischen 21 und 35 % über den gesamten Konzentrationsbereich von Silber. Begründet liegt dies in der geringen Zeit für die eigentliche Deposition. Da es sich um eine Abreicherung des Silbers an der begrenzten Kupferoberfläche handelt, benötigt diese Redox-Reaktion so wie jede chemische Reaktion eine gewisse Zeit. Es zeigt sich, dass die Zeit weiter erhöht werden muss, um eine größere Rate zu erhalten. Bei Zeiten von 60 min steigt die Wiederfindungsrate signifikant auf 42 bis 67 %. Hier ist jedoch eine große Spanne je nach Konzentration des Silbers zu beobachten und es zeigen sich erste Ausläufer zu größeren Raten. Durch weitere Erhöhung zu 180 min. werden wiederum höhere Raten von bis zu 84 % erreicht. Diese besonders hohen treten vor allen bei größeren Silberkonzentrationen auf. Gleichzeitig ist eine immer stärkere Zunahme einer Oberflächenänderung des Bleches zu beobachten. Charakteristisch ist die schwarze Färbung der Oberfläche, die einer Auflage von Silber im kolloidalen Bereich entspricht. Die höhere Rate konnte so über eine bessere Haltbarkeit des Silber am Kupferblech über das eigene Kristallgitter - anstatt einem kupferartigen - erklärt werden. Findet eine weitere Verlängerung der Depositionszeit statt,

wird meistens eine weitere Zunahme der Wiederfindungsrate erreicht. Jedoch zeigt sich bereits bei sehr hohen Konzentrationen ab 1 mg/L und Zeiten von über 180. min starke ausgeprägte silberfarbene Filme, die einen wesentlich geringeren Halt an der Kupferoberfläche besitzen. Dies konnte zwar für einige Filme durch das unmittelbare Trocknen der Bleche nach der Deposition und vor dem Waschen umgangen werden, aber nicht bei allen. Ebenfalls ist der geringfügige Gewinn an Wiederfindungsrate durch eine Verachtfachung der Zeit in der Regel vernachlässigbar. Sollten sehr geringe Aktivitäten erwartet werden und genügend Zeit vorliegen, bieten sich so die Massenkonzentration von 1 mg/L Silber an (94 %), während 180 min. (80 %) als schnellere Variante ebenfalls in Betracht gezogen werden kann.

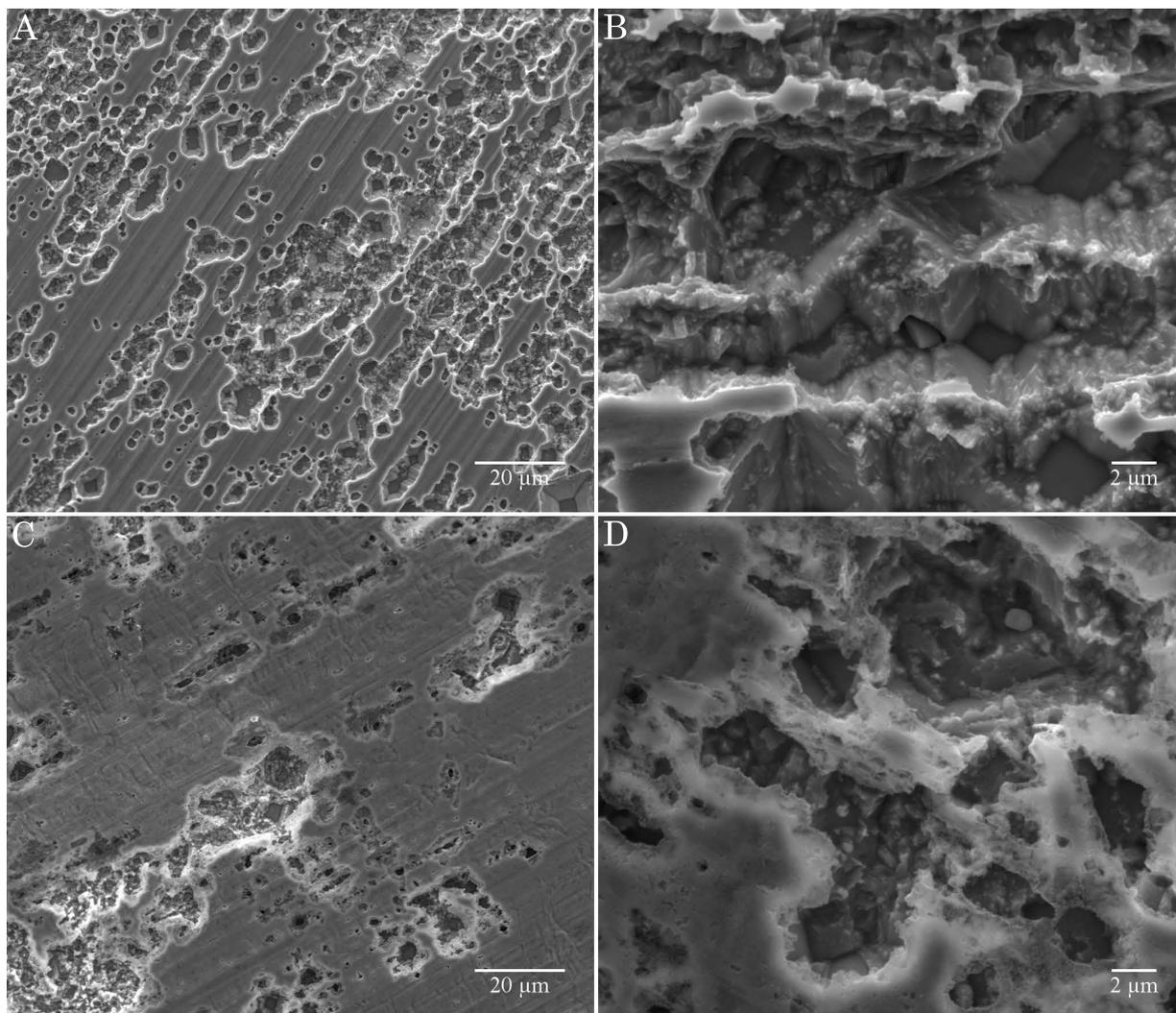
Die Separation von Silber aus der Wassermatrix erfolgt über die Redox-Reaktion des Silbers und dessen Anlagerung. Cäsium hingegen verbleibt als unedles Metall in Lösung. Lediglich kleine Einschlüsse, Cäsium-Ausfällungen und restliche Lösung können zu einer Kontamination des Blechs mit Cäsium führen. Innerhalb der durchgeführten Reihe wurden lediglich 5 Proben gefunden, die weiterhin Radiocäsium in nachweisbaren Mengen beinhalteten. Jedoch handelt es sich bei den eingesetzten Mengen um 25 kBq, während maximal 1 Bq Cäsium auf den Blechen gefunden wurde - bei 5 von 40 Proben. Des Weiteren lies sich die restliche Cäsium-Aktivität nach einem weiteren Waschschriff mit Wasser und Ethanol ebenfalls unter die Nachweisgrenze senken. Generell ist die Autodeposition eine schnelle, einfache und günstige Möglichkeit zur hocheffizienten Separation von Radiosilber und Radiocäsium.

**Oberflächen-Analyse** Da es sich um eine Deposition an der Grenzfläche zwischen Lösung und Kupferblech handelt, wurde für die Analyse dieser das REM als bildgebende Technik genutzt und das EDXS als auch das XPS für die elementare Analyse. Die REM-Aufnahmen für die ausgewählten Kupferbleche mit den Massenkonzentrationen 1,00 und 0,01 mg/L Silber sind in Abbildung 19 gezeigt (Weitere Siehe Abbildung 33 im Anhang). Die zum Vergleich herangezogenen Aufnahmen reiner Kupferbleche finden sich in Abbildung 18.



**Abbildung 18:** REM-Aufnahmen gereinigter, unbehandelter Kupferbleche in kleiner (A) und großer (B) Vergrößerung.

Die gereinigten Kupferbleche weisen eine sehr ebene und nur geringfügig durch partikuläre Unreinheiten versetzte Oberfläche auf (A). Bei höherer Vergrößerung sind kleinere Furchen erkennbar, die in die selbe Richtung gerichtet sind (B). Diese können vermutlich auf den Produktionsprozess der Bleche durch Walzen und Polieren zurückgeführt werden.



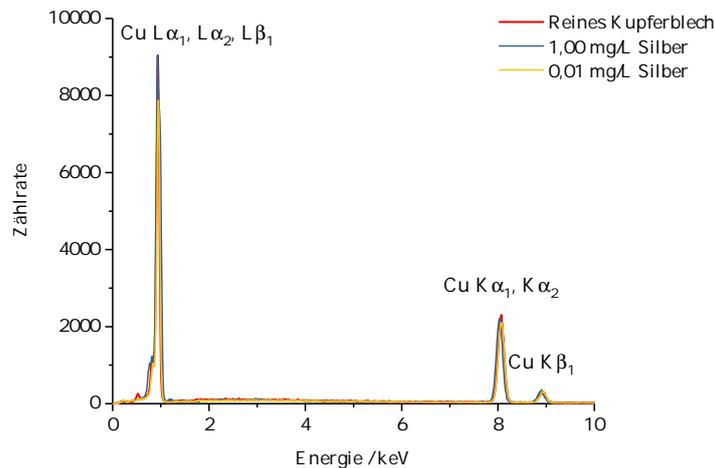
**Abbildung 19:** REM-Aufnahmen der Kupferbleche aus der Autodeposition in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen für eine Massenkonzentration von 0,01 (A und B) und 1,00 mg/L (C und D) bei einer Depositionszeit von 180 min.

Die in der Depositionslösung befindlichen Kupferbleche zeigen deutliche Ätzungen der Oberfläche auf (A und C). Die Ätzungen haben identisch zur Blindprobe eine Vorzugsrichtung und bilden sich bevorzugt an den Furchen. Verursacht wird diese durch den Ammoniak und möglicherweise auch durch das in Lösung befindliche Tartrat. Bei höherer Vergrößerung wird diese Beobachtung ebenfalls bestätigt, dass sich die Furchen bevorzugt lösen und sich eine Tiefenätzung ausbildet (B und D).

Die Oberfläche wurde mittels des EDXS-Detektors auf das Vorhandensein von Silber getestet. Die zugehörigen Spektren der Autodeposition im Vergleich zur Blindprobe sind in Abbildung 20 dargestellt. Die Spektren wurden bis 10 keV dargestellt, da sich danach keine weiteren Peaks

mehr befanden.

Alle drei Spektren weisen die selben Peaks mit ähnlichen Intensitäten auf. Der energieärmste Röntgen-Peak bei 0,93 keV lässt sich charakteristisch dem Kupfer ( $L\alpha_1$ ,  $L\alpha_2$  und  $L\beta_1$ ) zuordnen. Selbiges gilt für die Peaks bei 8,04 keV ( $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$ ) und 8,91 keV ( $K\beta_1$ ). Silber konnte in diesem Fall nicht gefunden werden. Allerdings benötigt eine EDXS Messung größere Mengen Silber, die in diesem Fall nicht gegeben war.<sup>35</sup>

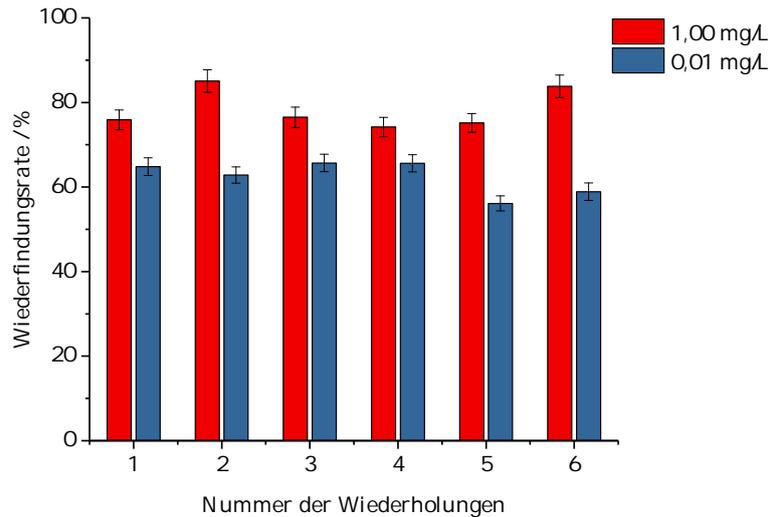


**Abbildung 20:** EDXS-Spektren der Blindprobe und beider Kupferbleche mit den Massenkonzentrationen von 1,00 und 0,01 mg/L an Silber bei einer Depositionszeit von 180 min.

Aufgrund dessen wurden die Oberflächen ebenfalls mittels XPS analysiert. Die Ergebnisse dieser Analysen sind als Gesamtübersicht in Tabelle 15 aufgeführt. In diesen zeigt sich ein etwas schwankender Kupferanteil der Blindprobe um 4 Atomprozent (At.-%) und der beiden durchgeführten Proben mit 10 At.-%, während die Sauerstoff-Prozente konsistent bei 30 At.-% liegen. Ein großer Unterschied zeigt sich beim Silber. Während dieses in der Blindprobe nicht nachweisbar ist, wird in der 0,01 mg/L Durchführung  $0,18 \pm 0,02$  At.-% Silber nachgewiesen und sogar  $3,81 \pm 0,53$  At.-% bei der 1,00 mg/L Probe. Durch die Erhöhung der Massenkonzentration von Silber in der Depositionslösung lässt sich auch die Belegungsdicke des Silber und somit auch die Gesamtmenge nachweislich erhöhen. Die restlichen Atomprozent belaufen sich auf das aus der Luft aufgenommene Kohlenstoffdioxid.

### 4.2.3 Reproduzierbarkeit

Da es sich bei der Optimierung lediglich um einfach wiederholte Proben handelt, wurden für die Untersuchung der Reproduzierbarkeit die favorisierten Bedienungen von 1,00 mg/L Massenkonzentration Silber und einer Depositionszeit von 180 min. mehrfach wiederholt. Ebenfalls wurde die näher charakterisierte Konzentration von 0,01 mg/L Silber wiederholt. Die Ergebnisse dieser Wiederholungen finden sich in der Abbildung 21.



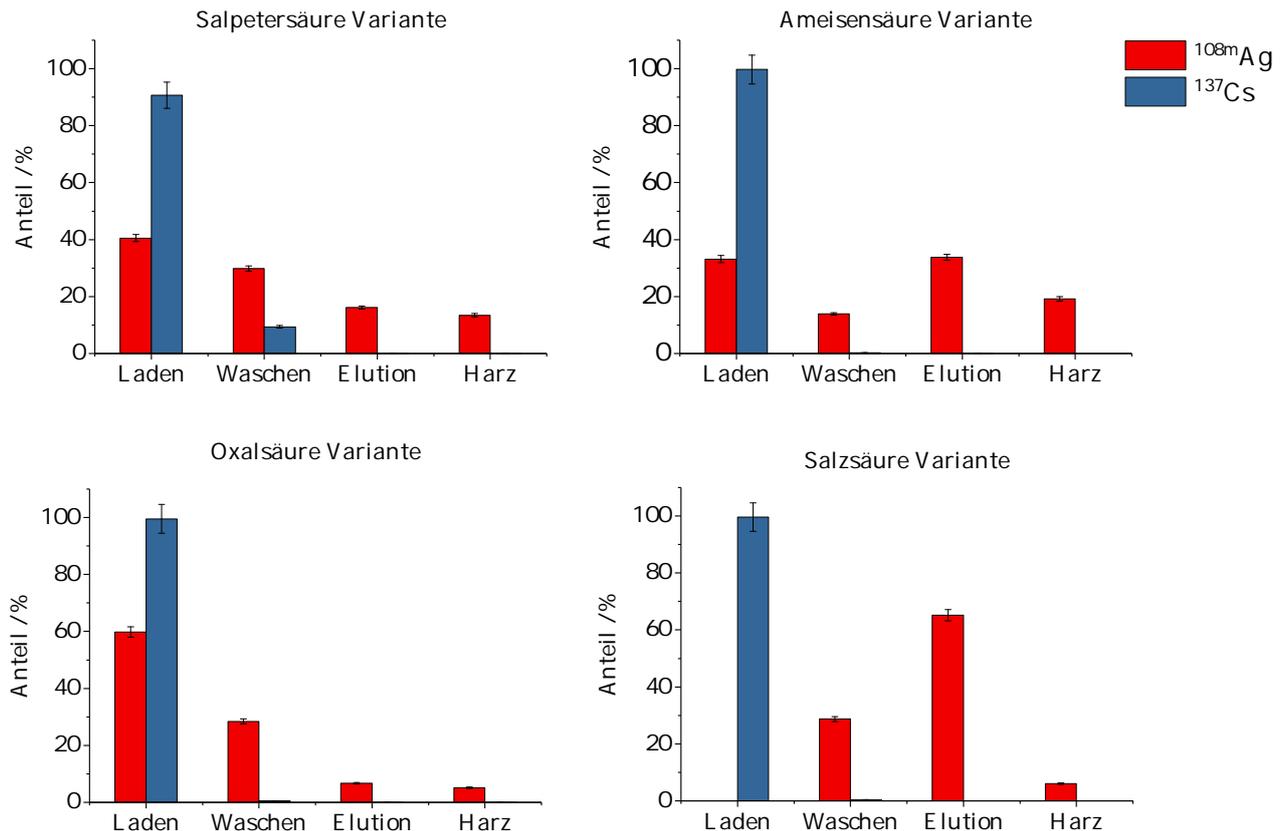
**Abbildung 21:** Reproduzierbare Wiederfindungsrate von  $^{108m}\text{Ag}$  für zwei Massenkonzentrationen von Silber mit einer Depositionszeit von 180 min.

Bei den sechs vorliegenden Wiederfindungsraten zeigt sich eine gewisse Differenz dieser zueinander. Aufgrund dieser Tatsache wurde ein Ausreißertest nach Grubbs durchgeführt. Dies dient zur statistischen Überprüfung der Richtigkeit dieser Ergebnisse und wurde jeweils für den am weitesten vom Mittelwert entfernten Wert beider Reihen durchgeführt. In der 1,00 mg/L Reihe ergab sich für den Mittelwert der Wiederfindungsrate der Wert  $78,4 \pm 4,3$  %. Die größte Differenz zum Mittelwert liegt bei 85,1 % und ergibt eine Prüfgröße von 1,53. Der kritische Wert für eine Anzahl von sechs und einer statistischen Konfidenz von 99 % ist mit 1,97 größer als die Prüfgröße. Es handelt sich somit um keinen Ausreißer. Für die zweite Messreihe bei einer Massenkonzentration von 0,01 mg/L ergab sich eine mittlere Wiederfindungsrate von  $63,0 \pm 3,6$  % und die größte Differenz bei 56,2 %. Hierfür ergibt sich mit 1,91 ein ebenfalls unterhalb der kritischen Größe liegender Wert, der somit keinen Ausreißer darstellt.

## 4.3 Chromatographische Extraktion

### 4.3.1 TBP-Harz

**Methodenvergleich** Das sonst zur Uran und Plutonium Trennung verwendete Säulenmaterial besitzt laut einer Studie ebenfalls für mehrere Lösungsmittel ein gutes Rückhaltevermögen für Silber. Ausgehend von dieser wurden die vier Varianten getestet. Diese Ergebnisse finden sich in Fraktionen aufgeschlüsselt in der Abbildung 22.

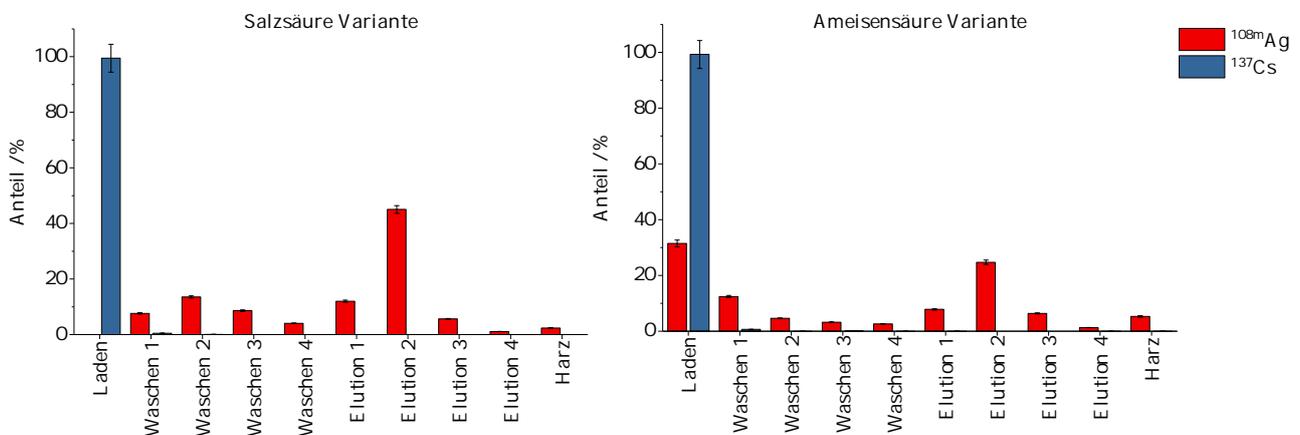


**Abbildung 22:** Vergleich der anteiligen  $^{108m}\text{Ag}$  und  $^{137}\text{Cs}$  Aktivitäten über die einzelnen Fraktionen der TBP-Harz-Extraktion für vier unterschiedliche Elutionsvarianten.

Der generelle trennt aller vier Varianten ist eine sehr unspezifische Verteilung und Rückhalt des Silbers. Für die Salpetersäure -Variante zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme des Anteils an der Gesamtaktivität. Dies spricht für eine schwache Koordination des Silbers an dem Harz in salpetersauren Lösung, die sich leicht durch Lösungsmittel aufbrechen lässt. Ein ähnliches Bild zeichnet sich bei der Oxalsäuremethode ab, bei der ebenfalls eine salpetersaure Matrix vorherrscht. In beiden wird der Großteil der Aktivität (40 bzw. 60 %) gleich zu Beginn der Extraktion ohne Rückhalt ausgewaschen. In der eigentlichen Elutionslösung befinden sich 16 bzw. 7 % der Aktivität. In der Ameisensäure Variante findet der größte Anteil zwar in der Elutionsfraktion, jedoch handelt es sich um 34 % der Gesamtaktivität. Der größte Anteil innerhalb der Elutionsfraktionen liegt bei der Salzsäure Variante mit 65 %. Der allgemeine Trend der

TBP-Harz-Säulen ist folglich kein großer spezifischer und guter Rückhalt des Silbers. Das Cäsium als solches wird vom Harz wesentlich schlechter zurückgehalten als das Silber. Dieses findet sich zu über 99 % bereits in der Lade-Lösung des Harzes wieder. Wenige Restmengen Cäsium finden sich zumeist in der zweiten Fraktion. Der Rückhalt von Cäsium ist somit nicht gegeben, sodass hier von einer sehr geringen Abtrennrates des Silber vom Cäsium unter Aufwendung hoher Verluste stattfindet.

**Verteilungsstudie** Trotz des relativ ungünstigen und unspezifischen Rückhalts wurden die beiden effizienten Methoden der Salzsäure und der Ameisensäure Variante auf kleinteilige Fraktionen aufgeschlüsselt. Diese sind identisch mit den vorher durchgeführten, wurden aber mit jeweils 5 mL nacheinander durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in der Abbildung 23 dargestellt.



**Abbildung 23:** Exakte Auftragung der anteiligen  $^{108m}\text{Ag}$  und  $^{137}\text{Cs}$  Aktivitäten über die einzelnen Fraktionen der TBP-Harz-Extraktion für zwei unterschiedliche Elutionsvarianten.

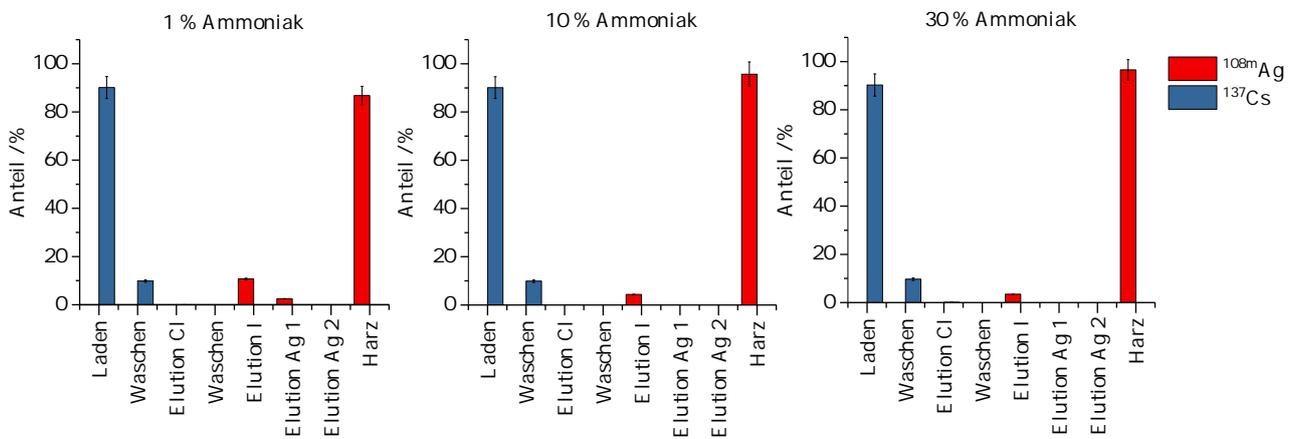
Abermals zeichnet sich ein ähnliches Bild ab. Es findet sich in jeder Fraktion zu einem gewissen Teil etwas  $^{108m}\text{Ag}$  Aktivität wieder. Der größte Anteil liegt für beide Methoden bei den Elutionsfraktionen und hier vor allem in der zweiten. Das Cäsium findet sich wie zuvor im Wesentlichen in der Lade-Lösung des Säule und in geringen Mengen in den Waschschritten.

Aufgrund der Ergebnisse der TBP-Harze wird dieses nicht als Silber spezifisches und selektives Harz angesehen, da in allen Methoden keine gezielte Elution und kein gezielter Rückhalt möglich war. Das Cäsium wies zwar einen noch geringen Rückhalt auf, wurde aber nicht wesentlich von Silber getrennt. Daher wurden keine weitere Versuche zur Silberabtrennung von Cäsium mittels TBP durchgeführt.

### 4.3.2 CL-Harz

Ein alternatives Harz zum TBP stellte das CL-Harz dar. Hierfür wurde die bereits existierende und vom Hersteller empfohlene Elution der Elemente Chlor und Iod um eine Stufe des Silber ergänzt. Hierfür wurde über unterschiedliche Komplexbilder versucht das Silber aus der Säule zu eluieren.

**Ammoniak-Komplexe** Die Ergebnisse der Silber-Elution unter Verwendung unterschiedlicher konzentriert Ammoniaklösungen sind in der nachfolgenden Abbildung 24 dargestellt. Verwendet wurden aufsteigend 1, 10 und 30 % Ammoniak zur Ausbildung des Diamminsilber(I)-Komplexes und somit zur Elution des Silbers aus der Säule.

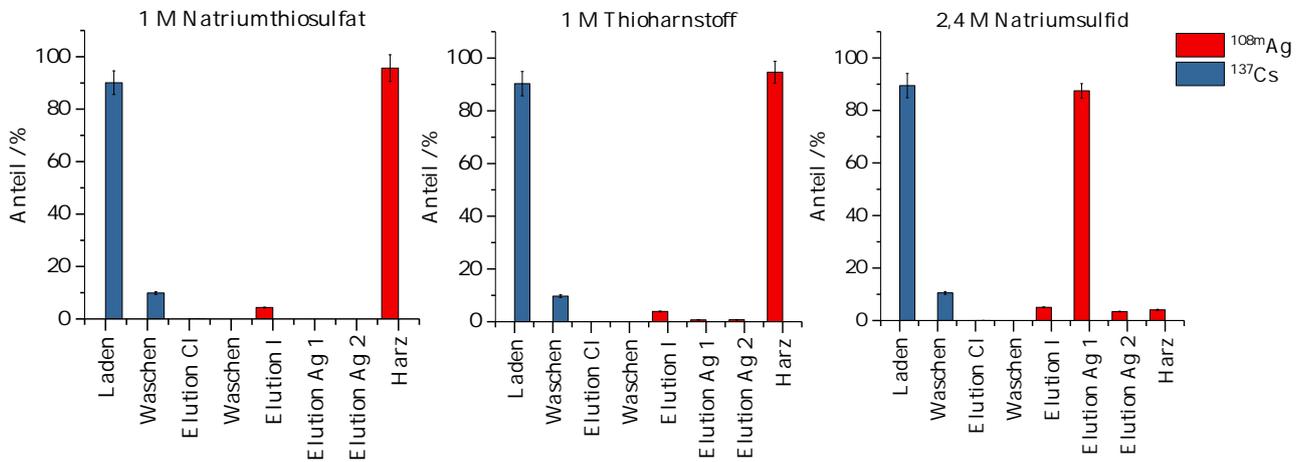


**Abbildung 24:** Anteilige  $^{108m}\text{Ag}$  und  $^{137}\text{Cs}$  Aktivitäten über die Fraktionen der CL-Harz-Extraktion mit Ammoniak-Elution unterschiedlicher Massenprozent.

Bei der Elution der Aktivität von Silber unter Nutzung von Ammoniak als Komplexbilder wurden maximal 3 % der Gesamtaktivität gewonnen. Diese teilten sich auf den ersten Silber-Elutionsschritt auf und nur geringfügig auf den zweiten Schritt. Der restliche Anteil und somit der Hauptanteil verblieb bei den drei Massenprozent auf dem Harz. Somit war es nicht möglich über Ammoniak die starke Silber-Schwefel Bindung innerhalb des Harzes zu überwinden und das Silber zu eluieren. Lediglich der Iod-Elutionsschritt mit dem Natriumsulfid erzeugt eine deutliche Silber-Elution von etwa 10 % der Gesamtaktivität. Das Cäsium hingegen zeigt wie bereits beim TBP-Harz keinerlei spezifische Bindung an das Harz und befindet sich zu 90 % in der Lade-Lösung. Die restlichen 10 % entfallen auf den nachfolgenden Waschschritt des Harzes mit Wasser.

Prinzipiell zeigen also die Säulen einen spezifischen und starken Rückhalt des Silbers, während das Cäsium keinerlei großer Interferenzen verursacht. Das Harz kann somit zur Trennung von Silber und Cäsium verwendet werden, sofern es möglich ist das Silber vom Harz zu trennen oder die Abtrennung nicht notwendig ist: Im Falle eines Schnellverfahrens bei Notfällen und einer direkten Messung des Harzes.

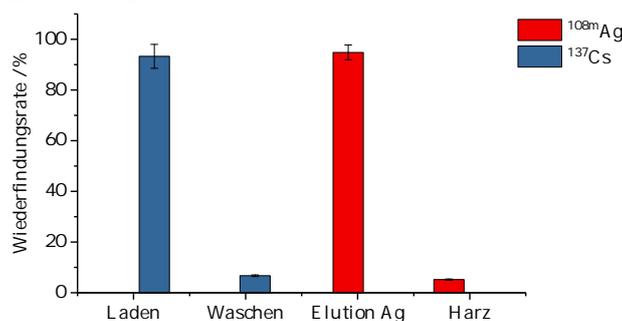
**Schwefelhaltige Komplexbildner** Aufgrund der geringen Elutions-Ergebnisse des Silbers innerhalb der Iod-Elution werden im weiteren schwefelhaltige Komplexbildner verwendet. Die Ergebnisse der schwefelhaltigen Komplexbildner als Elutionsmittels sind über die Elutions-Fractionen in der Abbildung 25 dargestellt.



**Abbildung 25:** Anteilige  $^{108m}\text{Ag}$  und  $^{137}\text{Cs}$  Aktivitäten über die Fraktionen der CL-Harz-Extraktion mit schwefelhaltigen Komplexbildnern-Elution unterschiedlicher Konzentrationen.

Im Falle von Natriumthiosulfat und Thioharnstoff zeigt sich eine unwesentliche Elution des Silbers aus der Säule. Der größte Teil liegt weiterhin im Harz vor, während geringe Mengen in der Iod Elution enthalten sind. Selbiges gilt für die Cäsium-Aktivitäten, die erneut in der Lade-Fraktion und im geringeren Maße in der Wasch-Fraktion zu finden sind. Eine große Veränderung tritt auf, wenn als Elutionsmittel eine konzentrierte Natriumsulfid-Lösung verwendet wird. Da bereits mit der 0,35 M Lösung eine mäßige Elution erreicht wurde, kann über eine gesättigte Natriumsulfid-Lösung mit 2,4 M ein Großteil des Silbers eluiert werden. Dabei finden sich in der ersten Fraktion 88 % der Aktivität wieder und in der darauffolgenden weitere 3 %. Die Verluste liegen so bei den 5 % in der Iod Elution als auch weitere 4 % auf dem Harz.

**Verkürzte Version** Da die Elution des Silbers mit konzentrierter Natriumsulfidlösung möglich war, wurde eine verkürzte auf der vorherigen Methode basierende Version untersucht. Diese beinhaltet das Laden der Probe in 10 mL 1 M Schwefelsäure und das Waschen mit 20 mL Wasser, sowie die Elution mit 10 mL 2,4 M Natriumsulfid Lösung. Die Ergebnisse dieser verkürzten Version sind in Abbildung 26 dargestellt.



**Abbildung 26:** Anteilige  $^{108m}\text{Ag}$  und  $^{137}\text{Cs}$  Aktivitäten in der verkürzten Elutionsmethode.

Wie in der langen Version befindet sich der größte Teil des Cäsiums in der Lade-Fraktion und der Rest in der Waschlösung. Das Silber eluiert zu 95 % in dem gewünschten Elutionsmittel Natriumsulfid. Jedoch befinden sich weiterhin wie in der langen Version weitere 5 % auf dem Harz.

Zusammenfassend lässt sich über das CL-Harz sagen, dass dieses neben der Chlor- und Iod-Elution um aktives Silber erweitert werden kann, als auch die Möglichkeit besteht eine verkürzte Silber-Trennung durchzuführen. Allerdings sind durch den geringen Verbleib des Silbers auf der Säule diese bislang nicht wiederverwendbar, da die Elution nicht vollständig erfolgt.

## 4.4 Umweltmedien

### 4.4.1 Wässer

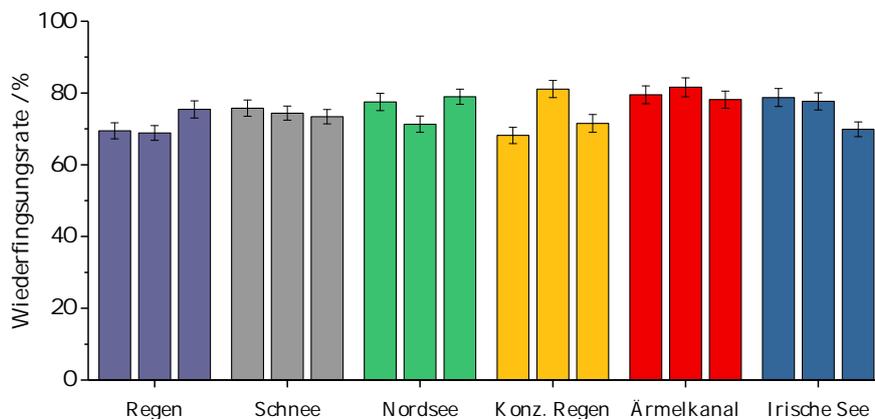
Im Folgenden werden die Ergebnisse der zuvor entwickelten Methoden auf reale Wassermatrizes angewendet. Da entionisiertes, gereinigtes Wasser eine andere chemische als auch biologische Zusammensetzung besitzt als reale Wassermatrizes, können so andere Effekte hervorgerufen werden, die vorher nicht aufgetreten sind. Die Ergebnisse beinhalten neben der Konzentrationsbestimmung die Wiederfindungsraten in der Autodeposition der jeweiligen Matrizes als auch einigen Säulen-Experimenten mit dem CL-Harz.

**Salinität** Zur Abschätzung der Salinität der Wassermatrizes wurde eine optische Emissionsmessung für die Kationen Natrium  $\text{Na}^+$ , Kalium  $\text{K}^+$ , Calcium  $\text{Ca}^{2+}$  und Magnesium  $\text{Mg}^{2+}$ , sowie eine Ionenchromatographie für die Anionen Chlorid  $\text{Cl}^-$  und Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  durchgeführt. Alle Ergebnisse wurden nach DIN 32645<sup>36</sup> ausgewertet und können der Tabelle 9 entnommen werden. Ein Vergleich mit der Literatur liefert zur Bestätigung der Messung sehr ähnliche Werte.<sup>37</sup>

**Tabelle 9:** Übersicht der Massenkonzentrationen der Ionen in den Wassermatrizes in mg/L.

	$\beta_{\text{Ca}^{2+}}$	$\beta_{\text{K}^+}$	$\beta_{\text{Na}^+}$	$\beta_{\text{Mg}^{2+}}$	$\beta_{\text{Cl}^-}$	$\beta_{\text{SO}_4^{2-}}$
Schnee	$0,7 \pm 0,0$	$0,3 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,0$	< EG	< EG
Regen	< EG	$0,4 \pm 0,1$	< EG	$0,2 \pm 0,0$	$3,0 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$
Irische See	$391 \pm 4$	$375 \pm 46$	$9607 \pm 104$	$1180 \pm 11$	$19716 \pm 670$	$2634 \pm 98$
Ärmelkanal	$390 \pm 5$	$375 \pm 47$	$9737 \pm 102$	$1194 \pm 14$	$18774 \pm 642$	$2636 \pm 93$
Nordsee	$415 \pm 4$	$370 \pm 42$	$10000 \pm 102$	$1215 \pm 10$	$18185 \pm 634$	$2570 \pm 81$

**Autodeposition** Die Ergebnisse der Wiederfindungsrate in den sechs unterschiedlichen Wassermatrizes sind in Abbildung 27 graphisch dargestellt. Verwendet wurde eine Massenkonzentration von 1 mg/L Silber und eine Depositionszeit von 180 min.



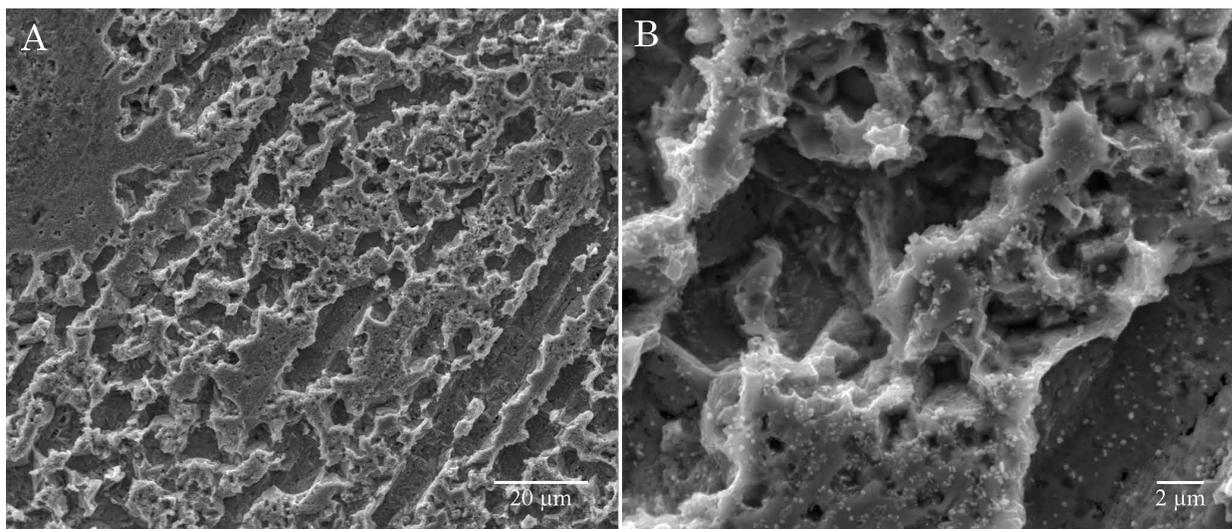
**Abbildung 27:** Wiederfindungsraten von <sup>108m</sup>Ag in unterschiedlichen Wassermedien in der Autodeposition auf Kupferblech.

Die Reihen wurden mithilfe des Grubbs-Test auf Ausreißer getestet. Dieser fiel für alle Reihen negativ aus, sodass kein Ausreißer identifiziert werden konnte. Zur Überprüfung der Abweichungen zwischen den Werten wurde eine einfache Varianzanalyse durchgeführt. Für die durchgeführten 18 Proben in sechs unterschiedlichen Reihen ergibt sich folgende Prüfgröße  $F$ :

$$F = \frac{Q_{Zw}/f_{Zw}}{Q_{In}/f_{In}} = \frac{119,33/5}{205,04/12} = 1,40 \quad (58)$$

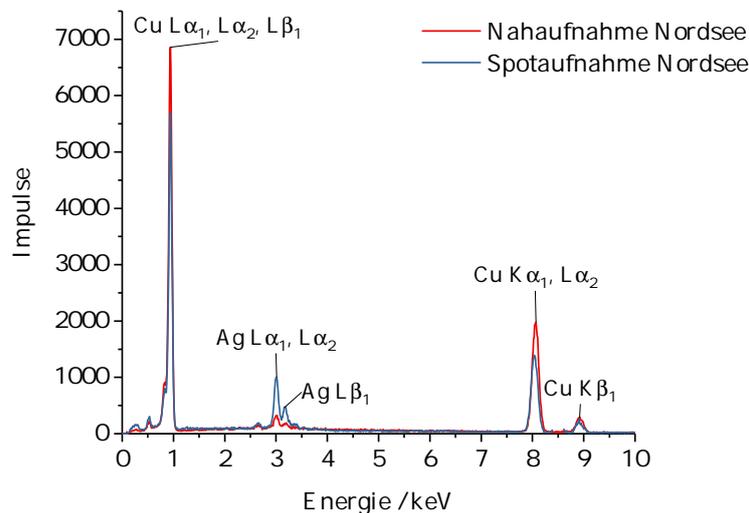
Der zugehörige kritische Wert  $\hat{F}$  mit den entsprechenden Freiheitsgraden und einer Konfidenz von 95 % beträgt 3,11. Es handelt sich um keine statistische Abweichung der Werte, sodass der Mittelwert der Wiederfindungsrate von Silber mit  $75,1 \pm 4,4$  % angegeben werden kann. Zu erwähnen ist allerdings, dass im Falle der realen Umweltmatrices die Abtrennung vom störenden Cäsium deutlich verschlechtert wurde. Vermutlich tritt aufgrund der großen Salzfrachten ein sekundärer Effekt wie die geringe Löslichkeit anderer Verbindungen auf. Dadurch konnte das zugegebene Cäsium nicht zu 100 % entfernt werden, wie es bei den Reinstwasserproben möglich war. In diesem Falle lag die restliche Aktivität des Cäsiums für die Meerwasserproben bei ungefähr 4 Bq von anfänglichen 25 KBq. Bei den Niederschlagsmedien waren die in etwa 1 Bq Cäsium Aktivität. Es ist somit eine verschlechterte Separation möglich, allerdings konnte die Aktivität des Cäsiums weiterhin um mehrere Größenordnungen verringert werden ( $\approx 6000 - 25000$ ).

**Oberflächenanalytik** Die Nordseewasserprobe wurde zusätzlich mittels REM, EDXS und XPS auf dessen Oberfläche untersucht um Unterschiede zur Reinstwasser Matrix aufzuzeigen. Die zugehörigen REM-Aufnahmen für die Nordseeprobe sind in Abbildung 28 dargestellt (Weitere Aufnahmen in Abbildung 34 im Anhang).



**Abbildung 28:** REM-Aufnahmen der Kupferbleche aus der Nordseewasser Autodeposition in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen für eine Massenkonzentration von 1,00 mg/L (A und B) bei einer Depositionszeit von 180 min.

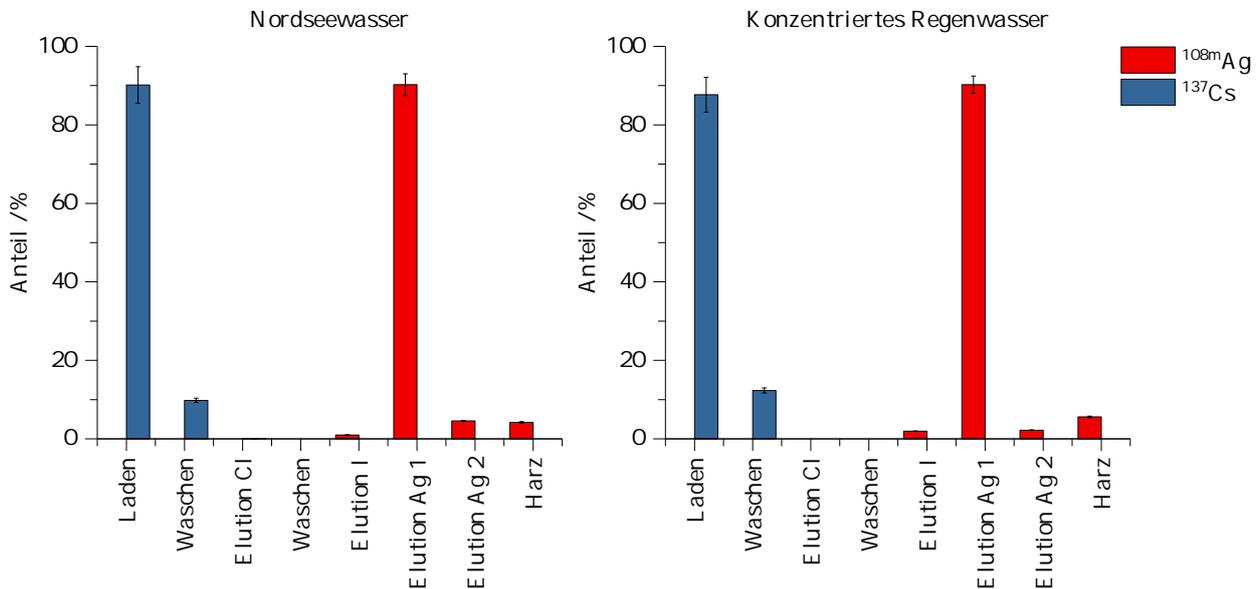
Erneut zeigt sich wie bereits in der Deposition im Reinstwasser eine Ätzung entlang einer Vorzugsrichtung (A), die abermals den Furchen entsprechen wird. Bei höherer Vergrößerung (B) sind bei der Nordsee Matrix über die gesamte Oberfläche viele kleine weiße Partikel zu erkennen, die auf eine ungefähre Größe von 200 nm geschätzt werden können. Zur näheren Untersuchung der Kugeln wurden mittels EDXS kleinere Bereiche als auch die Partikel selbst auf Silber untersucht. Die entsprechenden EDXS-Spektren finden sich in Abbildung 29. Neben der bereits in Kapitel 4.2.2 aufgeführten Kupfer-Peaks treten im Falle der näher betrachteten Partikel weitere Peaks auf. Diese lassen sich im Bereich um 3,01 keV der charakteristischen Silberröntgenstrahlung  $L\alpha_1$ ,  $L\alpha_2$  und  $L\beta_1$  zuordnen. Es handelt sich im Vergleich zu der Reinstwassermatrix um einen zusätzlichen Effekt, der das Silber nicht nur als feinen Film der Dicke einiger Atomlagen erzeugt. Stattdessen werden kleine silberhaltige Partikel gebildet, die durch Fällungen mit den entsprechenden Anionen hervorgerufen werden könnten.



**Abbildung 29:** EDXS-Spektren der Nordseeprobe für eine Nah- und einer Spotaufnahme.

Die XPS-Messung (Vollständige Ergebnisse in Tabelle 15) ergab, dass es einen gewissen Unterschied in der Kohlenstoffmenge (36 At. %) gab, wodurch die Anteile von Kupfer und Sauerstoff höher liegen als zuvor. Gleichzeitig ist allerdings die Silber-Menge auf  $0,22 \pm 0,06$  At.-% gefallen. Daher wird eine Bestätigung der partikulären Präzipitation vermutet, wie sie im REM sichtbar war, anstatt einer gleichmäßigen Ausbildung von Schichten. Das Silber in den Partikeln liegt somit tiefer und ist nicht mehr für die XPS-Messung mit einer Eindringtiefe von wenigen Nanometern zugänglich. In Folge dessen sinkt folglich der Gesamtanteil von Silber. Zusätzlich lässt sich dies durch das Finden von Chlor ( $1,76 \pm 0,26$  At.-%) vermuten, dass als Silberchlorid vorliegen könnte.

**CL-Harz** Die Wassermatrix aus der Nordsee und das Konzentrierte Regenwasser wurden jeweils zum Testen deren Einflusses auf das CL-Harz getestet. Die Ergebnisse dieser sind in der nachfolgenden Abbildung 30 dargestellt.



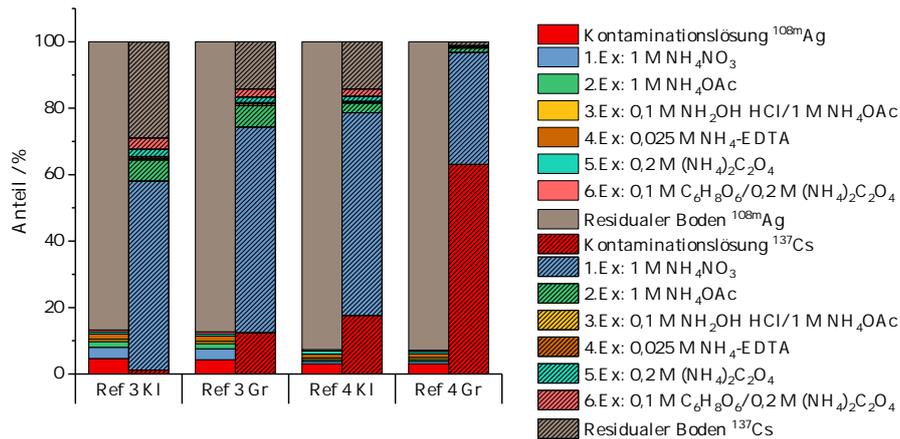
**Abbildung 30:** Anteilige  $^{108m}\text{Ag}$  und  $^{137}\text{Cs}$  Aktivitäten über die einzelnen Fraktionen der CL-Harz-Extraktion für das Elutionsmittels 2,4 M Natriumsulfid Lösung.

Es zeichnet sich ein identisches Bild wie in der Reinstwasser Matrix ab. Der Großteil des Cäsiums wird bereits innerhalb der Lade-Fraktion eluiert und der Rest über die nachfolgenden Waschriff mit Wasser. Das Silber zeigt ebenfalls ein identisches Bild der Elution. Ein geringer Teil wird zunächst über die Iod-Elution mittels 0,35 M Natriumsulfid Lösung eluiert. Der Hauptanteil mit 90 % liegt jedoch in der eigentlichen Elutions-Fraktion des Silbers mit gesättigter Natriumsulfid Lösung. Des Weiteren werden anschließend nur noch mit 4 % geringe Mengen in einer weiteren Elution gewonnen und weiter 4 % verbleiben auf dem Harz.

Die Ionenkonzentrationen aus wässrigen Umweltproben scheint somit die Selektivität des Harzes in keinsten Weise zu beeinflussen. Dieses zeigt weiterhin seine sehr große spezifische Affinität zu Silber zu besitzen und kann somit auch in realen Matrices verwendet werden.

### 4.4.2 Böden

In Abbildung 31 sind die Ergebnisse der Bodenextraktion graphisch dargestellt. Gezeigt sind die einzelnen Fraktionen der Extraktionen, sowie der residuale Boden und die Kontaminationslösung. Hierbei handelt es sich um den RefeSol 3 und RefeSol 4 mit hohen Konzentrationen (Gr;  $10^{-3}$  M Cs/ $10^{-5}$  M Ag) sowie den niedrigeren Konzentrationen (Kl;  $10^{-6}$  M Cs/ $10^{-8}$  M Ag).



**Abbildung 31:** Übersicht der anteiligen Aktivitäten von  $^{108m}\text{Ag}$  (nicht gestreift) und  $^{137}\text{Cs}$  (gestreift) in den Boden-Fraktionen für die zwei Böden und je zwei Konzentrationsniveaus.

Außerdem befindet sich in der nachfolgenden Tabelle 10 eine Übersicht über die Anteile der gefundenen Aktivität in der Kontaminationslösung, in der Gesamtheit der Extraktionslösungen und der residual im Boden verbleibenden.

**Tabelle 10:** Übersicht der anteiligen Aktivitäten von  $^{108m}\text{Ag}$  und  $^{137}\text{Cs}$  in der Kontaminationslösung, der Gesamtextraktion und dem residualen Boden.

	Kontaminationslösung		Extraktionslösungen		Residualer Boden	
	Ag / %	Cs / %	Ag / %	Cs / %	Ag / %	Cs / %
Ref. 3 Kl	$4,6 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,3$	$69,9 \pm 3,6$	$86,8 \pm 2,7$	$28,9 \pm 1,5$
Ref. 3 Gr	$4,3 \pm 0,2$	$12,4 \pm 0,6$	$8,4 \pm 0,3$	$73,4 \pm 3,7$	$87,3 \pm 2,7$	$14,2 \pm 0,8$
Ref. 4 Kl	$3,1 \pm 0,1$	$17,6 \pm 0,9$	$4,3 \pm 0,2$	$68,2 \pm 3,5$	$92,7 \pm 2,9$	$14,2 \pm 0,7$
Ref. 4 Gr	$3,0 \pm 0,1$	$63,1 \pm 3,2$	$4,1 \pm 0,2$	$35,8 \pm 1,8$	$92,9 \pm 2,9$	$1,1 \pm 0,6$

In den Kontaminationslösungen von sowohl RefeSol 3 als auch RefeSol 4 wurden lediglich 3 bis 4 % der ursprünglichen Silber-Aktivität wiedergefunden. In den darauffolgenden Extraktionsschritten konnte kaum mehr Silber gewonnen werden. Alle Fraktionen zeigen einen ungefähren Anteil von 1 bis 2 %, was in der Gesamtheit für 8 bzw. 4 % der Gesamtaktivität spricht. Somit verbleiben etwa 90 % der ursprünglichen Aktivität als residualer Anteil in beiden Bodentypen. Laut der Literatur zeigen Böden eine sehr starke Aufnahme von Silber, die abhängig vom Bodentyp und der Extraktion sehr variabel aussehen kann. Gemein ist diesen, dass Silber vor allem in der oxidierbaren organischen Phase und dem residualen Boden bindet.<sup>38</sup> Besonders groß ist

die Sorption im Falle von stark salzhaltigen Böden, insbesondere chloridhaltigen.<sup>39</sup> Da Silber mit den Chloriden das schwerlösliche Salz Silberchlorid  $\text{AgCl}$  bildet, bleibt dieses als Präzipitat im Boden.<sup>39</sup> Aufgrund der verwendeten Lösungen wird davon ausgegangen, dass in diesem Versuch ebenfalls eine Präzipitation des Silbers zu Beginn der Extraktion vorliegt. Die Extraktion zeigt somit, dass diese für die Abtrennung oder Speziation des Silbers als Silberchlorid nicht effizient ist und als Feststoff verbleibt. Ein Indiz dafür ist der geringe extrahierte Silberanteil in der organischen Fraktion (4. Extraktionsschritt). Ionisches Silber komplexiert stark an die negativen Oberflächen der im Boden vorkommenden organischen Materie,<sup>39</sup> vor allem an den Schwefel<sup>40</sup>- und Stickstofffunktionen.<sup>41</sup> Das Ausbleiben dieser Beobachtung spricht somit für eine mangelnde Verfügbarkeit an ionischen Silbers aufgrund einer Präzipitation. Für eine weitere Optimierung müsste folglich sowohl die Gesamtkonzentration an Chlorid gesenkt werden, als auch die Reihen mit lediglich einem Ion getestet werden, um eventuelles Konkurrenzverhalten und Interferenzen zu umgehen.

Die Ergebnisse des Cäsiums zeigen ein anderes Bild als beim Silber. Der Refesol 3 zeigt nach der Kontamination eine größere Cäsium Aufnahme als der Refesol 4. Vor allem bei der Testreihe Gr mit den größeren Konzentrationen ist ein größerer Anteil der Aktivität in der Kontaminationslösung zu finden (17 bzw. 63 %). Die Extraktion selbst war am effizientesten bei der mobilen Fraktion (1. Extraktion) und kam so auf Anteile zwischen 35 und 70 % der Gesamtaktivität. Im Falle der größeren Testreihe Gr blieb somit auch wenig Aktivität im residualen Boden über als in der kleineren Testreihe Kl (14 bzw. 29 % zu 1 bzw. 14 %).

In natürlichen Böden, die durch Cäsium kontaminiert wurden, zeigen sich vor allem oberflächennahe Sorption des Cäsiums.<sup>42</sup> Die Anionische Doppelschicht-Struktur der Schichtsilikate/Tonminerale bietet dabei die Sorptionsplätze für Kationen wie das Cäsium. Gegenteilig zum Silber wird Cäsium allerdings nicht in der organischen Phase erwartet, sondern viel mehr in den Tonmineralien. Cäsium zeigt nämlich eine sehr große Affinität zur Einlagerung in die Schichten von Tonmineralien wie dem Illit.<sup>43</sup> Da der Aufschluss von Tonmineralien nicht Bestandteil dieser Extraktion ist, befinden sich diese als residuale Fraktion im Boden. Im Falle des Refesol 4 handelt es sich um einen tonarmen und sandreichen Boden, der im Falle der kleineren Konzentrations-Testreihe Kl mehr Radiocäsium aufnehmen kann als der überladene Boden aus der Testreihe G. Die weiteren nur schwach gebundenen Cäsium Atome werden daher in der mobilen Fraktion bei der ersten Extraktion entfernt. Beim Refesol 3 hingegen handelt es sich um einen tonreichen Boden, wodurch dieser mehr Cäsium aufnehmen kann. Im Falle der Gr Testreihe wurde jedoch abermals weniger Aktivität in der Residualen Fraktion deponiert, da hier eine größere Konkurrenz durch stabiles Cäsium vorlag. Für die Cäsium-Kontamination von Bodenproben empfiehlt sich ebenfalls eine geringere Konzentration an stabilen Träger zu werden. Allerdings zeigen sich hier nicht wie beim Silber Präzipitation oder besondere Effekte, sondern entsprechen der Literatur.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden erfolgreich zwei unabhängige Methoden entwickelt, welche die Separation von geringen Silber-Aktivitäten in Anwesenheit von großen Cäsium-Aktivitäten in unterschiedlichen wässrigen Matrices erlauben. Es stellten sich die elektrochemische Autodeposition auf Kupfermaterialien sowie die Nutzung spezieller chromatographischen Harze als besonders geeignet heraus. Beide Methoden konnten erfolgreich auf Reinstwasser- als auch reale Umweltmatrices angewendet werden.

Die Extrahierbarkeit des Silber neben Cäsium aus zwei unterschiedlichen Referenzböden wurde durch eine künstliche Kontamination und eine anschließende Extraktion nach Zeien und Brümmer erprobt. In Anwesenheit größerer Mengen Chlorid war es im Falle des Silber nicht möglich dieses effizient aus dem Boden zu entfernen, während das Cäsium größtenteils leicht extrahierbar war.

Erprobt wurden zunächst die klassischen Versuche für die Separation von Silber mittels der Präzipitation schwerlöslicher Verbindungen. Es stellte sich heraus, dass in kleineren Mengen die Fällungen zwar weiterhin quantitativ möglich sind, allerdings durch Filtrations- und Waschstufen oft sehr große Mengen verloren werden können. Insbesondere stellt sich weiterhin das Problem der nicht vollständigen Trennung von anderen Elementen wie dem Cäsium dar, da Präzipitationen oft Mitfällungen und Einschlüssen unterliegen. Dies stellt vor allem ein Problem dar, wenn es sich um Matrices mit vielen verschiedenen Elementen und Ionen handelt. Daher wird die Präzipitation als mögliche vorherige Vorreinigung in Betracht gezogen.

Die Nutzung des Redox-Potenzials von Silber eröffnete die Möglichkeit für eine spezifische, elektrochemische Methode. Nach einer Testung unterschiedlicher Kupfermaterialien stellte sich dünnes Kupferblech als vielversprechend dar. Unter Verwendung von Kupferblechen mit möglichst großen Oberflächen wurden Versuche zur Optimierung der Silber-Konzentration ermittelt, um die größtmögliche Wiederfindungsrate zu erzielen. Gegeben wurde dies in einer ammoniakalkalischen Lösung mit einer Massenkonzentration von 1,00 mg/L und einer Depositionszeit von 180 Minuten. Diese wurde erfolgreich statistisch auf die Reproduzierbarkeit getestet. Es wurde eine Wiederfindungsrate von  $78,4 \pm 4,3$  % festgestellt. Diese Methode stellt sich als reproduzierbar und einfach durchzuführen dar, sodass sie für weitere Versuche mit realen Matrices verwendet wurde. Die Nutzung von sechs Wässern aus verschiedene Meeren und Niederschlägen zeige keinen Einfluss auf die Wiederfindungsrate ( $75,1 \pm 4,4$  %) trotz der unterschiedlichen Salinität. Untersuchungen der Oberfläche zeigten, dass sich neben einer Ätzung der Kupferbleche entlang einer Vorzugsrichtung im REM und EDXS kein Silber charakterisieren lies. Ausnahme bildete hier das Nordsee Kupferblech, da bei diesem Partikel mit einer Größe von etwa 200 nm als silberhaltig identifiziert werden konnten. Das XPS konnte dies durch eine Abnahme des Silber-Anteils und dem Finden von Chlor im Falle der Nordseeprobe bestätigen. In den Reinstwasserproben wurde hingegen eine Zunahme des Silberanteils mit steigender Massenkon-

zentration von Silber in der Depositionslösung bestätigt. Die Salinität von realen Umweltmedien spielt somit eine entscheidende Rolle bei der Art der Deposition.

Als chromatographische Harze wurden zwei speziell entwickelte Harze der Firma Triskem getestet, die über eine Selektivität gegenüber Silber aufweisen sollen. Das TBP-Harz wurde daher gehend auf eine mobile Phase untersucht, die das Silber zurückhält. Die so getesteten vier Methoden zeigten alle keine ausreichende Selektivität für eine Separation von Silber und dem Verbleib in einer Elutionslösung. Dieses Harz wurde deswegen nicht weiter für die Separation von Silber verfolgt. Das zweite genutzte CL-Harz zeigte eine starke Selektivität zu Silber. Erklären lässt sich dies aufgrund der Phosphinsulfid Bestandteilen, die eine sehr spezifische Schwefel-Silber-Bindung eingehen. Deswegen wurde hier ein entsprechendes Elutionsmittel gesucht, dass die nötige Elution des Silber bewirkt. Von insgesamt sechs genutzten Elutionsmitteln stellte sich eine konzentrierte, gesättigte Natriumsulfid Lösung als Optimum dar. Mit dieser ließen sich in einer gewünschten Elutions-Fraktion 90 bzw. 95 % des Silbers gewinnen. Wird diese Methode um die vorherigen Schritte zur Trennung von Iod und Chlor verkürzt oder die Elutionslösungen vereint, lassen sich so 95 % gewinnen. Aufgrund der hohen Selektivität wurde das Harz mit den zwei realen wässrigen Matrices erprobt und lieferte die selben Erkenntnisse. Somit kann das CL-Harz als selektives und spezifisches Harz für eine Separation des Silbers betrachtet werden. Lediglich die restliche Silbermenge auf dem Harz bereitet Probleme, da so eine erneute Nutzung des Harzes zur Silbertrennung nicht möglich ist.

Die vier als Triple durchgeführten Testreihen zeigen für das Silber in Gegenwart größerer Chlorid Konzentrationen eine schlechte Effizienz der Zeien und Brümmer Extraktion. Der Großteil des Silber wurde zwar im Boden aufgenommen, da der restliche Anteil der Silberaktivität in der Kontaminationslösung bei 3-4 % lag. Allerdings verblieben auch etwa 90 % der Gesamtaktivität im Boden. Vermutlich lässt sich dies auf die große Chlorid Konzentration und eine damit einhergehende Silberchlorid-Präzipitation zurückführen. Beim Cäsium kam es bei den größeren Konzentrationen zu geringfügigen Überladungen des Bodens. Dadurch lies sich das Cäsium zum Teil nicht vollständig adsorbieren, da noch größere Aktivitäten in der Kontaminationslösungen vorhanden waren (1-63 %). Daneben wurde mit 35-70 % der größte Anteil der Cäsium-Aktivität in den Extraktionslösungen gefunden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Autodeposition als schnelle, flexible und kostengünstige Methode einfach durchführbar ist. Allerdings wären für diese Methode größere Aktivitäten empfehlenswerter, da sonst durch hohe Ionenkonzentrationen weitere Präzipitationen und Anlagerungen noch störender Radionuklide möglich sind. Allerdings können Kupfermaterialien schnell und einfach erworben werden und stehen direkt für eine Schnellmethode im Notfall zur Verfügung. Für geringere Aktivitäten kann das CL-Harz als selektives Austauschermaterial empfohlen werden. Dieses stellt eine sehr effiziente und gezielte Abtrennung des Silbers da. Jedoch liegt hier die Anschaffungsdauer und der Preis über den Materialien der Autodeposition. Im Falle einer Schnellmethode spricht folglich eher die Autodeposition für sich. Es sollte vor den

Versuchen mit realen Umweltproben mit Silberaktivitäten eine Abwägung stattfinden, welche Methode sich eignet und welche Ressourcen zur Verfügung stehen. Ausstehend für die Methoden wären noch Versuche mit realen Proben, die nachweislich Radiosilber enthalten. Ebenso könnte die Methode für weitere Probenarten, wie zum Beispiel Lebensmittelproben oder Separation der Radionuklide des Iods weiterentwickelt werden. Bei der Extraktion des Silber aus dem Boden müssen noch weitere Schritte getan werden. Ein möglicher Ansatz um die Untersuchung weiterzuführen wäre so die Durchführung mit verminderten/ natürlichen Chlorid-Konzentrationen des Bodens, sowie eine Verminderung der Cäsium-Konzentrationen. Außerdem empfiehlt sich eine Interferenz und Konkurrenz freie Durchführung mit lediglich einem zu untersuchenden Kation (Silber oder Cäsium) durchzuführen.

## Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> MAYER-KUCKUK, Theo: *Kernphysik - Ein Einführung*. 7. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer-Verlag, 2013. – ISBN 978–3–322–91795–9
- <sup>2</sup> INSTITUT FÜR RADIOÖKOLOGIE UND STRAHLENSCHUTZ: *Was ist Radioökologie?* [https://www.irs.uni-hannover.de/irs\\_radioekologie.html](https://www.irs.uni-hannover.de/irs_radioekologie.html), Juli 2017
- <sup>3</sup> STEINHAUSER, Georg ; BRANDL, Alexander ; JOHNSON, Thomas E.: Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts. In: *Science of The Total Environment* 470-471 (2014), feb, 800–817. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.029>
- <sup>4</sup> STEINHAUSER, Georg: Fukushima's Forgotten Radionuclides: A Review of the Understudied Radioactive Emissions. In: *Environmental Science & Technology* 48 (2014), may, Nr. 9, 4649–4663. <https://doi.org/10.1021/es405654c>
- <sup>5</sup> NAKANISHI, Hiromi ; MORI, Atsushi ; TAKEDA, Kouki ; TANAKA, Houdo ; KOBAYASHI, Natsuko ; TANOI, Keitaro ; YAMAKAWA, Takashi ; MORI, Satoshi: Discovery of radioactive silver ( $^{110m}\text{Ag}$ ) in spiders and other fauna in the terrestrial environment after the meltdown of Fukushima Dai-ichi nuclear power plant. 91 (2015), 160–174. <https://doi.org/10.2183/pjab.91.160>
- <sup>6</sup> HANDL, J. ; KALLWEIT, E. ; HENNING, M. ; SZWEC, L.: On the long-term behaviour of in the soil-plant system and its transfer from feed to pig. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 48 (2000), Nr. 2, 159-170. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(99\)00066-1](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(99)00066-1)
- <sup>7</sup> ZENG, Zhi ; MI, Yu-hao ; HE, Jian-hua ; MA, Hao ; CHENG, Jian-ping: Underground measurements of artificial radioactivity in squids from the western Pacific Ocean. In: *Applied Radiation and Isotopes* 126 (2017), aug, Nr. July 2016, 112–115. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.01.001>
- <sup>8</sup> PENTREATH, R.J.: The accumulation of  $^{110m}\text{Ag}$  by the plaice, *Pleuronectes platessa* L. and the thornback ray, *Raja clavata* L. In: *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 29 (1977), Nr. 3, 315-325. [https://doi.org/10.1016/0022-0981\(77\)90074-0](https://doi.org/10.1016/0022-0981(77)90074-0)
- <sup>9</sup> YU, Wen ; HE, Jianhua ; LIN, Wuhui ; LI, Yiliang ; MEN, Wu ; WANG, Fenfen ; HUANG, Jiang: Distribution and risk assessment of radionuclides released by Fukushima nuclear accident at the northwest Pacific. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 142 (2015), apr, 54–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.01.005>
- <sup>10</sup> WATANABE, Takahiro ; TSUCHIYA, Noriyoshi ; OURA, Yasuji ; EBIHARA, Mitsuru ; INOUE, Chihiro ; HIRANO, Nobuo ; YAMADA, Ryoichi ; YAMASAKI, Shin-Ichi ; OKAMOTO, Atsushi ; WATANABE NARA, Fumiko ; NUNOHARA, Keishi: Distribution

- of artificial radionuclides ( $^{110m}\text{Ag}$ ,  $^{129m}\text{Te}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) in surface soils from Miyagi Prefecture, northeast Japan, following the 2011 Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident. In: *Geochemical Journal* 46 (2012), Nr. 4, 279–285. <http://doi.org/10.2343/geochemj.2.0205>
- <sup>11</sup> GESELLSCHAFT FÜR ANLAGEN- UND REAKTORSICHERHEIT (GRS) GMBH : (*GRS 278*) VSG: *Abfallspezifikation und Mengengerüst - Basis Ausstieg aus der Kernenergienutzung (Juli 2011) - AP 3*. <https://www.grs.de/publication/grs-278-abfallspezifikation-und-mengengeruest-basis-ausstieg-kernenergienutzung>, August 2017
- <sup>12</sup> WIBERG, Nils ; HOLLEMAN, Arnold F. ; WIBERG, Nils ; WIBERG, Egon ; FISCHER, Gerd: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102. stark umgearb. u. verb. Auflage. Berlin : Walter de Gruyter, 2007. – ISBN 978–3–110–17770–1
- <sup>13</sup> RIEDEL, Erwin: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 10. Auflage. Berlin : Walter de Gruyter, 2010. – ISBN 978–3–110–22781–9
- <sup>14</sup> BINNEWIES, Michael ; JÄCKEL, Manfred ; WILLNER, Helge ; RAYNER-CANHAM, Geoff: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 2. Auflage. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2010. – ISBN 978–3–827–42533–1
- <sup>15</sup> STRÄHLE, Joachim ; SCHWEDA, Eberhard: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. 16. Auflage, überarbeitete. Stuttgart : Hirzel, 2006. – ISBN 978–3–777–61388–8
- <sup>16</sup> GMBH, Nucleonica: *Nuclide Datasheets++*. <http://www.nucleonica.com/Application/Datasheet.aspx>, Juni 2017
- <sup>17</sup> INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY: *Operational & Long-Term Shutdown Reactors*. <https://www.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByType.aspx>, September 2017
- <sup>18</sup> RÓDENAS, José ; GALLARDO, Sergio ; ABARCA, Agustín ; JUAN, Violeta: Estimation of the activity generated by neutron activation in control rods of a BWR. In: *Applied Radiation and Isotopes* 68 (2010), apr, Nr. 4-5, 905–908. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.09.059X>
- <sup>19</sup> DUBOURG, R ; AUSTREGESILO, H ; BALS, C ; BARRACHIN, M ; BIRCHLEY, J ; HASTE, T ; LAMY, J.S. ; LIND, T ; MALIVERNEY, B. ; MARCHETTO, C. ; PINTER, A. ; STEINBRÜCK, M. ; STUCKERT, J. ; TRAMBAUER, K. ; VIMI, A.: Understanding the behaviour of absorber elements in silver-indium-cadmium control rods during PWR severe accident sequences. In: *Progress in Nuclear Energy* 52 (2010), jan, Nr. 1, 97–108. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2009.09.012>

- <sup>20</sup> U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION: *Control Rod Survivability During a LOCA* .  
<https://www.nrc.gov/docs/ML1135/ML113500368.pdf>, September 2017
- <sup>21</sup> VOGT, Hans-Gerrit ; SCHULTZ, Heinrich: *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes*. 6. Auflage. München : Hanser, 2011. – ISBN 978-3-446-42593-4
- <sup>22</sup> KNOLL, Glenn F.: *Radiation Detection and Measurement*. 4. Auflage. New York : John Wiley and Sons, 2010. – ISBN 978-0-470-13148-0
- <sup>23</sup> JÄCKEL, B. ; WESTMEIER, W. ; PATZELT, P.: On the photopeak efficiency of germanium gamma-ray detectors. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 261 (1987), nov, Nr. 3, 543–548. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(87\)90367-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(87)90367-6)
- <sup>24</sup> DANZER, Klaus ; HOBERT, Hartmut ; FISCHBACHER, Christoph ; JAGEMANN, Kay-Uwe: *Chemometrik - Grundlagen und Anwendungen*. 1. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer-Verlag, 2013. – ISBN 978-3-642-56584-7
- <sup>25</sup> *DIN ISO 11929: Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung - Grundlagen und Anwendungen*. 2011
- <sup>26</sup> CAMMANN, Karl: *Instrumentelle Analytische Chemie - Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*. 1. Auflage. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2000. – ISBN 978-3-827-42739-7
- <sup>27</sup> SKOOG, Douglas A. ; HOLLER, F. J. ; CROUCH, Stanley R. ; NIESSNER, R. ; FÖLLNER, Beatrix ; MÖHRING, Hans-Jörg: *Instrumentelle Analytik - Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. 6. Auflage. Wiesbaden : Springer Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 978-3-642-38169-0
- <sup>28</sup> GEY, Manfred: *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik - Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*. 3. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer-Verlag, 2015. – ISBN 978-3-662-46255-3
- <sup>29</sup> XU, Xinrui ; LUO, Xiaojun ; ZHUANG, Hanrui ; LI, Wenlan ; ZHANG, Baolin: Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance. In: *Materials Letters* 57 (2003), aug, Nr. 24-25, 3987–3991. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00252-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00252-0)
- <sup>30</sup> HAI, H.T. ; AHN, J.G. ; KIM, D.J. ; LEE, J.R. ; CHUNG, H.S. ; KIM, C.O.: Developing process for coating copper particles with silver by electroless plating method. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), dec, Nr. 6, 3788–3792. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.03.025>
- <sup>31</sup> ZULAUF, Alexander ; HAPPEL, Steffen ; MOKILI, Marcel B. ; BOMBARD, Aude ; JUNGCLAS, Hartmut: Characterization of an extraction chromatographic resin for the separation and

- determination of  $^{36}\text{Cl}$  and  $^{129}\text{I}$ . In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 286 (2010), nov, Nr. 2, 539–546. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-010-0772-5>
- <sup>32</sup> DIRKS, C. ; VAJDA, N. ; KOVÁCS-SZÉLES, E. ; BOMBARD, A. ; HAPPEL, S.: *Characterization of a TBP Resin and development of methods for the separation of actinides and the purification of Sn*. [http://www.triskem-international.com/iso\\_album/tbp\\_resin\\_separation\\_of\\_actinides\\_and\\_the\\_purification\\_of\\_sn.pdf](http://www.triskem-international.com/iso_album/tbp_resin_separation_of_actinides_and_the_purification_of_sn.pdf), 2017 April
- <sup>33</sup> FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR MOLEKULARBIOLOGIE UND ANGEWANDTE ÖKOLOGIE IME : *Analysedaten der RefeSol-Böden*. <http://www.refesol.de/analysedaten.shtml>, Juli 2017
- <sup>34</sup> ZEIEN, H. ; BRÜMMER, G. W.: *Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden*. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 59/I: 505-510, 1989
- <sup>35</sup> BEARDEN, J. A.: X-Ray Wavelengths. In: *Reviews of Modern Physics* 39 (1967), jan, Nr. 1, 78–124. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.39.78>
- <sup>36</sup> *DIN 32645: Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*. 2008
- <sup>37</sup> MARKL, Gregor: *Minerale und Gesteine - Mineralogie - Petrologie - Geochemie*. 1. Auflage. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2015. – ISBN 978–3–662–44627–0
- <sup>38</sup> MORAL, R. ; GILKES, R. J. ; JORDÁN, M. M.: Distribution of Heavy Metals in Calcareous and Non-Calcareous Soils in Spain. In: *Water, Air, & Soil Pollution* 162 (2005), mar, Nr. 1-4, 127–142. <https://doi.org/10.1007/2Fs11270-005-5997-5>
- <sup>39</sup> RAHMATPOUR, Samaneh ; SHIRVANI, Mehran ; MOSADDEGHI, Mohammad R. ; BAZARGANIPOUR, Mehdi: Retention of silver nano-particles and silver ions in calcareous soils: Influence of soil properties. In: *Journal of Environmental Management* 193 (2017), may, 136–145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.062>
- <sup>40</sup> JACOBSON, Astrid R. ; MCBRIDE, Murray B. ; BAVEYE, Philippe ; STEENHUIS, Tammo S.: Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. In: *Science of The Total Environment* 345 (2005), jun, Nr. 1-3, 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.027>
- <sup>41</sup> JONES, K C. ; PETERSON, P J.: The influence of humic and fulvic acids on silver uptake by perennial ryegrass, and its relevance to the cycling of silver in soils. In: *Plant and Soil* 95 (1986), feb, Nr. 1, 3–8. <https://doi.org/10.1007/BF02378846>
- <sup>42</sup> OHNO, Takeshi ; MURAMATSU, Yasuyuki ; MIURA, Yoshinori ; ODA, Kazumasa ; INAGAWA, Naoya ; OGAWA, Hiromu ; YAMAZAKI, Atsuko ; TOYAMA, Chiaki ; SATO,

Mutsuto: Depth profiles of radioactive cesium and iodine released from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant in different agricultural fields and forests. In: *GEOCHEMICAL JOURNAL* 46 (2012), Nr. 4, 287–295. <http://doi.org/10.2343/geochemj.2.0204>

<sup>43</sup> KONING, Arjan de ; COMANS, Rob N.: Reversibility of radiocaesium sorption on illite. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (2004), jul, Nr. 13, 2815–2823. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.025>

## Abbildungsverzeichnis

1	Graphische Darstellung der Wahrscheinlichkeiten der Spaltausbeuten für die Isotope $^{235}\text{U}$ und $^{239}\text{Pu}$ . <sup>16</sup> . . . . .	6
2	Ausschnitt aus der Karlsruher Nuklidkarte für Silber. <sup>16</sup> . . . . .	6
3	Zerfallschema des $^{108\text{m}}\text{Ag}$ inklusiven der $\gamma$ -Linien. <sup>16</sup> . . . . .	7
4	Auszug der Karlsruher Nuklidkarte. Gezeigt sind die zum Silber führenden Zerfälle und abschirmenden Isotope. Rote Pfeile zeigen einen Zerfall und orange einen Einfang. <sup>16</sup> . . . . .	7
5	Schematische Darstellung möglicher Wechselwirkungen von $\gamma$ -Strahlung mit Materie. <sup>21</sup> . . . . .	9
6	Schematischer Aufbau eines Halbleiterdetektors. <sup>21</sup> . . . . .	10
7	Beispiel eines $\gamma$ -Spektrums für das Kalium-Isotop $^{40}\text{K}$ . <sup>22</sup> . . . . .	11
8	Schematischer Aufbau eines Photoelektronenvervielfachers und des darin ablaufenden Prozesses. <sup>26</sup> . . . . .	16
9	Schematische Darstellung einer Elektronenkanone und dem Aufbau eines REM-Gerätes mit EDXS-Detektor. <sup>27</sup> . . . . .	17
10	Schematischer Aufbau eines XPS-Gerätes mit einem Halbkugelanalysator und Sekundärelektronenvervielfacher. <sup>27</sup> . . . . .	18
11	Schematischer Aufbau eines Ionenchromatographen. . . . .	19
12	Schematische Darstellung der Autodeposition. . . . .	23
13	Schematische Darstellung einer Extraktionschromatographie. . . . .	25
14	Europakarte mit Markierungen der Herkunftsorte der Wassermedien. Grüne Markierungen dargestellten sind Meerwasser dar und orange Niederschläge. . . . .	28
15	Wiederfindungsraten und Aktivitäten der Radionuklide $^{108\text{m}}\text{Ag}$ und $^{137}\text{Cs}$ für alle fünf Fällungsmethoden. . . . .	31
16	Wiederfindungsraten von $^{108\text{m}}\text{Ag}$ für verschiedene Kupfermaterialien. Einfache Menge entspricht 0,33 g Kupfer, Zweifache Masse 0,66 g Kupfer. . . . .	32
17	Wiederfindungsrate von $^{108\text{m}}\text{Ag}$ für vier verschiedene Zeiten bei zehn unterschiedlichen Massenkonzentrationen von Silber. . . . .	33
18	REM-Aufnahmen gereinigter, unbehandelter Kupferbleche in kleiner (A) und großen (B) Vergrößerung. . . . .	34
19	REM-Aufnahmen der Kupferbleche aus der Autodeposition in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen für eine Massenkonzentration von 0,01 (A und B) und 1,00 mg/L (C und D) bei einer Depositionszeit von 180 min. . . . .	35
20	EDXS-Spektren der Blindprobe und beider Kupferbleche mit den Massenkonzentrationen von 1,00 und 0,01 mg/L an Silber bei einer Depositionszeit von 180 min. . . . .	36

21	Reproduzierbare Wiederfindungsrate von $^{108m}\text{Ag}$ für zwei Massenkonzentrationen von Silber mit einer Depositionszeit von 180 min. . . . .	37
22	Vergleich der anteiligen $^{108m}\text{Ag}$ und $^{137}\text{Cs}$ Aktivitäten über die einzelnen Fraktionen der TBP-Harz-Extraktion für vier unterschiedliche Elutionsvarianten. . .	38
23	Exakte Auftragung der anteiligen $^{108m}\text{Ag}$ und $^{137}\text{Cs}$ Aktivitäten über die einzelnen Fraktionen der TBP-Harz-Extraktion für zwei unterschiedliche Elutionsvarianten. . . . .	39
24	Anteilige $^{108m}\text{Ag}$ und $^{137}\text{Cs}$ Aktivitäten über die Fraktionen der CL-Harz-Extraktion mit Ammoniak-Elution unterschiedlicher Massenprozentage. . . . .	40
25	Anteilige $^{108m}\text{Ag}$ und $^{137}\text{Cs}$ Aktivitäten über die Fraktionen der CL-Harz-Extraktion mit schwefelhaltigen Komplexbildnern-Elution unterschiedlicher Konzentrationen. . .	41
26	Anteilige $^{108m}\text{Ag}$ und $^{137}\text{Cs}$ Aktivitäten in der verkürzten Elutionsmethode. . . .	41
27	Wiederfindungsraten von $^{108m}\text{Ag}$ in unterschiedlichen Wassermedien in der Autodeposition auf Kupferblech. . . . .	43
28	REM-Aufnahmen der Kupferbleche aus der Nordseewasser Autodeposition in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen für eine Massenkonzentration von 1,00 mg/L (A und B) bei einer Depositionszeit von 180 min. . . . .	44
29	EDXS-Spektren der Nordseeprobe für eine Nah- und einer Spotaufnahme. . . . .	45
30	Anteilige $^{108m}\text{Ag}$ und $^{137}\text{Cs}$ Aktivitäten über die einzelnen Fraktionen der CL-Harz-Extraktion für das Elutionsmittels 2,4 M Natriumsulfid Lösung. . . . .	46
31	Übersicht der anteiligen Aktivitäten von $^{108m}\text{Ag}$ (nicht gestreift) und $^{137}\text{Cs}$ (gestreift) in den Boden-Fraktionen für die zwei Böden und je zwei Konzentrationsniveaus. . . . .	47
32	Jäckel-Westmeier-Funktion zur Kalibration der Detektoren 2 und 6. . . . .	IX
33	REM-Aufnahmen der Kupferbleche aus der Autodeposition in kleinen und großen Vergrößerung für eine Massenkonzentration von 0,01 (A und B) und 1,00 mg/L (C und D) bei einer Depositionszeit von 180 min. . . . .	X
34	REM-Aufnahmen der Kupferbleche aus der Nordseewasser Autodeposition in kleiner (A) und großen (B) Vergrößerung für eine Massenkonzentration von 1,00 mg/L bei einer Depositionszeit von 180 min. . . . .	X
35	Kalibriergeraden der Natrium-Messung mittels axialer Detektion und der Calcium-Messung mittels radialer Detektion. . . . .	XI
36	Kalibriergeraden der Kalium-Messung mittels axialer und radialer Detektion. . .	XI
37	Kalibriergeraden der Magnesium-Messung mittels axialer und radialer Detektion. . .	XII
38	Kalibriergeraden der Chlorid- und Sulfat-Messung. . . . .	XII
39	pH- und Eh-Werte der Referenzböden nach der Extraktion. . . . .	XIII

## Tabellenverzeichnis

1	Anteile der einfachen Varianzanalyse. <sup>24</sup> . . . . .	14
2	$pK_L$ -Werte einiger Verbindungen. <sup>12,15</sup> . . . . .	20
3	Angaben für 25 mL der Fällungslösungen. . . . .	22
4	Elektrochemische Spannungsreihe einiger Metalle. <sup>14</sup> . . . . .	22
5	Verwendeten mobilen Phasen inklusive der Konzentrationen $c$ für das TBP-Harz. . . . .	26
6	Verwendete Elutionsmittel inklusive der Konzentrationen $c$ für das CL-Harz. . . . .	27
7	Charakteristika der Referenz-Böden. <sup>33</sup> . . . . .	29
8	Extraktionsschritte nach Zeien und Brümmer. . . . .	29
9	Übersicht der Massenkonzentrationen der Ionen in den Wassermatrizes in mg/L. . . . .	43
10	Übersicht der anteiligen Aktivitäten von $^{108m}\text{Ag}$ und $^{137}\text{Cs}$ in der Kontaminationslösung, der Gesamtextraktion und dem residualen Boden. . . . .	47
11	Technische Daten der verwendeten Halbleiter-Detektoren. . . . .	VIII
12	Zertifikatsdaten zum xQYC-12 Wasserstandard. . . . .	VIII
13	Übersicht der Elutionsmethode für das CL-Harz. . . . .	IX
14	Übersicht der Elutionsmethode für das TBP-Harz. . . . .	IX
15	Anlysendaten der XPS-Messung. . . . .	XI
16	Charakteristische Grenzen für die OES-Messung. . . . .	XIII
17	Charakteristische Grenzen für die IC-Messung. . . . .	XIII
18	Verwendete Chemikalien. . . . .	XIV
19	Auszug aus der Grubbs-Tabelle für eine Konfidenz von 95 bzw. 99 %. . . . .	XV
20	Auszug aus der F-Tabelle für eine Konfidenz von 95 %. . . . .	XV

## Abkürzungsverzeichnis

BSE	Elastisch zurückgestreute Elektronen
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauteil
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EG	Erkennungsgrenze
EXC	Extraktionschromatographie
IC	Ionenchromatographie
ICP	Inductiv gekoppeltes Plasma
IEC	Ionenaustauschchromatographie
NG	Nachweisgrenze
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PMT	Photoelektronenvervielfacher
Redox	Reduktions-Oxidations-Reaktion
REM	Rasterelektronenmikroskop
TBP	Tri-butyl-phosphat
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

## Anhang

### A.1 Ergänzungen zur Gammaskpektrometrie

#### A.1.1 Charakteristika der Detektoren

**Tabelle 11:** Technische Daten der verwendeten Halbleiter-Detektoren.

Nr.	2	6
Hersteller	Intertechnique	Canberra
Serien-Nr.	EGPC 115 P-15B	b 99154
Modell-Nr.	52150	GX3018
Betriebsspannung	+ 2000 V	+ 4500 V
Kristalldurchmesser		60 mm
Kristalllänge		53,5 mm
Fenstermaterial		Carbon-Epoxy
Rel. Ansprechvermögen		35 %
Peak zu Compton Verhältnis		64,3:1
Halbwertsbreite (122 keV)		0,852
Halbwertsbreite (1332 keV)		1,78

#### A.1.2 QYC Zertifikatsdaten

**Tabelle 12:** Zertifikatsdaten zum xQYC-12 Wasserstandard.

Energie/ keV	Nuklid	$T_{1/2}$ / d	$p$ / %	$a$ / Bq/g	Quanten/ s·g	$u$ / %
60	<sup>241</sup> Am	158109,24	36	1080	388,8	3,1
88	<sup>109</sup> Cd	453,356	3,63	15400	559,0	2,5
122	<sup>57</sup> Co	270,023	85,6	521	446,0	2,3
166	<sup>139</sup> Ce	137,5	79,9	682	544,9	2,3
279	<sup>203</sup> Hg	46,586	81,5	2140	1744,1	2,3
392	<sup>113</sup> Sn	115,104	64,9	2740	1778,3	2,3
514	<sup>85</sup> Sr	64,734	98,4	3320	3266,9	2,3
662	<sup>137</sup> Cs	10987,96	85,1	2320	1974,3	2,3
898	<sup>88</sup> Y	106,597	94	5340	5019,6	2,3
1173	<sup>60</sup> Co	1924,645	99,86	2770	2766,1	2,3
1333	<sup>60</sup> Co	1924,645	99,98	2770	2769,4	2,3
1836	<sup>88</sup> Y	106,597	99,4	5340	5308,0	2,3
Gesamt:				36313,0		

### A.1.3 Jäckel-Westmeier-Funktion der Detektoren

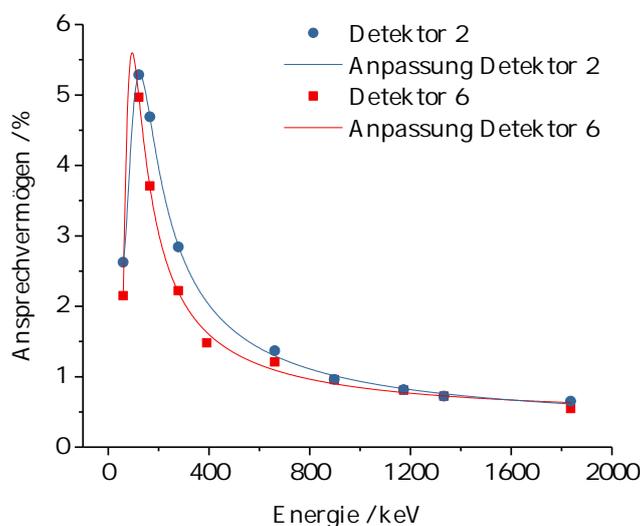


Abbildung 32: Jäckel-Westmeier-Funktion zur Kalibration der Detektoren 2 und 6.

## A.2 Ergänzungen zur chromatographischen Trennung

### A.2.1 Methodenübersicht für die Extraktionschromatographie.

Tabelle 13: Übersicht der Elutionsmethode für das CL-Harz.

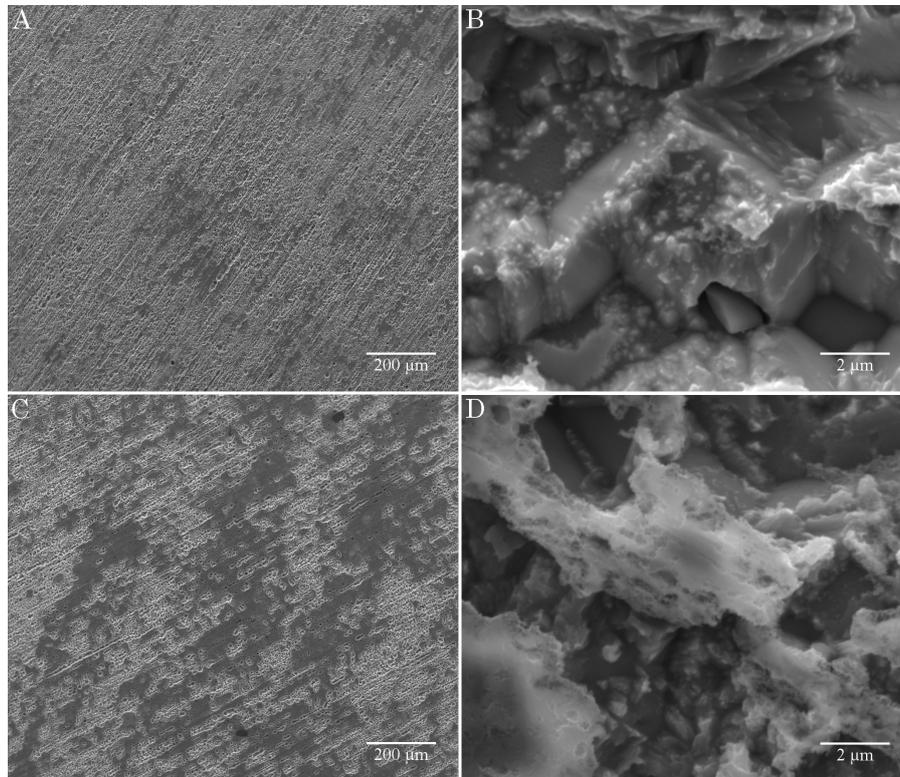
Schritt	Lösung	V / mL
1. Konditionieren	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 x 10
2. Beladen	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 x 10
3. Waschen	H <sub>2</sub> O	1 x 10
4. Elution Cl	0,1 M NH <sub>4</sub> SCN	1 x 5
5. Waschen	0,25 M NaOH	1 x 10
6. Elution I	0,35 M Na <sub>2</sub> S	1 x 5
7. Elution Ag	Elutionsmittel	2 x 5

Tabelle 14: Übersicht der Elutionsmethode für das TBP-Harz.

Schritt	Lösung	V / mL
1. Konditionieren	Mobile Phase	1 x 10
2. Beladen	Mobile Phase	1 x 10
3. Waschen	Mobile Phase	1 x 10
4. Elution Ag	2 M HCl	2 x 5

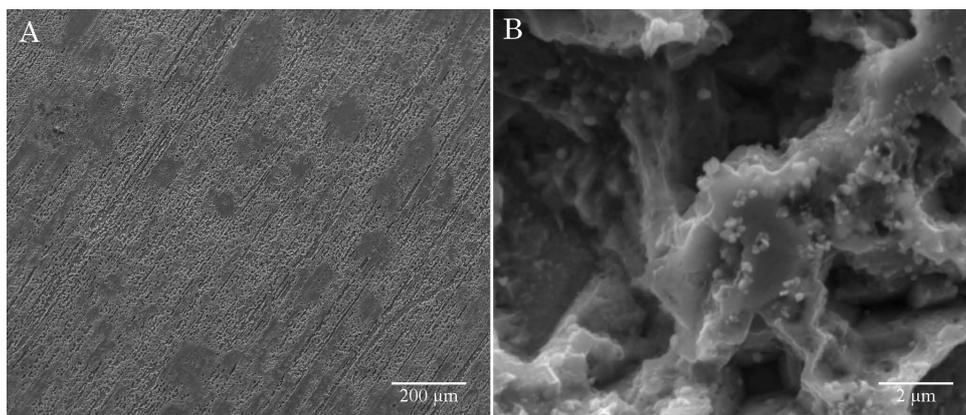
### A.3 Ergänzungen zur Oberflächenanalytik

#### A.3.1 REM-Aufnahmen der Optimierung der Autodeposition



**Abbildung 33:** REM-Aufnahmen der Kupferbleche aus der Autodeposition in kleinen und großen Vergrößerung für eine Massenkonzentration von 0,01 (A und B) und 1,00 mg/L (C und D) bei einer Depositionszeit von 180 min.

#### A.3.2 REM-Aufnahmen des Umweltmedium Nordseewasser



**Abbildung 34:** REM-Aufnahmen der Kupferbleche aus der Nordseewasser Autodeposition in kleiner (A) und großen (B) Vergrößerung für eine Massenkonzentration von 1,00 mg/L bei einer Depositionszeit von 180 min.

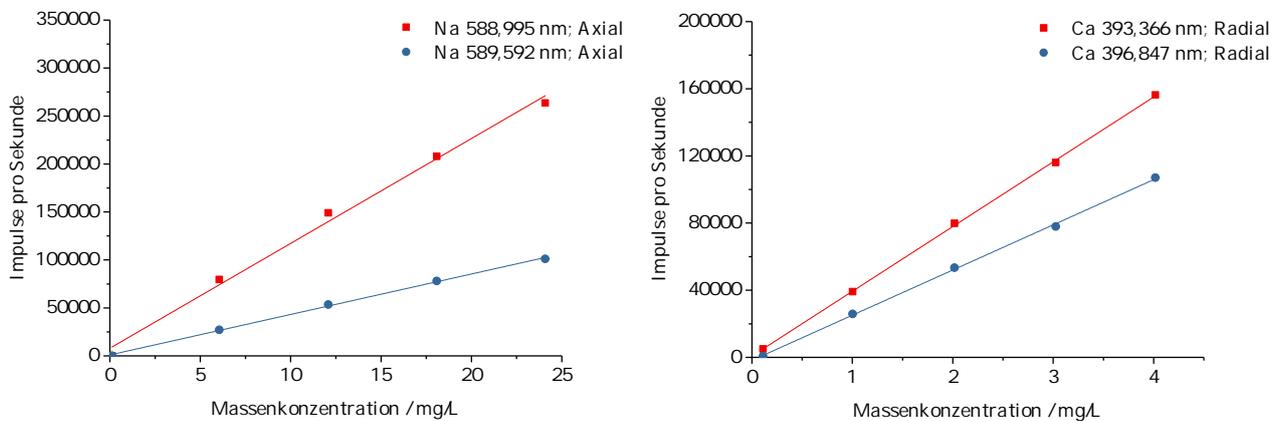
### A.3.3 Werte der XPS-Analysen

**Tabelle 15:** Anlysendaten der XPS-Messung.

Probe	Cu / At.-%	Ag / At.-%	O / At.-%	C / At.-%	Cl / At.-%
Blindprobe	4,06 ± 0,55		62,47 ± 1,68	62,47 ± 1,68	0,47 ± 0,04
1,00 mg/L	10,9 ± 0,54	3,83 ± 0,53	55,40 ± 2,85	55,40 ± 2,85	
0,01 mg/L	9,28 ± 0,93	0,18 ± 0,02	59,83 ± 0,91	59,83 ± 0,91	
Nordsee	13,53 ± 1,52	0,22 ± 0,06	36,42 ± 2,19	36,42 ± 2,19	1,76 ± 0,26

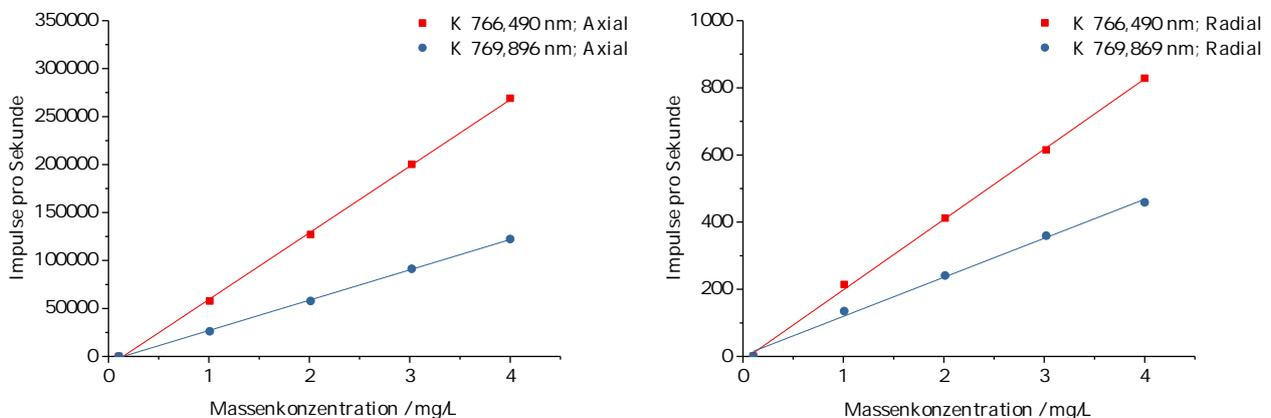
## A.4 Kalibriergeraden der OES- und IC-Messungen

### A.4.1 Natrium- und Calcium-Kalibration



**Abbildung 35:** Kalibriergeraden der Natrium-Messung mittels axialer Detektion und der Calcium-Messung mittels radialer Detektion.

### A.4.2 Kalium-Kalibration



**Abbildung 36:** Kalibriergeraden der Kalium-Messung mittels axialer und radialer Detektion.

### A.4.3 Magnesium-Kalibration

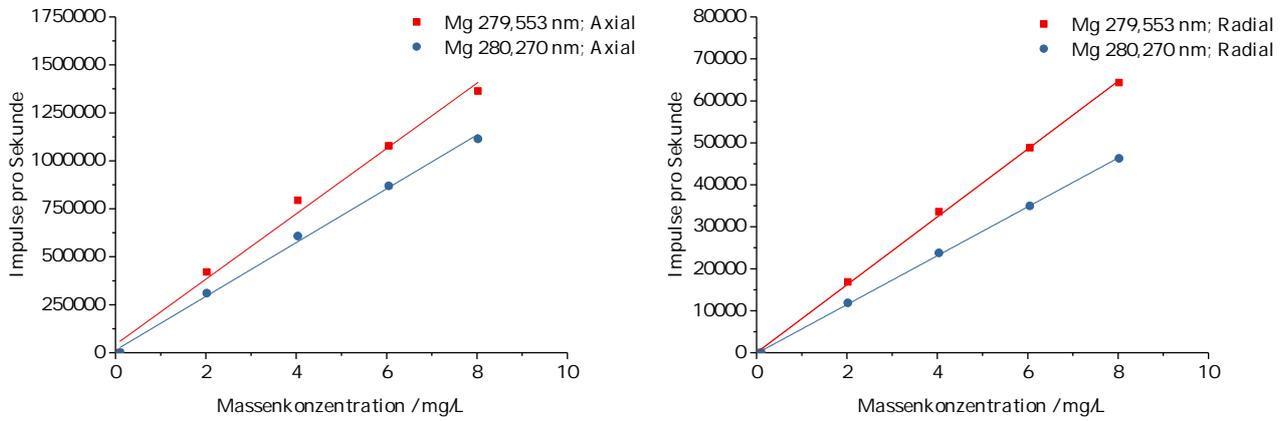


Abbildung 37: Kalibriergeraden der Magnesium-Messung mittels axialer und radialer Detektion.

### A.4.4 Chlorid- und Sulfat-Kalibration

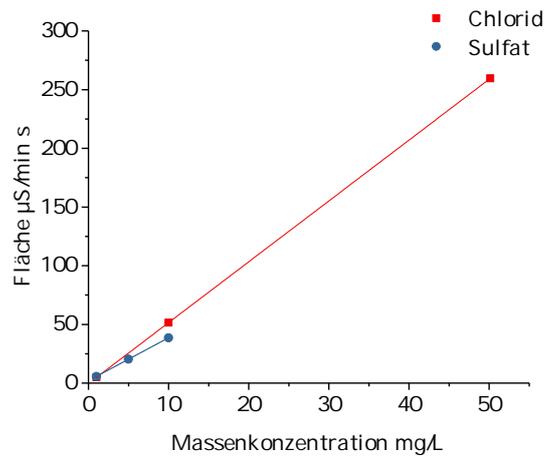


Abbildung 38: Kalibriergeraden der Chlorid- und Sulfat-Messung.

### A.4.5 Charakteristische Grenzen nach DIN 32645

**Tabelle 16:** Charakteristische Grenzen für die OES-Messung.

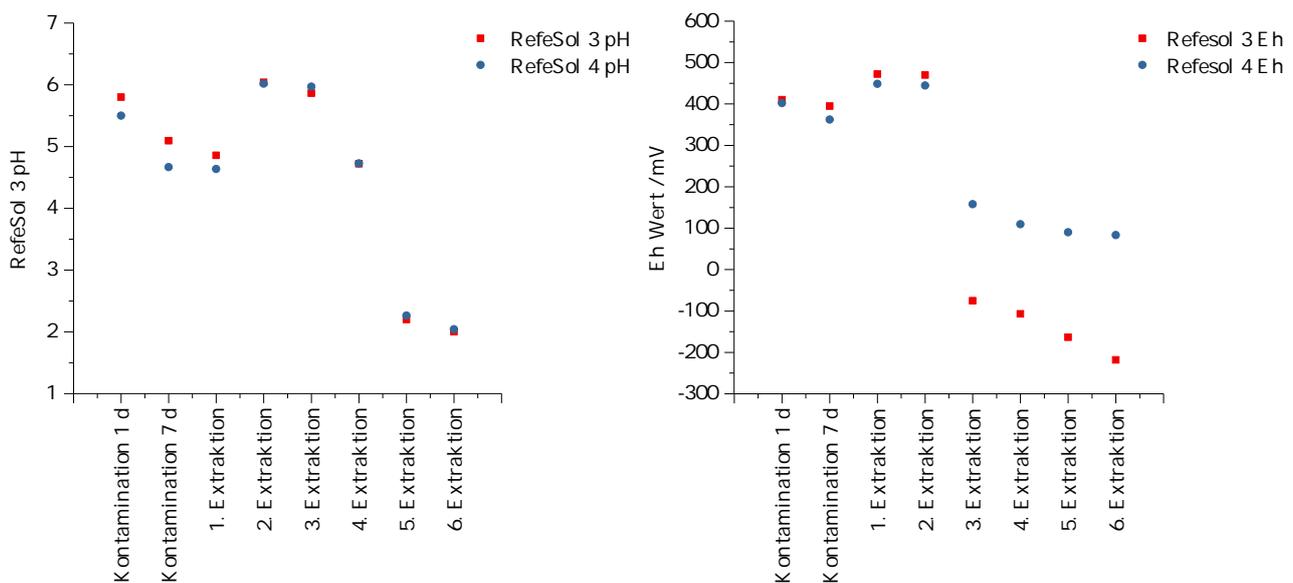
Element	Linie/nm	Ausrichtung	Nachweisgrenze/ mg/L	Erkennungsgrenze/ mg/L
Calcium	393,366	Radial	0,25	0,49
	396,847	Radial	0,21	0,42
Kalium	766,490	Axial	0,12	0,23
	766,490	Radial	0,15	0,30
	769,896	Axial	0,12	0,24
	769,896	Radial	0,35	0,70
Magnesium	279,553	Axial	0,41	0,82
	279,553	Radial	0,14	0,27
	280,270	Axial	0,23	0,46
	280,270	Radial	0,10	0,19
Natrium	588,995	Radial	1,16	2,32
	589,592	Radial	0,38	0,76

**Tabelle 17:** Charakteristische Grenzen für die IC-Messung.

Element	Retentionszeit/ min.	Nachweisgrenze/ mg/L	Erkennungsgrenze/ mg/L
Chlorid	6,0	0,56	1,13
Sulfat	11,8	1,56	3,12

## A.5 Ergänzungen zur Bodenextraktion

### A.5.1 pH- und Eh-Werte der Bodenfraktionen



**Abbildung 39:** pH- und Eh-Werte der Referenzböden nach der Extraktion.

## A.6 Chemikalienliste

Tabelle 18: Verwendete Chemikalien.

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller	Zusatz
Ameisensäure	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99 %	Merck	
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	EMSURE	Merck	30 %
Ammoniumacetat	NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> HO <sub>2</sub>	EMSURE	Merck	
Ammoniumnitrat	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	p.a.	Merck	
Ammoniumoxalat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	Merck	
Ammoniumsulfat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.	Fluka	
Ammoniumthiocyanat	NH <sub>4</sub> SCN	99 %	Fluka	
Calcium ICP Standard	Ca <sup>2+</sup>	-	Sigma Aldrich	$\beta = 1$ g/L
CL-Harz	CL-Harz	-	Triskem	Kartuschen
Chlorid IC Standard	Cl <sup>-</sup>	Certipur	Merck	$\beta = 1$ g/L
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	EMSURE	Merck	Vergällt
Hydroxylammoniumchlorid	NH <sub>2</sub> OH · HCl		Merck	
Kalium ICP Standard	K <sup>+</sup>	-	Sigma Aldrich	$\beta = 1$ g/L
Kaliumbromid	KBr	99 %	Sigma Aldrich	
Kaliumiodid	KI	EMSURE	Merck	
Kalium-Natrium-Tartrat	KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	99 %	Fluka	
Kupferblech	Cu	99 %	Handelüblich	
Kupfernetz	Cu	99 %	Handelüblich	
Kupferpulver	Cu	p.a.	Sigma Aldrich	
L-Ascorbinsäure	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	-	VWR Chemicals	
Magnesium ICP Standard	Mg <sup>2+</sup>	-	Sigma Aldrich	$\beta = 1$ g/L
Natrium ICP Standard	Na <sup>+</sup>	-	Sigma Aldrich	$\beta = 1$ g/L
Natriumchlorid	NaCl	p.a.	Merck	
Natriumhydroxid	NaOH	99,5 %	Merck	
Natriumsulfid	Na <sub>2</sub> S	95 %	Alfa Aesar	
Natriumsulfid Hydrat	Na <sub>2</sub> S · x H <sub>2</sub> O	-	Sigma Aldrich	
Natriumthiosulfat	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99 %	Fluka	
Oxalsäure Dihydrat	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99 %	Fluka	
xQYC-12	-	-	Eckert & Ziegler	Standard
Salpetersäure	HNO <sub>3</sub>	-	VWR Chemicals	69 %
Salzsäure	HCl	-	VWR Chemicals	37 %
Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	Merck	98 %
Silber ICP Standard	Ag <sup>+</sup>	-	Fluka	$\beta = 1$ g/L
Silbernitrat	AgNO <sub>3</sub>	99 %	Sigma Aldrich	
Sulfat Standard	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Certipur	Merck	$\beta = 1$ g/L
TBP-Harz	TBP-Harz	-	Triskem	Kartuschen
Thioharnstoff	CS(NH) <sub>2</sub>	99 %	Sigma Aldrich	
Titriplex II	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	p.a.	Merck	

## A.7 Statistische Tabellen

### A.7.1 Grubbs-Tabelle

**Tabelle 19:** Auszug aus der Grubbs-Tabelle für eine Konfidenz von 95 bzw. 99 %.

$n$	$G_{\alpha=0,05}$	$G_{\alpha=0,01}$
3	11,543	11,547
4	14,812	14,962
5	17,150	17,637
6	18,871	19,728
7	20,200	21,391
8	21,266	22,744
9	22,150	23,868

### A.7.2 F-Verteilung

**Tabelle 20:** Auszug aus der F-Tabelle für eine Konfidenz von 95 %.

$f_{In}$	$f_{Zw}$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,45	199,5	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,3	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während der Zeit meiner Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

Zunächst gebührt mein Dank Herrn Prof. Steinhauser für die Aufnahme in das Institut für Radioökologie und Strahlenschutz sowie die Möglichkeit diese Arbeit bei ihm verfassen zu dürfen. Seine Betreuung und großes Interesse an diesem noch unerforschten Thema waren stets eine Hilfe und lieferten zahlreiche Anregungen sowie Hilfestellungen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Walther für die Übernahme der Zweitprüferschaft bedanken.

Ebenso gilt mein Dank Anica und Rebecca für die Hilfe bei der Einarbeitung und die Unterstützung während meiner Arbeit.

Herzlich Danken möchte ich ebenso allen Mitarbeitern des Instituts für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover für die erkenntnisreiche Zeit, das stetige Engagement und die vielfältigen Anregungen zu meiner Masterarbeit. Gerade die Interdisziplinarität und die unterschiedlichen Ausrichtungen waren oft eine Hilfe und ermöglichten so ein vielschichtigen Blick auf meine Masterarbeit.

Außerdem bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts für Bodenkunde für die Anfertigung der REM-Aufnahmen sowie der EDXS- und XPS-Messungen.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Familie, meinen Freunden und meinen Kommilitonen, die mich auf meinem Weg durch das Studium begleitet haben.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Tabellen und Abbildungen sind, soweit nicht mit einer Quelle gekennzeichnet, selbst erstellt worden. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Hannover, den 20. September 2017

---

Dorian Zok