

Elementspeziation von Neptunium im Ultraspurenbereich

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Nils Stöbener
geboren in Speyer

Mainz 2013

D77

1. Gutachter: [REDACTED]

2. Gutachter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.2013

Zusammenfassung

Im Kontext der Endlagersicherheitsforschung und Umweltanalytik werden empfindliche und selektive Verfahren zum Nachweis langlebiger Radionuklide wie ^{239}Pu , ^{237}Np oder $^{99\text{g}}\text{Tc}$ und ihrer Elementspezies benötigt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Nachweis des Isotops ^{237}Np mit Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) entwickelt und optimiert. Bei RIMS werden Probenatome mehrstufig-resonant mit Laserstrahlung angeregt und ionisiert; der Nachweis der erzeugten Laserionen erfolgt anschließend massenspektrometrisch. Der elementselektive Ionisationsmechanismus erlaubt die effiziente Unterdrückung von isobaren Interferenzen. Die Bestimmung geeigneter Energiezustände für die mehrstufig-resonante Anregung und Ionisation von ^{237}Np erfolgte durch Resonanzionisationsspektroskopie (RIS). Dabei wurden über 300 bisher unbekannte, gebundene Energieniveaus und autoionisierende Zustände von ^{237}Np identifiziert und zehn dreistufig-resonante Anregungsschemata für den Nachweis des Isotops etabliert. An der im Institut für Kernchemie aufgebauten RIMS-Apparatur konnte mit einem dieser Schemata eine Nachweisgrenze (LOD) für ^{237}Np von etwa 3×10^7 Atomen (~ 10 fg) erreicht werden. Eine weitere Senkung der LOD auf 9×10^5 Atome (~ 300 ag) wurde mit der in-source-RIMS am Institut für Physik gezeigt. Neben der Entwicklung des ^{237}Np -Nachweises wurde in dieser Arbeit die RIMS auch zur Detektion von Plutoniumkontaminationen in der Umwelt eingesetzt. So wurden beispielsweise Proben aus der Präfektur Fukushima und der Umgebung der Wiederaufbereitungsanlage Sellafield untersucht.

Die Mobilität von Np in der Umwelt hängt stark von seiner Elementspeziation ab, insbesondere von seiner Redoxspeziation. Neben Nachweisverfahren für ^{237}Np werden für Sicherheitsanalysen potentieller Endlagerstandorte daher auch Methoden benötigt, die Aussagen über die Verteilung der vorliegenden Elementspezies ermöglichen. In dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der Redoxspeziation von Np eine online-Kopplung aus Kapillarelektrophorese (CE) und ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) genutzt. Mit der CE wurden dabei die unter Umweltbedingungen relevanten Redoxspezies Np(IV) und Np(V) getrennt und anschließend mit ICP-MS detektiert. Mit CE-ICP-MS ist die Bestimmung der Redoxspeziation bei Konzentrationen von unter 1×10^{-9} mol L $^{-1}$ ^{237}Np möglich. Die Methode wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um die Verteilung der Np-Redoxspezies bei der Wechselwirkung des Elements mit Opalinuston unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen zu untersuchen. Dabei konnte gezeigt werden, dass unter reduzierenden Bedingungen Np(V) zu Np(IV) reduziert wird und dieses am Tongestein sorbiert wird. Dies führt insgesamt zu einer deutlich erhöhten Sorption.

Abstract

The research on the disposal of nuclear waste and environmental protection issues require sensitive and selective methods for the detection of long-lived radionuclides, i.e. ^{239}Pu , ^{237}Np , $^{99\text{g}}\text{Tc}$ and their element species.

In the presented work, the detection of ^{237}Np with resonance ionization mass spectrometry (RIMS) was developed and optimized. In RIMS, sample atoms are excited and ionized with resonant laser radiation in several steps. A mass spectrometer is used to detect the generated laser ions. This kind of ionization is element selective and efficiently suppresses isobaric interferences. Resonance ionization spectroscopy (RIS) was applied to identify more than 300 bound electronic states and autoionizing resonances of ^{237}Np . From these data, ten three-step schemes for the excitation and ionization of the isotope were developed. A limit of detection (LOD) of approximately 3×10^7 atoms (~ 10 fg) ^{237}Np was achieved with one of these schemes and using the RIMS apparatus at the Institute of Nuclear Chemistry. The LOD could further be lowered to 9×10^5 atoms (~ 300 ag) using in-source-RIMS at the Institute of Physics. Besides the developments on the detection of ^{237}Np , RIMS was also used to detect ultra-traces of plutonium in environmental samples from various places, i.e. the Fukushima prefecture or the vicinity of the Sellafield reprocessing plant.

The mobility of Np in the environment strongly depends on its element speciation, in particular on the redox species present. Therefore, safety assessments of proposed nuclear waste repositories not only require analytical methods for the detection of ^{237}Np , but also for its elemental species. In this work, CE (capillary electrophoresis) was hyphenated to ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) to measure the distribution of the redox species Np(IV) and Np(V), which are the only oxidation states of the element stable under natural conditions. Np(IV) and Np(V) were separated with CE and subsequently detected by ICP-MS. With this setup, the determination of the species distribution is possible at concentrations below 1×10^{-9} mol L $^{-1}$. CE-ICP-MS was used to study the redox speciation of Np during its interaction with Opalinus Clay. Sorption experiments under oxidizing and reducing conditions were carried out for this purpose. CE-ICP-MS revealed, that under reducing conditions, a reduction of Np(V) to Np(IV) occurs and Np(IV) is sorbed onto the clay, which leads to a higher overall Np sorption.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Neptunium und Plutonium	7
2.1. Neptunium	7
2.1.1. Quellen und Anwendung	8
2.1.2. Chemie des Neptuniums	9
2.2. Plutonium	14
2.2.1. Quellen und Anwendung	14
2.2.2. Chemie des Plutoniums	16
2.3. Endlagerung radioaktiver Abfälle	18
3. Analytische Verfahren zum Nachweis und zur Speziation von Neptunium und Plutonium	23
3.1. Radiometrische Methoden	23
3.2. Massenspektrometrische Methoden	26
3.2.1. Begriffe	26
3.2.2. Ausgewählte elementmassenspektrometrische Methoden	28
3.3. Methoden zur Bestimmung der Elementspeziation	34
3.3.1. Direkte Speziationsverfahren	34
3.3.2. Indirekte Speziationsverfahren	35
4. Resonanzionisationsspektroskopie (RIS) an Np	39
4.1. Theoretische Betrachtungen	43
4.1.1. Wechselwirkung von Atomen mit Licht	43
4.1.2. Linienprofile	48
4.1.3. Hyperfeinstruktur (HFS)	50
4.1.4. Isotopieverschiebung	51
4.2. Experimenteller Aufbau	52
4.2.1. Spektroskopieeinheit (MABU)	53
4.2.2. Lasersystem	54

4.2.3.	Gesamtsystem	57
4.3.	Ergebnisse	59
4.3.1.	Spektroskopie an hochliegenden Zuständen	59
4.3.2.	Spektroskopie an autoionisierenden Zuständen	63
4.3.3.	Entwicklung und Charakterisierung von Anregungsschemata	65
4.3.4.	Effizienzmessungen	79
5.	Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) an Neptunium	83
5.1.	Aufbau der Apparatur	83
5.1.1.	Lasersystem	83
5.1.2.	Atomstrahlquelle	88
5.1.3.	Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS)	90
5.1.4.	Instrumentensteuerung und Signalverarbeitung	96
5.2.	Probenherstellung	99
5.2.1.	Elektrodeposition	99
5.2.2.	Reduktionsschicht	100
5.3.	Auswahl und Charakterisierung geeigneter Anregungsschemata	104
5.4.	Erste Schritte zur Entwicklung eines Isotopentracers zur Quantifizierung von ^{237}Np	113
6.	Ultrapurennachweis von Plutonium mit RIMS	121
6.1.	Spezifikationen für den Pu-Nachweis mit RIMS	121
6.2.	Bestimmung von Pu in Umweltproben	123
6.2.1.	Probenpräparation	123
6.2.2.	Messroutine und Auswertung	124
6.3.	Ausgewählte Messungen	127
6.3.1.	Bodenproben aus Minamisōma	127
6.3.2.	Proben aus Greifswald, Hurd Deep, Alderney und Sellafield	129
7.	Elementspeziation von Neptunium mittels Kapillarelektrophorese	133
7.1.	Einführende Betrachtungen in die CE	133
7.2.	Experimenteller Aufbau	138
7.2.1.	Kapillarelektrophorese	138
7.2.2.	ICP-MS	139
7.2.3.	Kopplungssysteme CE-ICP-MS	140
7.3.	Redoxspeziation von Neptunium	146
7.3.1.	Herstellung von Np(IV)- und Np(V)-Standards	147

7.3.2. Trennung der Oxidationsstufen	149
7.3.3. Anwendung der CE-ICP-MS zur Bestimmung der Redoxspeziation von Np bei der Sorption an Opalinuston	154
7.4. Bestimmung von Komplexbildungskonstanten	159
7.5. Schlussfolgerungen	165
8. Zusammenfassung und Ausblick	167
A. Mit RIS gemessene Atomspektren von ^{237}Np	173
B. Hochliegende Energiezustände von ^{237}Np	177
C. Autoionisierende Zustände von ^{237}Np	179
D. Herstellung von ^{239}Np-Stammlösung	183

1. Einleitung

Mit der Entdeckung der Kernspaltung durch Hahn, Straßmann und Meitner begann 1938 das „Atomzeitalter“ [1], das zunächst durch die ausschließlich militärische Nutzung der Kernenergie geprägt war. Die Risiken und möglichen ökologischen Folgen der etablierten Atomprogramme waren hierbei zum Teil noch nicht vollständig bekannt oder wurden lange bewusst nicht berücksichtigt. So kam es insbesondere in der Phase des Wettrüstens zwischen den Supermächten immer wieder zur Freisetzung großer Mengen radioaktiver Materialien in die Umwelt. Ursächlich sind hier vor allem die oberirdischen Kernwaffentests zwischen 1945 und 1980 zu nennen [2], aber auch Unfälle in kerntechnischen Anlagen, wie in Windscale (UK, 1957) oder in Kyshtym (UdSSR, 1957), in deren Folge große Areale bis heute teilweise sehr stark kontaminiert sind [3, 4, 5, 6].

In den 1950er Jahren begann neben der militärischen Anwendung die zivile Nutzung der Kernenergie in den ersten wirtschaftlich betriebenen Reaktoren in Obninsk (UdSSR) und Calder Hall (UK). Zwischen 1954 und 2011 sind insgesamt 579 Leistungsreaktoren mit 415 GW elektrischer Leistung ans Netz gegangen, von denen Ende 2012 noch 435 in Betrieb waren [7]. Auch bei der zivilen Nutzung der Kernenergie gab es immer wieder Störfälle, bei denen radioaktive Isotope freigesetzt wurden. Hier sind insbesondere die Unglücke in den Kernkraftwerken Tschernobyl (UdSSR, 1986) und Fukushima Daiichi (JP, 2011) zu nennen [8, 9, 10], deren Namen heute als Synonym für die Risiken der Technologie stehen. Zusätzlich tragen die Wiederaufbereitungsanlagen in Sellafield (UK) und La Hague (F) Radionuklide kontrolliert in die Umwelt ein, wobei diese Einleitungen seit den 1980er bzw. 1990er Jahren stark rückläufig sind [11, 12].

Konsequenz aus den Freisetzungen von Radionukliden ist eine lückenlose Kontrolle ihrer Ausbreitung um mögliche Gefahren für Mensch und Umwelt erkennen und beurteilen zu können. Diese Überwachung stellt Ansprüche an die chemische Analytik, die in der Lage sein muss, Kontaminationen empfindlich und ausreichend präzise zu bestimmen. Außerdem muss sichergestellt werden, dass zukünftig möglichst wenige Isotope aus der Kerntechnik in die Umwelt eingetragen werden. Problematisch in diesem Zusammenhang sind vor allem die bei der Nutzung der Kernenergie entstandenen langlebigen Actinidenisotope, die die Radiotoxizität von bestrahltem Kernbrennstoff über sehr lange Zeiträume bestimmen. Die sichere Entsorgung

dieser Abfälle ist bis zum heutigen Zeitpunkt noch nicht umfassend geklärt. Hier kann die Chemie entscheidende Beiträge liefern, indem sie Rückhalte- und Mobilisierungsprozesse für die relevanten Radioisotope in möglichen Endlagerstandorten identifiziert und erklärt. Da das geochemische Verhalten dieser Elemente häufig stark von ihrer Elementspeziation abhängt, kommt insbesondere der Speziesanalytik eine große Bedeutung zu.

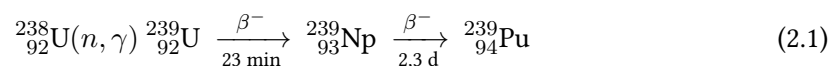
Zielsetzung dieser Arbeit ist daher die Entwicklung und Anwendung geeigneter Methoden zum Nachweis und der Speziation der radioaktiven Elemente Neptunium und Plutonium.

2. Neptunium und Plutonium

Die Elemente Neptunium (Np) und Plutonium (Pu) gehören zu den *Transuranelementen*. Als Transurane werden alle Elemente mit einer Ordnungszahl größer als die des Urans ($Z > 92$) bezeichnet. Bis auf Spuren von Np und Pu in Uranerzen kommen Transurane nicht natürlich vor, sondern werden in künstlichen Kernreaktionen erzeugt. Einige Transurane entstehen so in Kernreaktoren; in der Regel als unerwünschte Nebenprodukte. Bedingt durch die hohen Neutronenflüsse kommt es hier zu Neutroneneinfangreaktionen am Uran, aber auch an bereits gebildeten Transuranen. Die so entstehenden Isotope sind hochgradig radiotoxisch und weisen zum Teil sehr lange Halbwertszeiten auf (s. Tab. 2.5). Der langfristig sichere Einschluss der Transurane in einem entsprechenden Endlager muss daher unter allen Umständen gewährleistet sein. Dies gilt besonders für Neptunium und Plutonium, deren Isotope ^{237}Np ($t_{1/2} = 2,15 \times 10^6$ a), ^{239}Pu ($t_{1/2} = 2,41 \times 10^4$ a) und ^{242}Pu ($t_{1/2} = 3,75 \times 10^5$ a) die Radiotoxizität abgebrannten Kernbrennstoffs ab einer Einlagerungszeit von mehreren 10000 Jahren dominieren (s. Abb. 2.4). Vor diesem Hintergrund ist ein detailliertes Verständnis der geochemischen Prozesse, die zu einer Rückhaltung oder Mobilisierung von Neptunium und Plutonium beitragen, unabdingbar.

2.1. Neptunium

Mit einer Ordnungszahl von $Z = 93$ ist Neptunium das erste Transuran. Die erste Synthese eines Neptuniumisotops gelang 1939 McMillan und Abelson [13] durch den Beschuss von ^{238}U mit Neutronen, wobei gemäß Gl. 2.1 kurzlebige ^{239}Np gebildet wurde.



Das deutlich langlebigere Neptuniumisotop ^{237}Np wurde 1941 erstmalig nach Gl. 2.2 von Wahl und Seaborg durch den Beschuss von ^{238}U mit schnellen Neutronen hergestellt [14].

m	$t_{1/2}$	Zerfallsweg	Zugang
234	4,4 d	EC β^+	$^{235}\text{U}(\text{d}, 3\text{n})$
235	396,1 d	EC α	$^{235}\text{U}(\text{d}, 2\text{n}), ^{235}\text{U}(\text{p}, \text{n})$ $^{236}\text{U}(\text{p}, 2\text{n}), ^{238}\text{U}(\text{p}, 4\text{n})$
236 ^a	$1,54 \times 10^5$ a	EC β^-	$^{235}\text{U}(\text{d}, \text{n})$
237	$2,14 \times 10^6$ a	α	Gl. 2.2-2.4
238	2,12 d	β^-	$^{237}\text{Np}(\text{n}, \gamma)$
239	2,36 d	β^-	Gl. 2.1 Zerfall ^{243}Am

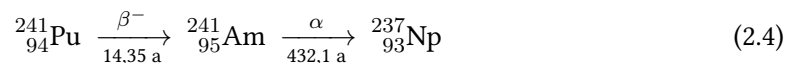
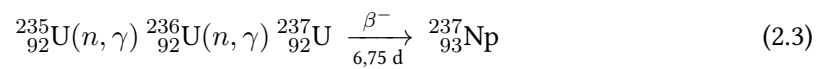
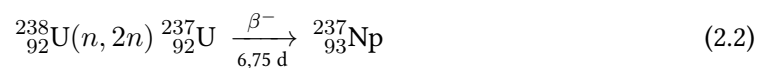
^a Von ^{236}Np existiert ein weiteres Isomer mit $t_{1/2} = 22,5$ h, welches ebenfalls nach EC und β^- zerfällt.

Tab. 2.1.: Eigenschaften und Herstellungsmöglichkeiten aller Neptuniumisotope mit $t_{1/2} > 1$ d. Zusammengestellt nach [15, 16, 17].

2.1.1. Quellen und Anwendung

^{237}Np ist der Ausgangspunkt¹ der natürlichen $4n+1$ -Zerfallsreihe (Neptuniumreihe). Bedingt durch seine, im Vergleich zum Alter der Erde, kurzen Halbwertszeit existiert kein primordiales ^{237}Np mehr. Durch die in Gl. 2.1 und 2.2 gezeigten Reaktionen wird in Uranerzen jedoch ständig ^{239}Np und ^{237}Np gebildet [18].

Die mit Abstand größten Vorkommen an ^{237}Np sind jedoch anthropogenen Ursprungs. So fallen in Leistungsreaktoren jährlich kg-Mengen des Isotops an [19], die als hochradioaktiver Abfall entsorgt werden müssen. Die Bildung des ^{237}Np erfolgt hier zum einen nach Gl. 2.2 und 2.3; zum anderen entsteht ^{237}Np auch als Tochter von ^{241}Pu , welches ebenfalls in Kernreaktoren anfällt.



Darüber hinaus sind im Rahmen der oberirdischen Kernwaffentests ca. $1,5 \text{ t } ^{237}\text{Np}$ (40 TBq) als Fallout freigesetzt worden [20]. Die hieraus resultierende Kontamination der Erdoberfläche

¹Gemäß Gl. 2.4 kann auch ^{241}Pu als Ausgangspunkt der $4n+1$ -Reihe betrachtet werden.

beläuft sich auf etwa 10^{13} und 10^{12} Atome/m² für die Nord- bzw. Südhalbkugel und ist damit durchaus mit der Kontamination durch Fallout-Plutonium vergleichbar [21].

Lediglich das langlebigste Neptuniumisotop ²³⁷Np kann in makroskopischer Menge über die in Gl. 2.2 und 2.3 gezeigten Reaktionen erhalten werden. Es dient als Ausgangsmaterial für die Synthese von ²³⁸Pu, welches in Radioisotopengeneratoren (RTG) von Raumfahrzeugen eingesetzt wird, oder von ²³⁶Pu als Tracer für die Umweltanalytik [22]. Unabhängig von einer möglichen Anwendung liegt der Großteil des ²³⁷Np im nuklearen Abfall vor.

Alle anderen Neptuniumisotope sind entweder kurzlebig oder schwer in größerer Menge zugänglich, so dass sie allenfalls als Tracerisotope für die Forschung in Frage kommen. Aufgrund seiner guten Verfügbarkeit, z. B. am TRIGA-Reaktor in Mainz, wird ²³⁹Np bevorzugt für Experimente mit Neptunium im Ultraspurenbereich eingesetzt [23]. Das Isotop kann anhand seiner charakteristischen γ -Emission und seiner hohen spezifischen Aktivität selektiv und hochempfindlich nachgewiesen werden. Leider schränkt die kurze Halbwertszeit den Einsatz von ²³⁹Np erheblich ein.

Als Tracer für die massenspektrometrische Quantifizierung von ²³⁷Np eignen sich primär die beiden langlebigen Isotope ²³⁵Np und ²³⁶Np [24, 25], deren Produktion am Zyklotron jedoch vergleichsweise aufwendig ist.

2.1.2. Chemie des Neptuniums

Das in Kernreaktoren erbrütete ²³⁷Np ist, zumindest in Deutschland, für die direkte Endlagerung in tiefen geologischen Formationen vorgesehen (s. Abschnitt 2.3). Kommt es zu einer Leckage im Endlager, muss das umgebende Wirtsgestein eine Freisetzung des Neptuniums in die Biosphäre verhindern. Zur Sicherheitsbewertung geplanter Endlagerstandorte muss daher das geochemische Verhalten des Elements verstanden sein.

Für die Rückhaltung oder Mobilisierung im Wirtsgestein sind vier Größen bzw. Prozesse entscheidend [26]:

1. die Löslichkeit der vorliegenden Spezies,
2. Komplexreaktionen mit eventuell vorhandenen Liganden,
3. Sorption des Neptuniums an Oberflächen und
4. die Bildung von Kolloiden.

Jede einzelne dieser Größen hängt direkt von der jeweils vorliegenden Speziation des Neptuniums ab, vor allem von der Verteilung der Oxidationszustände Np(IV) und Np(V) (*Redoxspeziation*). Die Elementspeziation des Neptuniums ist daher von zentraler Bedeutung für die Rückhaltung oder Migration des Neptuniums im Wirtsgestein.

Redoxchemie

Die Chemie des Neptuniums (Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}] 5f^4 6d 7s^2$) wird in erster Linie durch seine Redoxspezies geprägt [27]. Die $5f$ -Elektronen des Neptuniums sind durch die starke Abschirmung der Kernladung vergleichsweise schwach gebunden und können sich daher an Reaktionen beteiligen. Entsprechend kann Neptunium in wässrigen Lösungen in den Oxidationszuständen von +3 bis +7 vorliegen. Entscheidend für die Stabilität der einzelnen Oxidationszustände ist zum einen das vorliegende Redoxpotential, zum anderen aber auch der vorherrschende pH-Wert der Lösung, die An- oder Abwesenheit stabilisierender Liganden und auch die Konzentration des Neptuniums [15]. In seinen höheren Oxidationszuständen +V und

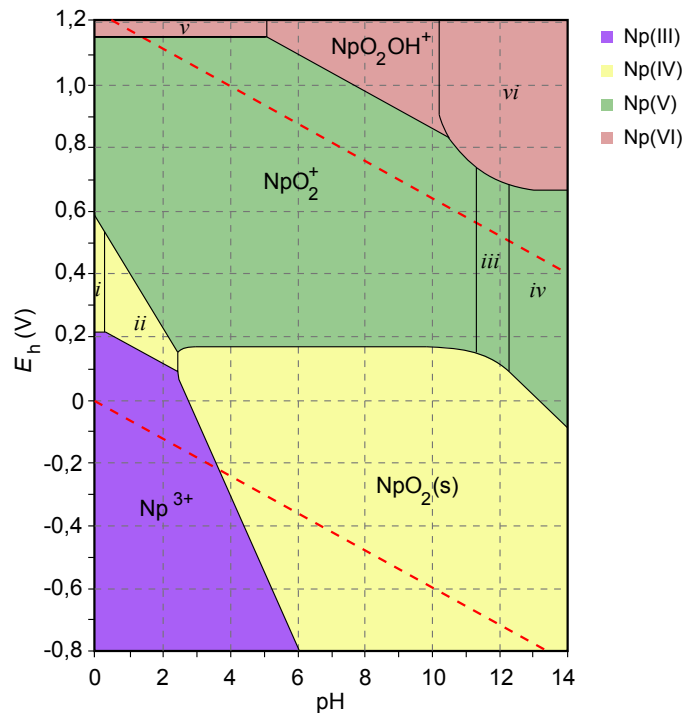


Abb. 2.1.: E_h /pH-Diagramm mit den jeweils dominierenden Neptunium-Spezies ($[\text{Np}] = 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$, 10^5 Pa). Die roten Linien geben die Stabilitätsbereiche des Wassers an. (i) Np^{4+} , (ii) NpOH^{3+} , (iii) $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$, (iv) $\text{NpO}_2\text{OH}_2^-$, (v) NpO_2^{2+} , (vi) $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$. Adaptiert nach [28].

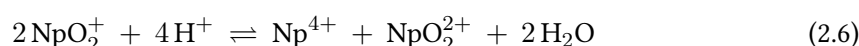
+VI liegt Neptunium im Wässrigen in Form der Neptunyl-Kationen NpO_2^+ bzw. NpO_2^{2+} vor; Np(III) und Np(IV) können im stark Sauren als freie Np^{3+} - und Np^{4+} - Kationen vorliegen. In allen Oxidationszuständen zeigen die Neptunium-Ionen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Tendenz zur Hydrolyse, die nach der Reihenfolge



abnimmt.

Wie das in Abb. 2.1 dargestellte E_h /pH-Diagramm zeigt, sind innerhalb des Stabilitätsbereichs von Wasser primär die Oxidationszustände IV und V interessant. Np^{3+} wird selbst durch Spuren von Sauerstoff sehr schnell zu Np^{4+} oxidiert; umgekehrt wird NpO_2^{2+} leicht zu NpO_2^+ reduziert. Die Redoxreaktionen zwischen $\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$ sowie zwischen $\text{Np}^{3+}/\text{Np}^{4+}$ laufen sehr schnell ab, während die Reduktion von NpO_2^+ zu Np^{4+} und die entsprechende Rückreaktion deutlich langsamer verläuft, da jeweils Np–O-Bindungen gespalten oder neu geknüpft werden müssen [15].

Bei niedrigem pH-Werten disproportioniert das Neptunyl(V)-Ion zum Neptunyl(VI) und Np(IV):



Die Disproportionierung wird in Anwesenheit von Liganden, die mit Np^{4+} und/oder NpO_2^{2+} stabile Komplexe bilden, gefördert.

Löslichkeit im Wässrigen

NpO_2^+ liegt im Sauren und Neutralen in Form wasserlöslicher Komplexe bzw. Ionen vor (vgl. Abb. 2.1 und 2.2 a). Im Alkalischen ist die Löslichkeit durch die Bildung von NpO_2OH herabgesetzt. Np(IV) ist nur im stark Sauren gut löslich, im Neutralen liegt die Löslichkeitsgrenze von Np(IV) bei nur noch $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (s. Abb. 2.2 b).

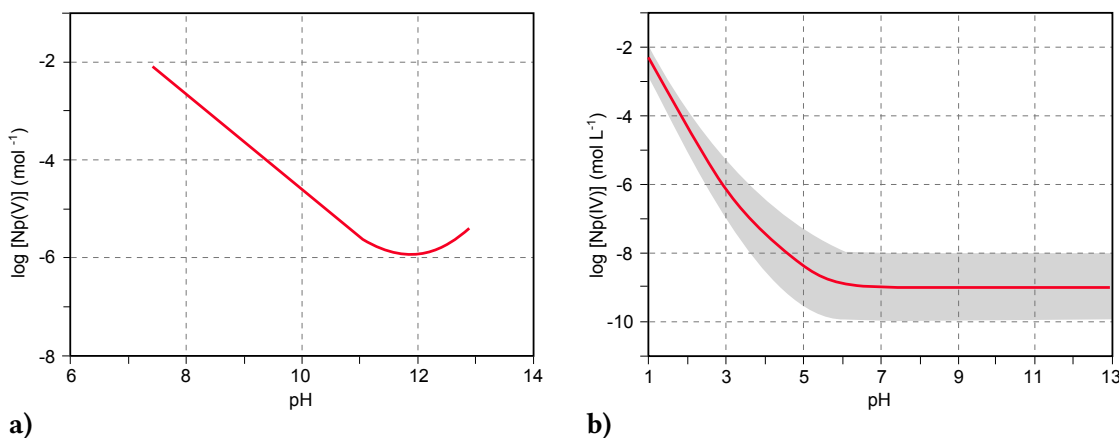


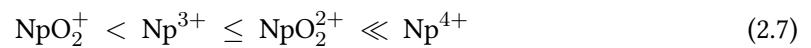
Abb. 2.2.: Löslichkeit von **a)** Np(V) und **b)** Np(IV) in Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert. Np(V): Daten für $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aus [29]. Np(IV): Daten für $I = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$, der Unsicherheitsbereich der Löslichkeitskurve ist grau hinterlegt, aus [30].

Mit steigendem pH-Wert kommt es durch die hohe Ladung des Np^{4+} -Ions zunächst zu der bereits angesprochenen Hydrolyse, dann zur Bildung von polymeren Hydrolysespezies und

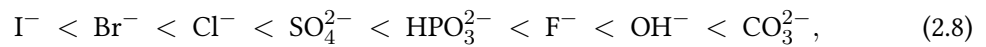
schließlich zur Bildung von *intrinsischen Kolloiden* [26]. Bei niedrigen pH-Werten tragen die Kolloide eine positive Ladung. Diese verhindert einerseits eine weitere Aggregation und hält die Kolloide so in Lösung suspendiert [31]. Andererseits neigen die Kolloide aufgrund ihrer positiven Ladung stark zur Sorption an Oberflächen. Bei hohen pH-Werten kommt es zur Ausfällung von $\text{Np}(\text{OH})_4$. Die hierbei entstehenden Kolloide tragen eine negative oder keine Ladung und wandeln sich langsam zu kristallinem NpO_2 um [32].

Komplexchemie

Die bisherigen Betrachtungen gelten nur für einfache, wässrige Lösungen von Neptunium. Gerade in natürlichen Grundwässern liegen jedoch immer Liganden vor, die Neptunium komplexieren und damit z. B. $\text{Np}(\text{IV})$ in Lösung halten können. Allgemein bildet Neptunium in allen Oxidationszuständen Komplexe mit Liganden, die als harte Lewis-Basen einzustufen sind (z. B. Oxide, Hydroxide, Carbonate, Fluoride). Dementsprechend steigt die Stabilität der Komplexe mit der Ladung des Zentralions nach der Reihe:



Mit den in natürlichen Grundwässern enthaltenen anorganischen Anionen als Liganden steigt die Stabilität der entsprechenden Neptuniumkomplexe nach [33]:



womit dem Carbonat die größte Bedeutung als Ligand zukommt. NpO_2^+ bildet bei $\text{pH} > 7$ die Carbonato-Komplexe $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$, $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ und $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ [34]. Bei relativ hohen Konzentrationen an NpO_2^+ ($c \sim 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) bilden die Carbonato-Komplexe zum Teil schwerlösliche Salze mit Alkali- und Erdalkalimetallionen [33].

Gegenüber NpO_2^+ ist die Carbonat-Komplexierung von $\text{Np}(\text{IV})$ weniger gut verstanden. Mori-yama et al. [35] schlagen die Bildung von $\text{Np}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ und $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ aus $\text{Np}(\text{OH})_4$ vor; Kaszuba und Runde [27] diskutieren in Analogie zu den entsprechenden Komplexen von $\text{U}(\text{IV})$ $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ und $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$. Rai et al. [36] schlussfolgern aus experimentellen Befunden zusätzlich die Bildung der gemischten Spezies $\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$. In der gleichen Arbeit wurde auch gezeigt, dass die Löslichkeit von NpO_2 ab einer Carbonat-Konzentration von $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ um mehrere Größenordnungen zunimmt, was auf die CO_3^{2-} -Komplexierung zurückzuführen ist.

Neben den genannten Anionen kommen auch organische Moleküle als Liganden in Frage. Eine bedeutende Rolle kommt den Huminstoffen zu, die bei der Zersetzung von biologischem Mate-

rial entstehen und kolloidal gelöst in Grundwässern vorliegen. Huminstoffe tragen Carboxyl- und Hydroxylgruppen, die Neptunium-Ionen komplexieren können. Insbesondere Np^{4+} bildet stabile Humatkomplexe, wodurch das eigentlich sehr schlecht lösliche Np(IV) in Lösung gehalten werden kann [37]. Neben den makromolekularen Huminstoffen sind in Grundwässern auch kleine organische Moleküle gelöst (DOM, *dissolved organic matter*). Aufgrund seiner hohen Affinität zu Carboxylgruppen ist auch die Komplexierung von Np^{4+} durch einfache Carbonsäuren wie Essig- oder Propionsäure möglich. Im Opalinuston, der in der Schweiz als mögliches Wirtsgestein für die Endlagerung von transuranhaltigen Abfällen diskutiert wird, finden sich solche Moleküle in mikromolarer Konzentration [38]. Takao et al. [39] identifizierten polynukleare Np^{4+} -Carboxylatkomplexe und diskutierten die Anlagerung der Carboxylate als Endgruppen an die sich bildenden polymeren Np^{4+} -Hydrolysespezies.

Sorption

Eine wichtige Rolle bei der Rückhaltung von langlebigen Radionukliden wie Neptunium im Wirtsgestein eines Endlagers spielt ihre Sorption an und in Mineralien. Je nach zugrunde liegendem Mechanismus wird hier zwischen *Ionenaustausch*, *Physisorption* und *Chemisorption* unterschieden [32]. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die verschiedenen Sorptionsmechanismen.

	Ionenaustausch	Physisorption	Chemisorption
Art der Wechselwirkung	elektrostatisch (Coulomb)	unspezifisch	chemische Bindungen
Geschwindigkeit	schnell	schnell	langsam
Reversibilität	reversibel	reversibel	irreversibel
Abhängigkeit von der Konzentration des Sorbats	ja	nein	ja

Tab. 2.2.: Eigenschaften der drei grundlegenden Sorptionsmechanismen. Nach [32].

Manceau et al. [40] unterschieden nach der Struktur der sorbierten Spezies allgemein zwischen zwei Sorptionsmechanismen: Bei der *außersphärischen Sorption* werden die Sorbationen inklusive der sie umgebenden Hydrathülle an die Oberfläche angelagert. Die Wechselwirkung zwischen Sorbat und Oberfläche kann entsprechend Tabelle 2.2 entweder unspezifischer oder elektrostatischer Natur sein, d.h. es handelt sich um Physisorption oder Ionenaustausch. Außersphärische sorbierte Ionen sind folglich nur schwach gebunden. Bei *inersphärischer Sorption* verliert das Sorbation seine Hydrathülle und wird durch geeignete Ligandatome der Oberfläche komplexiert (i. d. R. durch Sauerstoffatome). Die innersphärische Sorption entspricht damit der Chemisorption. Kommt es zu weiterem Wachstum der Kristalloberfläche, wird das

Sorption in die sich neu bildende Struktur inkorporiert. Entsprechend dem zugrunde liegenden Mechanismus sind die innersphärisch sorbierten Ionen deutlich stabiler gebunden.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Mechanismen kann es auch zur Präzipitation von Elementspezies auf Oberflächen kommen. Ursache kann zum einen die einfache Fällungsreaktion bei Übersättigung der Lösung sein. Zum anderen können Sorptionen auch auf Oberflächen polymerisieren, wenn diese eine strukturelle Vorlage für Ausbildung einer Kristallstruktur bilden. Die Oberflächenstruktur senkt dabei die Energiebarriere der gelösten Spezies zur Kristallbildung soweit herab, dass diese bereits unterhalb der eigentlichen Löslichkeitsgrenze ausfallen [40].

Anhand der geschilderten Sorptionsmechanismen wird verständlich, dass die Elementspeziation des Sorbats starke Auswirkungen auf die Sorption hat: NpO_2^+ weist ein kleines Ladungs-/Radius-Verhältnis auf und wird daher nur schwach an Oberflächen sorbiert ([41] in [42]). Eine Reduktion von Np(V) zu Np(IV) muss demnach die Sorption von Neptunium signifikant erhöhen. Das hierzu nötige Reduktionsmittel kann entweder aus der Lösung stammen, aber auch eine Mineralphase des Sorbens sein. Im Opalinuston kommen hierfür insbesondere eisenhaltige Mineralien in Frage. So zeigten Fröhlich et al. [43], dass Neptunium an Pyritphasen auf der Oberfläche des Opalinustons reduziert und in der direkten Umgebung als Np(IV) sorbiert wird.

2.2. Plutonium

Das nach Neptunium nächstschwerere Transuranelement Plutonium wurde 1940 erstmalig von Seaborg, Wahl und Kennedy als ^{239}Pu durch den Beschuss von Uran mit Deuteronen am Zyklotron hergestellt [44]. Von weitaus größerer Bedeutung ist jedoch die Synthese des Isotops durch Neutroneneinfang von ^{238}U (s. Gl. 2.1). Aus ^{239}Pu können sich durch weitere Neutroneneinfangreaktionen die Plutoniumisotope ^{240}Pu , ^{241}Pu und ^{242}Pu bilden. Die Bildung von ^{243}Pu und vor allem ^{244}Pu ist weit weniger wahrscheinlich, einerseits durch den geringen Einfangsquerschnitt von ^{242}Pu , andererseits durch die kurze Halbwertszeit des ^{243}Pu (s. Tab. 2.3). Dies ermöglicht, ^{244}Pu als Tracerisotop für die Quantifizierung von Plutoniumisotopen aus dem Brennstoffkreislauf einzusetzen. Das ^{244}Pu muss hierzu in einem Hochflussreaktor erbrütet werden.

2.2.1. Quellen und Anwendung

Bereits kurz nach seiner ersten Herstellung wurde entdeckt, dass es sich bei ^{239}Pu um ein spaltbares Isotop handelt [47]. Damit war der Grundstein für militärische Atomprogramme gelegt: sowohl die erste gezündete Atombombe (Trinity-Test, New Mexico), als auch die über

m	$t_{1/2}$	Zerfallsweg	σ	σ_f	Zugang
236	2,9 a	α	–	136 b	Tochter von ^{236}Np
237	45,2 d	EC	–	2300 b	$^{237}\text{Np}(d, 2n)$
238	87,7 a	α	510 b	17 b	Tochter von ^{236}Np
239	$2,41 \times 10^4$ a	α	270 b	752 b	Gl. 2.1
240	6561 a	α	290 b	< 0,1 b	$^{239}\text{Pu}(n, \gamma)$
241	14,4 a	β^-	371 b	1010 b	$^{240}\text{Pu}(n, \gamma)$
242	$3,75 \times 10^5$ a	α	19 b	< 0,2 b	$^{241}\text{Pu}(n, \gamma)$
243	5,0 h	β^-	< 100 b	200 b	$^{242}\text{Pu}(n, \gamma)$
244	$8,1 \times 10^7$ a	α	1,7 b	–	$^{243}\text{Pu}(n, \gamma)$

Tab. 2.3.: Eigenschaften und Herstellungsmöglichkeiten der Plutoniumisotope mit ^{236}Pu - ^{244}Pu [45]. Die Wirkungsquerschnitte σ beziehen sich auf die (n, γ)-Reaktion mit thermischen Neutronen; σ_f sind die entsprechenden Spaltquerschnitte [46].

Nagasaki abgeworfene Waffe waren Plutoniumbomben. Durch die oberirdischen Kernwaffentests wurden in den folgenden Jahren ca. 4 t Tonnen Pu in die Atmosphäre eingebracht, was 12000 TBq $^{239, 240}\text{Pu}$ entspricht [48]. Dieses *Fallout-Plutonium* kann heute global nachgewiesen werden.

Zusätzlich werden in Leistungsreaktoren große Mengen Plutonium erbrütet. Das Plutonium ist dabei entweder für die direkte Endlagerung vorgesehen oder wird nach Wiederaufarbeitung selbst als Spaltstoff in Mischoxid- (MOX)-Brennelementen eingesetzt. Im radioaktiven Abfall dominieren die Plutoniumisotope $^{239, 242}\text{Pu}$ zusammen mit dem bereits angesprochenen ^{237}Np die Radiotoxizität über lange Zeiträume. Wie bei Neptunium müssen Langzeit-Sicherheitsanalysen potentieller Endlagerstandorte auch die Geochemie des Plutoniums berücksichtigen. Hierzu werden empfindliche Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung der Elementspeziation des Plutoniums benötigt.

Bei der zivilen Nutzung der Kernenergie kam es in der Vergangenheit mehrfach zu geplanter oder ungeplanter Abgabe des Elements an die Umwelt. Die WAA Sellafield beispielsweise hat zwischen 1951 und 2008 insgesamt 612 TBq $^{239, 240}\text{Pu}$ in die Irische See eingeleitet [49]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Bodenprobe aus der Umgebung der Anlage untersucht und eine deutliche Kontamination mit Pu nachgewiesen (s. Abschnitt 6.3.2). Bei Unfällen in kerntechnischen Anlagen wurde ebenfalls Plutonium in die Umwelt eingetragen. So ist das Erdreich in der 30 km-Zone um das Kernkraftwerk Tschernobyl mit 15 TBq $^{239, 240}\text{Pu}$ kontaminiert [50].

Kein anderes chemisches Element wird in der Öffentlichkeit derart negativ wahrgenommen wie Plutonium. So wird das Element in den Medien mit Attributen von „eine der giftigsten Substanzen der Welt“ (DIE WELT, [51]) bis zu „das elementare Böse“ (FAZ, [52]) beschrieben.

Auch vor diesem Hintergrund ist der empfindliche und selektive Nachweis von Plutoniumkontaminationen wichtig.

Je nach Herkunft unterscheidet sich die Isotopenzusammensetzung des Plutoniums teilweise beträchtlich. Bei Einsatz isotopenselektiver Analyseverfahren ist daher eine Eingrenzung des Ursprungs einer Plutoniumkontamination möglich. Besonders aussagekräftig ist das Verhältnis² von ^{240}Pu zu ^{239}Pu , aus dem direkt auf die Herkunft einer Plutoniumkontamination geschlossen werden kann. Werte um 0,18 sind typisch für Fallout-Plutonium; Isotopenverhältnisse oberhalb von 0,3 deuten auf Reaktorplutonium hin (s. Tab. 2.4). Deutlich kleinere Verhältnisse können in Partikeln aus Orten gemessen werden, an denen es zu Unfällen mit Kernwaffen gekommen ist. In Bodenproben aus Palomares (Spanien) konnte so ein $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis von 0,03 nachgewiesen werden, für Proben aus Thule (Grönland) von 0,06 [53]. An beiden Orten waren mit Kernwaffen beladenen Flugzeuge abgestürzt. Berücksichtigt werden muss in jedem Fall, dass lokale Plutonium-Kontaminationen durch das global vorhandene Fallout-Plutonium überlagert sind.

Ursprung	$N(^{240}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})$	
Waffenherstellung	0,01-0,07	[54]
Globaler Fallout	0,18	[54]
Sellafield-Einleitungen	0,18	[55]
Siedewasser-Reaktoren	0,40	[54]
Druckwasser-Reaktoren	0,43	[54]
RBMK-Reaktoren	0,67	[54]
Fukushima-Unfall	0,30-0,33	[10]
Tschernobyl-Unfall	0,40	[54]

Tab. 2.4.: Typische $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse für Plutonium aus unterschiedlichen Quellen.

Die Bestimmung von $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnissen erfolgt fast ausschließlich mit empfindlichen elementmassenspektrometrischen Methoden wie RIMS, ICP-MS oder TIMS (s. Abschnitt 3.2).

2.2.2. Chemie des Plutoniums

Die Chemie des Plutoniums weist viele Analogien zu der des Neptuniums auf, was auf die benachbarte Stellung beider Elemente in der Reihe der Actiniden zurückgeführt werden kann. Aufgrund der großen militärischen und wirtschaftlichen Bedeutung des Elements ist die Plutonium-Chemie gründlicher erforscht, spielt aber im Kontext dieser Arbeit eine im Vergleich

²Wenn nicht anders angegeben, sind die *Isotopenverhältnisse* immer als *Atomzahlverhältnisse* zu verstehen.

zur Neptunium-Chemie untergeordnete Rolle. Die wichtigsten chemischen Eigenschaften des Elements sollen deshalb nur kurz angerissen werden. Die Darstellung folgt [45].

Wie für Neptunium wird auch die Chemie des Plutoniums in erster Linie durch seine Oxidationsstufen geprägt, allerdings in noch weit größerem Ausmaß. Das Element kann in den Oxidationszuständen III bis VII vorliegen. Die Stabilitätsbereiche der Redoxspezies können dem in Abb. 2.3 gezeigten E_h /pH-Diagramm entnommen werden. Innerhalb des Stabilitätsbereichs von Wasser sind vor allem die Oxidationszustände Pu(III), Pu(IV) und Pu(V) relevant. In wässriger Lösung und bei Abwesenheit komplexierender Liganden zeigen insbesondere die höheren Plutonium-Oxidationszustände eine ausgeprägte Oxophilie, die zu Hydratisierung oder Hydrolyse führt. Analog zu Neptunium existieren die Plutonylionen PuO_2^+ und PuO_2^{2+} . Pu(VII) existiert nur unter stark oxidativen Bedingungen und wird durch Wasser zu Pu(VI) reduziert. Antonio et al. gelang mit XAFS-Spektroskopie der Nachweis der Struktur $\text{PuO}_4(\text{OH})_2^{3-}$ für diesen Oxidationszustand [56].

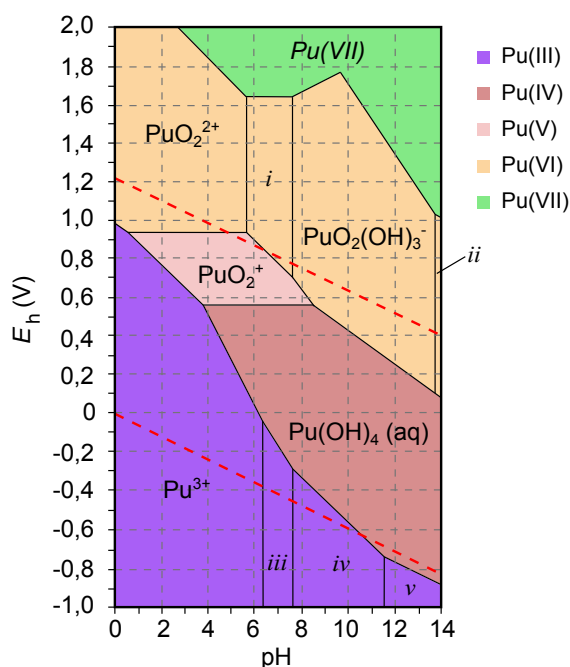
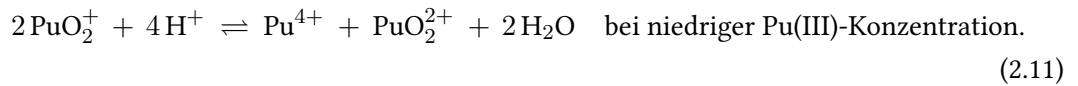
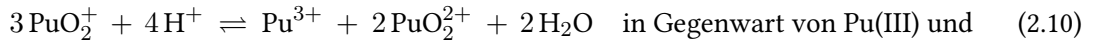
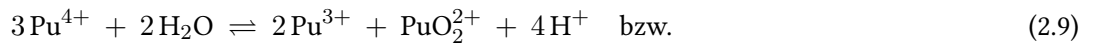


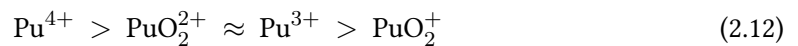
Abb. 2.3.: E_h /pH-Diagramm mit den jeweils dominierenden Plutonium-Spezies. Die roten Linien geben die Stabilitätsbereiche des Wassers an. (i) $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$, (ii) $\text{PuO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, (iii) $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$, (iv) $\text{Pu}(\text{OH})_2^+$, (v) $\text{Pu}(\text{OH})_3$ (aq). Adaptiert nach [57].

Wenn keine gezielte Stabilisierung einer einzelnen Oxidationsstufe erfolgt, können auch mehrere Oxidationsstufen des Elements gleichzeitig vorliegen. Dies liegt an den geringen Potentialunterschieden zwischen den einzelnen Redoxspezies. Zusätzlich unterliegen Redoxreaktionen,

die mit der Spaltung oder Bindung einer Pu=O-Doppelbindung einhergehen, einer langsamen Kinetik. Die Oxidationszustände Pu(IV) und Pu(V) disproportionieren nach:

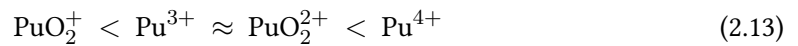


Mit steigendem pH-Wert neigen auch die Pu-Redoxspezies zur Hydrolyse, wobei diese aufgrund des hohen Ladungs/Radius-Verhältnisses bei Pu^{4+} am stärksten ausgeprägt ist und nach der Reihe



abnimmt. Pu^{4+} liegt bereits bei einem pH-Wert von 1 zu einem beträchtlichen Teil hydrolysiert vor. Bei höheren pH-Werten bilden sich analog zu Np^{4+} polymere Hydroxyspezies und Kolloide. Die Löslichkeitskurve von Pu^{4+} zeigt einen ähnlichen Verlauf wie Abb. 2.2; im Neutralen beträgt die maximale Löslichkeit Pu^{4+} nur $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

Hinsichtlich seiner Neigung zur Komplexbildung muss Pu in allen Oxidationszuständen als harte Lewis-Säure betrachtet werden. Hohe Komplexbildungskonstanten werden daher vor allem mit harten Lewis-Basen wie CO_3^{2-} oder PO_4^{3-} beobachtet, die Stabilität der Pu-Komplexe nimmt analog zu Gl. 2.7 nach der Reihe



zu.

Aufgrund der langen Halbwertszeit einiger seiner Isotope kommt Plutonium eine bedeutende Rolle bei der Endlagerung nuklearer Abfälle zu. An Tongesteinen wird vor allem Pu^{4+} stark sorbiert, so dass reduzierende Bedingungen im Endlager zu einer Rückhaltung des Plutonium beitragen können. Die Speziation von Plutonium bei der Wechselwirkung mit Opalinuston ist aktuell Gegenstand intensiver Untersuchungen [58].

2.3. Endlagerung radioaktiver Abfälle

Der weitaus größte Teil des in Deutschland anfallenden radioaktiven Abfalls ist der Kategorie des niedrig- oder mittelaktiven Abfalls (LAW, *low active waste* bzw. MAW, *medium active waste*) zuzuordnen. Diese Abfälle stammen aus der Medizin, Forschung, Industrie und Kernenergieerzeugung und stehen für rund 90% des Volumens aller zur Entsorgung vorgesehenen

radioaktiven Materialien, beinhalten aber nur 1% der gesamten Aktivität. Die verbleibenden 10% des Abfallvolumen dagegen sind hochaktive Abfälle (HAW, *high active waste*), die für 99% der Aktivität stehen [59]. Bei HAW handelt es sich um den bestrahlten, d. h. abgebrannten, Kernbrennstoff aus der Energieerzeugung. Die Entsorgung der HAW ist sehr aufwendig. Dies liegt zum einen daran, dass diese Abfälle aufgrund der hohen Aktivität stark wärmeentwickelnd sind, zum anderen weisen die enthaltenen Radioisotope teilweise sehr lange Halbwertszeiten auf, was einen sicheren Einschluss über mehr als eine Million Jahre voraussetzt. In den ersten Jahrhunderten wird die Aktivität des HAW zunächst von kurzlebigen Spaltprodukten bestimmt, langfristig dominieren jedoch vor allem Isotope der Transurane sowie $^{99}\text{Tc}^3$ die Radioaktivität und -toxizität (s. Tab. 2.5 und Abb. 2.4). Folglich muss die Rückhaltung insbesondere dieser Elemente im Endlager sichergestellt sein.

Isotop	$t_{1/2}$	Zerfallsweg	Aktivität (TBq)	
			nach 20 a	nach 50000 a
$^{237}\text{Np}^a$	$2,14 \times 10^6$ a	α	0,53	1,25
^{239}Pu	$2,41 \times 10^5$ a	α	325	78,67
^{240}Pu	6563 a	α	493	2,55
^{242}Pu	$3,75 \times 10^5$ a	α	1,38	1,27
$^{241}\text{Am}^a$	432,2 a	α	2270	0,01
^{242}Am	141 a	α	4,17	0
^{243}Am	7370 a	α	18,2	0,17
^{245}Cm	8500 a	α	0,35	0,01
^{246}Cm	4730 a	α	0,07	0
^{129}I	$1,57 \times 10^7$ a	β^-	0,04	0,04
^{99}Tc	$2,1 \times 10^5$ a	β^-	15,93	13,51
^{79}Se	$6,5 \times 10^4$ a	β^-	0,50	0,29
^{93}Zr	$1,5 \times 10^6$ a	β^-	2,24	2,18
^{107}Pd	$6,5 \times 10^6$ a	β^-	0,13	0,13
^{126}Sn	$\sim 1 \times 10^5$ a	β^-	0,92	0,65
^{135}Cs	2×10^6 a	β^-	0,34	0,34

^a Die Nachbildung der Isotope durch Zerfallsprozesse ist berücksichtigt.

Tab. 2.5.: Aktivitätsbeitrag langlebiger Radionuklide ($t_{1/2} > 100$ a) 20 Jahre und 50000 Jahre nach der Entladung des Kernbrennstoffs aus dem Reaktor (Druckwasserreaktor, $P = 1000 \text{ MW}_{\text{el}}$, angefallen innerhalb eines Jahres). Adaptiert nach [19] und [60].

In Deutschland wird aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften von LAW und MAW einerseits, sowie HAW andererseits, ein Zwei-Endlager-Konzept verfolgt, das jeweils getrennt

³In dieser Arbeit bezieht sich ^{99}Tc ausschließlich auf das Grundzustandsisomer ^{99g}Tc .

te Lagerstätten vorsieht. Die Entsorgung der LAW und MAW ist dabei in dem stillgelegten Eisenerzbergwerk *Schacht Konrad* bei Salzgitter geplant, für die HAW ist die Errichtung eines Endlagers in einer tiefen geologischen Formation vorgesehen. Hierzu wird in Deutschland und mehreren anderen europäischen Ländern [61, 62, 63] seit geraumer Zeit Ton als mögliches Wirtsgestein diskutiert. Tongestein bietet den Vorteil, dass die eingelagerten Radionuklide bei einer Freisetzung aus den sie umschließenden Behältern (*technische Barriere*) von den Tonmineralien (*geologische Barriere*) sorbiert werden können, was eine Ausbreitung stoppen würde. Tonvorkommen, die aus geologischer Sicht für ein Endlager von HAW geeignet sind, befinden sich in Norddeutschland in der Unterkreide und in Gesteinsformationen des Unter- und Mitteljura. In Süddeutschland kommt -lokal deutlich begrenzt- der Opalinuston in Frage, der auch in der Schweiz als mögliches Wirtsgestein für ein Endlager diskutiert wird.

Neben Tongestein sind auch Granit- und Salzformationen prinzipiell für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle geeignet. Gerade in Deutschland war die Endlagerforschung lange auf Salz fokussiert. Vor dem Hintergrund der aktuellen Diskussion um den Standort Gorleben sind Salzformationen jedoch als politisch belastet zu betrachten. In den Vereinigten Staaten wurde mit der WIPP-Site (*Waste Isolation Pilot Plant*) mittlerweile ein Endlager in Salzgestein explizit für Transuranabfälle in Betrieb genommen [64]. Die eingelagerten Abfälle stammen jedoch ausschließlich aus der Kernwaffenherstellung.

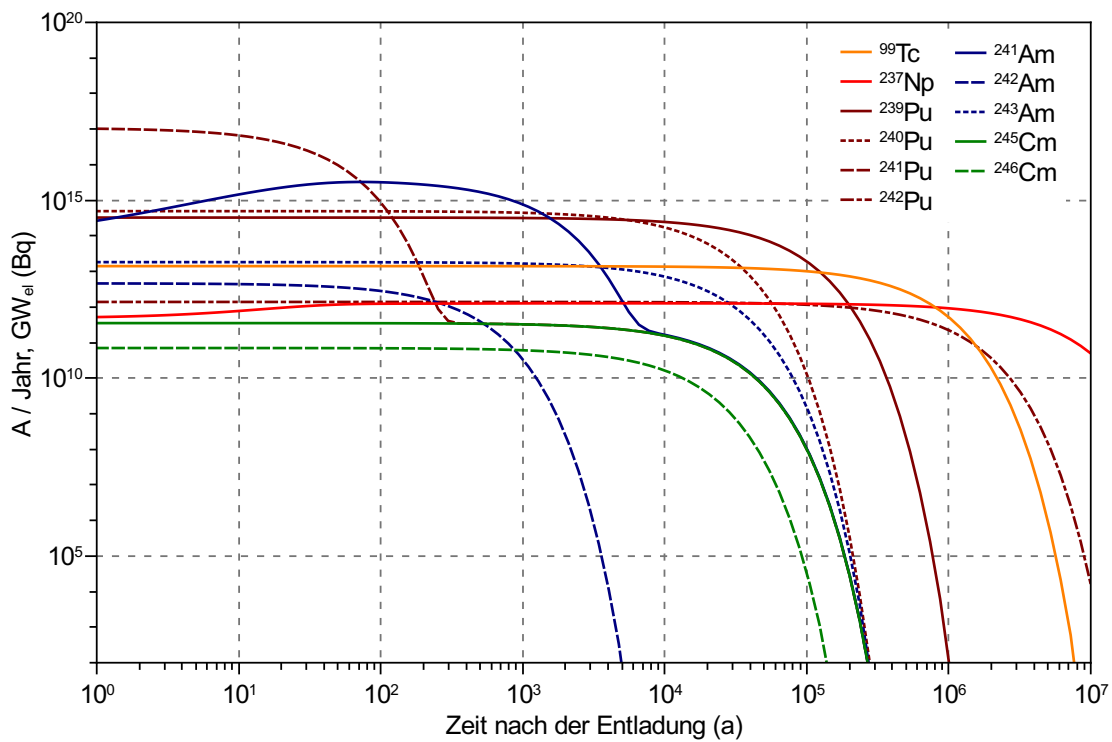


Abb. 2.4.: Zeitlicher Verlauf der Aktivität ausgewählter Isotope in abgebranntem Kernbrennstoff aus einem Druckwasserreaktor. Langfristig leisten vor allem ²³⁷Np und ²³⁹, ²⁴²Pu signifikante Beiträge zur Aktivität, aber auch ⁹⁹Tc. Daten aus [19].

3. Analytische Verfahren zum Nachweis und zur Speziation von Neptunium und Plutonium

Durch Kernwaffentests und Unfälle, aber auch während des regulären Betriebs von kerntechnischen Anlagen wurden bzw. werden Radionuklide in die Umwelt freigesetzt. Zur Kontrolle der Ausbreitung dieser Isotope sowie zur Abschätzung möglicher Gefahren für Mensch und Natur benötigt die Umweltanalytik empfindliche, präzise und selektive Nachweisverfahren [65]. Auch die Endlagerforschung nutzt (radio)analytische Methoden, beispielsweise um die Verteilung von Radionukliden in Wirtsgesteinen zu untersuchen oder um Aussagen über die Speziesverteilung radioaktiver Elemente treffen zu können [66]. Nicht zuletzt sind Nachweisverfahren für bestimmte Radionuklide auch für die globale Sicherheit enorm wichtig, beispielsweise um illegale Aktivitäten mit nuklearem oder radioaktivem Material zu entdecken [67].

Eine Herausforderung für die Radioanalytik ist im Besonderen der sichere Nachweis langlebiger Radioisotope mit ihrer niedrigen spezifischen Aktivität, vor allem in komplexen Matrices (z. B. Tone, Sedimente, Lebensmittel). Im Folgenden soll eine kurze Übersicht über die gängigsten Methoden für den Nachweis und die Speziation langlebiger Radionuklide gegeben werden, wobei der Schwerpunkt auf Neptunium und Plutonium liegt.

3.1. Radiometrische Methoden

Radiometrische Methoden nutzen die vom Analyten emittierte Strahlung zu dessen Nachweis aus. Die Eignung einzelner radiometrischer Methoden hängt dabei einerseits von der Art der Strahlung ab, die ein Radionuklid abgibt, andererseits von seiner Halbwertszeit und der Wahrscheinlichkeit, mit der die entsprechende Strahlung emittiert wird. So können z. B. 50 mBq ^{237}Np relativ problemlos α -spektroskopisch nachgewiesen werden, 100 Bq ^{235}Np jedoch nicht, da nur 0,00138% nach α zerfallen.

γ -Spektrometrie

Mit γ -Spektrometrie können Radionuklide identifiziert und quantifiziert werden, die unter Aussendung von γ -Strahlung zerfallen. Zum Nachweis der γ -Strahlung werden meist Halbleiterdetektoren aus hochreinem Germanium (HPGe, *high purity germanium*) eingesetzt, an deren p- und n-Kontakten Hochspannung angelegt wird. Einfallende γ -Quanten setzen in der Sperrschicht des HPGe-Kristalls durch den photoelektrischen Effekt, den Compton-Effekt oder Paarbildung Primärelektronen frei, die kaskadenartig Elektron-Loch-Paare erzeugen. An den Elektroden des HPGe-Kristalls können diese Elektron-Loch-Paare dann als Spannungspuls abgegriffen werden; ihre Zahl und damit die Höhe des Spannungspulses ist abhängig von der Energie der einfallenden γ -Strahlung. Für eine detaillierte Betrachtung der im Detektor-Kristall ablaufenden Prozesse sei an dieser Stelle auf Lehrbücher verwiesen [68, 69, 70].

Da γ -Strahlung von den meisten Materialien nur wenig abgeschwächt wird, ist die γ -Spektrometrie kaum durch Selbstabsorption der Strahlung in der Probe limitiert. Radioaktive Isotope können damit teilweise ohne weitere Aufarbeitung in unterschiedlichen Matrices gemessen werden [71]. Aufgrund des hohen Untergrundes ist die γ -Spektrometrie jedoch nicht die Methode der Wahl für den Ultrapurennachweis langlebiger Nuklide. Zusätzlich ist die γ -Spektrometrie durch die niedrige Nachweeffizienz limitiert, die je nach Energie der γ -Strahlung weit unter 10% beträgt. Nach nasschemischer Aufarbeitung demonstrierten Rosner et al. [72] den γ -spektrometrischen Nachweis von ca. 10 mBq/g ^{237}Np (1×10^{12} Atome/g) in Sedimentproben aus der Irischen See.

α -Spektrometrie

Bei der α -Spektrometrie werden die von radioaktiven Isotopen emittierten α -Partikel ($^4_2\text{He}^{2+}$ -Kerne) energieaufgelöst detektiert. Als Nachweissysteme werden meist Oberflächensperrschichtzähler eingesetzt. Wie der Name nahelegt, befindet sich die Sperrschicht des Halbleiters Silicium direkt unter der Oberfläche, auf die eine dünne Goldschicht als Elektrode aufgedampft wurde. Durch diesen Aufbau eignen sich Oberflächensperrschichtzähler für den Nachweis von α -Strahlung mit ihrer geringer Eindringtiefe. Erschwert wird die α -Spektrometrie durch die ausgeprägte Absorption der α -Strahlung durch die meisten Stoffe, weshalb die α -Spektrometrie stets im Vakuum durchgeführt wird. Die α -Spektrometrie ist daher auf feste, nicht flüchtige Proben beschränkt. Um die Selbstabsorption der α -Strahlung in der Probe zu reduzieren, müssen die Proben eine möglichst dünne, homogene Oberfläche aufweisen. Üblicherweise wird ein kleines Volumen der Probelösung fein verteilt auf einem Probenträger aus Metall eingedampft, in einigen Fällen wird auch Elektrodeposition zur Probenpräparation genutzt [73].

Vorteil der α -Spektrometrie sind die geringen Kosten des Systems. Aufgrund des niedrigen Untergrundes und der guten, nicht energieabhängigen Effizienz der Detektoren können mit α -Spektrometrie auch noch kleine Mengen an langlebigen Radionukliden nachgewiesen werden. Typische Nachweisgrenzen liegen bei 10^{-4} Bq [71], was etwa 40 fg (1×10^8 Atome) ^{239}Pu oder 4 pg (1×10^{10} Atome) ^{237}Np entspricht. Die Selektivität des Verfahrens reicht jedoch oft nicht aus, um verschiedene Isotope unterschiedenen zu können. Da ^{239}Pu und ^{240}Pu unter Aussendung von α -Strahlung sehr ähnlicher Energie zerfallen (5157 bzw. 5168 keV), ist die Bestimmung des $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisses mit α -Spektrometrie sehr schwierig, aber nicht völlig unmöglich [53].

Flüssigszintillationszählung (LSC)

Im Gegensatz zur α - und γ -Spektrometrie wird bei der Flüssigszintillationszählung (LSC, *Liquid Scintillation Counting*) die von radioaktiven Proben ausgehende Strahlung nicht direkt gemessen, sondern durch einen Szintillator in Licht umgewandelt, das dann mit einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert wird. Typische Szintillatoren für die LSC sind organische Moleküle mit ausgedehntem π -Elektronensystem wie Stilben [68]. Die Szintillatormoleküle liegen in einem Lösungsmittel vor, in dem auch kleine Mengen der Probenlösung emulgiert bzw. gelöst werden. Die Szintillatormoleküle werden durch die Strahlung der Probe in höhere Energieniveaus angeregt und fluoreszieren anschließend. Da sich die Absorptions- und Fluoreszenzbanden eines guten Szintillators kaum überlagern, ist dieser für das Fluoreszenzlicht nahezu transparent. Dadurch werden hohe Szintillationseffizienzen erreicht. Im Idealfall ist es möglich, die von der Probe ausgehende Strahlung zu fast 100% nachzuweisen. Herabgesetzt wird die hohe Effizienz der LSC durch bestimmte Verunreinigungen wie Sauerstoff, die als Quencher die angeregten Zustände der Szintillatormoleküle strahlungslos abbauen. In der Praxis ist die Effizienz der LSC damit von der Probenmatrix abhängig.

Prinzipiell können mit LSC sowohl α - als auch β -Strahlung nachgewiesen werden. Der hohen Effizienz und breiten Verwendbarkeit steht jedoch die geringe Selektivität der LSC gegenüber. Bedingt durch den Detektionsmechanismus ist die Energieauflösung des Verfahrens sehr gering. Ein Ansatz zur Erhöhung der Selektivität stellt der Einsatz von Extraktionsmitteln dar, mit denen bestimmte Elemente selektiv in den Szintillator überführt werden. Aupiais et al. demonstrierten mit einem solchen Extraktionsprotokoll eine Nachweisgrenze von $9,5 \text{ pg L}^{-1}$ ($4 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$) ^{237}Np bei Anwesenheit anderer α -Strahler und 10 h Messzeit [74].

Eine Unterscheidung zwischen α - und β -Strahlung ist möglich, wenn das LSC-Gerät mit einem *pulse shape discriminator* ausgestattet ist. Dieser nutzt aus, dass die durch die Absorption von α -Strahlung angeregten Szintillatormoleküle verzögerte Fluoreszenz zeigen. Die Intensi-

tät des emittierten Lichts fällt also langsamer ab. Ursache ist wahrscheinlich die Anregung von Triplett-Zuständen durch die α -Partikel [68].

Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

Die Neutronenaktivierungsanalyse ist kein radiometrisches Verfahren im eigentlichen Sinne, da sie nicht direkt die von den Analyten emittierte Strahlung misst, sondern diese zunächst durch Neutroneneinfangreaktionen in kurzlebige Radionuklide überführt. Diese werden dann bevorzugt γ -spektrometrisch nachgewiesen. Durch dieses Prinzip wird die Empfindlichkeit der NAA nicht durch die Halbwertszeit der Analyten bestimmt; viel mehr eignet sich die Methode in erster Linie für den Nachweis von langlebigen oder stabilen Isotopen. Voraussetzung für NAA-Messungen ist jedoch der Zugang zu einer leistungsstarken Neutronenquelle (Forschungsreaktor, Spallationsquelle), was die Einsatzmöglichkeiten der NAA einschränkt. Durch die Aktivierung mit Neutronen entsteht aus ^{237}Np über eine n,γ -Reaktion kurzlebige ^{238}Np , welches γ -spektrometrisch detektiert werden kann. Mit NAA kann auf diesem Weg für ^{237}Np eine Nachweisgrenze von 1×10^9 Atomen erreicht werden [75].

3.2. Massenspektrometrische Methoden

Während kurzlebige Radionuklide meist relativ einfach radiometrisch anhand charakteristischer Strahlung nachgewiesen werden können, ist der Nachweis für langlebige Nuklide zumindest im Spuren- und Ultraspurenbereich erschwert. Hier bieten sich massenspektrometrische Verfahren als Alternative an. In Massenspektrometern werden Probenatome oder -moleküle ionisiert, die gebildeten Ionen nach ihrem Masse- zu Ladungsverhältnis in einem Massenanalysator getrennt und anschließend nachgewiesen.

3.2.1. Begriffe

Auflösung und Nachbarmassenunterdrückung

Der Begriff Auflösung beschreibt, wie klein der Massenunterschied zwischen einem leichten Ionen der Masse m und einem schwereren Ion mit Masse $m + \Delta m$ sein darf, wenn die Signale beider Peaks gerade um den Betrag ihrer Halbwertsbreite getrennt sind ($\mathfrak{R}_{\text{FWHM}}$)⁴.

$$\mathfrak{R} = \frac{m}{\Delta m} \quad (3.1)$$

⁴Nach einer anderen Definition werden zwei Peaks erst als aufgelöst betrachtet, wenn das Signal zwischen ihnen auf 10% ihrer Maxima abgefallen ist ($\mathfrak{R}_{10\%}$). Dies ist dann der Fall, wenn der Beitrag der beiden einzelnen Peaks zum Gesamtsignal jeweils 5% ihres Maximums ausmacht [76].

Unbedingt vom Begriff der Auflösung zu trennen ist die Nachbarmassenunterdrückung S , die beschreibt, wie gut Ionen der Masse m noch nachgewiesen werden können, wenn ein deutlicher Überschuss von Ionen auf der Nachbarmasse $m + 1$ oder $m - 1$ vorliegt. Es gilt:

$$S = \frac{A_m}{A_{m\pm 1}}, \quad (3.2)$$

wobei A_m die Höhe des Peakmaximums für das betrachtete Isotop ist und $A_{m\pm 1}$ die Höhe des Peaks an der sich ergebenden Nachweisgrenze auf einer Nachbarmasse [77]. Die Nachbarmassenunterdrückung ist zwar von der Auflösung abhängig, wird jedoch stark von der Peakform beeinflusst, die sich aus der Art und dem Betrieb des Massenanalysators ergibt.

Isobare Interferenzen

Je nach gewähltem Aufbau gelingt der massenspektrometrische Nachweis mit sehr hoher Effizienz, ist aber in den meisten Fällen durch das zu Grunde liegende Konzept limitiert: Ionen unterschiedlicher Elemente, aber gleicher Masse können nicht unterschieden werden. So ist beispielsweise der massenspektrometrische Nachweis von ^{238}Pu in einer ^{238}U -Matrix nicht ohne weiteres möglich. Auch Molekülionen können für solche *isobare Interferenzen* verantwortlich sein: Eventuelle Spuren von ^{239}Pu lassen sich in der Uranmatrix nur schwer nachweisen, da das $^{238}\text{UH}^+$ -Ion das gleiche Masse- zu Ladungsverhältnis aufweist wie $^{239}\text{Pu}^+$. Zusätzlich kann der Nachweis von Isotopen durch die begrenzte Nachbarmassenunterdrückung des eingesetzten Massenanalysators eingeschränkt sein. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn Spuren von ^{239}Pu neben einem großen Überschuss an ^{238}U nachgewiesen werden sollen und der ^{238}U -Peak ein *Tailing* in den Massenbereich 239 zeigt (s. Abb. 3.1).

Für nach β^- , β^+ oder EC zerfallende radioaktive Isotope muss darüber hinaus berücksichtigt werden, dass die Zerfallstochter die gleiche Masse wie das Analyt isotope hat, also auch eine Isobare darstellt.

Zur Beseitigung von isobaren Interferenzen gibt es drei grundlegende Strategien. Zum einen können störende Verunreinigungen wie das in den Beispielen erwähnte ^{238}U vor der massenspektrometrischen Messung chemisch entfernt werden. Zweitens bieten manche ICP-Massenspektrometer die Möglichkeit, isobare Ionen in einer *Kollisionszelle* gezielt umzuwandeln. Ein dritter Weg zur Vermeidung isobarer Interferenzen liegt darin, den Ionisationsschritt element- oder sogar isotopenselektiv zu gestalten. Diese Option wird in der Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS, *accelerator mass spectrometry*) und in der Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) genutzt.

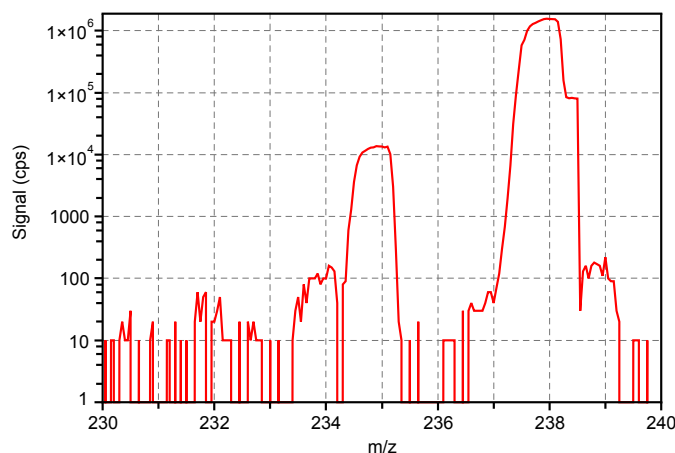


Abb. 3.1.: ICP-Massenspektrum eines Uranstandards ($c(\text{U}) = 4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, ICP-MS: Agilent 7500ce). Deutlich zu erkennen ist der durch die unzureichende Nachbarmassenunterdrückung erhöhte Untergrund auf Masse 237, sowie eine Interferenz auf Masse 239, die durch $^{238}\text{UH}^+$ verursacht wird. Eigene Messung.

3.2.2. Ausgewählte elementmassenspektrometrische Methoden

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Durch ein hochfrequentes Wechselfeld wird bei der ICP-MS (*inductively coupled plasma mass spectrometry*, s. Abb. 3.2) ein sehr heißes Argonplasma ($T = 5000 - 10000 \text{ K}$) erzeugt, mit dem die Probenatome ionisiert werden. Proben für die ICP-MS liegen in Lösung vor, werden mit einem pneumatischen Zerstäuber vernebelt und schließlich als feines Aerosol in das Plasma eingebracht. Große Vorteile der ICP-MS sind zum einen die hohe Effizienz der Plasmaionisation und die breite Anwendbarkeit auf eine Vielzahl von Elementen. Weiterhin handelt es sich bei der ICP-MS um das einzige elementmassenspektrometrische Verfahren, bei dem die Proben in flüssiger Form eingebracht werden, was die Möglichkeit der on-line-Kopplung eines Trennverfahrens zur Elementspeziation eröffnet.

Isobare Interferenzen bereiten bei der ICP-MS vergleichsweise große Probleme. Zum einen verläuft der Ionisationsprozess weitgehend unselektiv, zum anderen entstehen unter den harschen Bedingungen im Argonplasma zahlreiche Molekülionen. So ist der Nachweis von ^{237}Np beispielsweise durch $^{197}\text{Ag}^{40}\text{Ar}$ oder $^{183}\text{W}^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ limitiert [71], der Nachweis von ^{239}Pu durch $^{238}\text{U}^1\text{H}$ oder $^{208}\text{Pb}^{31}\text{P}$ [78]. Insbesondere Umweltproben enthalten oft Spuren sehr vieler Isotope, aus denen solche Molekülionen entstehen können; zum Teil stammen die Isotope aber auch aus der ICP-MS selbst (z. B. Platin- oder Nickelcones) [79]. Die Hauptinterferenz sowohl für ^{237}Np als auch für ^{239}Pu liegt jedoch im großen Überschuss an Uran, der oft in den Proben

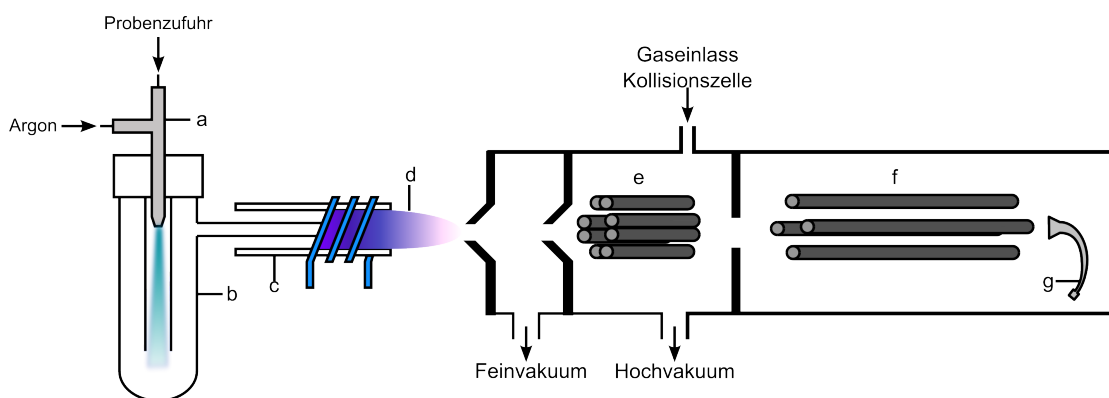


Abb. 3.2.: Schematischer Aufbau einer ICP-MS. Die Probe wird mit einem Zerstäuber (*a*) fein vernebelt. Größere Tröpfchen werden in der Sprühkammer (*b*) abgetrennt. Das Aerosol wird mit einem Ar-Gasstrom in die Plasma-Fackel (*c*) transportiert. Im Inneren einer Spule wird das Plasma (*d*) gezündet, die Probenatome werden ionisiert und treten in das Vakuum der Messkammer ein. Isobare Kontaminationen können in einer optionalen Kollisionszelle (*e*) abgebaut werden. Ein Massenanalysator (hier: Quadrupol, (*f*)) trennt die Ionen nach Masse/Ladungsverhältnis. Ein Channeltron-Detektor (*g*) weist die Ionen nach.

vorhanden ist und bei nicht ausreichender Nachbarmassenunterdrückung in einem erhöhten Untergrund auf den Massen dieser Isotope resultiert [78, 71].

Zur Vermeidung von isobaren Interferenzen in der ICP-MS ist meist eine aufwendige Probenvorbereitung nötig, die problematische Elemente wie Uran abtrennt. Auf diesem Weg können für $^{239, 240}\text{Pu}$ und ^{237}Np absolute Nachweisgrenzen im niedrigen Femtogramm-Bereich erreicht werden [80]. Die säulenchromatographische Aufarbeitung von gelösten Proben kann auch direkt on-line an die ICP-MS gekoppelt werden. Mittels on-line gekoppelter Extraktionschromatographie konnte von Egorov et al. [81] eine Dekontamination von Uran um etwa 5 Größenordnungen erreicht werden, womit die Quantifizierung unter anderem von ^{237}Np und ^{239}Pu direkt in nuklearem Abfall möglich war.

Eine interessante Alternative zur chemischen Beseitigung isobarer Kontaminationen vor der Einbringung der Probe in das Argonplasma ist die gezielte Umsetzung störender Ionen in einer Kollisionszelle. Tanner et al. [82] gelang es unter Verwendung von CO_2 als Reaktandgas, noch 0,6 ppt ^{239}Pu in einem Überschuss von 6 Größenordnungen ^{238}U nachzuweisen. Hierbei wurde ausgenutzt, dass Uran durch CO_2 offenbar deutlich effizienter oxidiert wird als Plutonium.

Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS)

Die Erzeugung von Ionen erfolgt bei der Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) durch Oberflächenionisation der Probenatome an heißen Metallfilamenten. Die Filamente werden durch Auftropfen der Probenlösung beladen und dann im Massenspektrometer auf Temperaturen von 800 - 1000 °C erhitzt. Hierbei dampfen die Probenatome ab und werden bei niedrigem ersten Ionisationspotential (IP) bereits ionisiert. Häufig werden jedoch zwei bis drei Filamente aus verschiedenen Materialien verwendet; die Probenatome werden dabei vom ersten Filament nur abgedampft, die Oberflächenionisation erfolgt am nächsten Filament bei höherer Temperatur. Dementsprechend kommen als Filamentmaterialien nur Metalle mit sehr hohem Schmelzpunkt bei gleichzeitig hoher Elektronenaustrittsarbeit in Frage, wie Tantal, Rhenium oder Wolfram. Besonders für Elemente mit einem IP von weniger als 7 eV verläuft die Ionisation in der TIMS sehr effizient, wodurch für die leichten Transurane niedrige Nachweisgrenzen von $3 - 7 \times 10^4$ (Pu-Isotope) und 5×10^5 Atomen (^{237}Np) erzielt werden [55]. Leider ist die TIMS relativ empfindlich gegenüber isobaren Interferenzen. Außerdem können Verunreinigungen durch Elemente mit niedrigem IP (z. B. Natrium) die Ionisationseffizienz für den jeweiligen Analyten stark herabsetzen [70]. Eine aufwendige Probenaufarbeitung ist deshalb unverzichtbar. Die Filamente müssen aus hochreinen Materialien bestehen und sind entsprechend teuer. Aufgrund ihrer hohen Präzision im Promillebereich wird die TIMS vor allem dort eingesetzt, wo Isotopenverhältnisse sehr genau bestimmt werden müssen.

Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)

Die AMS (*accelerator mass spectrometry*) kombiniert verschiedene Konzepte zur selektiven Ionisation einzelner Elemente und erreicht damit eine sehr gute Unterdrückung von Isobaren, ist aber auch das sicherlich aufwendigste massenspektrometrische Verfahren. Proben für die AMS liegen in der Regel nach nasschemischer Aufarbeitung als gepresstes Pulver auf einem Target vor. In einer Sputterquelle wird das Target mit einem Cs^+ -Ionenstrom beschossen, wobei verschiedene Arten von Teilchen und Partikeln aus der Oberfläche herausgeschlagen werden; für die weitere Messung werden jedoch nur einfach negativ geladene Ionen betrachtet. Aus den Analyt isotopen entstehen beim Sputtern in vielen Fällen Molekülanionen wie NpO^- oder PuO^- [83]. Da nicht alle Elemente negative Ionen bilden, weist bereits dieser erste Ionisationsschritt eine gewisse Elementselektivität auf. Aus dem aus der Sputterquelle tretenden Ionenstrom werden nun mit einem Sektorfeld-Massenseparator die negativ geladenen Ionen ausgewählt, die für die weitere Analyse von Interesse sind. Die transmittierten Anionen werden anschließend in einem Tandembeschleuniger mit Spannungen bis zu mehreren 10 MV beschleunigt. Im Terminal des Beschleunigers treten die Ionen dann durch eine dünne Kohlen-

stoffolie oder eine Gasstrecke, wobei mehrere Außenelektronen der Ionen abgestreift werden. Die Ionen werden hierdurch umgepolt und durchlaufen anschließend als hochgeladene Kationen eine weitere Beschleunigungsstrecke; die Ladung der Kationen ist neben der gewählten Beschleunigungsspannung vom jeweiligen chemischen Element abhängig. Beim Abstreifen der Elektronen werden außerdem sämtliche molekularen Bindungen zerstört. Dadurch liegen zum einen die Analytisothe als atomare Ionen vor, zum anderen werden mögliche molekulare Isobaren effizient abgebaut. Nach dem Beschleuniger treten die Ionen in einen weiteren Sektorfeld-Massenseparator ein, der Ionen mit dem gewünschten m/z -Verhältnis für die anschließende Detektion auswählt.

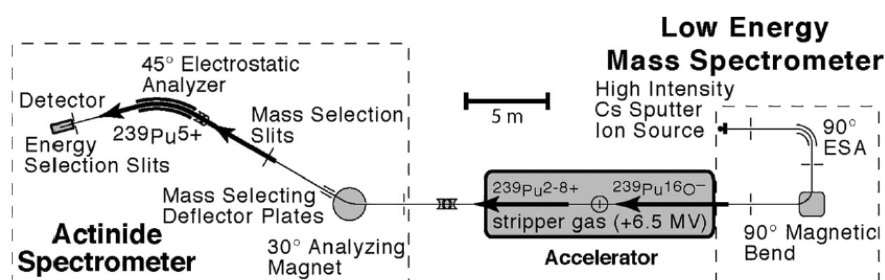


Abb. 3.3.: Aufbau der am Lawrence Livermore National Laboratory für Actiniden-Messungen genutzten AMS. Aus [84].

Das Hauptanwendungsgebiet der AMS ist zweifelsohne die ^{14}C -Bestimmung zur radiometrischen Datierung historischer Proben. Darüber hinaus wird die AMS auch zum Ultraspurenachweis einiger langlebiger Radionuklide aus dem Brennstoffkreislauf eingesetzt. Für ^{237}Np wurde mittels AMS eine Nachweisgrenze von 4×10^5 Atomen erreicht [83], eine ähnliche Nachweisgrenze wurde auch für verschiedene Plutonium-Isotope gezeigt [84].

Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS)

Die Resonanzionisations-Massenspektrometrie wird in Mainz seit den 1980er Jahren entwickelt und vereint massenspektrometrische und atomspektroskopische Konzepte. Ähnlich der TIMS werden in der RIMS ebenfalls Probenatome thermisch abgedampft, die Ionisation erfolgt jedoch hochselektiv anhand einer mehrstufig-resonanten Anregung mit Laserstrahlung. Dabei wird ausgenutzt, dass die Lage atomarer Energieniveaus elementabhängig ist. Durch gezielte Anregung mehrerer aufeinander folgender Übergänge können Atome so selektiv ionisiert werden. Der Masseselektivität des Spektrometers wird also eine elementspezifische Komponente im Ionisationsschritt zur Seite gestellt. Isobare Interferenzen werden so effizient unterdrückt. Mit schmalbandigen Lasern kann darüber hinaus unter Ausnutzung der Isotopieverschiebung

elektronischer Zustände sogar eine weitgehend isotopenselektive Ionisation erreicht werden. Dies wird dann genutzt, wenn die Hauptinterferenz durch ein anderes Isotop des Analyten auf einer Nachbarmasse verursacht wird, welches in großem Überschuss vorliegt und mit dem Massenanalysator nicht ausreichend unterdrückt werden kann (*high resolution*-RIMS, HR-RIMS). Ein Beispiel für eine Anwendung der HR-RIMS ist der Ultrapurennachweis von ^{41}Ca -Nachweis in Gegenwart von stabilem ^{40}Ca [85].

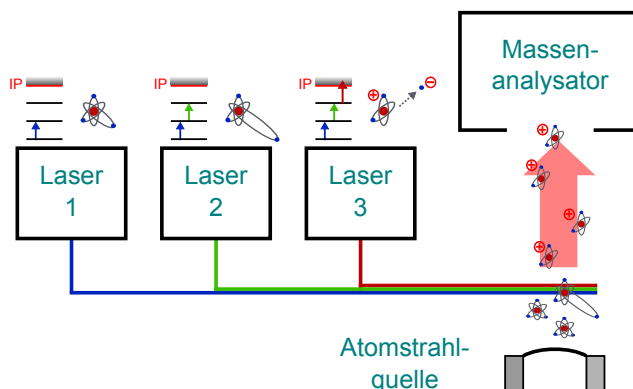


Abb. 3.4.: Grundlegender Aufbau für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie mit einem Drei-Schritt-Anregungsschema. Die Probe wird atomar aus einer Atomstrahlquelle (hier: Filament) abgedampft und mit Laserstrahlung angeregt und ionisiert. Laser 1 stellt die Wellenlänge zur Anregung eines ersten angeregten Zustands zur Verfügung, mit der Strahlung aus Laser 2 wird ein zweiter angeregter Zustand populiert. Für die eigentliche Ionisation wird die Strahlung von Laser 3 genutzt, mit der das Atom über das Ionisationspotential hinaus angeregt wird.

In Mainz stehen mehrere RI-Massenspektrometer inklusive der nötigen Lasersysteme zur Verfügung:

- TOF-RIMS im Institut für Kernchemie für die Analytik von $^{239-244}\text{Pu}$, ^{237}Np und ^{99}Tc . Große Teile dieser Arbeit wurden an dieser Apparatur durchgeführt, eine detaillierte Beschreibung befindet sich im Abschnitt 5.1.
- MABU-System (*Mainz atomic beam unit*, s. Abschnitt 4.2) primär zur Resonanzionisations-Spektroskopie (RIS) mit Quadrupolanalysator. Die Nutzbarkeit der MABU für den Ultrapurennachweis von Plutonium bis hinab zu 2×10^4 Atomen ist demonstriert [86], bisher jedoch nur für synthetische Proben. Die Atomspektroskopie am ^{237}Np , die dieser Arbeit zugrunde liegt, wurde an der MABU durchgeführt.
- Aufbau zur HR-RIMS mit schmalbandigen cw-Diodenlasern zur optimierten Nachbar-massenunterdrückung für den Nachweis von ^{41}Ca und ^{236}U .

- Die RISIKO (*Resonanzionisationspektroskopie in kollinearer Geometrie*) wurde ursprünglich für den hochempfindlichen Nachweis von $^{89,90}\text{Sr}$ aus Tschernobyl aufgebaut. Eine Beschreibung der Apparatur befindet sich unter anderem in [87].

Auch außerhalb von Mainz wird RIMS in einigen Arbeitsgruppen weltweit erfolgreich zur Ultraspurenanalytik eingesetzt, zum Beispiel am Argonne National Laboratory bei Chicago (u. a. Bestimmung von Uran-Isotopenverhältnissen, [88]), am Pacific Northwestern National Laboratory in Richland (ebenfalls zur Messung von Uran-Isotopenverhältnissen, [89]), an der University of Manchester (Nachweis von ^{81}Kr in extraterrestrischem Material, [90]) und in Nagoya (Nachweis von ^{87}Sr und ^{176}Hf in Gesteinsproben, [91]). Je nach ihrer Anwendung unterscheiden sich die RIMS-Apparaturen jeweils deutlich, arbeiten aber alle nach dem gleichen grundlegenden Prinzip der mehrstufig-resonanten Laserionisation.

Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie nutzt einen fokussierten Primärionenstrahl (z. B. Ga^+ oder Bi^+) zur Probenionisation aus. In Folge des Beschusses der Probenoberfläche mit den Primärionen werden positive geladene Sekundärionen herausgeschlagen, aber auch Neutralteilchen und Anionen. Die positiven Sekundärionen werden durch ein elektrisches Feld in den Massenanalysator beschleunigt und nachgewiesen. Da der Primärionenstrahl die Probenoberfläche abrastert, arbeitet die SIMS ortsaufgelöst. Nach dem Abrastern der Oberfläche kann in vielen Fällen mit einem Ar^+ -Ionenstrahl die oberste Schicht der Probe abgetragen werden, womit die nächste Schicht für eine SIMS-Messung zugänglich wird. Dadurch kann sogar die dreidimensionale Verteilung von Elementen in einem Festkörper bestimmt werden. Dieser interessanten Anwendung stehen jedoch einige Nachteile gegenüber. Der unselektive Ionisationsprozess sorgt für einen sehr hohen Untergrund und ausgeprägte Interferenzen durch Molekülionen. Die Empfindlichkeit der Methode wird zusätzlich durch die geringe Ausbeute an positiven Sekundärionen herabgesetzt. Eine interessante Weiterentwicklung bietet die Kopplung der SIMS an die resonante Laserionisation. Hier werden die gebildeten Sekundärionen mit einem elektrischen Feld unterdrückt und die ebenfalls beim Beschuss freigesetzten Neutralteilchen mit Laserstrahlung resonant ionisiert (Laser-SNMS, *laser secondary neutral mass spectrometry*). Der ortsaufgelöste Nachweis von langlebigen Radionukliden ist gerade im Rahmen der Endlagersicherheitsforschung relevant [43], wozu neben anderen Methoden SIMS genutzt werden kann [92]. Aufgrund der bereits besprochenen Isobarenprobleme gerade beim Nachweis von Transuranen in natürlichen Matrices ist hier der Einsatz der Laser-SNMS naheliegend. Die Machbarkeit des selektiven Pu-Nachweises mittels Laser-SNMS wurde bereits erfolgreich demonstriert [93].

3.3. Methoden zur Bestimmung der Elementspeziation

Die IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) definiert [94] den Begriff der *chemischen Spezies* als die konkrete chemische Form, in der ein bestimmtes Element vorliegt, d. h.:

1. seine Isotopenzusammensetzung,
2. seinen Valenz- bzw. Oxidationszustand,
3. seine Komplexierung oder
4. die Struktur des Moleküls, in dem das Element kovalent gebunden ist.

Der Begriff *Elementspeziation* beschreibt folglich die Verteilung der Spezies eines Elements in einem gegebenen System.

Eine genaue Kenntnis der Elementspeziation unter verschiedenen Bedingungen ist gerade für langlebige Radioelemente wie Np oder Pu wichtig, zum Beispiel um deren Ausbreitungsverhalten in der Umgebung eines Endlagers abschätzen zu können. Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erläutert wurde, wird die Geochemie von Neptunium besonders durch seine Redox- und Komplexspeziation geprägt. Entsprechend müssen für Sicherheitsanalysen potentieller Endlagerstandorte leistungsfähige Methoden zur Identifikation der vorliegenden Np-Redox- und -Komplexspezies bereitstehen. Besondere Herausforderungen bereiten hierbei die niedrigen Np-Konzentrationen von unter 10^{-10} mol L⁻¹, die im Fernfeld eines Endlagers erwartet werden. Der folgende Abschnitt fasst gängige Methoden zur Aufklärung der Elementspeziation von Neptunium in Lösung kurz zusammen.

3.3.1. Direkte Speziationsverfahren

Direkte Speziationsverfahren bestimmen die Elementspeziation in einer Probe *in situ* und ermöglichen so den gleichzeitigen Nachweis mehrerer Spezies eines Elementes. Üblicherweise handelt es sich bei direkten Speziationsverfahren um spektroskopische Methoden.

UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Die klassische Absorptionsspektroskopie nutzt die Wechselwirkung von Licht im ultravioletten bis nahinfraroten Bereich mit Elementspezies zu deren Identifikation aus. Aufgrund ihres einfachen Aufbaus, ihrer niedrigen Kosten und ihres breiten Anwendungsgebiets ist die UV/Vis- bzw. NIR-Spektroskopie sehr weit verbreitet. Die Methode weist jedoch Schwächen bezüglich ihrer Empfindlichkeit und Matrixabhängigkeit auf, weshalb sie typischerweise nicht

zur Speziesanalyse bei sehr niedrigen Elementkonzentrationen eingesetzt wird. Bei Vorliegen von millimolaren Konzentrationen ist die Redoxspeziation von Neptunium aber sehr gut bestimmbar (s. Abb. 3.5). Schwierigkeiten bei der Interpretation der Spektren können jedoch andere gelöste Stoffe verursachen, die ebenfalls Licht im betrachteten Wellenlängenbereich absorbieren. Bei den typischen Konzentrationen, bei denen mit UV/Vis- bzw. NIR-Spektroskopie gearbeitet wird, ist die Np(IV)-Löslichkeit nur im stark Sauren nicht überschritten (s. Abb. 2.2). Deshalb muss eine mögliche Bildung von Kolloiden in Np(IV)-haltiger Lösung berücksichtigt werden. Solche Kolloide führen zur Ausprägung einer breiten Absorptionsbande im Bereich zwischen 700 und 750 nm [31].

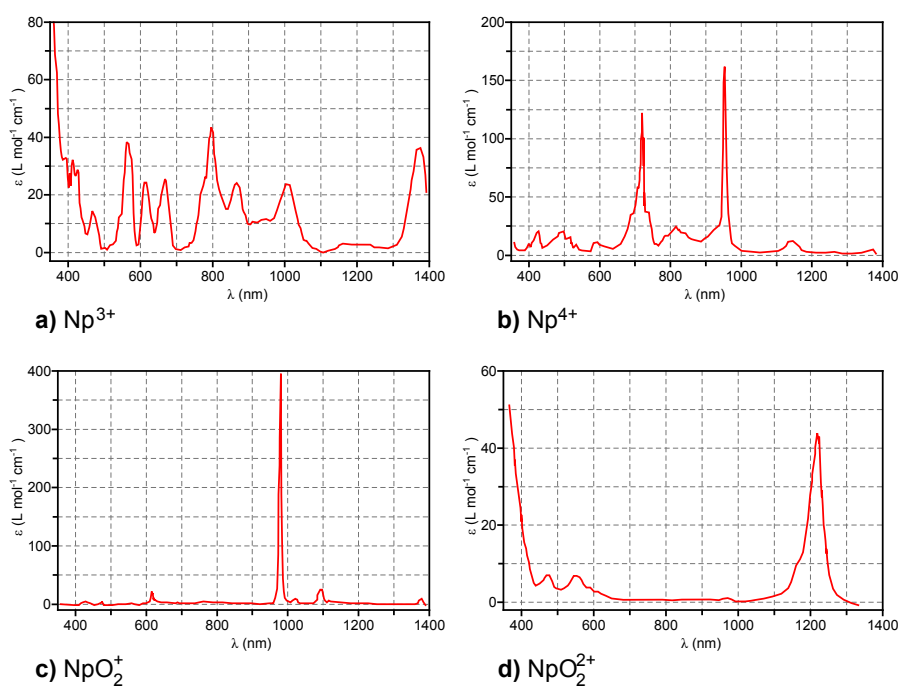


Abb. 3.5.: Vis-NIR-Spektren der vier Np-Oxidationszustände in $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ bei $c(\text{Np}) = 2 - 20 \text{ mmol L}^{-1}$. Aus [95].

Neben der Anwendung zur Bestimmung der Redoxspeziation eignet sich die UV/Vis-Spektroskopie auch zum Studium der Komplexbildung von Neptunium. Takao et al. nutzten die Methode beispielsweise zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten für Np(VI)- und Np(V)-Acetatokomplexe [96] und für verschiedene Np(IV)-Carboxylatokomplexe [39].

3.3.2. Indirekte Speziationsverfahren

Indirekte Speziationsverfahren trennen die Spezies anhand unterschiedlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften zunächst auf und weisen sie dann sukzessive nach. Häufig ge-

nutzte Trennverfahren sind die Chromatographie und die Elektrophorese. Je nach Art der Anbindung der Speziestrennung an den Detektor wird bei den indirekten Methoden zwischen *online* und *offline* gekoppelten Verfahren unterschieden, wobei bei ersteren die getrennten Fraktionen direkt und kontinuierlich in das Nachweissystem eingebracht werden. Gegenüber der offline-Kopplung, bei der die einzelnen Trennfraktionen zunächst gesammelt und anschließend gemessen werden, bietet die online-Kopplung den entscheidenden Vorteil, dass die Speziestrennung in Echtzeit mitverfolgt werden kann.

Flüssig-Flüssig Extraktion (*liquid-liquid extraction*, LLE)

Die LLE nutzt ein hochselektives Extraktionsmittel, das gezielt eine Elementspezies aus wässriger Lösung in ein nicht mit Wasser mischbares Lösungsmittel überführt. Ein mögliches Extraktionsmittel für die LLE ist HDEHP (bis-2-Ethylhexylphosphat), mit dem Np(IV) aus salzsaurer, wässriger Lösung in Toluol überführt wird, während Np(V) in der wässrigen Fraktion verbleibt. Da das Np(IV) anschließend in einer organischen Matrix vorliegt, erfolgt der Nachweis des Elements zweckmäßig mit LSC oder γ -spektrometrisch; die Empfindlichkeit der LLE ist durch das verwendete Nachweissystem eingeschränkt. Im Rahmen dieser Arbeit gelang mit LLE die Bestimmung der Np-Redoxspeziation bei einer Np-Gesamtkonzentration von $5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Dazu wurde dem (weitgehend inaktiven) ^{237}Np vor der Teilreduktion des Np(V) zu Np(IV) eine ^{239}Np -Aktivität als Tracer zugesetzt, die dann γ -spektrometrisch nachgewiesen werden konnte (s. Abschnitt 7.3.1).

Festphasenextraktion

Kirishima et al. entwickelten ein Verfahren zur Redoxspeziation von Neptunium, das die selektive Adsorption von Np(IV) und Np(VI) an ein Harz zu deren Trennung von Np(V) nutzt [97]. Das verwendete Harz ist mit dem Al-Salz des HDEHP imprägniert. Eine weitergehende Diskriminierung von Np(IV) und Np(VI) ist durch selektive Adsorption des Np(IV) an BiPO_4 möglich. Die Methode funktioniert sowohl für millimolare Np-Konzentrationen, als auch für Ultraspuren ($10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$). Durch den gewählten radiometrischen Nachweis der jeweils abgetrennten Np-Redoxspezies ergeben sich jedoch die gleichen Limitierungen bezüglich der Empfindlichkeit der Methode wie bei der LLE.

Elektrophorese

Bei der Elektrophorese werden die unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten von Ionen mit verschiedenen Ladungs-/Radius-Verhältnissen im elektrischen Feld zu deren Trennung ausgenutzt. Die Ionen liegen gelöst in einem Hintergrundelektrolyten (*background elec-*

trolyte, BGE) vor. Mit der stationären Phase treten die Ionen idealerweise nicht in Wechselwirkung, so dass diese lediglich als Träger für den BGE dient. Breite Anwendung in der Elementspeziation findet insbesondere die Kapillarelektrophorese (*capillary electrophoresis*, CE), bei der sich der BGE in einer dünnen Kapillare aus Quarzglas (*fused silica*) oder Teflon befindet. Bedingt durch den kleinen Innendurchmesser der Kapillaren (25-100 μm) werden die Elementspezies durch den BGE vergleichsweise wenig verdünnt, was ihren Nachweis im Anschluss an die Trennung erleichtert. Zur Detektion der Elementspezies bietet sich besonders die online-Kopplung an die ICP-MS an. Für den Elementnachweis mit ICP-MS müssen die aus der Kapillare austretenden, gelösten Elementspezies effizient in ein Aerosol überführt werden. Zur technischen Realisierung gibt es mehrere Ansätze. Meist beruhen diese darauf, dass das aus der Kapillare mit Flüssen von wenigen nL min^{-1} austretende Eluat mit einem zusätzlichen Elektrolyten (*makeup-Elektrolyt*) verdünnt wird. Dadurch wird zum einen ein für die Vernebelung ausreichender Flüssigkeitsstrom erreicht, zum anderen wird der Stromkreis zwischen Kapillaranfang und -ende über den *makeup-Elektrolyten* geschlossen (s. Abb. 3.6). Eine detaillierte Beschreibung der in dieser Arbeit genutzten Kopplungsvorrichtungen findet sich in Abschnitt 7.2.3.

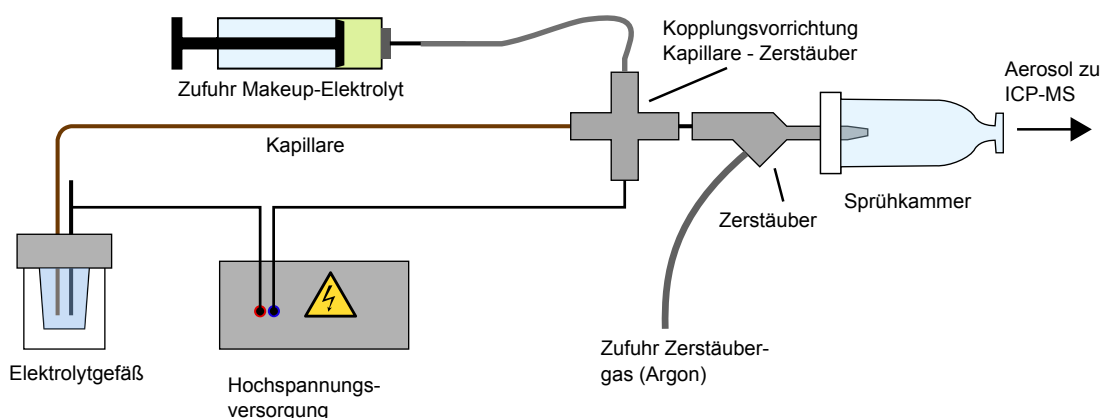


Abb. 3.6.: Schematischer Aufbau einer CE-ICP-MS-Kopplung. Zur Trennung der Elementspezies auf der Kapillare wird zwischen dem Elektrolytgefäß (links) und dem Ende der Kapillare in der Kopplungsvorrichtung (rechts) eine Hochspannung (10 - 30 kV) angelegt. Die aus der Kapillare tretenden Spezies werden durch den Makeup-Elektrolyten aufgenommen und mit diesem vernebelt. Das entstandene Aerosol wird im Gasstrom in die Plasma-Fackel der ICP-MS transportiert.

Erste Experimente zur Redoxspeziation von Actiniden mit CE-ICP-MS wurden von Kuczewski et al. durchgeführt. Hierzu wurde eigens eine CE-Apparatur inklusive Kopplungssystem für die ICP-MS entwickelt und damit die Trennung von Actiniden in unterschiedlichen Oxida-

tionsstufen gezeigt [98], anschließend wurde die Kapillarelektrophorese zur Redoxspeziation von Plutonium genutzt. Die erreichte Nachweisgrenze lag bei $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ [99]. Auch die Trennung von Np(IV) und Np(V) wurde demonstriert, jedoch nicht weiter untersucht. Als BGE diente 1 mol L^{-1} Essigsäure (pH 2.4).

Die CE-ICP-MS eignet sich außerdem ausgezeichnet zur Untersuchung von Komplexbildungsreaktionen bei sehr niedrigen Elementkonzentrationen. Hierzu wird ausgenutzt, dass sich die Wanderungsgeschwindigkeit von Metallkomplexen im elektrischen Feld in Abhängigkeit des Komplexierungsgrades ändert. Topin et al. bestimmten nach diesem Prinzip die Komplexbildungskonstanten von NpO_2^+ mit CO_3^{2-} [34], SO_4^{2-} [100], Cl^- [100] und NO_3^- [101] bei Np-Konzentrationen zwischen 10^{-9} und $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Eine genaue Beschreibung des Messprinzips zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mit CE-ICP-MS befindet sich in Abschnitt 7.4.

4. Resonanzionisationsspektroskopie (RIS) an Np

Wie im Kapitel 2 bereits erläutert wurde, besteht besonders im Bereich der Endlagersicherheitsforschung Bedarf an hochempfindlichen Methoden für den Nachweis von ^{237}Np . Die radiometrische Detektion des Isotops ist aufgrund seiner langen Halbwertszeit unempfindlich, der massenspektrometrische Nachweis durch isobare Interferenzen erschwert. Die RIMS bietet hier eine Alternative zu etablierten Verfahren, da die Methode durch ihre elementselektive Ionisation das Problem isobarer Interferenzen umgeht. Die Anwendung der RIMS für den Ultraspurennachweis eines Elements bedarf jedoch einer vergleichsweise aufwendigen Methodenentwicklung. Besonders die Identifizierung geeigneter Energieniveaus für die mehrstufig-resonante Anregung des Elements durch Laserspektroskopie ist sehr zeitintensiv.

Grundlagen der Resonanzionisation

Grundsätzlich wird unter Resonanzionisation die Ionisation von Atomen mit Laserstrahlung über mehrere Anregungsschritte verstanden, von denen mindestens einer *resonant* erfolgt, d. h. dass die Energie der Strahlung genau der des angeregten Übergangs entspricht. Im Detail gibt es zahlreiche Möglichkeiten zur Anregung und Ionisation von Atomen, die exemplarisch in Abb. 4.1 dargestellt sind. Die resonante Population eines hochliegenden Energieniveaus kann in einem Schritt mit Laserstrahlung der Wellenlänge λ_1 erfolgen. Steht keine Strahlung dieser Wellenlänge zur Verfügung, ist die Anregung des Niveaus über einen *virtuellen Zwischenzustand* mit zwei Photonen der Wellenlänge λ_2 möglich. Deutlich effizienter verläuft die Anregung über einen *reellen Zwischenzustand* mit zwei Laserwellenlängen λ_3 und λ_4 . Aufgrund der Laporte-Auswahlregel kann bei Anregung über einen reellen Zwischenzustand nicht der gleiche hochangeregte Zustand populierte werden, der mit λ_1 oder über den virtuellen Zwischenzustand erreicht wird.

Auch zur Ionisation des hochangeregten Atoms existieren mehrere Möglichkeiten. Die Ionisation kann *nichtresonant* erfolgen (λ_5); dabei muss die insgesamt zugeführte Energie lediglich das IP überschreiten. Ein Gewinn an Effizienz und Selektivität ist möglich, wenn stattdessen resonant *autoionisierende Zustände* populierte werden. Mit der Wellenlänge λ_6 werden dabei

gleich mehrere Elektronen angeregt, so dass deren Gesamtenergie das IP übersteigt. Bei der Relaxation der Elektronen wird diese Energie frei und das Atom ionisiert. Eine weitere Option zur Ionisation stellt die Anregung von *Rydbergzuständen* kurz unterhalb des IP mit Licht der Wellenlänge λ_7 dar. Diese Zustände sind nur noch schwach gebunden und können beispielsweise durch ein angelegtes elektrisches Feld oder nichtresonant mit Laserstrahlung (λ_8) ionisiert werden.

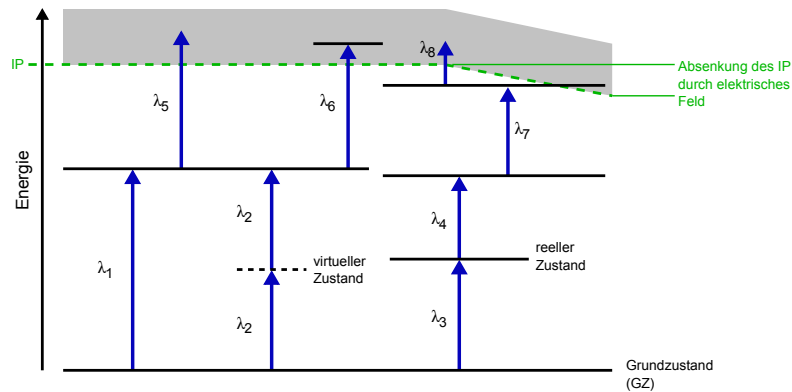


Abb. 4.1.: Verschiedene Pfade zur resonanten Anregung und Ionisation von Atomen mit Laserstrahlung. Weitere Erläuterungen im Text.

Bisherige Entwicklungen

Erste Experimente zur Laserspektroskopie an Np wurden 1979 von Worden und Conway [102] durchgeführt, die bereits mehrstufig-resonante Anregungsschemata zur Ionisation des Elements nutzten; die Np^+ -Ionen wurden – ohne vorherige Massenseparation – mit einem Kanalplattendetektor nachgewiesen. In den Versuchen von Worden und Conway konnten etliche hochliegende Energieniveaus und Rydbergzustände entdeckt werden. Außerdem gelang die Bestimmung des ersten IP zu $50536(4) \text{ cm}^{-1}$. Eine Anwendung der erhaltenen Ergebnisse für die Analytik war jedoch nicht vorgesehen.

Erstmals eingesetzt wurde die RIMS für die ^{237}Np -Detektion dann Ende der 1980er Jahre von P. Sattelberger [103], der für das Element eine Nachweisgrenze von 7×10^8 Atomen erreichen konnte. Sattelberger nutzte ein dreistufiges Anregungsschema, dessen ersten beiden Anregungsschritte aus dem oben zitierten Artikel von Worden und Conway stammten. Die Laserstrahlung der benötigten Frequenzen wurde mit Farbstofflasern erzeugt. J. Riegel [104] entwickelte im Anschluss an die Arbeit von Sattelberger den ^{237}Np -Nachweis mit RIMS weiter und erreichte unter Ausnutzung eines anderen Anregungsschemas eine geringfügige Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens auf 4×10^8 Atome. Köhler et al. [105]

nutzten ferner ein Anregungsschema aus zwei Schritten und nachfolgender Feldionisation zur Bestimmung des IP. Der erhaltene Wert von $50535(2) \text{ cm}^{-1}$ stimmt sehr gut mit dem von Worden und Conway überein.

Der von Sattelberger und Riegel entwickelte ^{237}Np -Nachweis bereitet aus heutiger Sicht zwei Schwierigkeiten: zum einen sind die erhaltenen Nachweisgrenzen im Bereich von 10^8 bis 10^9 Atomen noch relativ hoch. Zum anderen erforderte die genutzte Kombination aus Kupferdampf-Pumpl Lasern und Farbstofflasern einen sehr aufwendigen Betrieb, so dass dieses Lasersystem im Rahmen mehrerer Diplom- [106] und Doktorarbeiten [107] durch ein reines Festkörper-Lasersystem ersetzt wurde. Kernelement dieses neuen Systems sind drei Titan-Saphir (Ti:Sa)-Laser, die von einem Neodym-Yttrium-Aluminiumgranat (Nd:YAG)-Laser gepumpt werden. Zusätzlich stehen Einheiten zur Frequenzverdoppelung (*second harmonic generation, SHG*) der Laserstrahlung zur Verfügung. Da die Ti:Sa-Laser einen anderen Durchstimmbereich (ca. 700 - 900 nm) besitzen als die Farbstofflaser (ca. 520 - 850 nm), können die Anregungsschemata von Sattelberger und Riegel mit diesem System nicht mehr genutzt werden. Eine genaue Beschreibung des neuen Lasersystems folgt in Abschnitt 5.1.1.

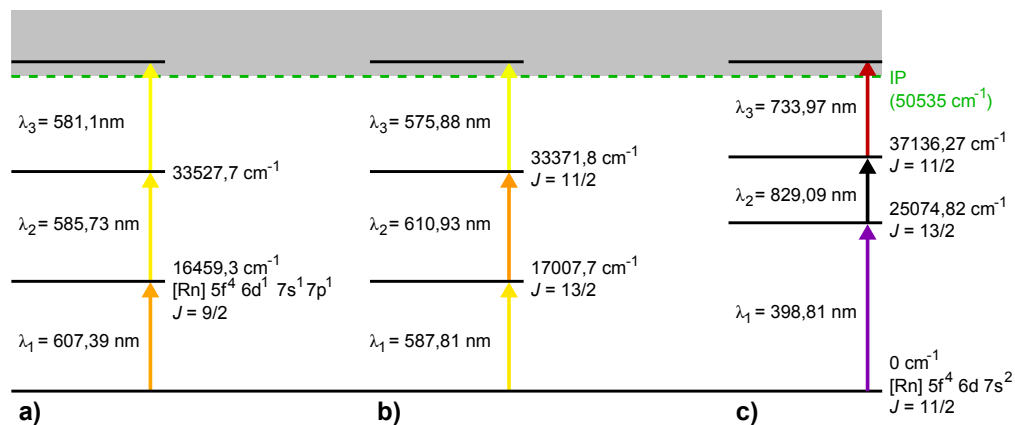


Abb. 4.2.: Übersicht über die bisher zur Resonanzionisation von Np genutzten Anregungsschemata: **a)** Dissertation P. Sattelberger [103], **b)** Dissertation J. Riegel [104, 108], **c)** Diplomarbeit N. Stöbener [109]. Gezeigt sind jeweils die Anregungsschemata, mit denen die effizienteste Ionisation von Np erreicht wurde. Die von Sattelberger und Riegel genutzten Übergänge wurden von den Autoren bereits bekannten elektronischen Zuständen zugeordnet. Zwischen der (Gesamt-) Energie des eingestrahlenen Laserlichts und der Lage der zugeordneten Zustände gibt es teilweise Diskrepanzen von wenigen Wellenzahlen (cm^{-1}). Begründungen für die Abweichungen wurden nicht angegeben, so dass die Zuordnungen mit Vorsicht zu betrachten sind.

Folglich musste für das aktuelle Lasersystem ein neues Anregungsschema entwickelt werden. An dieses Schema wurden folgende Anforderungen gestellt:

- Die resonante Ionisation von Np soll für eine möglichst hohe Effizienz und Selektivität in drei Schritten erfolgen.
- Ausgangspunkt des Anregungsschemas ist der thermische Grundzustand des Atoms ($J = 11/2$, gerade Parität).
- Aufgrund der Lage des IP (50535 cm^{-1}) muss der erste Anregungszustand (*first excited state, FES*) mit Strahlung aus einem frequenzverdoppelten Ti:Sa-Laser populiert werden. Der mögliche Energiebereich für den FES wird damit auf das Intervall $E = 22000 - 28500 \text{ cm}^{-1}$ eingegrenzt.
- Die Anregung des zweiten Schrittes (*second excited state, SES*) erfolgt ausgehend vom FES mit fundamentaler, d. h. nicht frequenzverdoppelter, Ti:Sa-Laserstrahlung. Der SES kann damit maximal bei 42800 cm^{-1} liegen.
- Im dritten Schritt soll ein autoionisierender (AI) oder Rydbergzustand in der Nähe des IP populiert werden. Da auch für diesen Schritt ein fundamentaler Ti:Sa-Laser genutzt werden soll, ergibt sich eine untere Grenze für den SES von ca. 36000 cm^{-1} .
- Für den FES kommen nur Zustände ungerader Parität in Frage; für den SES gerader Parität. Der Gesamtdrehimpuls des FES kann $J = 9/2 - 13/2$ betragen. Für den SES gilt $J = 7/2 - 15/2$, je nach Drehimpuls des FES.

Blaise und Wyart haben eine Zusammenstellung der um 1992 bekannten Energieniveaus von atomarem Np erstellt [110]; die Datenlage ist in Abb. 4.3 grafisch dargestellt. Wie zu erkennen ist, sind bereits zahlreiche Zustände bekannt, die als FES in Frage kommen. Zustände, die gemäß den oben genannten Kriterien als SES dienen können, sind in [110] nicht angegeben; der einzige in Frage kommende Zustand stammt aus einer Diplomarbeit [109] (s. u.). Die Situation im Ionisationsschritt ist vergleichbar. Als SES geeignete Energieniveaus und autoionisierende Zustände mussten folglich zunächst identifiziert werden. Hierzu wurde die Resonanzionisationsspektroskopie (RIS) eingesetzt. Die RIS nutzt den gleichen grundsätzlichen Aufbau wie die RIMS (s. S. 31); die einzelnen Laser werden jedoch durchgestimmt und aus der Auftragung des Massensignals gegen die jeweils variierte Laserwellenlänge Atomspektren erhalten. Die genaue Vorgehensweise der RIS wird im Abschnitt 4.3 beschrieben.

In einer dieser Arbeit vorangehenden Diplomarbeit [109] wurden erstmalig Ti:Sa-Laser zur RIS an Np eingesetzt, jedoch nur wenige verwertbare Ergebnisse erzielt. So konnten lediglich zwei autoionisierende Zustände sicher identifiziert werden. Als Resultat standen folglich nur zwei Anregungsschemata zur Verfügung, die beide den gleichen FES und SES nutzen. Der verwendete FES ist problematisch, da selbst mit breitbandigen, gepulsten Ti:Sa-Lasern eine

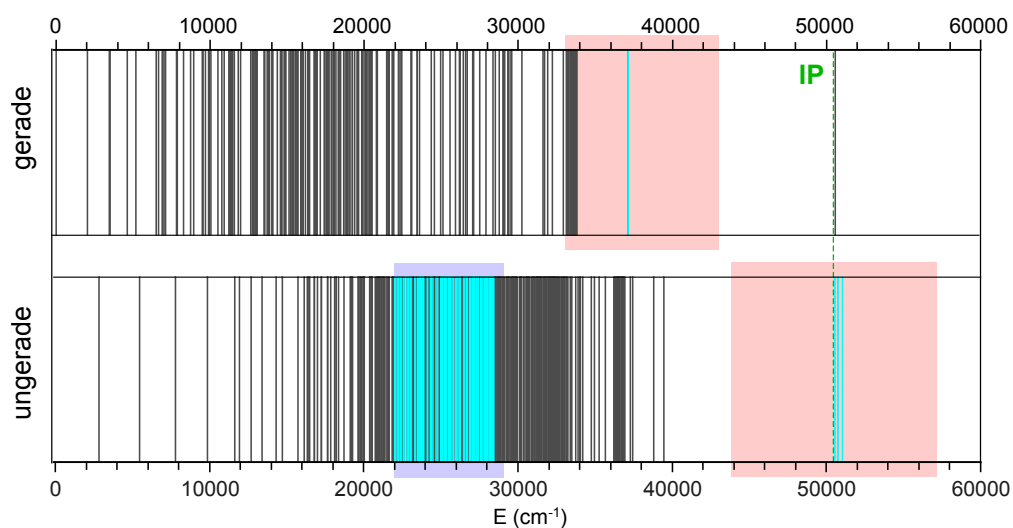


Abb. 4.3.: Lage bekannter Energieniveaus von Np gerader und ungerader Parität. Hervorgehoben sind Zustände, die entsprechend der erläuterten Kriterien als FES, SES oder für den Ionisationsschritt geeignet sind. Die Energiebereiche, die in einem Dreischritt-schema mit den Ti:Sa-Lasern genutzt werden können, sind farblich hinterlegt (blau: frequenzverdoppelter Ti:Sa im ersten Anregungsschritt, rot: Ti:Sa auf fundamentaler Wellenlänge im zweiten und dritten Anregungsschritt). Daten aus [110], [108] und [109].

teilweise Auflösung der Hyperfeinstruktur (HFS) des Zustands möglich ist. Die Folge davon ist eine herabgesetzte Anregungseffizienz (s. Abschnitt 4.1.3). Aufgrund der unbefriedigenden Ausgangslage wurde daher für diese Arbeit die RIS an Np teilweise wiederholt und ausgedehnt.

4.1. Theoretische Betrachtungen

Im folgenden Abschnitt werden kurz einige Konzepte der Atomphysik und -spektroskopie zusammengefasst. Hierfür wurden verschiedene Lehrbücher genutzt [111, 112, 113, 114], auf die zur vertiefenden Lektüre verwiesen wird.

4.1.1. Wechselwirkung von Atomen mit Licht

Zweiniveausystem

Zunächst wird die Wechselwirkung zwischen Licht und einem Atom in einem einfachen Zweiniveausystem betrachtet, welches aus dem Grundzustand $|1\rangle$ und einem angeregten Zustand $|2\rangle$ besteht. Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen beträgt ω_{21} . Unter der Annahme,

dass das elektrische Feld über den Bereich des Atoms konstant ist (*elektrische Dipolnäherung*), kann das einfallende Lichtfeld

$$\vec{E} = \vec{\epsilon} E_0 \cos \omega t = \frac{1}{2} \vec{\epsilon} E_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (4.1)$$

als kleine Störung \hat{H}' in den Hamiltonoperator des Atoms eingefügt werden:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (4.2)$$

$$= \hat{H}_0 + \hat{\mu} \vec{\epsilon} E_0 \cos \omega t \quad (4.3)$$

$\vec{\epsilon}$ ist der Polarisationsvektor des Lichts, ω die Kreisfrequenz des Lichtfeldes. Der elektrische Dipoloperator $\hat{\mu}$ ist durch den Ortsoperator \hat{r} und die Elementarladung e des Elektrons gegeben:

$$\hat{\mu} = -e\hat{r} \quad (4.4)$$

Das Atom unter Einfluss des elektrischen Feldes kann mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}') |\Psi(\vec{r}, t)\rangle \quad (4.5)$$

beschrieben werden. Die Wellenfunktion $|\Psi(\vec{r}, t)\rangle$ wird durch Linearkombination aus den beiden Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ erhalten:

$$|\Psi(\vec{r}, t)\rangle = c_1(t)e^{-i\omega_1 t} |1\rangle + c_2(t)e^{-i\omega_2 t} |2\rangle \quad (4.6)$$

Durch Einsetzen von 4.6 in die zeitabhängige Schrödingergleichung sind die Entwicklungskoeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$ zugänglich:

$$\frac{dc_1(t)}{dt} = i \frac{\vec{\mu}_{12}^\epsilon E_0}{\hbar} e^{-i\omega_{21} t} \cos(\omega t) c_2(t) \quad (4.7)$$

$$\frac{dc_2(t)}{dt} = i \frac{\vec{\mu}_{21}^\epsilon E_0}{\hbar} e^{-i\omega_{21} t} \cos(\omega t) c_1(t) \quad (4.8)$$

Der in dieser Gleichung eingeführte *Übergangsdipol* (auch Dipolmatrixelement)

$$\vec{\mu}_{21}^\epsilon = \langle 2 | \hat{\mu} | 1 \rangle \vec{\epsilon} \quad (4.9)$$

gibt die Kopplungsstärke der am Übergang beteiligten Zustände an.

Mit der Eulerschen Identität und der Definition

$$\Omega_0 = \frac{\vec{\mu}_{21}^\epsilon E_0}{\hbar} \quad (4.10)$$

für die *Rabifrequenz* können Gl. 4.7 und 4.8 geschrieben werden als:

$$\frac{dc_1(t)}{dt} = i \frac{\Omega_0}{2} \left\{ e^{i(\omega - \omega_{21})t} + e^{-i(\omega + \omega_{21})t} \right\} c_2(t) \quad (4.11)$$

$$\frac{dc_2(t)}{dt} = i \frac{\Omega_0}{2} \left\{ e^{-i(\omega - \omega_{21})t} + e^{i(\omega + \omega_{21})t} \right\} c_1(t) \quad (4.12)$$

Für nahresonante Anregung ist $\omega \approx \omega_{21}$. Terme in Gl. 4.11 und 4.12, die $\omega + \omega_{21}$ enthalten, oszillieren schnell, tragen kaum zur Kopplung der Übergänge bei und werden daher vernachlässigt (*rotating wave approximation*). Die Terme $\omega - \omega_{21} = \delta$ beschreiben die Verstimmung der eingestrahlten Laserstrahlung gegen den tatsächlichen Energieabstand der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$. Unter Verwendung der Transformationen

$$\tilde{c}_1(t) = c_1 e^{-\frac{i\delta}{2}t} \quad \text{und} \quad (4.13)$$

$$\tilde{c}_2(t) = c_2 e^{\frac{i\delta}{2}t} \quad (4.14)$$

vereinfachen sich Gl. 4.11 und 4.12 zu:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \tilde{c}_1(t) \\ \tilde{c}_2(t) \end{bmatrix} = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} -\delta & \Omega_0 \\ \Omega_0 & \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{c}_1(t) \\ \tilde{c}_2(t) \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

Bei resonanter Einstrahlung des Lichts wird $\delta = 0$. Für diesen Fall und der Anfangsbedingung, dass sich zum Zeitpunkt $t = 0$ die gesamte Besetzung in $|1\rangle$ befindet, ergeben sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Zustände zu:

$$|\tilde{c}_1(t)|^2 = \cos^2(\Omega_0 t/2) \quad (4.16)$$

$$|\tilde{c}_2(t)|^2 = \sin^2(\Omega_0 t/2) \quad (4.17)$$

Das System oszilliert also mit der *resonanten Rabifrequenz* Ω_0 zwischen Grund- und angeregtem Zustand.

Ist die Frequenz ω des Lichts gegenüber der Energie des Übergangs ω_{21} verstimmt ($\delta \neq 0$), ändert sich die Besetzung des angeregten Zustands zu

$$|\tilde{c}_2(t)|^2 = \frac{\Omega_0^2}{\Omega_0^2 + \delta^2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} (\sqrt{\Omega_0^2 + \delta^2}) t \right) \quad (4.18)$$

Die Frequenz der Oszillation erhöht sich auf die *verallgemeinerte Rabifrequenz* $\Omega = \sqrt{\Omega_0^2 + \delta^2}$, die Besetzungswahrscheinlichkeit für das obere Niveau wird um den Faktor $1/\Omega$ reduziert.

Wird bei der mehrstufigen Anregung in der RIMS ein Übergang nicht vollständig resonant angeregt, nimmt folglich die Effizienz für die Anregung ab.

Dichtematrix und Sättigung atomarer Übergänge

In den bisherigen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands nicht begrenzt ist. Der angeregte Zustand kann jedoch durch spontane Emission eines Photons wieder zerfallen. Die Schrödingergleichung erlaubt jedoch nur die Behandlung reiner Zustände. Um auch statistische Gemische (inkohärente Überlagerungen) verschiedener Zustände berücksichtigen zu können, wird auf die *Dichtematrix* zurückgegriffen. Die Dichtematrix ist definiert als:

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

Die reellen Diagonalelemente ρ_{11} und ρ_{22} entsprechen den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Systems in den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$, wobei $\rho_{11} + \rho_{22} = 1$ gilt. Die komplexen Nebendiagonalelemente enthalten Informationen über die Interferenz zwischen den beiden Zuständen. Mit

$$\tilde{\rho}_{12} = e^{-i\delta t} \rho_{12} \quad \text{und} \quad (4.20)$$

$$\tilde{\rho}_{21} = e^{i\delta t} \rho_{21} \quad (4.21)$$

können die *optischen Blochgleichungen (OBE)* formuliert werden (ohne Herleitung):

$$\frac{d}{dt} \rho_{11} = +\gamma \rho_{22} + i \frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{21}^* - \tilde{\rho}_{12}), \quad (4.22)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{22} = -\gamma \rho_{22} + i \frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}^*), \quad (4.23)$$

$$\frac{d}{dt} \tilde{\rho}_{12} = \frac{d}{dt} \tilde{\rho}_{21}^* = -\left(\frac{\gamma}{2} + i\delta\right) \tilde{\rho}_{12} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (4.24)$$

Dabei wurde die spontane Emission als Rate γ eingeführt, mit der Zustand $|2\rangle$ entvölkert und $|1\rangle$ bevölkert wird. Die OBE lassen sich mit der Inversion

$$w = \rho_{22} - \rho_{11} \quad (4.25)$$

weiter vereinfachen zu:

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{21} = -\left(\frac{\gamma}{2} - i\delta\right)\tilde{\rho}_{21} - iw\frac{\Omega_0}{2} \quad \text{und} \quad (4.26)$$

$$\frac{d}{dt}w = -\gamma(w+1) - i\Omega_0(\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}^*) \quad (4.27)$$

Die Gleichgewichtslösung für die Dichtematrix wird aus Gl. 4.26 und 4.27 für die Bedingung

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{21} = \frac{d}{dt}w = 0 \quad (4.28)$$

erhalten zu:

$$w = -\frac{1}{1+S} \quad \text{und} \quad (4.29)$$

$$\tilde{\rho}_{21} = \frac{i\Omega_0}{2(\gamma/2 - i\delta)(1+S)} \quad (4.30)$$

An dieser Stelle wurde der Sättigungsparameter S eingeführt:

$$S = \frac{\Omega_0/2}{\delta^2 + \gamma^2/4} \quad (4.31)$$

Für $\delta = 0$ ist ferner der *resonante Sättigungsparameter* S_0 definiert:

$$S_0 = \frac{2\Omega_0^2}{\gamma^2} = \frac{I}{I_{sat}} \quad (4.32)$$

Nach Gl. 4.25 und 4.29 befindet sich das Atom für $S \ll 1$ vorrangig im Grundzustand. Für $S \gg 1$, also bei hoher Intensität, nähert es sich immer weiter einer 1:1 Besetzung beider Niveaus an. Steht im Experiment kein Licht ausreichend hoher Intensität zur Verfügung, sind im Hinblick auf hohe Anregungseffizienz nach Gl. 4.32 Übergänge mit niedriger Sättigungsintensität

$$I_{sat} = \frac{\pi\hbar c}{3\lambda^3\tau} \quad (4.33)$$

zu bevorzugen. Da gilt:

$$\rho_{22} = \frac{1}{2}(1+w) = \frac{S}{2(1+S)} \quad (4.34)$$

kann I_{sat} im Resonanzfall ($S = S_0$) nach

$$\rho_{22} = \frac{I/I_{sat}}{2(1+I/I_{sat})} \quad (4.35)$$

aus der Auftragung der Signalstärke des Spektrometers gegen die eingestrahlte Intensität experimentell ermittelt werden. Im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente ist eine Bestimmung der Intensität der eingesetzten Laserstrahlung nicht ohne weiteres möglich, da die Durchmesser der wechselwirkenden Atom- und Laserstrahlen ähnlich groß sind. Die als Leistungsdichte pro Fläche definierte Intensität ist damit nicht über den kompletten Atomstrahl konstant. Ersatzweise wird daher die Sättigungsleistung betrachtet, die allerdings von den jeweiligen apparativen Gegebenheiten und dem Strahlprofil abhängig ist. Ein Vergleich der Sättigungsleistungen zwischen unterschiedlichen Apparaturen ist daher nicht sinnvoll.

4.1.2. Linienprofile

Der folgende Abschnitt beschreibt in sehr kurzer Form die Profile und Breiten⁵ von allgemein in optischen Spektren auftretenden Linien. Für eine ausführliche Darstellung inklusive vollständiger Herleitungen wird auf Lehrbücher verwiesen, insbesondere auf [113].

Natürliche Linienbreite

Die bei der RIS populierte Energiezustände besitzen eine endliche Lebensdauer τ_k . Nach der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation folgt damit unmittelbar, dass ihre Energie E_k nur auf einen Betrag

$$\Delta E_k = \frac{\hbar}{\tau_k} \quad (4.36)$$

genau bestimmt werden kann. Dies führt zu einer nicht verschwindenden *natürlichen Linienbreite* Γ_{nat} für Übergänge zwischen zwei Niveaus mit den Lebensdauern τ_i und τ_k :

$$\Gamma_{nat} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_k} + \frac{1}{\tau_i} \right) \quad (4.37)$$

Auch bei Anregung der Atome mit schmalbandiger cw-Laserstrahlung⁶ kann niemals eine Linienbreite unter Γ_{nat} gemessen werden. Atomare Übergänge besitzen natürliche Linienbreiten von einigen MHz bis hinab zu wenigen Hz [113]. Für den FES des in Abb. 4.2 b gezeigten Anregungsschemas beträgt die natürliche Linienbreite etwa 1 MHz⁷. In der Praxis tragen jedoch weitere Prozesse zu erheblicher Verbreiterung der beobachteten Linien bei. Im Kontext dieser Arbeit muss in erster Linie die Bandbreite der gepulsten Laser betrachtet werden, die 3 - 5 GHz für konventionelle Ti:Sa-Laser beträgt (s. S. 54). Weitere Beiträge leisten die Doppler- und Sät-

⁵Im Zusammenhang mit den optischen Spektren der RIS, aber auch mit den später behandelten Massenspektren, meint der Begriff *Breite* stets die volle Halbwertsbreite (FWHM).

⁶cw: *continuous wave*, Dauerstrichlaser

⁷In [104] ist die Lebensdauer des Zustands mit 202 ns angegeben, Γ_{nat} wurde daraus nach Gl. 4.37 berechnet.

ungsverbreiterung, auf die im Folgenden kurz eingegangen wird. Grundsätzlich wird zwischen *homogener* und *inhomogener Linienverbreiterung* unterschieden. Homogene Linienverbreiterung führt zu lorentzförmigen Linienprofilen und ist auf Prozesse zurückzuführen, von denen alle Atome gleichermaßen betroffen sind. Inhomogene Linienverbreiterung resultiert aus den unterschiedlichen Eigenschaften einzelner Atome und führt zu einem gaußförmigen Linienprofil.

Dopplerverbreiterung

Für Atome, die sich mit einer nicht verschwindenden Geschwindigkeitskomponente v_z parallel zum Laserstrahl bewegen, wird der Dopplereffekt beobachtet: die Frequenz des vom Atom absorbierten Lichts ändert sich mit v_z . Die Geschwindigkeit der aus einer Atomstrahlquelle austretenden Atome folgt einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Der Dopplereffekt wirkt sich daher auf die einzelnen Atome eines Ensembles unterschiedlich aus und führt zu einer inhomogenen Linienverbreiterung. Die Halbwertsbreite der dopplerverbreiterten Linie beträgt:

$$\Gamma_{Doppler} = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}} \quad (4.38)$$

c : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, k : Boltzmann-Konstante. Für ^{237}Np -Atome einer Temperatur $T = 1700$ K, die mit einer Frequenz $\omega_0 = 7,49 \times 10^{14}$ Hz (25000 cm^{-1}) angeregt werden, beträgt $\Gamma_{Doppler}$ etwa 1,4 GHz und liegt damit in der gleichen Größenordnung, wie die Linienbreiten der Ti:Sa-Laser. Da nur die Geschwindigkeitskomponente v_z einen Beitrag zu $\Gamma_{Doppler}$ liefert, kann die Dopplerverbreiterung durch senkrechte Überlappung von Atom- und Laserstrahlung minimiert werden.

Sättigungsverbreiterung

Auch die in Abschnitt 4.1.1 besprochene Sättigung atomarer Übergänge führt zu Linienverbreiterung. In optischen Spektren wird mindestens die natürliche Linienbreite beobachtet. Die Frequenzen ω in den Flanken des Lorentzprofils von Γ_{nat} sind gegenüber dem Linienschwerpunkt ω_0 um den Betrag $\delta = \omega - \omega_0$ verstimmt. Gemäß Gl. 4.31 muss der Sättigungsparameter S damit in die Frequenzabhängigkeit $S(\omega)$ geschrieben werden:

$$S(\omega) = S_0 \frac{\Gamma_{nat}^2}{4\delta^2 + \Gamma_{nat}^2} \quad (S_0 = S(\omega_0)) \quad (4.39)$$

Nach Gl. 4.34 ist die Besetzungswahrscheinlichkeit eines angeregten Zustands von S bzw. $S(\omega)$ abhängig. Mit steigender eingestrahelter Intensität I nimmt ρ_{22} zwar grundsätzlich zu, aufgrund von Gl. 4.39 fällt diese Zunahme mit größer werdender Entfernung δ zum Linien-

schwerpunkt ω_0 aber immer geringer aus. Die resultierende Linie ist lorentzförmig sättigungs-
verbreitert mit

$$\Gamma_{sat} = \Gamma_{nat} \sqrt{1 + S_0} \quad (4.40)$$

4.1.3. Hyperfeinstruktur (HFS)

Isotope mit ungerader Protonen- oder Neutronenzahl besitzen einen nicht verschwindenden Kernspin (^{237}Np : $I = 5/2$), der zu einer Aufspaltung der Energieniveaus in Hyperfeinzustände führt. Diese Aufspaltung resultiert aus der Kopplung des Kernspins mit dem Drehimpuls der Elektronenhülle \vec{J} zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{F} :

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J} \quad (4.41)$$

Der Betrag von \vec{F} kann dabei die Werte

$$F = |I - J|, |I - J| + 1, \dots, I + J - 1, I + J \quad (4.42)$$

annehmen.

Für die Kopplung von \vec{I} an \vec{J} sind zwei Prozesse verantwortlich: In Atomkernen mit $\vec{I} \neq 0$ wird ein magnetisches Kernmoment $\vec{\mu}_I$ induziert. Dieses wechselwirkt mit dem Magnetfeld \vec{B}_0 , das durch den Drehimpuls der Elektronen am Kernort erzeugt wird. Der Beitrag dieser Wechselwirkung wird durch den *Intervallfaktor* A beschrieben:

$$A = \frac{\mu_I \mu_K B_0}{IJ} \quad (4.43)$$

μ_K ist das *Kernmagneton* $\mu_K = e\hbar/(2m_p)$.

Zusätzlich wechselwirkt der deformierte Atomkern mit dem elektrischen Feldgradienten der Elektronenhülle; dies wird durch die *Quadrupolkopplungskonstante* B wiedergegeben:

$$B = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \Big|_0 e Q \quad (4.44)$$

e ist die Elementarladung und Q das elektrische Quadrupolmoment.

Mit dem A - und B -Faktor kann die Energie der einzelnen Hyperfeinzustände berechnet werden:

$$E_{HFS} = E_g + \frac{A}{2} \cdot C + B \cdot \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)} \quad (4.45)$$

E_g ist dabei der Schwerpunkt der Hyperfeinaufspaltung, J und F bzw. J' und F' beziehen sich jeweils auf den Ausgangs- und Endzustand des Übergangs. C ist der sogenannte *Casimir-Faktor*:

$$C = F(F + 1) - J(J + 1) - I(I + 1) \quad (4.46)$$

Übergänge zwischen den Hyperfeinzuständen zweier Energieniveaus sind nur erlaubt für

$$\Delta F = 0, \pm 1 \quad (4.47)$$

Die relative Intensität eines Übergangs zwischen zwei Hyperfeinzuständen kann anhand der 6j-Symbole berechnet werden zu:

$$S = \frac{(2F + 1)(2F' + 1)}{2I + 1} \begin{Bmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{Bmatrix}^2 \quad (4.48)$$

wobei

$$\sum_F \sum_{F'} S = 1 \quad (4.49)$$

Die Hyperfeinzustände sind $2F + 1$ -fach entartet. Rein statistisch folgt damit eine größere Besetzungswahrscheinlichkeit für Zustände mit großem F . Zur Intensität eines Übergangs tragen daher vor allem die beteiligten Hyperfeinniveaus mit großem F bei.

Im Kontext der RIMS kann das Auftreten von HFS zu Schwierigkeiten führen. Ist die HFS breit im Vergleich zur Linienbreite der eingestrahnten Laser, können nicht alle Hyperfeinniveaus entvölkert werden. Dies führt zu einer herabgesetzten Anregungs- und Ionisationseffizienz gegenüber Isotopen ohne HFS. Eine ansatzweise Auflösung der HFS kann unter Umständen auch mit den breitbandigen, gepulsten Lasern beobachtet werden, die in der RIMS genutzt werden. Dies wurde bereits in früheren Arbeiten zur Resonanzionisation von Np gezeigt [103]. Auch für die Übergänge, die bei der Resonanzionisation von ^{239}Pu angeregt werden, wird bei niedrigen Laserleistungen die HFS ansatzweise aufgelöst [107]. Dies ist besonders problematisch, da die geradzahigen Pu-Isotope keine HFS zeigen und damit effizienter ionisiert werden. Bei Einstrahlung von hoher Laserleistung wird infolge von Sättigungsverbreiterung die Auflösung der HFS aber verhindert und es kommt nicht mehr zu unterschiedlichen Ionisationseffizienzen für die einzelnen Pu-Isotope.

4.1.4. Isotopieverschiebung

Die Energieniveaus einzelner Isotope eines Elements sind leicht gegeneinander verschoben. Diese *Isotopieverschiebung* ist auf die unterschiedliche Anzahl an Neutronen im Kern zurück-

zuführen, die dessen Masse und Volumen ändert. Entsprechend setzt sich die Isotopieverschiebung aus Beiträgen für den *Masseneffekt* ($\delta\nu_{ME}$) und für den *Feldefekt* ($\delta\nu_{FE}$) zusammen, der die Ladungsdichteverteilung am Kernort beschreibt:

$$\delta\nu_{IS} = \delta\nu_{ME} + \delta\nu_{FE} \quad (4.50)$$

In den Masseneffekt gehen die unterschiedlichen Massen m_{A1} und m_{A2} der einzelnen Isotope ein:

$$\delta\nu_{ME} = K_{ME} \frac{m_{A2} - m_{A1}}{m_{A1} \times m_{A2}} \quad (4.51)$$

Die Konstante K_{ME} berücksichtigt die Änderung der reduzierten Masse, wie sie in einem Einnelektronensystem zu erwarten wäre sowie die Wechselwirkung der Elektronenimpulse in Mehrelektronensystemen. Der Masseneffekt liefert für leichte Atome einen großen Beitrag zur Isotopieverschiebung.

Unterschiedliche Kernvolumina führen zu einer Änderung der Ladungsdichteverteilung im Kern. Die Elektronen erfahren in verschiedenen Isotopen deshalb ein unterschiedliches elektrisches Potential am Kernort. Der hieraus resultierende Feldefekt ist gemäß

$$\delta\nu_{FE} = K_{FE} \langle r^2 \rangle \quad (4.52)$$

proportional zum mittleren quadratischen Kernladungsradius $\langle r^2 \rangle$. Für schwere Atome wird die Isotopieverschiebung durch den Feldefekt dominiert.

Bei der in dieser Arbeit betrachteten mehrfach-resonanten Anregung mit Laserstrahlung muss berücksichtigt werden, dass beide an einem Übergang beteiligten Energieniveaus E_1 und E_2 eine Isotopieverschiebung erfahren. Um in zwei Isotopen den gleichen Übergang anzuregen, muss die Frequenz des genutzten Lasers deshalb um den *transition isotope shift*

$$\delta\nu_{TIS} = \delta\nu_{IS}(E_2) - \delta\nu_{IS}(E_1) \quad (4.53)$$

verstimmt werden.

4.2. Experimenteller Aufbau

Zur RIS an Np wurde ein Aufbau der Arbeitsgruppe LARISSA am Institut für Physik eingesetzt, der aus zwei Bestandteilen besteht: einem Festkörper-Lasersystem aus drei gepulsten Ti:Sa-Lasern sowie einer Atomstrahlquelle mit angeschlossenen Quadrupol-Massenspektrometer als Spektroskopieeinheit.

4.2.1. Spektroskopieeinheit (MABU)

Die zur RIS an Np genutzte Spektroskopieeinheit (MABU, *Mainz atomic beam unit*) ist ähnlich aufgebaut wie das System, das bereits in früheren spektroskopischen Untersuchungen des Elements zum Einsatz kam [109]. Die MABU besteht grob aus drei Komponenten:

1. der *Atomstrahlquelle*, in der das Np reduziert und abgedampft wird,
2. einer Anordnung verschiedener *Ionenoptiken* zur Extraktion der Ionen und Führung des Ionenstrahls und
3. einem *Quadrupolmassenfilter* zur Massenselektion mit Channeltron-Detektor zum Ionennachweis.

Eine genaue Beschreibung des Aufbaus kann in [115] nachgelesen werden, an dieser Stelle soll lediglich ein kurzer Überblick über das System gegeben werden. Abb. 4.4 zeigt die MABU im Querschnitt.

Die Atomstrahlquelle wird durch ein 5 cm langes Graphitröhrchen mit einem Innendurchmesser von 2,2 cm gebildet. Das Probenmaterial wird üblicherweise in Form von auf Titan-, Zirkonium- oder Hafniumfolie eingetrockneten Lösungen in das Röhrchen eingebracht. Zur Fixierung in der Apparatur wird das Graphitröhrchen durch eine Feder aus Tantal gegen eine durchbohrte Tantalscheibe gedrückt. Durch die Bohrung können einerseits Atome und Ionen aus dem Ofen austreten, andererseits erfolgt hierdurch die Einkopplung der Laserstrahlung in den Ofen. Die beiden Halterungen dienen zusätzlich als Kontakte, über die das Röhrchen resistiv geheizt wird. Bei einem maximalen Strom von 130 A kann eine Temperatur von 2000 °C erreicht werden. Während der RIS an Np wurde fast ausschließlich mit *in-source*-Ionisation gearbeitet. Dies bedeutet, dass die Laserionisation direkt in der Quelle stattfindet. Durch die lange Verweilzeit der Atome in der Quelle ist die Wahrscheinlichkeit einer Atom-Licht-Wechselwirkung hoch, so dass mit dieser Technik hohe Ionisationseffizienzen erreicht werden können. Zur Beschleunigung der gebildeten Ionen aus der Quelle heraus befinden sich vor der Öffnung des Graphitröhrchens zwei Extraktionselektroden auf einem Potential von wenigen -100 V gegenüber dem Ofen. Der extrahierte Ionenstrom wird durch vier Einzelinsen geformt und tritt in einen Quadrupolumlenker ein, der sämtliche kationischen Spezies rechtwinklig in das Quadrupolmassenfilter (QMF) ablenkt, während nichtionischer Untergrund abgetrennt wird. Bei dem QMF handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Gerät des Herstellers ABB Extrel. Mit dem QMF können Atom- bzw. Molekülmassen von 0 - 300 u getrennt werden. Unter den üblichen Betriebsbedingungen wird dabei eine Massenauflösung von $\mathfrak{R} = 100 - 200$ und eine Nachbarmassenunterdrückung von $10^4 - 10^5$ erreicht. Zum Nach-

weis der Ionen befindet sich hinter dem QMF ein Channeltron-Detektor, der für Zählraten von bis zu 2×10^6 cps ausgelegt ist.

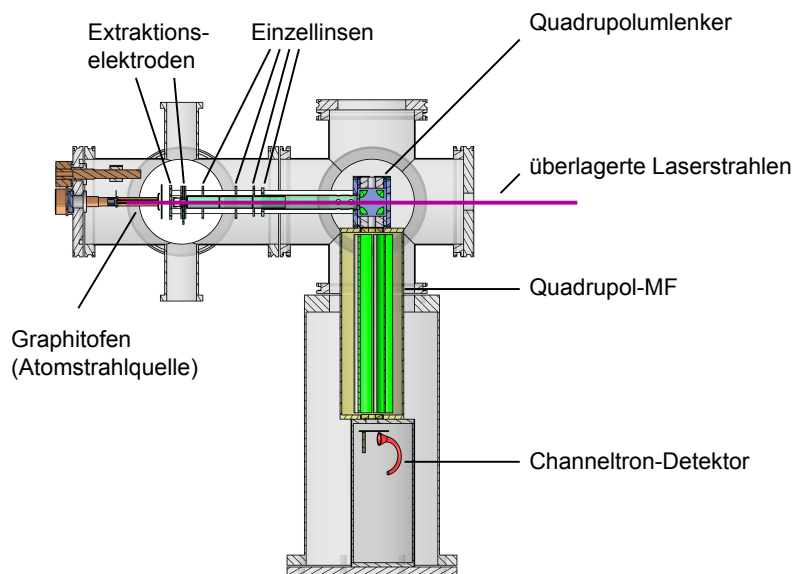


Abb. 4.4.: Querschnittszeichnung der Spektroskopieeinheit MABU. Die Einkopplung der Laserstrahlung ist hier in der für die Experimente mit Np genutzten *in-source*-Geometrie gezeichnet. Die resonante Ionisation mit Laserstrahlung findet dabei in der Atomstrahlquelle statt. Weitere Erläuterungen im Text.

Für die RIS an ^{237}Np wurde das zunächst in salpetersaurer Lösung vorliegende Isotop auf Zirkoniumfolie (Dicke: $50\ \mu\text{m}$) getropft und eingetrocknet. Die Folie wurde anschließend mehrfach gefaltet und in das Graphitröhrchen eingeführt. Mit einer Belegung von 10^{15} Atomen ^{237}Np konnte dann mehrere Tage gemessen werden, wodurch die Häufigkeit des aufwendigen Probenwechsels auf ein Mindestmaß reduziert wurde.

4.2.2. Lasersystem

Zur Erzeugung abstimmbarer Laserstrahlung stehen zwei *konventionelle Ti:Sa-Laser* und ein *Ti:Sa-Laser mit Gitterresonator* zur Verfügung. Die zur RIS genutzten, konventionellen Ti:Sa-Laser wurden im Rahmen einer Dissertation [116] in Mainz aufgebaut und sind im Wesentlichen eine Weiterentwicklung der noch heute im Institut für Kernchemie genutzten Ti:Sa-Laser. Bei dem Laser mit Gitterresonator handelt es sich ebenfalls um eine Mainzer Entwicklung [117]. Der Resonator dieses Lasers wird nicht mit einem Endspiegel, sondern durch ein verstellbares optisches Gitter abgeschlossen. Die folgenden beiden Abschnitte geben einen kurzen Überblick über Aufbau und Spezifikation beider Lasertypen; für weitergehende Ausführungen wird auf die beiden genannten Dissertationen verwiesen.

Konventionelle Ti:Sa-Laser

Der Resonator der Ti:Sa-Laser ist z-förmig aus vier Spiegeln aufgebaut. Wie in Abb. 4.5 skizziert, bilden ein End- und ein Auskoppelspiegel die Endpunkte des Resonators. Der Ti:Sa-Kristall befindet sich zwischen zwei Hohlspiegeln, durch die eine teilweise Kompensation des vom Kristall verursachten Astigmatismus ermöglicht wird. Der komplette Resonator ist auf einer nur 42×29 cm großen Aluminiumplatte aufgebaut, die Ti:Sa-Laser sind also sehr kompakt und leicht zu transportieren. Alle Spiegel im Resonator sind nur für einen bestimmten Wellenlängenbereich hochreflektierend beschichtet. Je nach gewähltem Spiegelsatz können also nur Moden aus einem bestimmten Spektralbereich anschwingen. Ausgenommen hiervon ist der Auskopppler, der für den kompletten Arbeitsbereich der Laser eine Reflektivität von 80% aufweist. Mit verschiedenen Spiegelsätzen kann grob ein Wellenlängenbereich von 680 - 960 nm ($10500 - 14700 \text{ cm}^{-1}$) abgedeckt werden. Die weitere Wellenlängenselektion erfolgt mit einem Dreiplatten-Lyotfilter im Strahlengang, das die Linienbreite des Lasers bereits auf 100 GHz einengt. Zur weiteren Reduzierung der Linienbreite auf 3 - 5 GHz wird ein Fabry-Perot-Etalon mit einer Reflektivität von 60% eingesetzt. Durch die Kombination der verschiedenen wellenlängenselektiven Elemente wird die Linienbreite des Lasers weit reduziert und eine hohe Ausgangsleistung von bis zu 5 W erreicht. Ein kontinuierliches, modensprungfreies Durchstimmen des Lasers über einen Bereich von mehr als 1 nm ist jedoch nicht mehr möglich. Zur zeitlichen Synchronisation der Laserpulse befinden sich Pockelszellen im Strahlengang der konventionellen Ti:Sa-Laser.

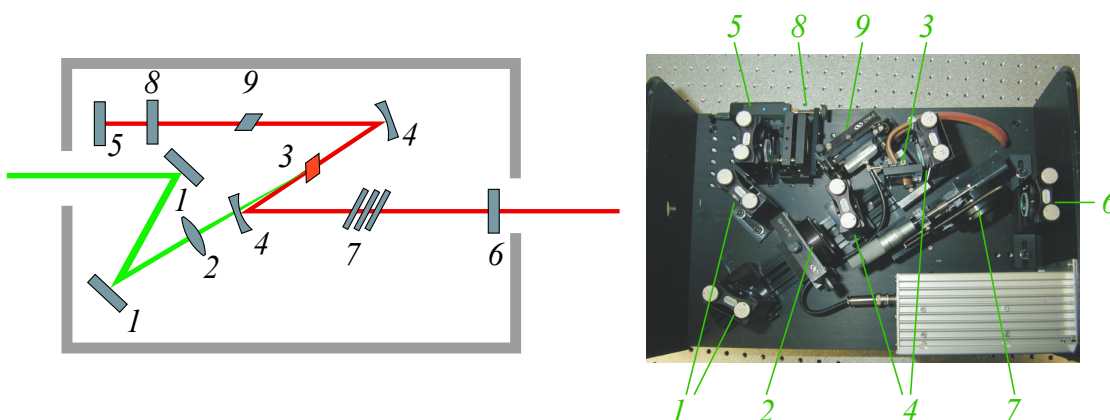


Abb. 4.5.: Schematischer Aufbau und Fotografie eines konventionellen Ti:Sa-Lasers.

Pumpstrahlführung: (1) Spiegel zur Einkopplung, (2) Linse zur Fokussierung auf den Ti:Sa-Kristall. **Resonator:** (3) Ti:Sa-Kristall, (4) Hohlspiegel, (5) Endspiegel, (6) Auskoppelspiegel. **Wellenlängenselektion, Synchronisation:** (7) Lyotfilter, (8) Etalon, (9) Pockelszelle. Fotografie aus [116].

Während den Experimenten an Np wurden die beiden konventionellen Ti:Sa-Laser gemeinsam von einem Nd:YAG-Laser (Orc-1000, Clark MXR, Dexter, MI, USA) bei einer Repetitionsrate von 6,5 GHz gepumpt. Ein baugleicher Laser wurde auch zum Pumpen des Ti:Sa-Lasers mit Gitterresonator genutzt. Aufgrund ihres zum Zeitpunkt des Experiments sehr hohen Alters und entsprechendem Verschleiß lieferte keiner der beiden Nd:YAG-Laser ausreichende Leistung zum Pumpen von drei Ti:Sa-Lasern.

Ti:Sa-Laser mit Gitterresonator (Spektroskopielaser)

Wie bereits angemerkt, können die konventionellen Ti:Sa-Laser nur über einen Bereich von 1 nm (15 cm^{-1}) modensprungfrei durchgestimmt werden. Für die Suche nach hochliegenden Energiezuständen von Np mussten jedoch deutliche größere Energiebereiche in endlicher Zeit spektroskopiert werden. Hierzu wurde ein Ti:Sa-Laser mit Gitterresonator eingesetzt. Der Aufbau dieses Resonators entspricht weitgehend dem der konventionellen Ti:Sa-Laser, als einziges wellenlängenselektives Element befindet sich jedoch ein optisches Gitter an Stelle des Endspiegels im Resonator (s. Abb. 4.6). Durch Verkippen des Gitters mit einem Schrittmotor kann der Laser über einen Wellenlängenbereich von 700 - 950 nm kontinuierlich durchgestimmt werden.

Die Auflösung des optischen Gitters ist proportional zur Anzahl der ausgeleuchteten Gitterstriche. Vor dem Gitter werden daher bis zu vier Prismen angeordnet, die den Strahl aufweiten. Je nach Konfiguration kann die Linienbreite des Lasers so auf minimal 3 GHz eingengt werden, jedoch auf Kosten der Laserleistung und des Durchstimmbereichs. Im Vergleich zu den konventionellen Ti:Sa-Lasern ist die Ausgangsleistung herabgesetzt und beträgt maximal etwa 1,3 W. Da der Ti:Sa-Laser mit Gitterresonator nicht mit einer Pockelszelle ausgestattet ist, müssen die konventionellen Ti:Sa-Laser gegen ihn synchronisiert werden.

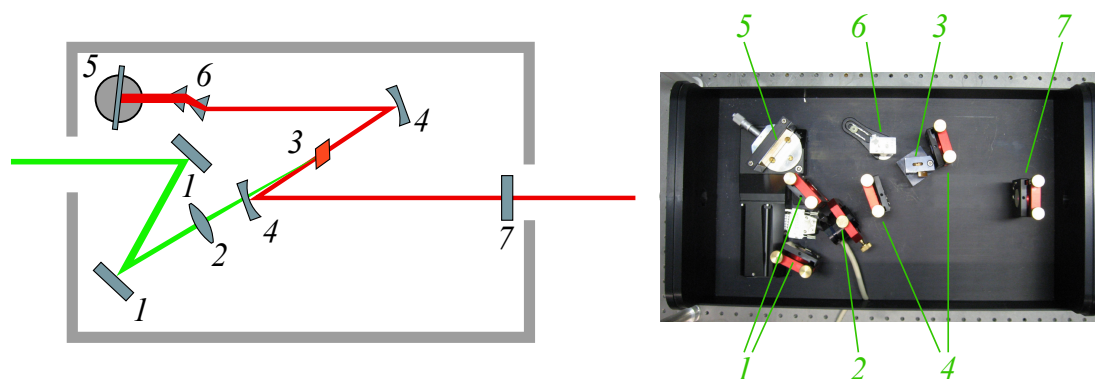


Abb. 4.6.: Schematischer Aufbau und Fotografie des Ti:Sa-Lasers mit Gitterresonator. **Pumpstrahlführung:** (1) Spiegel zur Einkopplung, (2) Linse zur Fokussierung auf den Ti:Sa-Kristall. **Resonator:** (3) Ti:Sa-Kristall, (4) Hohlspiegel, (5) motorisiertes optisches Gitter, (6) Anordnung von Prismen zur Strahlaufweitung, (7) Auskoppelspiegel. Fotografie aus [117].

4.2.3. Gesamtsystem

Im Gesamtaufbau sind neben den Lasern und der MABU noch zahlreiche Elemente integriert, die zum einen der Führung und Formung der Laserstrahlen dienen, zum anderen zur Kontrolle der Betriebsparameter. Abb. 4.7 zeigt eine Skizze des kompletten Aufbaus.

Frequenzverdoppelung

Zur Population des FES muss Laserstrahlung einer Energie von $25000 \pm 3000 \text{ cm}^{-1}$ zur Verfügung stehen. Die Bereitstellung erfolgt durch externe Frequenzverdoppelung eines konventionellen Ti:Sa-Laser. Der Strahl aus diesem Laser wird auf einen Kristall aus einem nichtlinearen optischen Medium (β -Bariumborat, BBO) fokussiert, in dem in stark vereinfachter Darstellung die Konversion zweier Photonen in ein Photon der doppelten Energie stattfindet. Verbleibende Anteile fundamentaler Wellenlänge werden anschließend mit dichroitischen (farbteilenden) Spiegeln abgetrennt. Beim Durchtritt durch den Kristall erfährt die Laserstrahlung einen starken Versatz, der zu einem strichförmigen Strahlprofil führt. Dies kann mit einer Zylinderlinse teilweise korrigiert werden.

Strahlführung

Die Überlagerung fundamentaler und frequenzverdoppelter Laserstrahlung wird mit dichroitischen Spiegeln durchgeführt. Diese Spiegel sind so beschichtet, dass kurzwellige Laserstrahlung nahezu vollständig reflektiert wird, während langwellige transmittiert wird. Ein seitlich eingekoppelter blauer Strahl kann so über den (infra)roten gelegt werden. Aufgrund ihres

deutlich kleineren Frequenzabstands ist eine Überlagerung der beiden fundamentalen Laserstrahlen nicht mit dichroitischen Spiegeln möglich, weshalb hierzu ein polarisierender Strahlteilerwürfel verwendet wird. Mit einem $\lambda/2$ -Plättchen wird vor dem Strahlteilerwürfel die Polarisationsrichtung für den Strahl aus einem Ti:Sa-Laser um 90° gegenüber dem anderen gedreht. Dieser Strahl wird im Strahlteilerwürfel im rechten Winkel abgelenkt. Der zweite Laserstrahl passiert den Würfel ohne Ablenkung und kann so über den ersten gelegt werden. Für den abgelenkten Strahl ergeben sich Leistungsverluste von etwa 10%.

Zur Fokussierung der Laserstrahlung in die Atomstrahlquelle hinein befinden sich drei Teleskope im Strahlengang. Der Durchmesser der Laserstrahlen im Inneren des Graphitröhrchens wird damit auf etwa 1 mm eingestellt.

Kontrolle von Laserwellenlänge und -synchronisation

Aus den drei fundamentalen Laserstrahlen wird jeweils ein kleiner Anteil abgezweigt und über optische Fasern einem *Wavemeter* (WS 6, High Finesse GmbH, Tübingen) zur Messung der Wellenlänge zugeführt. Die Kontrolle der zeitlichen Synchronisation der Laser erfolgt mit Fotodioden, deren Signal auf einem Oszilloskop angezeigt wird.

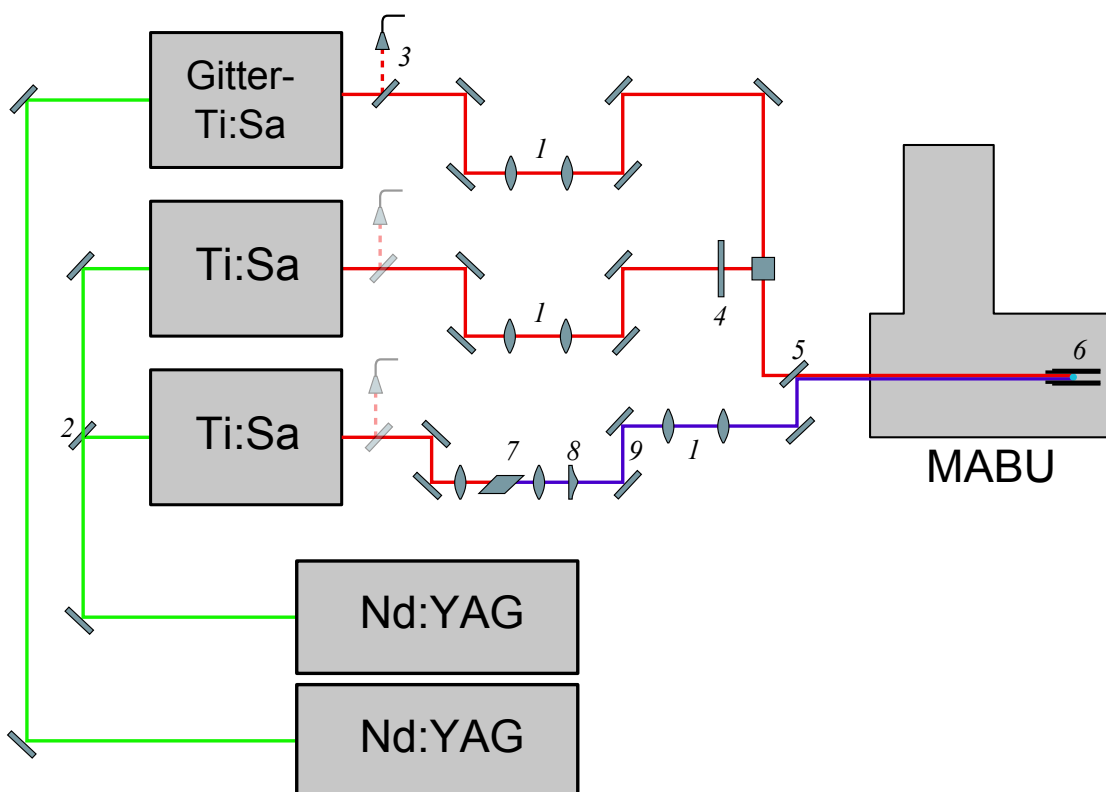


Abb. 4.7.: Gesamtaufbau zur Resonanzionisationsspektroskopie an Np. **Strahlführung:** (1) Teleskope zur Strahlfokussierung, (2) Spiegel mit 50%-Reflektivität zur Aufteilung des Pumpstrahls auf die konventionellen Ti:Sa, (3) Teilreflektierender Spiegel zur Abzweigung eines Probestrahls für die Überprüfung der zeitlichen Synchronisation und zur Wellenlängenmessung, (4) $\lambda/2$ -Plättchen und polarisationsabhängiger Strahlteilerwürfel zur Überlagerung der fundamentalen Laserstrahlung, (5) dichroitischer Spiegel zur Überlagerung (infra)roter mit blauer Laserstrahlung, (6) Atomstrahlquelle mit Probe. **Frequenzverdoppelung:** (7) BBO-Kristall, (8) Zylinderlinse zur Strahlformung, 9 dichroitische Spiegel zur Abtrennung von nichtverdoppelter (fundamentaler) Laserstrahlung.

4.3. Ergebnisse

4.3.1. Spektroskopie an hochliegenden Zuständen

Zur Identifikation geeigneter Zustände für die dreistufige Resonanzionisation von Np wurde die in Abb. 4.8 grafisch veranschaulichte Vorgehensweise verfolgt: Ein aus der Literatur bekannter Energiezustand wird als FES mit frequenzverdoppelter Laserstrahlung eines konventionellen Ti:Sa-Lasers populiert. Gleichzeitig wird der ebenfalls eingestrahelte Spektroskopielaser durchgestimmt. Dabei kommt es unregelmäßig zur Anregung von hochliegenden Ener-

giezuständen aus den FES heraus. Diese hochliegenden Energieniveaus werden mit Strahlung aus dem zweiten konventionellen Ti:Sa-Laser nichtresonant ionisiert. Durch Auftragung der Ionenzählrate auf Masse 237 gegen die Wellenzahl des Spektroscopielasers wird folglich ein Spektrum mit atomaren Zuständen erhalten, die vom gewählten FES aus zugänglich sind.

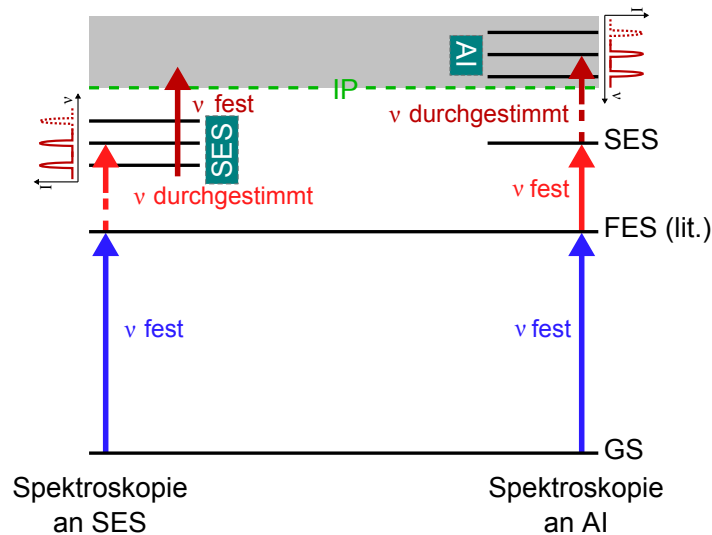


Abb. 4.8.: Prinzipielle Vorgehensweise in der RIS zur Spektroskopie an hochliegenden (links) und autoionisierenden Zuständen (AI, rechts). Beim Durchstimmen der Wellenzahl ν eines der drei Ti:Sa-Laser werden gelegentlich Niveaus resonant angeregt; dies führt zu einem Zuwachs in der Ionisationsrate.

Als FES wurden insgesamt neun Zustände ausgewählt, deren Energie und spektroskopische Eigenschaften in Tab. 4.1 zusammengefasst sind. Von diesen FES sind die Drehimpulsquantenzahl J , die Breite w der HFS und zum Teil auch die A - und B -Faktoren der HFS bekannt. In keinem Fall stehen Informationen über die Konfiguration der Zustände zur Verfügung. Entsprechend der Datenlage erfolgte die Auswahl der FES nach folgenden Kriterien:

- Laserstrahlung der zur Anregung benötigten Wellenlänge muss mit hoher Leistung zur Verfügung stehen,
- es soll dennoch ein möglichst breiter Energiebereich abgedeckt werden,
- Die Drehimpulsquantenzahl J des Grundzustands beträgt $11/2$; entsprechend können nur Zustände mit $J = 9/2, 11/2$ und $13/2$ berücksichtigt werden,
- aufgrund der geraden Parität des Grundzustands muss der FES eine ungerade Parität besitzen.

E (cm ⁻¹)	J	w (cm ⁻¹)	A (10 ⁻³ cm ⁻¹)	B (10 ⁻³ cm ⁻¹)
25277,64	9/2	0,477	–	–
25589,62	9/2	0,620	–	–
26925,17	9/2	1,615	–	–
25551,93	11/2	1,434	–	–
26264,37	11/2	1,289	37,46	-32,6
24798,03	13/2	0,900	–	–
25075,15	13/2	1,715	49,02	8,8
25291,23	13/2	0,597	–	–
26245,55	13/2	0,976	27,8	-20,2

Tab. 4.1.: Lage und bekannte spektroskopische Daten [110] der neun Zustände, die für die RIS als FES genutzt wurden. Weitere Erläuterungen im Text.

Mit den verschiedenen FES als Ausgangspunkt und dem Durchstimmbereich des Spektroskopielasers von 11500 - 13800 cm⁻¹ konnte grob der Energiebereich des Atoms zwischen 36500 und 40000 cm⁻¹ spektroskopiert werden. Die so erhaltenen Spektren (Anhang A ab S. 174) zeigen auf den ersten Blick die große Anzahl an Zuständen in diesem Energiebereich. Zur Auswertung wurden die aufgenommenen Spektren in das open-source-Programm Fityk [118, 119] eingelesen und zunächst durch Anlegen einer *spline*-Funktion der Untergrund geglättet. Anschließend erfolgte eine weitgehend automatisierte Anpassung von Gaußprofilen der Form

$$y = h \exp \left(- \ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_c}{w} \right)^2 \right) \quad (4.54)$$

an die Linien (mit h : Peakhöhe, ν : Wellenzahl, ν_c : Peaklage, w : Linienbreite). Für jede einzelne Linie wurde die Anpassung händisch kontrolliert. An stark verrauschten Linien erfolgte keine Anpassung, ebenso für Linien, deren Höhe weniger als 5% der höchsten betrug. Mit diesem Ansatz konnten über 900 Linien aus den Spektren extrahiert werden. Abb. 4.9 zeigt einen kurzen Ausschnitt aus drei Spektren inklusive der an die Messdaten angepassten Gaußkurven. Eine klare Auflösung der HFS ist nicht erkennbar, die typischen Linienbreiten liegen zwischen 0,2 und 0,3 cm⁻¹. Teilweise werden deutliche Asymmetrien der Linien beobachtet, die auf HFS zurückgeführt werden. Die Genauigkeit der Energieangaben für die gemessenen Linien ist daher begrenzt und wird auf 0,5 cm⁻¹ geschätzt.

Zur Zuordnung der Linien zu Energieniveaus wurden anschließend die Linien aus den verschiedenen Spektren miteinander verglichen. Eine Zuordnung einer Linie zu einem Zustand erfolgte nur, wenn Linien entsprechender Energie in mindestens zwei Spektren aufgetreten sind. Dies bedeutet, dass der jeweilige Zustand von zwei oder mehr FES aus angeregt werden

kann. Beim Vergleich der Peaklagen wurde davon ausgegangen, dass zwei Linien dem gleichen Zustand zugeordnet werden können, wenn sich ihre Energie um weniger als $0,25 \text{ cm}^{-1}$ unterscheidet. Insgesamt konnten so 177 bisher unbekannte, hochliegende Energieniveaus von Np identifiziert werden. Eine Auflistung der Zustände befindet sich im Anhang ab S. 177. Teilweise ist auch eine Zuordnung oder Einschränkung der Drehimpulsquantenzahl J für die neu identifizierten Energieniveaus möglich. Hierzu wird die Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ genutzt: Kann ein Zustand von FES mit $J = 9/2$, $J = 11/2$ und $J = 13/2$ aus angeregt werden, so muss seine Drehimpulsquantenzahl $J = 11/2$ betragen, in anderen Fällen ist lediglich eine Einschränkung von J möglich. In Abb. 4.9 wird die Vorgehensweise zur Zuordnung von J exemplarisch gezeigt.

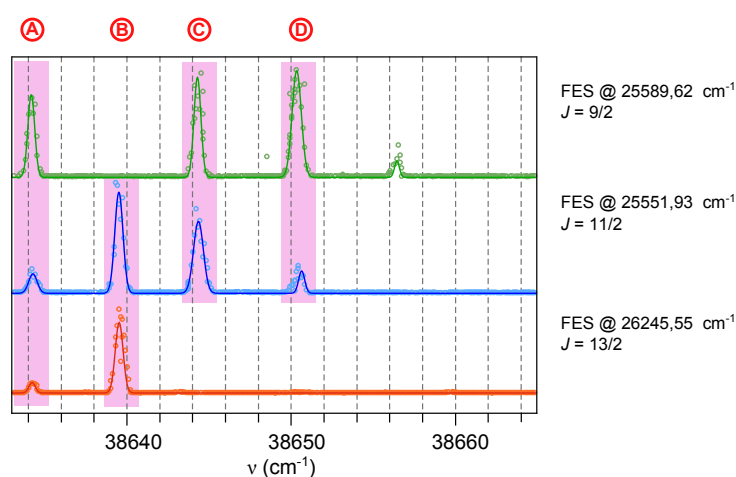


Abb. 4.9.: Ausschnitte aus drei Spektren mit angepassten Gaußfunktionen. Für die Anregung jedes Spektrens wurden FES mit unterschiedlichem J genutzt. Damit gelingt die Zuordnung der Linien zu Energieniveaus mit A: $J = 11/2$, B: $J = 11/2 - 13/2$, C, D: $J = 9/2 - 11/2$. Es ist nicht vollständig gesichert, dass die den Linien C und D zugrunde liegenden Zustände tatsächlich nicht vom FES mit $J = 13/2$ angeregt werden können, da die entsprechenden Übergänge möglicherweise zu schwach sind, um beobachtet zu werden. Auf eine Festlegung von $J = 9/2$ für diese Niveaus wurde daher verzichtet.

In den durch RIS erhaltenen Daten fällt die große Zustandsdichte im spektroskopierten Energiebereich auf. Ursache hierfür ist die starke Abschirmung des $5f$ -Orbitals von der Kernladung, die bereits im Zusammenhang mit den Oxidationsstufen des Elements angesprochen wurde (s. S. 10). Durch ihre nahe beieinander liegenden Energien können die Elektronen des $6d$ und $7s$ -Orbitals mit denen des $5f$ -Orbitals wechselwirken, wodurch es zu einer Aufspaltung des $5f$ -Niveaus in zahlreiche Unterzustände kommt [120]. Die große Zahl an hochliegenden Zuständen, die durch RIS identifiziert wurden, ist für die weitere Methodenentwicklung der RIMS einerseits vorteilhaft, da prinzipiell alle diese Niveaus als SES in Frage kommen und somit sehr

viele verschiedene Anregungsschemata entwickelt werden können. Andererseits muss berücksichtigt werden, dass die Energieniveaus auch als Fallenzustände auftreten können und somit die Anregungswahrscheinlichkeit des Np über mehrere Stufen herabgesetzt ist [115].

4.3.2. Spektroskopie an autoionisierenden Zuständen

Die Spektroskopie an autoionisierenden Zuständen erfolgte nach einer ähnlichen Vorgehensweise wie die Suche nach hochliegenden Energieniveaus (s. Abb. 4.8). Ausgangspunkte waren zehn zuvor identifizierte SES, die zweistufig-resonant mit Strahlung aus den konventionellen Ti:Sa-Lasern populiert wurden (s. Tab. 4.2). Zur Anregung von AI aus den SES heraus wurde der Spektroskopielaser durchgestimmt.

E_{FES} (cm ⁻¹)	J_{FES}	E_{SES} (cm ⁻¹)	J_{FES}
25277,64	9/2	37557,9	9/2 - 11/2
	9/2	38378,2	7/2 - 11/2
25551,93	11/2	38248,5	11/2 - 15/2
	11/2	38517,8	11/2
26264,37	11/2	38844,1	9/2 - 11/2
	11/2	39108,3	11/2 - 13/2
24798,03	13/2	37727,7	11/2
	13/2	38016,7	11/2 - 15/2
25075,15	13/2	37136,4	11/2
	13/2	38069,8	11/2 - 15/2

Tab. 4.2.: Lage und Drehimpulsquantenzahl J der als SES ausgewählten Zustände. In der ersten und zweiten Spalte sind zusätzlich die Energie und Drehimpulsquantenzahl der zugehörigen FES angegeben.

Aufgrund der zur Spektroskopie an hochliegenden Energieniveaus sehr ähnlichen experimentellen Vorgehensweise muss bei der Suche nach AI berücksichtigt werden, dass mit dem Spektroskopielaser nicht nur AI aus dem jeweils gewählten SES angeregt werden, sondern es zusätzlich erneut zur Population hochliegender Energieniveaus aus dem FES kommt. Durch einen Abgleich des erhaltenen Spektrums mit einem vom gleichen FES aus angeregten Spektrum hochliegender Zustände können die resultierenden Linien jedoch leicht identifiziert werden. Abb. 4.10 zeigt einen Ausschnitt aus einem AI-Spektrum. Zur Anregung des Spektrums wurde ein FES bei 25075,15 cm⁻¹ und ein SES bei 38069,8 cm⁻¹ genutzt. Zum Vergleich ist gleichzeitig ein Ausschnitt aus dem Spektrum hochliegender Zustände zum gewählten FES gezeigt.

Bereits in dem kurzen Ausschnitt aus dem Spektrum autoionisierender Resonanzen wird deutlich, dass die Zustandsdichte um das IP von Np ähnlich hoch ist, wie dies bereits für die hoch-

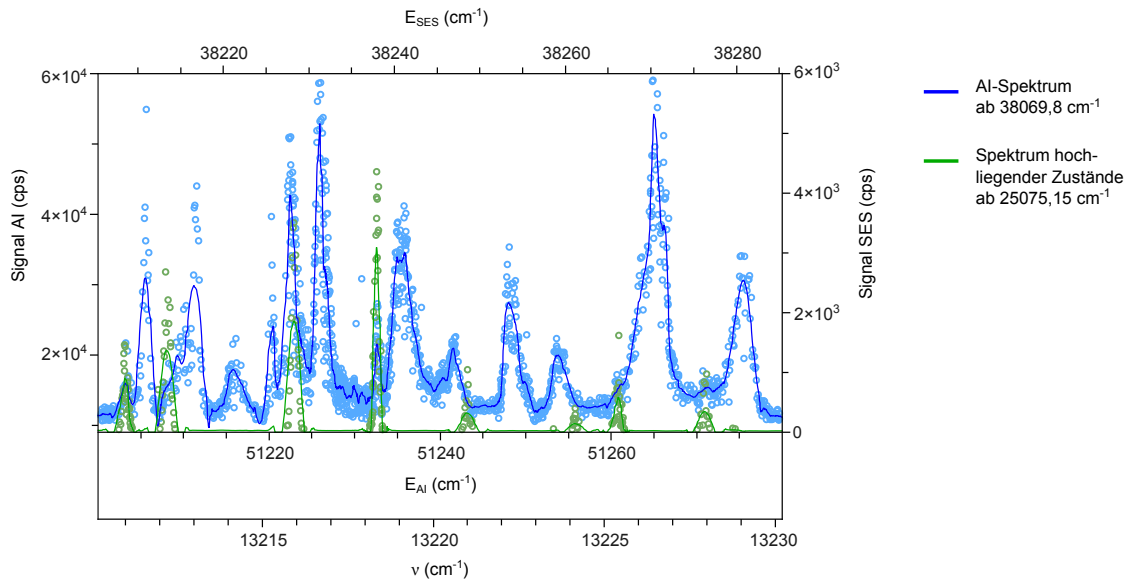


Abb. 4.10.: Ausschnitt aus einem Spektrum autoionisierender Resonanzen und einem Spektrum hochliegender Zustände. Zur Anregung wurde jeweils der gleiche FES bei $25075,15 \text{ cm}^{-1}$ genutzt, für das AI-Spektrum ein SES bei $38069,8 \text{ cm}^{-1}$. Auf einer zusätzlichen x-Achse ist die Wellenzahl ν des Spektroskopielasers aufgetragen. Die hochliegenden Energieniveaus tauchen im AI-Spektrum erneut auf bzw. überlagern mit den AI.

liegenden Energieniveaus beobachtet wurde. Die Übergänge in die AI sind jedoch breiter als bei gebundenen Zuständen, teilweise zeigen die Linien deutliche Asymmetrien. Die von U. Fano [121] beschriebenen, typischen Linienformen der AI werden allerdings höchstens im Ansatz beobachtet, da die AI häufig überlappen bzw. durch Linien der erneut angeregten SES überlagert sind. Wie bereits bei den hochliegenden Zuständen wird beobachtet, dass manche AI aus mehreren SES bevölkert werden können. Bedingt durch die Breite und Dichte der Linien im AI-Spektrum ist ihre eindeutige Zuordnung zu diskreten Energieniveaus nach der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise allerdings kaum möglich. Eine Auswahl von rund 150 starken AI-Resonanzen findet sich ab S. 179 im Anhang. Aufgrund der Breite der Linien wird die Genauigkeit der Energieangaben für die AI auf 1 cm^{-1} geschätzt.

Die Überhöhung des Signals durch die AI ist gegenüber nichtresonanter Ionisation eher schwach, selbst für Übergänge in AI mit hoher Intensität wird lediglich ein um einen Faktor fünf höheres Signal beobachtet. Für die im nächsten Abschnitt vorgestellten Anregungsschemata wurden aus den gemessenen Spektren die jeweils stärksten AI ausgewählt.

4.3.3. Entwicklung und Charakterisierung von Anregungsschemata

Anhand der spektroskopisch ermittelten Daten wurden neun dreistufig-resonante Anregungsschemata für Np entwickelt. Diese teilen sich fünf Zustände als FES und unterscheiden sich alle bezüglich ihrer SES. Zur genaueren Charakterisierung dieser Schemata wurden unter anderem ihre Übergänge mit erhöhter Auflösung spektroskopiert (*Detailscans*). Hierzu wurden konventionelle Ti:Sa-Laser eingesetzt, deren Linienbreite mit 3 - 5 GHz ($0,10 - 0,17 \text{ cm}^{-1}$) etwas geringer ist als die des Spektroskopielasers. Auch mit diesem Lasersystem ist eine vollständige Auflösung der HFS nicht möglich. Bei einigen Übergängen spiegelt sich die HFS jedoch in Form einer mehr oder weniger ausgeprägten Struktur in den Spektren wider. Eine umfassende theoretische Interpretation der beobachteten Strukturen ist nicht denkbar. Für den Grundzustand und einige der FES sind *A*- und *B*-Faktoren bekannt, so dass die Lage der am ersten Übergang beteiligten Hyperfeinniveaus in diesen Fällen berechnet werden kann. Für die Struktur der aufgenommenen Spektren ist jedoch auch entscheidend, aus welchen Hyperfeinkomponenten des FES eine weitere Anregung in den SES und AI erfolgt. Für viele SES fehlt bereits die genaue Festlegung der Drehimpulsquantenzahl, die Berechnung der Lage einzelner Hyperfeinzustände ist aufgrund fehlender spektroskopischer Daten für alle SES unmöglich.

Bedingt durch die endliche Linienbreite der Laser werden nicht alle Hyperfeinübergänge mit gleicher Leistung angeregt. Für die FES, deren in [110] dokumentierte Lagen größtenteils berechnete Schwerpunkte der in Hohlkathodenspektren beobachteten HFS sind [122], resultieren hieraus kleine Abweichungen in der Lage des Resonanzmaximums. Für eine effiziente Ionisation der Probenatome muss die Lage der Resonanzmaxima für alle Übergänge im konkreten Anregungsschema aber genau bekannt sein. Besonders anschaulich in diesem Zusammenhang sind sogenannte *2D-Scans*. Bei der Aufnahme dieser Spektren wird der zur Anregung des SES genutzte Laser bei verschiedenen Anregungsenergien für den FES durchgestimmt. Aus den erhaltenen Einzelspektren kann dann eine „Landkarte“ erzeugt werden⁸, deren Ebene von den Energien der beiden Laser aufgespannt wird, die Ionenzählrate wird durch Höhenlinien wiedergegeben. Beim Vorliegen breiter HFS im FES und SES kann in den 2D-Scans eine ausgeprägte Struktur beobachtet werden, aus der grob erkennbar wird, zwischen welchen *Bereichen* der beteiligten HFS die stärksten Übergänge ablaufen.

Zusätzlich zu den spektroskopischen Untersuchungen wurden für einige Anregungsschemata die Sättigungsleistungen der genutzten Übergänge bestimmt. Zur Bestimmung der Sättigungsleistung wurde der Laserstrahl, der den betrachteten Übergang anregt, mit einem Neu-

⁸Die Anfertigung der 2D-Scans erfolgte aus jeweils 10 - 15 SES-Detailscans mit verschiedenen Anregungsenergien für den FES. Zur Berechnung der dreidimensionalen Abbildungen wurde für diese Arbeit ein kurzes Script in der Programmiersprache Python geschrieben. Fehlende Datenpunkte werden darin durch kubische Interpolation aus Nachbardaten berechnet.

traldichtefilter abgeschwächt und die Ionenzählrate für die jeweilige Leistung notiert. An die erhaltenen Daten wurden in Anlehnung an Gl. 4.34 Sättigungskurven der Form

$$Signal = U + a \frac{P/P_s}{P/P_s + 1} \quad (4.55)$$

angepasst und daraus die Sättigungsleistung P_s ermittelt, U beschreibt den Untergrund des Signals. In einigen Fällen trat eine Abweichung von der Kurvenform aus Gl. 4.55 auf, die durch einen zusätzlichen Beitrag nichtresonanter Ionisation zum Ionensignal hervorgerufen wird. Da die nichtresonante Ionisation kein Sättigungsverhalten zeigt, kann ihr Beitrag über einen zusätzlichen, linearen Term $q P$ in die Sättigungsgleichung eingefügt werden:

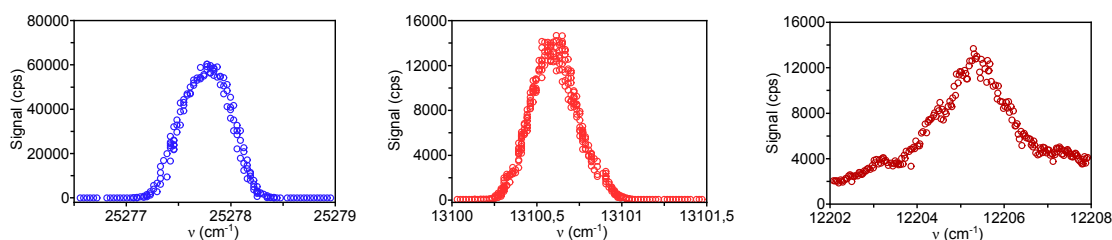
$$Signal = U + a \frac{P/P_s}{P/P_s + 1} + q P \quad (4.56)$$

Sättigungskurven wurden für die Anregungsschemata B, D, F, H und I aufgenommen. Diese Schemata nutzen alle unterschiedliche FES. Bei Schema I erlaubt die Qualität der erhaltenen Daten leider nicht die Bestimmung von P_s .

Anregungsschema A

Beteiligte Übergänge:

Anregungsschema A nutzt einen FES bei $25277,8 \text{ cm}^{-1}$, einen SES bei $38378,4 \text{ cm}^{-1}$ und einen AI bei 50584 cm^{-1} . Die genaue Energie der Übergänge weicht also geringfügig von den in Tab. 4.2 angegebenen Werten ab. Die Abweichung liegt jedoch innerhalb der Genauigkeit, mit der die Lage der Zustände bestimmt wurde ($0,5 \text{ cm}^{-1}$). Für den FES ist in [110] eine Breite der HFS von $0,47 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Der Zustand ist also relativ schmal, was sowohl durch die Detailscans als auch durch den 2D-Scan gut wiedergegeben wird. Eine Berechnung der Energie einzelner Hyperfeinübergänge ist wegen der unbekanntenen A - und B -Faktoren nicht möglich.



a) FES: $\nu_{max} = 25277,8 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,47 \text{ cm}^{-1}$, b) SES: $\nu_{max} = 13100,6 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,28 \text{ cm}^{-1}$, c) AI: $\nu_{max} = 12205,4 \text{ cm}^{-1}$, w : n. b.

Abb. 4.11.: Detailscans über die an Anregungsschema A beteiligten Übergänge mit genauer Lage ν_{max} der Resonanzmaxima. Für den FES und SES sind die Halbwertsbreiten w der aufgenommenen Linien angegeben.

Der 2D-Scan (Abb. 4.12) zeigt, dass die Übergänge in den FES und den SES kaum gegeneinander verstimmt werden können, was auf eine schmale HFS der beteiligten Zustände schließen lässt.

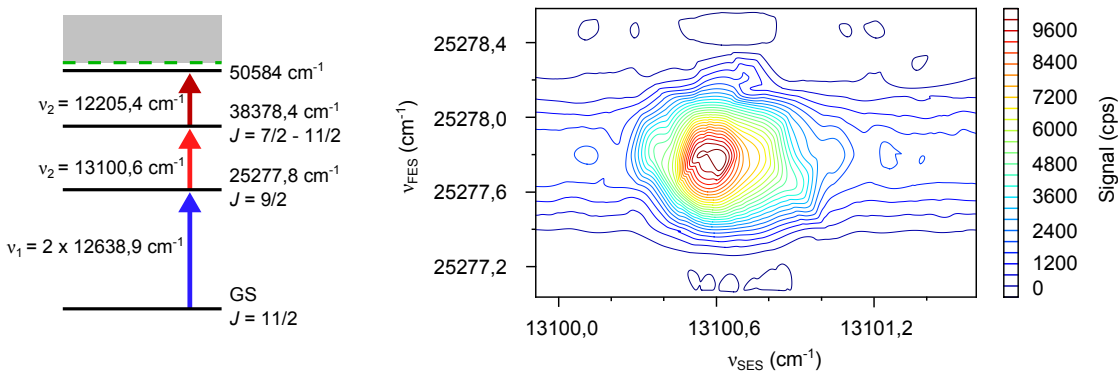


Abb. 4.12.: Anregungsschema A und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte des Schemas.

Anregungsschema B

Beteiligte Übergänge:

Anregungsschema B verwendet den gleichen FES wie Anregungsschema A. Der genutzte SES liegt bei $37558,0 \text{ cm}^{-1}$, im dritten Schritt wird ein AI-artiger Zustand knapp unterhalb des IP bei 50520 cm^{-1} populiert. Der SES zeigt mit etwa $0,6 \text{ cm}^{-1}$ eine etwas höhere Linienbreite. Aufgrund der niedrigen Sättigungsleistung des Übergangs in den SES (s. S. 68) muss Sättigungsverbreiterung hier unbedingt in Betracht gezogen werden.

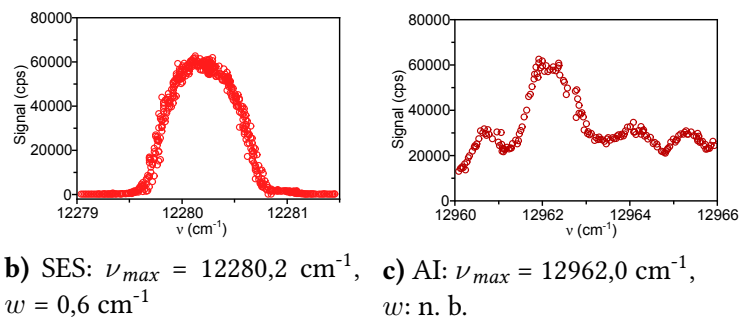


Abb. 4.13.: Detailscans über die an Anregungsschema B beteiligten Übergänge mit genauer Lage ν_{max} der Resonanzmaxima (Detailscan zum FES bei Anregungsschema A/Abb. 4.11). Für den SES ist die Halbwertsbreite w der aufgenommenen Linie angegeben.

Der 2D-Scan (Abb. 4.14) reproduziert die Halbwertsbreiten der Übergänge in den FES und SES erneut sehr gut. Bedingt durch die schmale HFS des ersten Anregungsschritts wird zwar keine Diagonalstruktur gesehen, die Verbreiterung des Übergangs in den SES fällt jedoch auch hier auf.

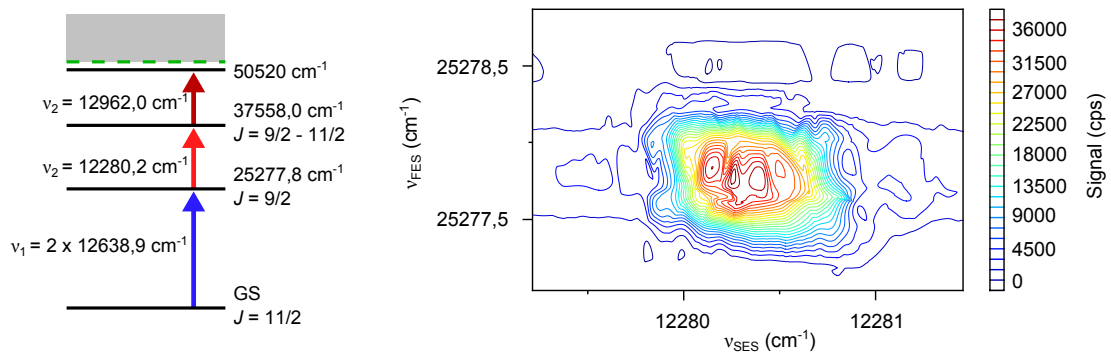


Abb. 4.14.: Anregungsschema B und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte des Schemas.

Sättigungsleistungen:

Für Anregungsschema B wurden die zur Sättigung der beteiligten Übergänge nötigen Laserleistungen bestimmt. Für die ersten beiden Anregungsschritte werden nur moderate Leistungen benötigt. Auch für den dritten Schritt ist ansatzweise Sättigung erkennbar, vollständig kann der Übergang mit der zur Verfügung stehenden Laserleistung jedoch nicht gesättigt werden. Der Verlauf der Sättigung für die Anregung des SES zeigt eine Abweichung von Gl. 4.55,

die durch zusätzliche Anpassung eines linearen Terms kompensiert werden kann (Gl. 4.56). Der zu erwartende Verlauf der Sättigungskurve ohne den linearen Anteil ist gestrichelt in Abb. 4.15 b eingezeichnet.

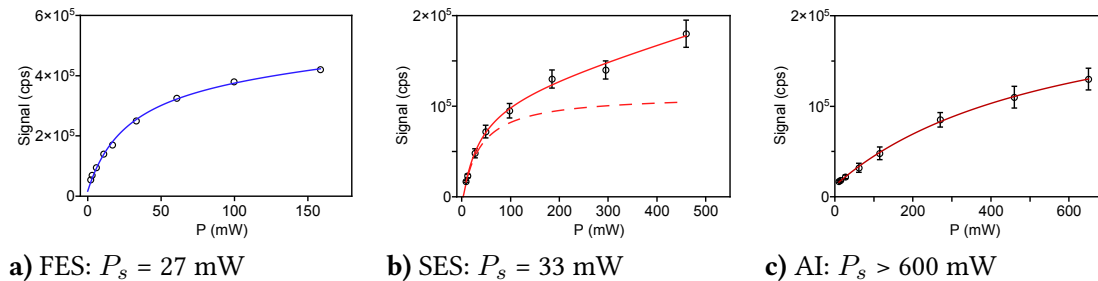


Abb. 4.15.: Sättigungskurven und -leistungen für die Übergänge in Anregungsschema B. Gestrichelte Linie: Verlauf der Sättigungskurve ohne linearen Anteil durch nichtresonante Anregung.

Anregungsschema C

Beteiligte Übergänge:

Anregungsschema C verwendet einen FES bei $25075,1 \text{ cm}^{-1}$ und einen SES bei $37136,6 \text{ cm}^{-1}$. Im dritten Schritt wird ein AI-artiger Zustand direkt am IP bei 50534 cm^{-1} populiert. Im Detailscan zeigt der Übergang in den FES eine stark asymmetrische Struktur (s. Abb. 4.16 a). Das Resonanzmaximum wird bei $25075,1 \text{ cm}^{-1}$ erreicht, zu niedrigerer Energie hin hat die Linie eine ausgeprägte Schulter. Nach [110] beträgt die Breite der HFS für diesen Zustand $1,72 \text{ cm}^{-1}$, so dass die Schulter möglicherweise auf HFS zurückgeführt werden kann.

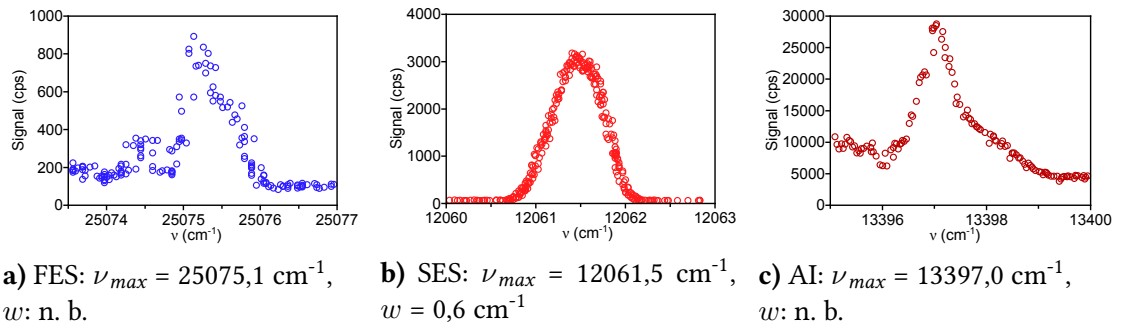


Abb. 4.16.: Detailscans über die an Anregungsschema C beteiligten Übergänge mit genauer Lage ν_{max} der Resonanzmaxima. Für den SES ist die Halbwertsbreite w der aufgenommenen Linie angegeben.

Zum besseren Verständnis der beobachteten Struktur wurden die Hyperfeinübergänge vom Grundzustand in den FES unter Verwendung von Gl. 4.45, 4.47 und 4.48 berechnet (Tab. 4.3). Das simulierte Spektrum in Abb. 4.17 zeigt eine Abflachung in Richtung niedrigerer Energie, jedoch keine Schulter. Hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass in die Simulation keine weiteren Ionisationsschritte eingehen. Die genaue Form des Spektrums im Detailscan hängt aber wesentlich davon ab, wie genau der FES wieder entvölkert wird, also von der Lage der Hyperfeinkomponenten des SES und der Energie der zur weiteren Anregung genutzten Laserstrahlung.

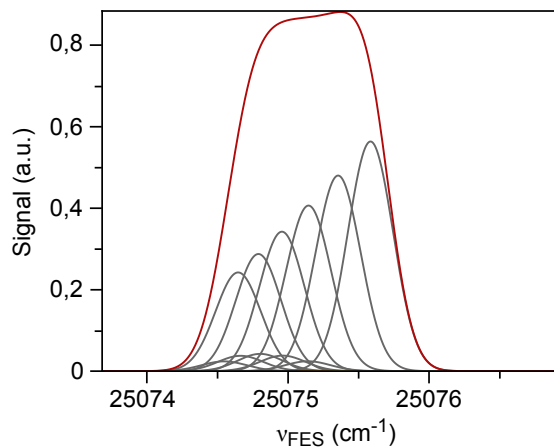


Abb. 4.17.: Simuliertes Anregungsspektrum für den Übergang vom Grundzustand in den FES für einen Laser mit einer Linienbreite von 5 GHz (0,16 cm⁻¹). Die grauen Kurven geben die Spektren der einzelnen Hyperfeinübergänge wieder, die rote die Summe über diese Einzelspektren.

F_{GZ}	F_{FES}	S	ν_{HFS}	F_{GZ}	F_{FES}	S	ν_{HFS}
3	4	0,10	25074,65	7	6	0,00	25074,62
4	4	0,01	25074,55		7	0,02	25074,96
	5	0,12	25074,79		8	0,19	25075,35
5	4	0,00	25074,42	8	7	0,00	25074,75
	5	0,02	25074,66		8	0,01	25075,14
	6	0,14	25074,96		9	0,23	25075,58
6	5	0,00	25074,51				
	6	0,02	25074,80				
	7	0,16	25075,14				

Tab. 4.3.: Berechnete Energien ν_{HFS} der Übergänge zwischen einzelnen Hyperfeinzuständen des Grundzustands und des FES. S : relative Stärke des Übergangs. Eingesetzte Werte: $I = 5/2$, $J_{GZ} = 11/2$, $J_{FES} = 13/2$, $A = 49,02 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $B = 8,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $E_g = 25075,15 \text{ cm}^{-1}$.

Die Breite der Struktur im Detailscan wird gut durch die Simulation wiedergegeben, so dass für die beobachtete Schulter tatsächlich HFS als Ursache angenommen werden kann. Die breite HFS im ersten Anregungsschritt ist auch im 2D-Scan in Form einer ausgeprägten Diagonalstruktur erkennbar. Im Hinblick auf eine möglichst hohe Ionisationseffizienz ist dies nicht optimal, da bei den Linienbreiten der Ti:Sa-Laser nicht alle Hyperfeinübergänge gesättigt werden können.

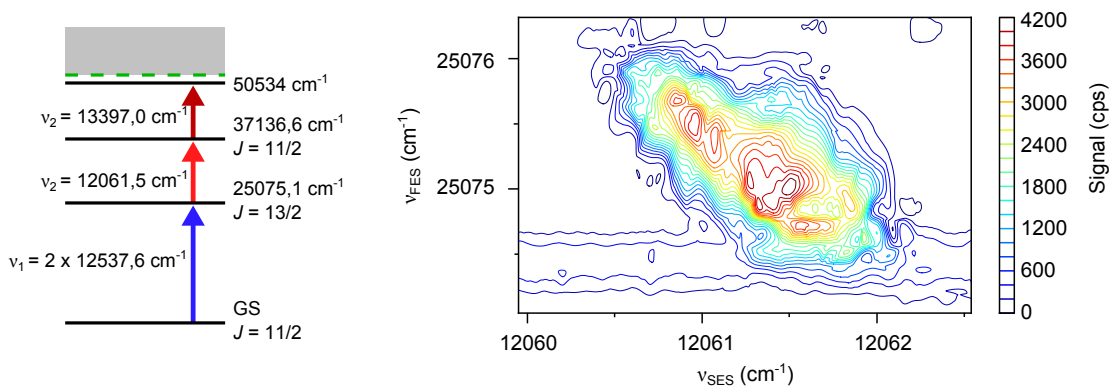


Abb. 4.18.: Anregungsschema C und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte des Schemas.

Anregungsschema D

Beteiligte Übergänge:

Anregungsschema D verwendet den gleichen FES wie Anregungsschema C, SES und AI liegen bei $38069,8 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 51265 cm^{-1} . Die Struktur im 2D-Scan ist weit weniger ausgeprägt als in Anregungsschema C. Offensichtlich unterscheiden sich also die HFS der genutzten SES deutlich.

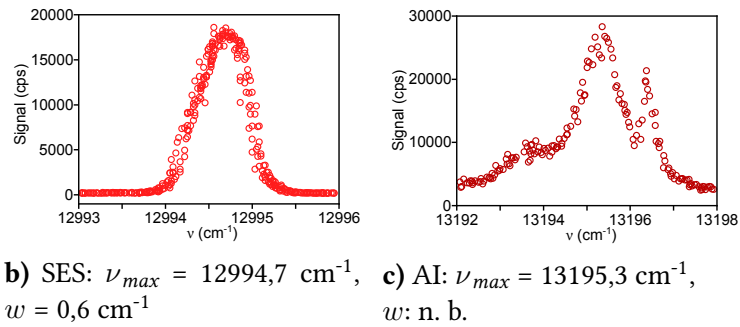


Abb. 4.19.: Detailscans über die an Anregungsschema D beteiligten Übergänge mit genauer Lage ν_{max} der Resonanzmaxima (Detailscan zum FES bei Anregungsschema C/Abb. 4.16). Für den SES ist die Halbwertsbreite w der aufgenommenen Linie angegeben.

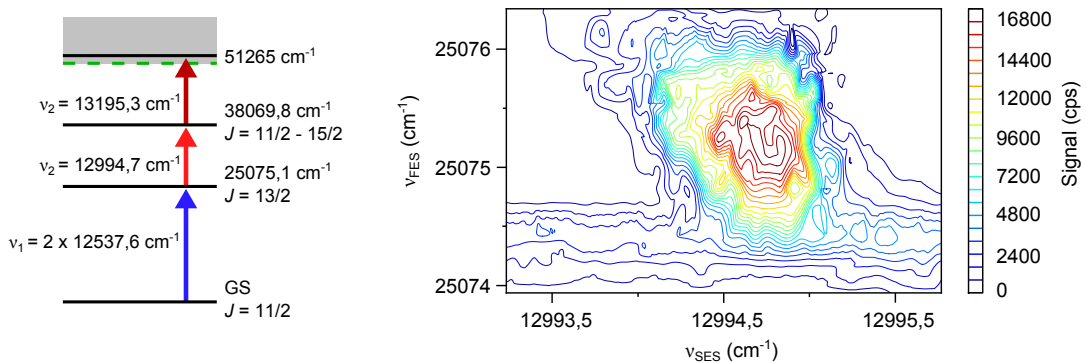


Abb. 4.20.: Anregungsschema D und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte des Schemas.

Sättigungsleistungen:

Für die Übergänge in Anregungsschema D wurden wieder Sättigungsleistungen bestimmt. Die ersten beiden Übergänge sind mit niedrigen Leistungen sättigbar, eine ansatzweise Sättigung wird auch im dritten Schritt beobachtet.

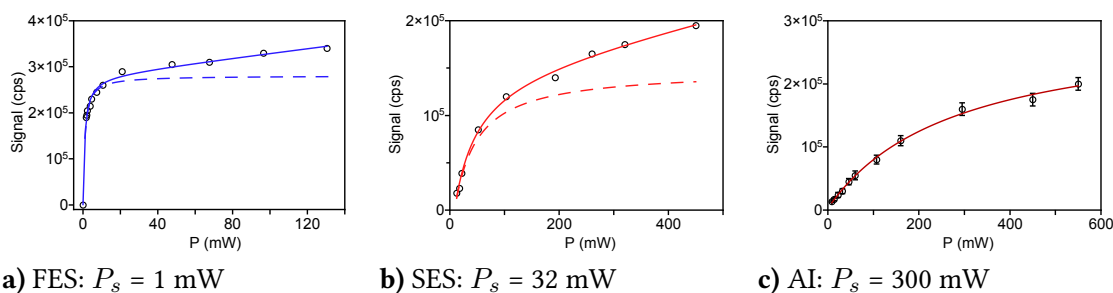


Abb. 4.21.: Sättigungskurven für die Übergänge in Anregungsschema D. Gestrichelte Linien: Verlauf der Sättigungskurve ohne linearen Anteil durch nichtresonante Anregung.

Anregungsschema E

Beteiligte Übergänge:

Anregungsschema E verwendet einen FES bei $25551,9 \text{ cm}^{-1}$, der genutzte SES liegt bei $38517,7 \text{ cm}^{-1}$. Im Ionisationsschritt wird ein AI bei 51628 cm^{-1} populiert. Im ersten Anregungsschritt ist keine auffällige Asymmetrie vorhanden und die Linie mit einer Halbwertsbreite von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ vergleichsweise schmal (s. Abb. 4.22 a). Simulationsrechnungen für die beteiligten Hyperfeinübergänge sind mangels bekannter A - und B -Faktoren nicht möglich.

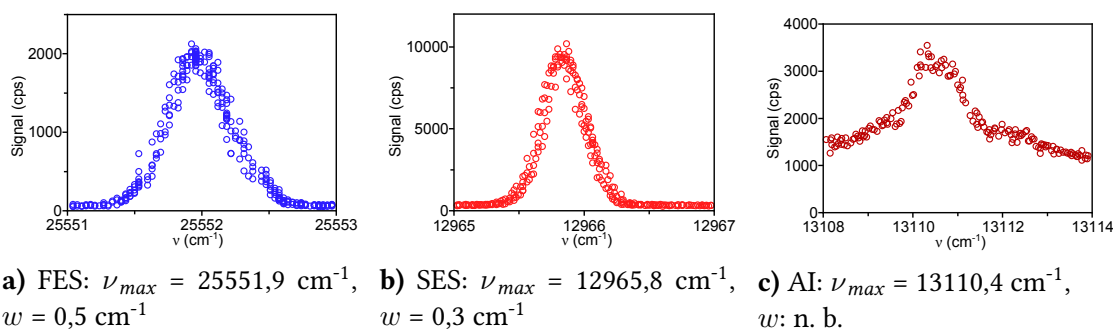


Abb. 4.22.: Detailscans über die an Anregungsschema E beteiligten Übergänge mit genauer Lage ν_{max} der Resonanzmaxima. Für FES und SES sind die Halbwertsbreiten w der aufgenommenen Linien angegeben.

Auch der 2D-Scan (Abb. 4.23) bestätigt die geringe Halbwertsbreite für den Übergang in den FES und liefert keine Hinweise auf eine breite HFS in einem der beteiligten Zustände.

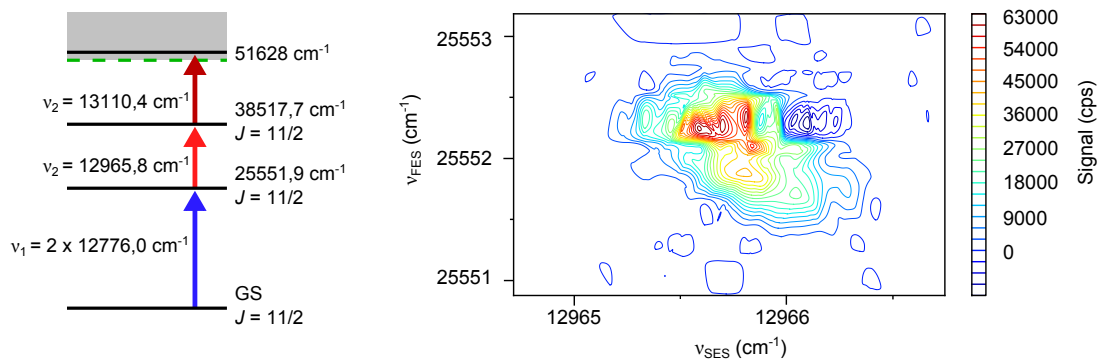
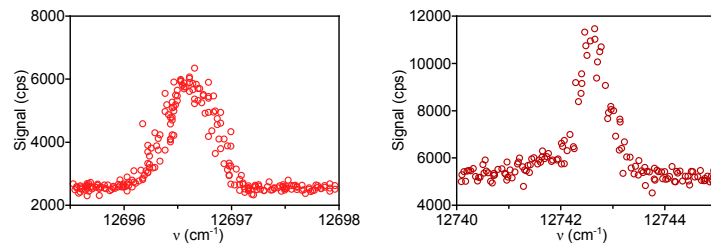


Abb. 4.23.: Anregungsschema E und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte des Schemas.

Anregungsschema F

Beteiligte Übergänge:

Anregungsschema F verwendet den gleichen FES wie Schema E. Als SES wird ein Zustand bei $38248,5 \text{ cm}^{-1}$ angeregt, der genutzte AI liegt bei 50991 cm^{-1} .



a) SES: $\nu_{max} = 12696,6 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,45 \text{ cm}^{-1}$ **b)** AI: $\nu_{max} = 12742,6 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,6 \text{ cm}^{-1}$

Abb. 4.24.: Detailscans über die an Anregungsschema F beteiligten Übergänge mit genauer Lage ν_{max} der Resonanzmaxima und Halbwertsbreiten w der aufgenommenen Linien (Detailscan zum FES bei Anregungsschema E/Abb. 4.22).

Der 2D-Scan ist vergleichbar mit dem in Abb. 4.23 gezeigten (gleicher FES). Eine durch HFS verursachte Struktur ist nicht zu erkennen.

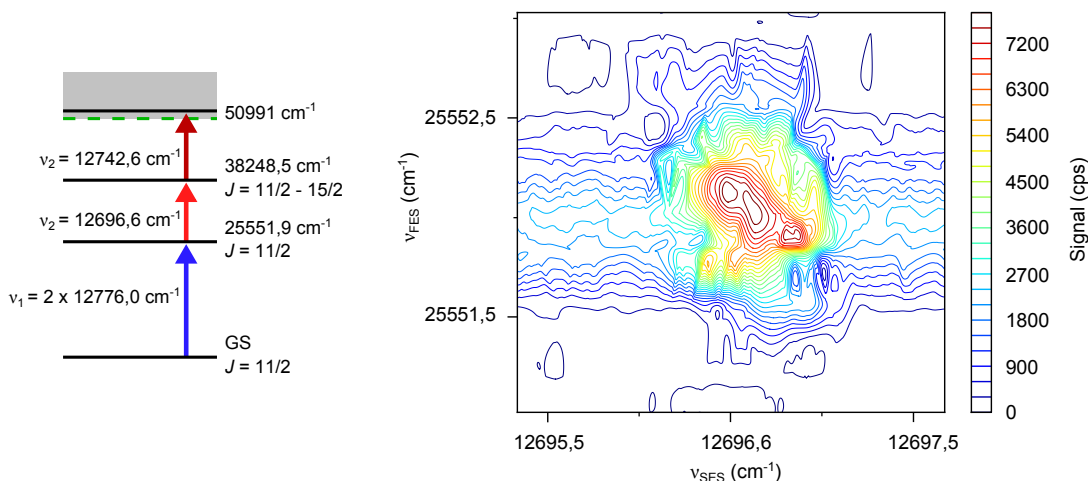


Abb. 4.25.: Anregungsschema F und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte des Schemas.

Sättigungsleistungen:

Für den ersten Anregungsschritt wird einfache Sättigung bei 13 mW erreicht; die Sättigungsleistungen für den zweiten und dritten Anregungsschritt liegen mit über 300 mW jeweils deutlich höher.

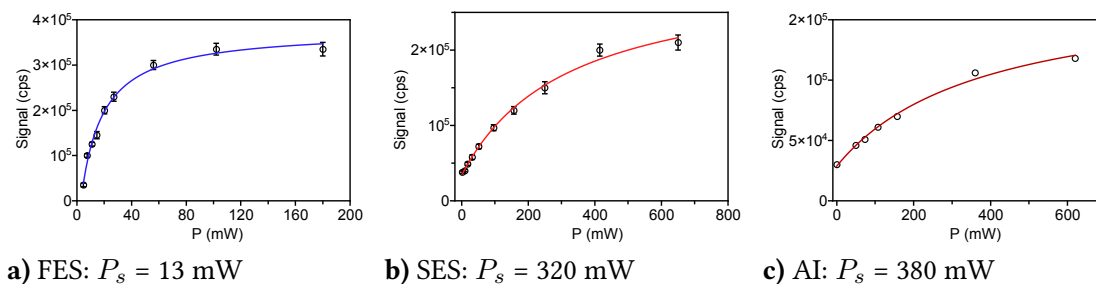


Abb. 4.26.: Sättigungskurven für die Übergänge in Anregungsschema F.

Anregungsschema G

Beteiligte Übergänge:

Der für Anregungsschema G genutzte FES liegt bei 26264,7 cm⁻¹, der SES bei 39108,3 cm⁻¹ und der AI bei etwa 51579 cm⁻¹. Für den Übergang in den FES wird im Detailscan eine Halbwertsbreite von 0,45 cm⁻¹ bestimmt. Dies entspricht dem Wert, der in einer analog zum An-

regungsschema C durchgeführten Simulationsrechnung erhalten wird (ohne Abbildung). Für den Übergang in den SES wird eine asymmetrische, breitere Linie beobachtet.

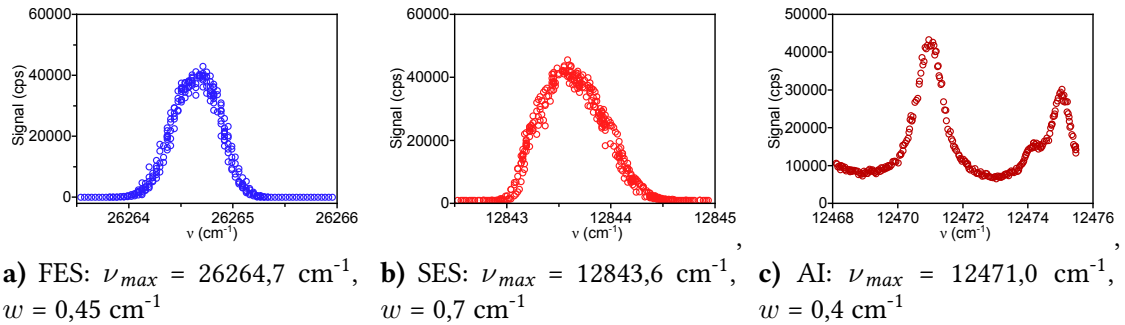


Abb. 4.27.: Detailscans über die an Anregungsschema G beteiligten Übergänge mit genauer Lage ν_{max} der Resonanzmaxima und Halbwertsbreiten w_{max} der Linien.

Im 2D-Scan (Abb. 4.28) fällt eine recht starke Diagonalstruktur auf, die vor allem durch den Übergang in den SES aufgespannt wird.

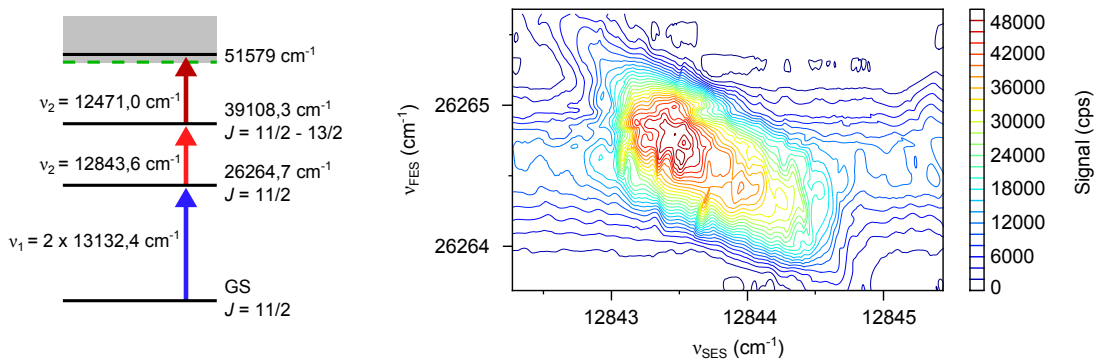


Abb. 4.28.: Anregungsschema G und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte des Schemas.

Anregungsschema H

Beteiligte Übergänge:

Anregungsschema H nutzt den gleichen FES bei $26264,7 \text{ cm}^{-1}$ wie Anregungsschema G. Als SES dient ein Zustand bei $38844,4 \text{ cm}^{-1}$, der AI liegt bei 51147 cm^{-1} .

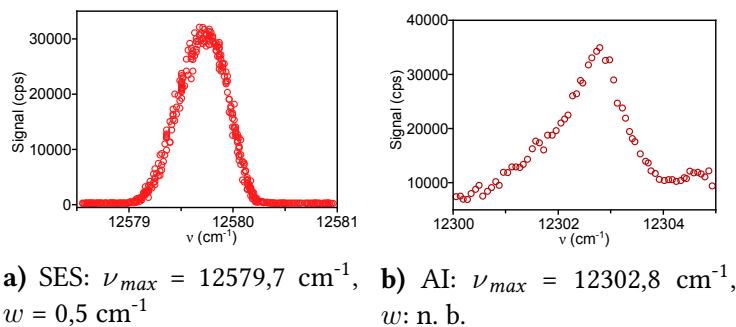


Abb. 4.29.: Detailscans über die an Anregungsschema H beteiligten Übergänge mit genauer Lage ν_{max} der Resonanzmaxima (Detailscan zum FES bei Anregungsschema G/Abb. 4.27). Für den Übergang in den SES ist zusätzlich die Halbwertsbreite w angegeben.

Der 2D-Scan (Abb. 4.30) zeigt eine klare Diagonalstruktur, die erneut primär durch den Übergang in den SES verursacht wird. Die Diagonalstruktur ist allerdings schwächer ausgeprägt als bei Anregungsschema G.

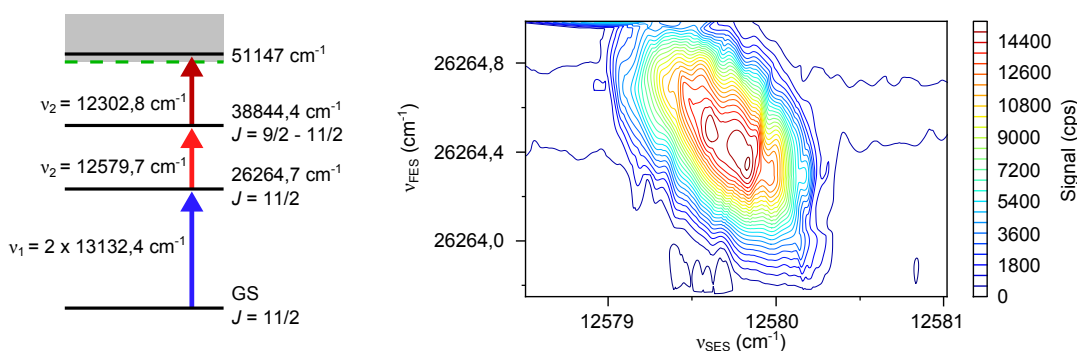


Abb. 4.30.: Anregungsschema H und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte des Schemas.

Sättigungsleistungen:

Die Sättigungsleistungen für die ersten beiden Anregungsschritte wurden zu 14 mW und 15 mW bestimmt. Für den dritten Anregungsschritt ist mit der verfügbaren Laserleistung keine Sättigung möglich.

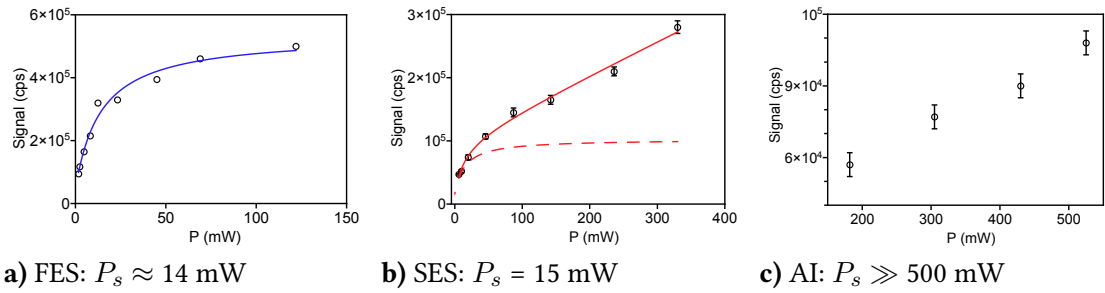


Abb. 4.31.: Sättigungskurven für die Übergänge in Anregungsschema H. Gestrichelte Linie: Verlauf der Sättigungskurve ohne linearen Anteil durch nichtresonante Anregung.

Anregungsschema I

Beteiligte Übergänge:

Anregungsschema I nutzt einen Zustand bei $24798,2$ cm^{-1} als FES. Im Detailscan ist neben dem Übergang in den FES ein zweite, schwächere Linie bei $24797,1$ cm^{-1} zu sehen. Ein Zustand dieser Energie ist in [110] nicht verzeichnet; HFS als Ursache für die Linie kann mangels bekannter A - und B -Faktoren des Zustands zunächst nicht ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zur Hauptlinie kann die zusätzliche Linie allerdings auch beobachtet werden, wenn nur blaue Laserstrahlung eingestrahlt wird, was mehr für einen effizienten Zweiphotonenübergang in einen unbekanntem Zustand spricht. Der für das Anregungsschema gewählte SES liegt bei $38016,7$ cm^{-1} , der AI bei 51124 cm^{-1} . Generell sind die Linien für alle drei Übergänge recht schmal.

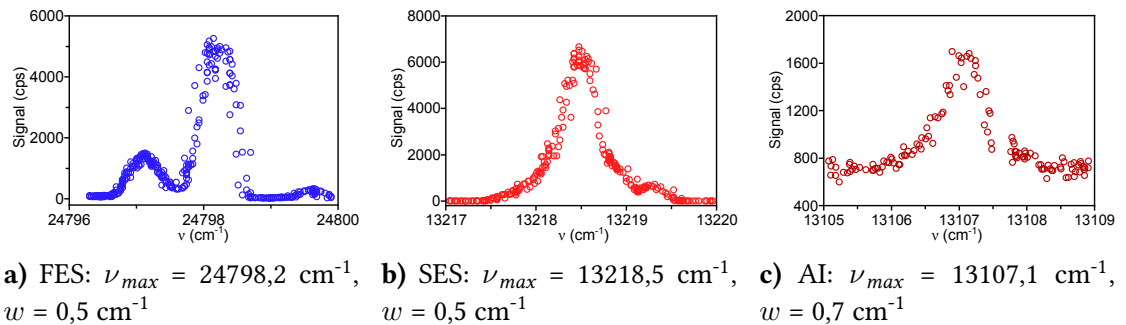


Abb. 4.32.: Detailscans über die an Anregungsschema I beteiligten Übergänge mit genauer Lage der w_{max} der Resonanzmaxima und Halbwertsbreiten ν_{max} der Linien.

Der 2D-Scan von Anregungsschema I ist in Abb. 4.33 dargestellt. Er zeigt keine ausgeprägte Diagonalstruktur und reproduziert die Halbwertsbreiten aus den Detailscans gut.

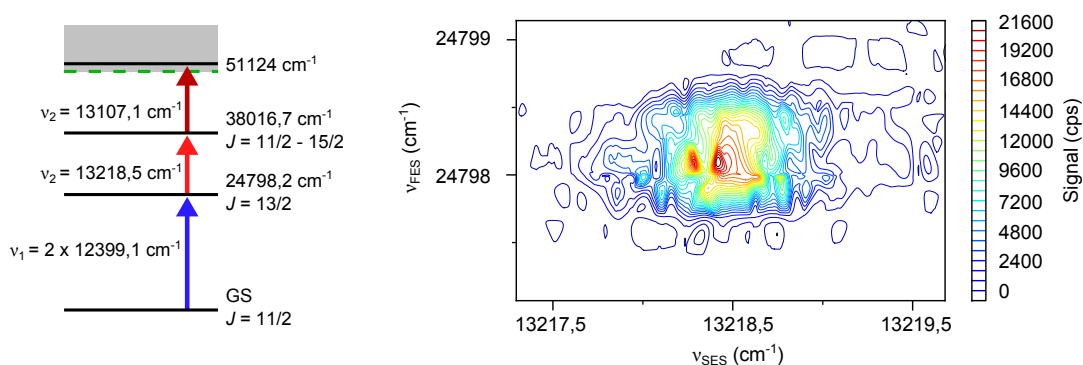


Abb. 4.33.: Anregungsschema I und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte des Schemas.

Schlussfolgerungen

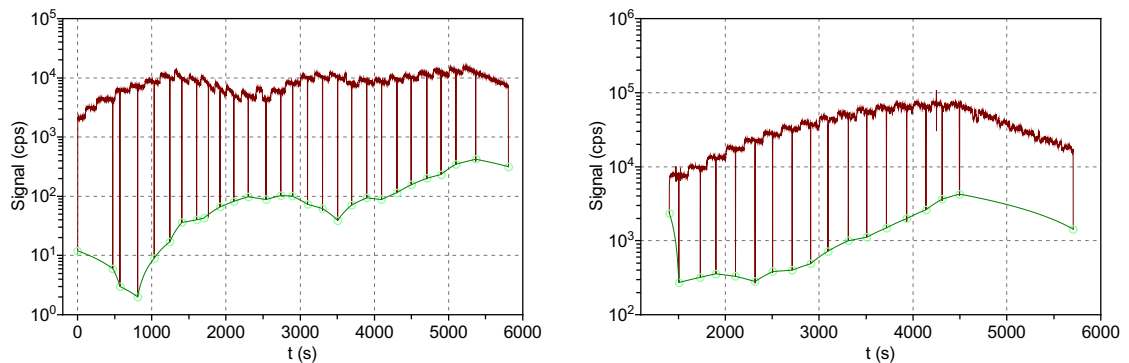
Als Ergebnis der RIS stehen für den Ultrapurennachweis von Np mit RIMS die neun vorgestellten Anregungsschemata zur Verfügung. Während ihrer detaillierten Charakterisierung wurden zwischen den Schemata keine deutlich abweichenden Ionenzählraten beobachtet, was ähnliche Ionisationseffizienzen vermuten lässt. Für die geplante Realisierung des Np-Nachweises an der RIMS-Apparatur im Institut für Kernchemie muss dennoch die Möglichkeit unterschiedlicher Effizienzen in Betracht gezogen werden. Die hier verwendeten Ti:Sa-Laser emittieren aufgrund ihrer größeren Resonatorlänge schmalere Linien und werden senkrecht zum Atomstrahl eingekoppelt, wodurch Beiträge der Dopplerverbreiterung zusätzlich reduziert werden. Für die Schemata, bei denen ausgeprägte HFS im ersten und zweiten Anregungsschritt beobachtet wurde, muss daher untersucht werden, ob eine vollständige Anregung aller Hyperfeinübergänge bei der Laserlinienbreite überhaupt möglich ist. Dies gilt im Besonderen für das Anregungsschema C, aber auch für D, G und H.

4.3.4. Effizienzmessungen

Die hier gezeigten Effizienzmessungen wurden von M. Franzmann an einem Neuaufbau der MABU durchgeführt. Dieser unterscheidet sich grundsätzlich nicht von dem auf S. 54 vorgestellten Aufbau. Durch eine robustere Auslegung von Atomstrahlquelle und Ionenoptik wird aber eine bessere Reproduzierbarkeit der Messungen erzielt. Auch die Transmission der Ionenoptik ist gegenüber der alten Apparatur deutlich erhöht, eine umfassende Beschreibung der neuen MABU kann in [123] nachgelesen werden.

Für die Bestimmung von Nachweiseffizienz und -grenze von Np wurde Anregungsschema B gewählt und Messungen an zwei Proben durchgeführt. Für die erste Probe wurden $1,8 \times 10^{10}$

Atome ^{237}Np elektrolytisch auf Ta-Folie abgeschieden. Eine Beschreibung der Elektrolyse folgt auf S. 99. Für die zweite Probe wurde die gleiche Menge des Isotops auf Ta-Folie aufgetropft und eingetrocknet. Um eine möglichst effiziente Reduktion des Np in der Atomstrahlquelle zu gewährleisten, wurden beide Proben mit Zr-Folie umwickelt. Während der Messung wurde der Ofenstrom sukzessive erhöht und zur Bestimmung des Untergrundes in regelmäßigen Abständen die Laser blockiert. Bei der gewählten Belegung der Filamente mit 10^{10} Atomen konnte ein erstes Signal bei einem Strom von etwa 55 A beobachtet werden, was einer Temperatur von $1300\text{ }^\circ\text{C}$ entspricht. Beendet wurden die Messungen bei maximalem Ofenstrom (100 A, entspricht $1800\text{ }^\circ\text{C}$). Die Effizienzkurven in Abb. 4.34 zeigen, dass das Ionensignal durch die resonante Laserionisation während der Messungen stets eine bis drei Größenordnungen über dem Untergrund auf $m/z = 237$ lag.



a) ^{237}Np elektrolytisch abgeschieden
 $\epsilon = 0,27\text{ }^\circ\text{‰}$, LOD = $9,0 \times 10^5$ Atome

b) ^{237}Np aufgetropft
 $\epsilon = 0,91\text{ }^\circ\text{‰}$, LOD = $8,7 \times 10^5$ Atome

Abb. 4.34.: Effizienzmessungen mit je $1,8 \times 10^{10}$ Atomen ^{237}Np . Aufgetragen ist die Ionenzählrate auf $m/z = 237$ gegen die Zeit. Während der kurzen Einbrüche im Signal wurden die Laser zur Bestimmung des Untergrundes blockiert.

Die Nachweiseffizienz entspricht dem Verhältnis der nachgewiesenen Ereignisse N_{det} zur Zahl der eingesetzten Np-Atome N_{abs} :

$$\epsilon = \frac{N_{det}}{N_{abs}} \quad (4.57)$$

Für das elektrolytisch abgeschiedene Np wurde eine Nachweiseffizienz von $0,27\text{ }^\circ\text{‰}$ erreicht, mit der aufgetropften Lösung von $0,91\text{ }^\circ\text{‰}$. Die Ursache für die niedrigere Effizienz bei der ersten Probe liegt möglicherweise in einer nicht optimal verlaufenen Elektrolyse. Beim Auf-tropfen wurden wahrscheinlich auch Salze aus der Lösung auf die Folie aufgebracht, die zum erhöhten Untergrund in Abb. 4.34 b führten.

Die Nachweisgrenze (*limit of detection, LOD*) ist als kleinste Atomzahl definiert, die bei gegebener Effizienz ϵ und Untergrund N_{BG} noch sicher nachgewiesen werden kann. Es gilt:

$$LOD = \frac{3\sqrt{N_{BG}}}{\epsilon} \quad (4.58)$$

Als LOD wurde für beide Proben ein fast identischer Werte von $9,0 \times 10^5$ Atomen erreicht, da bei der elektrolysierten Probe zwar die Effizienz, aber auch der Untergrund niedriger war. Die für Np ermittelte Nachweisgrenze bei in-source-Ionisation liegt damit um ein bis zwei Größenordnungen höher als für Pu [86]. Dies liegt zum einen daran, dass die Anregung für dieses Element effizienter verläuft (s. Kapitel 6), zum anderen werden für die Verdampfung des Np höhere Temperaturen benötigt, was zu zusätzlichem Untergrund führt.

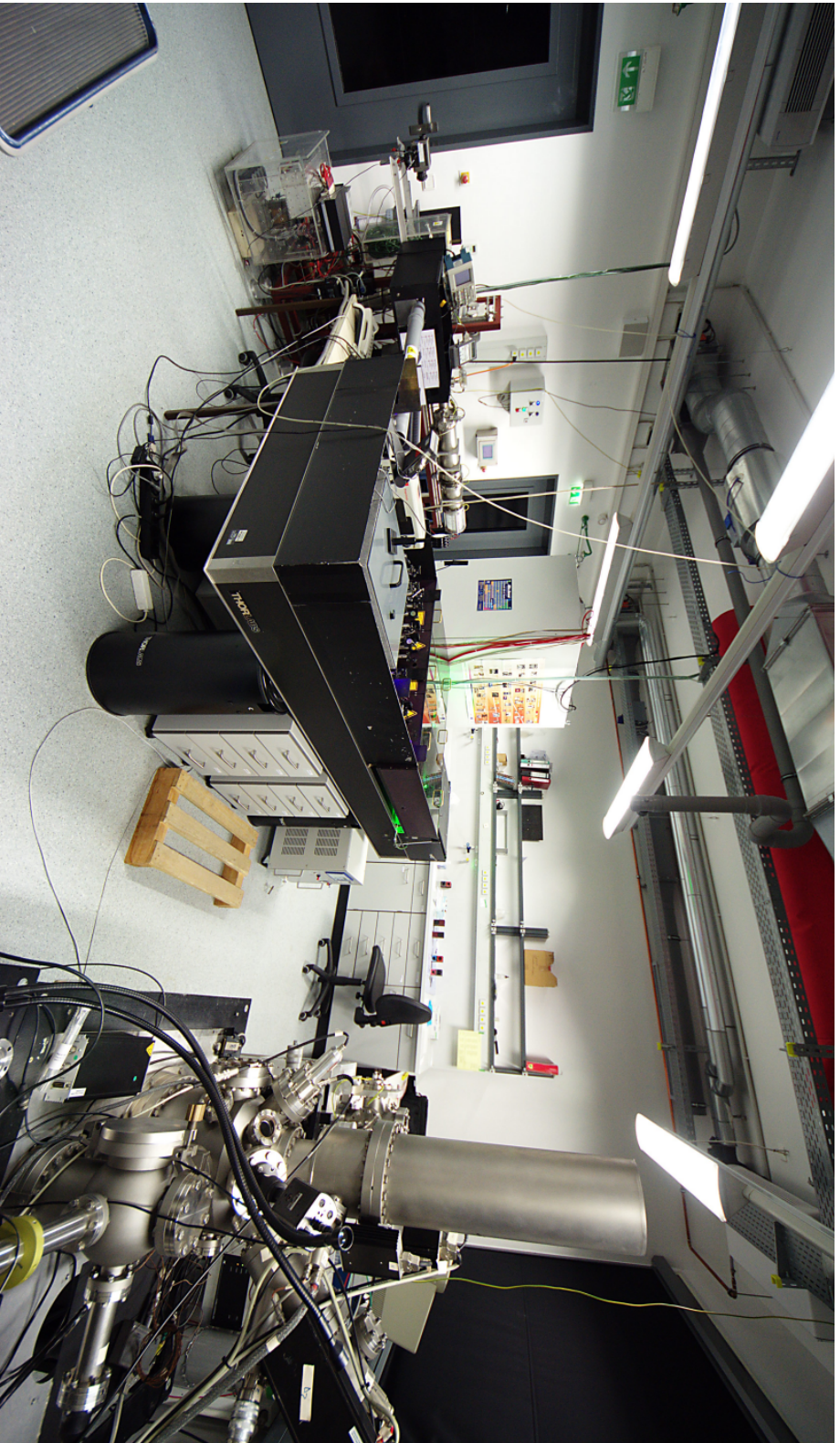


Abb. 4.35: RIMS-Labor im Institut für Kernchemie der Uni Mainz. In der Mitte ist der Tisch mit dem Lasersystem zu sehen, im Hintergrund das Flugzeitmassenspektrometer. Ein Schaltschrank am linken hinteren Ende des Tisches beinhaltet den Großteil der Mess- und Steuerelektronik. Bei der Apparatur rechts außen im Bild handelt es sich um eine TOF-SIMS (s. S. 28)

5. Resonanzionisations- Massenspektrometrie (RIMS) an Neptunium

Für den analytischen Nachweis des ^{237}Np soll die RIMS im Institut für Kernchemie eingesetzt werden (KC-RIMS), an der ein ähnliches Lasersystem aufgebaut ist wie das zur Spektroskopie genutzte. Die durch RIS identifizierten Anregungsschemata können deshalb alle auch an diesem System eingesetzt werden. Darüber hinaus unterscheiden sich beide Apparaturen in einigen entscheidenden Aspekten. Der größte Unterschied liegt in der unterschiedlichen Konzeption der Atomstrahlquellen. Im Hinblick auf den von Anfang an geplanten analytischen Einsatz der KC-RIMS ist die Quellenregion hier so aufgebaut, dass thermisch emittierter Untergrund nahezu vollständig unterdrückt werden kann, was jedoch auf Kosten der Ionisationseffizienz geht. Der Aufbau der einzelnen Komponenten der KC-RIMS wird im nächsten Abschnitt beschrieben. Anschließend werden die mit der Apparatur durchgeführten Untersuchungen und die dabei erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

5.1. Aufbau der Apparatur

5.1.1. Lasersystem

Das aktuell im Institut für Kernchemie verwendete Lasersystem besteht aus drei Ti:Sa-Lasern [107], die gemeinsam von einem intern frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (DM 60, Photonics Industries, Bohemia, NY, USA) bei einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt werden. Bei der in allen Experimenten gewählten Repetitionsrate von 10 kHz liefert der Pumplaser eine maximale Ausgangsleistung von etwa 65 W, wird jedoch bei nur 50 Watt betrieben. Die Pumpleistung wird über (teilreflektierende) Spiegel in die drei Ti:Sa-Laser eingekoppelt.

Ti:Sa-Laser

Wie bei den Lasern im Institut für Physik ist der Resonator der Ti:Sa-Laser in der Kernchemie z-förmig aufgebaut (s. Abb. 5.1). Die Laser sind jedoch älter [106] und deutlich größer. Die Lage

des Pumpstrahls wird über zwei Spiegel eingestellt und der Strahl dann mit einer Linse auf den Ti:Sa-Kristall fokussiert. Die Randpunkte des Resonators sind zum einen durch Endspiegel und Auskoppler vorgegeben, zum anderen durch zwei identische Hohlspiegel mit einem Radius von 150 mm. Alle Spiegel außer dem Auskoppler sind auf ihrer Vorderseite so beschichtet, dass im Durchstimbereich (s. Abb. 5.2) das Licht möglichst vollständig reflektiert wird. Die Reflektivität des Auskoppelspiegels beträgt 80%. Die Hohlspiegel tragen auf ihrer Rückseite zusätzlich eine Antireflexbeschichtung für den Pumpstrahl, der durch einen Hohlspiegel hindurch fokussiert wird. Da die Ti:Sa-Laser der Kernchemie bisher lediglich für die Resonanzionisation von Plutonium und Gadolinium [124] genutzt wurden, stand zu Beginn dieser Arbeit nur ein einziger Spiegelsatz zur Verfügung, der mit einem Durchstimbereich von $11500 - 13000 \text{ cm}^{-1}$ sehr breitbandig ausgelegt ist. Für viele der entwickelten Anregungsschemata von Np wird jedoch Laserstrahlung einer Wellenzahl von mehr als 13000 cm^{-1} benötigt. Damit diese auch mit hoher Leistung erzeugt werden kann, wurde ein zweiter Spiegelsatz angeschafft, der den Arbeitsbereich der Ti:Sa-Laser in Richtung hoher Energie erweitert (Spezialanfertigung, Laseroptik GmbH, Garbsen). Abb. 5.2 zeigt die Durchstimbereiche der beiden Spiegelsätze.

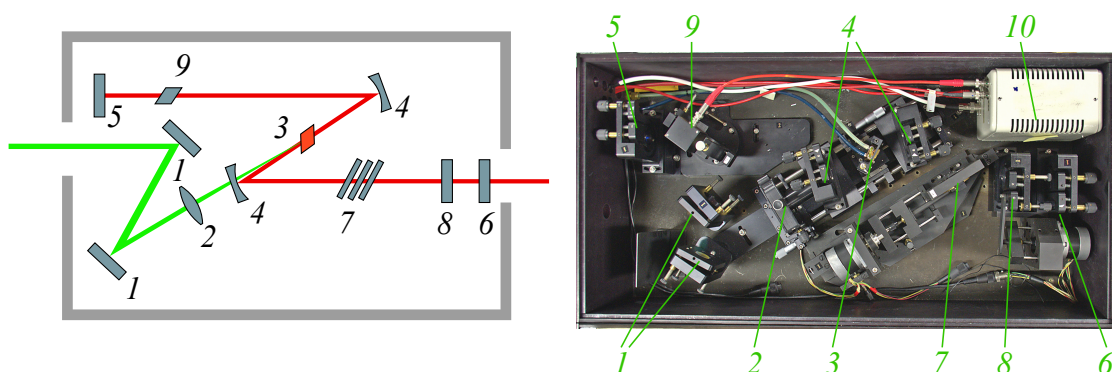


Abb. 5.1.: Aufbau und Fotografie eines Ti:Sa-Laser. **Pumpstrahlführung:** (1) Spiegel zur Einkopplung, (2) Linse zur Fokussierung auf den Ti:Sa-Kristall. **Resonator:** (3) Ti:Sa-Kristall, (4) Hohlspiegel, (5) Endspiegel, (6) Auskoppelspiegel. **Wellenlängenselektion, Synchronisation:** (7) Lyot-Filter mit Schrittmotor, (8) Etalon mit Schrittmotor, (9) Pockelszelle mit (10) schneller Hochspannungsschalter.

Als frequenzselektive Elemente kommen in den Ti:Sa-Lasern je ein Lyotfilter aus drei Platten und ein Etalon mit einer Reflektivität von 60% zum Einsatz. Beide Elemente befinden sich hier aus Platzgründen im Resonatorarm zwischen Kristall und Auskoppler. Das Etalon kann in x-Richtung mit einem Schrittmotor verkippt werden, der vom Messrechner gesteuert wird. Auch das Lyotfilter kann motorisiert verstellt werden; diese Option wird allerdings zur Zeit nicht genutzt. Je nach eingestellter Wellenlänge liefern die Laser Ausgangsleistungen von bis zu 3 W mit Pulsdauern um 50 ns. Die Ti:Sa-Laser an der KC-RIMS sind aufgrund ihrer grö-

ßeren Resonatorlänge mit einer Linienbreite von 2 - 3 GHz etwas schmalbandiger als die zur Spektroskopie eingesetzten.

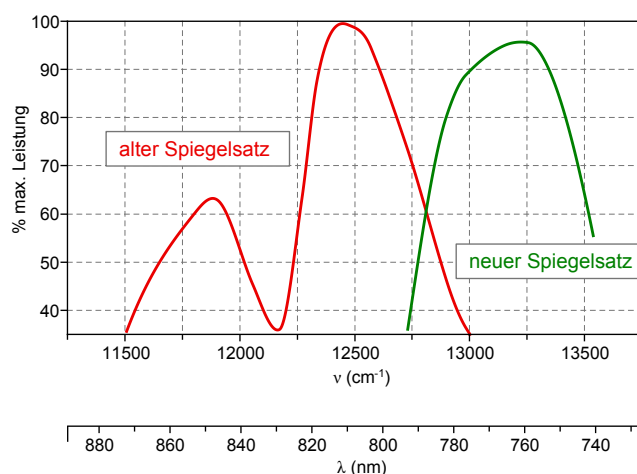


Abb. 5.2.: Durchstimmbereiche der beiden an der KC-RIMS zur Verfügung stehenden Spiegelsätze. Jeder Spiegelsatz besteht aus je einem Endspiegel und zwei Hohlspiegeln mit identischen Reflexbeschichtungen (*Coatings*). In jedem Fall wird ein Auskoppelspiegel ($R = 80\%$) mit einem Breitband-Coating verwendet.

Zur Kontrolle der Betriebsparameter der Ti:Sa-Laser werden über teilreflektierende Spiegel (sog. *Beam-Sampler*) 5% der jeweils emittierten Laserstrahlen abgezweigt. Über einen weiteren Beam-Sampler wird dieser Probestrahl nochmals aufgeteilt. Der Hauptteil wird zur Wellenlängenmessung in ein Wavemeter (LM-007, Cluster Ltd., Moskau, RU) geleitet. Der Strahltransport zum Wavemeter erfolgt über optische Fasern. Mit einem Faserschalter kann ausgewählt werden, welcher Laser in das Wavemeter eingekoppelt wird. Der verbleibende Teil des Probestrahls wird auf Fotodioden gelenkt, mit denen die Pulszeitpunkte der einzelnen Laser bestimmt werden.

Frequenzverdoppelung

Da die Energie der fundamentalen Strahlung der Ti:Sa-Laser nicht ausreicht, um Elemente mit einem $IP > 5$ eV in einem Dreischrittschema zu ionisieren, muss das Licht aus einem oder zwei Lasern frequenzverdoppelt werden. Die Verdoppelung erfolgt in einem Kristall aus β -Bariumborat (BBO), auf den die Laserstrahlung fokussiert wird. Zwei dichroitische Spiegel trennen nach Verdoppelung den verbleibenden Rot-Anteil ab. Typischerweise weist der verdoppelte Strahl ein stark verzerrtes Profil auf, was durch eine Zylinderlinse (s. Abb. 5.3) größtenteils kompensiert werden kann. Da die Leistung der frequenzverdoppelten Strahlung vom Quadrat der fundamentalen Laserleistung abhängig ist, ist eine hohe Ausgangsleistung des

Ti:Sa-Lasers wünschenswert. Aus roter Laserstrahlung ($\nu = 12638,82 \text{ cm}^{-1}$) mit einer Leistung von 3 W kann Licht doppelter Frequenz mit über 500 mW erzeugt werden. Eine genaue Beschreibung des genutzten Aufbaus, wie auch zur Theorie der Frequenzverdoppelung befindet sich in [125].

Strahlführung

Der optische Aufbau zur Frequenzverdoppelung, Strahlformung und -überlagerung wurde nach einem Umzug der KC-RIMS in ein neues Gebäude komplett neu konzipiert. Nahezu alle Elemente befinden sich zusammen mit den Lasern auf einem optischen Tisch, die TOF-MS mit Quellenregion ist separat aufgebaut. Die Optiken sind im Hinblick auf die verschiedenen Anwendungen der Apparatur so aufgebaut, dass ein einfacher Wechsel zwischen verschiedenen Strahlführungen möglich ist. Für die Anregung von Np und Pu wird lediglich die Strahlung aus einem Laser frequenzverdoppelt, bei Resonanzionisation von Tc kann durch einfaches Umlegen von zwei Klappspiegeln auch Licht aus einem zweiten Ti:Sa-Laser verdoppelt werden. Zur Überlagerung der einzelnen Laserstrahlen werden dichroitische Spiegel und polarisierende Strahlteilerwürfel eingesetzt, die Vorgehensweise entspricht dabei der bereits auf S. 57 geschilderten.

Der Transport der Laserstrahlung vom Tisch zur Quellenregion kann über eine Faser erfolgen. Diese Option wird primär für Routinemessungen von Pu im Umweltproben genutzt. Die Überlagerung der drei Einzelstrahlen findet hier bereits auf dem Tisch statt und die Strahlen werden gemeinsam in die Faser eingekoppelt. Am anderen Ende der Faser tritt die Strahlung dann in ein Teleskop aus, das die Laserleistung in die Wechselwirkungsregion der Quellenregion fokussiert. Die Faser ist an beiden Enden fixiert. Dies ermöglicht eine einfache Justage der Strahlage. Von Nachteil ist die deutlich herabgesetzte Leistung nach dem Transport des Lichts durch die Faser, die noch ca. 60% für rotes bzw. infrarotes und ca. 30% für blaues Licht im Vergleich zum Ausgangswert beträgt. Alternativ zur Faser kann die Laserstrahlung deshalb auch direkt durch den Raum transportiert werden. Aus Gründen des Laserschutzes werden die Strahlen dabei durch ein Kunststoffrohr umschlossen. Die Fokussierung erfolgt mit separaten Teleskopen für jeden einzelnen Strahl, die Überlagerung von blauer und roter Laserstrahlung erst unmittelbar vor Einkopplung in die Quellenregion. Durch den Verzicht auf die Faser steht in der Quellenregion fast die vollständige Leistung der Ti:Sa-Laser zur Verfügung, allerdings auf Kosten eines erhöhten Aufwands bei der Justage.

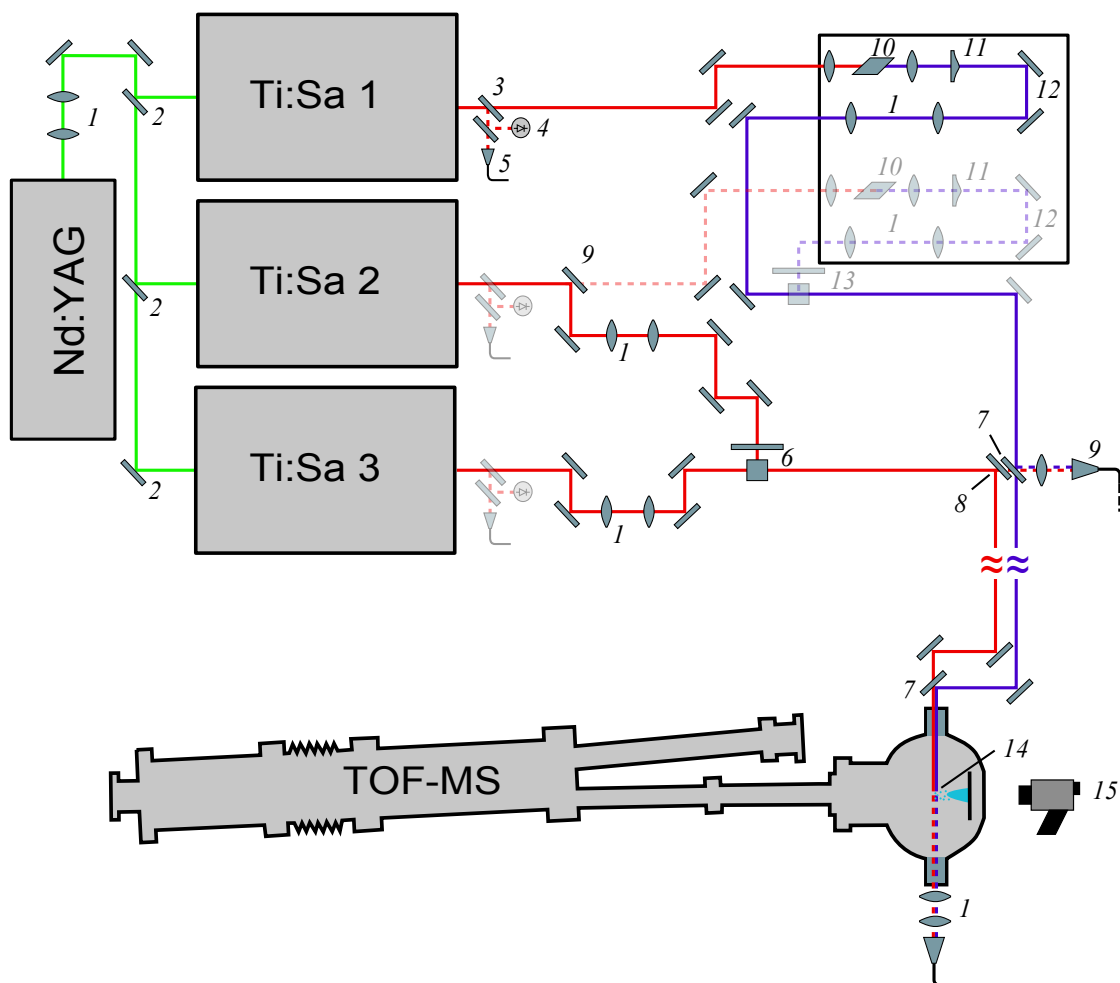


Abb. 5.3.: Gesamtaufbau der RIMS-Apparatur im Institut für Kernchemie. **Strahlführung:** (1) Teleskope zur Strahlfokussierung, (2) (Teil)reflektierende Spiegel zur Aufteilung des Pumpstrahls auf Ti:Sa 1 - 3, (3) Teilreflektierende Spiegel zur Abzweigung von Probestrahlen für die Kontrolle der zeitlichen Synchronisation (4) und zur Wellenlängenmessung (5) der Ti:Sa-Laser, (6) $\lambda/2$ -Plättchen und polarisierender Strahlteilerwürfel zur Überlagerung der fundamentalen Laserstrahlung, (7) dichroitische Spiegel zur Überlagerung (infra)roter mit blauer Laserstrahlung, (8) Klappspiegel ermöglichen optional die Nutzung einer zweiten Frequenzverdoppelungsstrecke, (9) Optische Faser zum Transport der Strahlung (optional nutzbar). **Frequenzverdoppelung:** (10) BBO-Kristalle, (11) Zylinderlinsen zur Strahlformung, 12 dichroitische Spiegel zur Abtrennung von nichtverdoppelter (fundamentaler) Laserstrahlung, (13) $\lambda/2$ -Plättchen und polarisierender Strahlteilerwürfel zur Überlagerung von zwei blauen Laserstrahlen. **Atomstrahlquelle:** (14) Wechselwirkungsregion Atomstrahl-Laserstrahlung, (15) Pyrometer zur Bestimmung der Filamenttemperatur.

5.1.2. Atomstrahlquelle

An der KC-RIMS dienen Filamente als Atomstrahlquellen. Hierbei handelt es sich um $3,5 \times 11$ mm große Streifen aus einem hochschmelzenden Metall (Tantal oder Rhenium). Auf diese Streifen wird der Analyt elektrolytisch auf einen runden Fleck mit einem Durchmesser von 3 mm abgeschieden. Je nach betrachtetem Element erfolgt die Abscheidung des Analyten entweder in elementarer Form (Tc) oder als Hydroxid (Pu, Np). Da für die resonante Laserionisation Atome benötigt werden, wird im zweiten Fall eine dünne Schicht aus Titan oder Zirkonium durch *Magnetron-Sputtering* auf den Metallstreifen aufgebracht, die als Reduktionsmittel dient. Die gesputterten *Sandwich-Filamente* werden in die Quellregion (s. Abb. 5.4) eingebaut und dort resistiv geheizt. Die abgeschiedenen Analytionen diffundieren dabei in die Titan- oder Zirkoniumschicht und werden von dieser reduziert, so dass das Element schließlich atomar abgedampft wird.

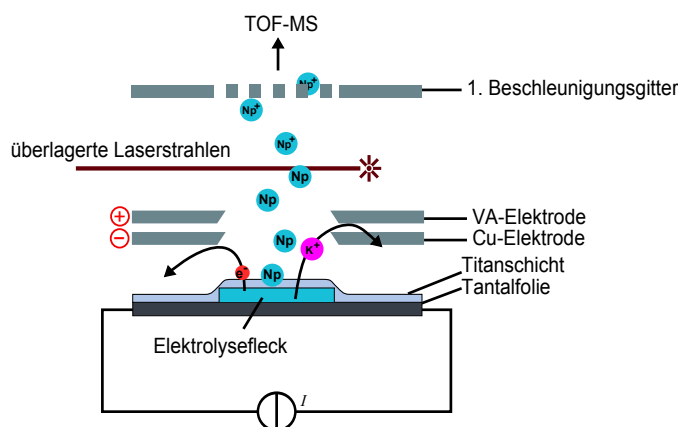


Abb. 5.4.: Schematischer Aufbau der Quellenregion der KC-RIMS. Analytatomen werden vom resistiv geheizten Filament abgedampft. Elektroden auf negativem bzw. positivem Potential gegenüber dem Filament unterdrücken Oberflächenionen und Elektronen. Nur Neutralspezies können mit der Laserstrahlung wechselwirken. Weitere Erläuterungen im Text.

Die typischen Abdampftemperaturen liegen für Pu und Np zwischen 800 und 1000 °C, die für Tc bei bis zu 1800 °C [125]. Bei derart hohen Temperaturen treten aus dem Filament unterschiedliche Ionen aus, die zu einem sehr hohen Untergrund im Massenspektrum führen. Außerdem werden aus dem glühenden Filament Elektronen emittiert, die Restgasatome in der Quellenregion ionisieren können und so ebenfalls zum Untergrund beitragen. Sowohl die abgedampften Ionen als auch die emittierten Elektronen können jedoch sehr effizient mit elektrischen Feldern unterdrückt werden. Hierzu befinden sich direkt hinter dem Filament zwei Metallscheiben, die auf unterschiedlichen Potentialen liegen. Die erste Scheibe ist aus Kupfer

gefertigt („Cu-Elektrode“) und befindet sich gegenüber dem Filament auf negativem Potential, wodurch die Elektronen abgelenkt werden. Die zweite Scheibe aus VA-Stahl („VA-Elektrode“) liegt auf positivem Potential und dient der Unterdrückung der thermisch emittierten Ionen. In beiden Scheiben befindet sich mittig eine Bohrung mit einem Durchmesser von 4 mm, durch die die Neutralteilchen durchtreten. Die Spannungen zwischen Unterdrückungselektroden und Filament entstammen ursprünglich Simulationsrechnungen [126] und sollen laut diesen -10 V für Cu-Elektrode und +40 V für die VA-Elektrode betragen. Es zeigte sich jedoch, dass insbesondere bei hohen Temperaturen mit diesen Potentialen keine optimale Unterdrückung des Untergrunds mehr möglich ist. Für RIMS-Messungen an Tc wurden die Potentiale daher optimiert (s. Tab. 5.1), wodurch gerade bei Temperaturen von oberhalb 1000 °C eine drastische Reduktion des Untergrunds erreicht wird [125]. Obwohl bei Messungen von Np und Pu keine derart hohe Temperaturen auftreten, können mit den optimierten Potentialen auch hier untergrundärmere Massenspektren erhalten werden.

Element	Simulierte Potentiale		Optimierte Potentiale	
	U_{abs}	U_{rel}	U_{abs}	U_{rel}
Filament	2590 V	0 V	2660 V	0 V
Cu-Elektrode	2580 V	-10 V	2580 V	-80 V
VA-Elektrode	2630 V	40 V	2780 V	120 V

Tab. 5.1.: Betriebsparameter der Quellregion. U_{abs} : angelegtes Potential, U_{rel} : Potentialdifferenz zum Filament. Gegenüber den simulierten Potentialen aus [126] konnte eine deutliche Reduktion des Untergrunds erzielt werden [125].

Die Wechselwirkung des Atomstrahls mit der Laserstrahlung findet direkt hinter der VA-Platte statt. Die überlagerten Laserstrahlen werden hierzu durch Glasfenster an der Seite des Vakuumgehäuses in die Wechselwirkungszone hinein fokussiert. Aus geometrischen Gründen ist nur eine rechtwinklige Überlagerung von Laser- und Atomstrahlen möglich. Diese Anordnung bringt einen entscheidenden Nachteil mit sich: Die thermische Geschwindigkeit von Np-Atomen beträgt bei einer Abdampf-temperatur von 1000 °C bereits über 300 m/s. Bei einer Repetitionsrate der Laser von 10 kHz hat sich ein Np-Atom zwischen zwei Laserpulsfolgen folglich bereits um mehrere Zentimeter bewegt. Ein Atom, das während eines Laserpuls nicht ionisiert wurde, hat bis zum nächsten Puls die Wechselwirkungsregion verlassen. Dies erniedrigt die Ionisationseffizienz der KC-RIMS gegenüber der in-source-Ionisation an der MABU, bei der die Verweilzeit der Atome in der Wechselwirkungsregion durch Stöße mit der Wand des Graphitröhrchens deutlich erhöht ist. Eine derart effiziente Untergrundunterdrückung wie an der KC-RIMS ist bei in-source-Ionisation jedoch nicht möglich.

5.1.3. Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS)

Zur Massenseparation wird an der KC-RIMS eine Flugzeitapparatur mit Reflektron verwendet. Das grundlegende Prinzip der TOF-MS beruht darauf, dass Ionen gleicher Ladung z , aber unterschiedlicher Masse m nach Beschleunigung im elektrischen Feld unterschiedliche Geschwindigkeiten erreichen und eine vorgegebene Driftstrecke in verschiedenen Zeiten passieren. Der funktionelle Zusammenhang zwischen den experimentell bestimmten Flugzeiten t und der Masse der Ionen ist gegeben durch die Proportionalität:

$$t \propto \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (5.1)$$

Damit der später beschriebene Aufbau der TOF-MS nachvollzogen werden kann, soll an dieser Stelle zunächst kurz auf die Theorie der TOF-MS eingegangen werden.

Theorie zur TOF-MS

Da die Ionen nach ihrer Beschleunigung in der TOF-MS noch weit von relativistischen Geschwindigkeiten entfernt sind, können die theoretischen Grundlagen vollständig im Rahmen klassischer Mechanik behandelt werden. Die Darstellung folgt dabei im Wesentlichen den Ausführungen aus [126], [127] und [128]. Nicht im Text erläuterte Größen illustriert Abb. 5.5.

An Gitter 1 werden Ionen durch ein elektrisches Feld der Stärke E_1 in die TOF-MS beschleunigt. Die Beschleunigungsspannung liegt dabei mindestens so lange an, bis die Ionen das Gitter erreicht haben (*TOF-MS konstanter Energie*). Die Beschleunigung der Ionen beträgt damit:

$$a_1 = \frac{dv_1}{dt} = \frac{zU_1}{s_1 m} \quad (5.2)$$

Durch Integration über die Zeit kann aus Gl. 5.2 die Geschwindigkeit erhalten werden zu:

$$v_1 = \frac{ds_1}{dt} = v_0 + \frac{zU_1}{s_1 m} t \quad (5.3)$$

v_0 ist dabei die Geschwindigkeit der Ionen unmittelbar vor der Beschleunigung, aus der eine kinetische Energie

$$W_0 = \frac{1}{2} m v_0^2 \quad (5.4)$$

folgt. Weitere Integration von Gl. 5.3 liefert schließlich die zurückgelegte Strecke s_1 :

$$s_1 = s_0 + v_0 t + \frac{zU_1}{2s_1 m} t^2 \quad (5.5)$$

Aus der quadratischen Gleichung 5.5 folgt die Flugzeit t_1 über die erste Beschleunigungsstrecke:

$$t_1 = s_1 \sqrt{\frac{2m}{zU_1}} \left(-\sqrt{\epsilon} + \sqrt{1 + \delta} \right) \quad (5.6)$$

mit den Größen

$$\epsilon = \frac{W_0}{zU_1} \quad (\text{relative Energieunschärfe}), \quad (5.7)$$

$$\Delta = \frac{s_0}{s_1} \quad (\text{relative Ortsunschärfe}) \quad \text{und} \quad (5.8)$$

$$\delta = \epsilon - \Delta \quad (\text{kompensierte Unschärfe}) \quad (5.9)$$

Analog wird die Flugzeit t_2 über die zweite Beschleunigungsstrecke zwischen den Gittern 1 und 2 erhalten zu:

$$t_2 = s_2 \sqrt{\frac{2m}{zU_1 U_2}} \left(\sqrt{\frac{U_1 + U_2}{U_1} + \delta} - \sqrt{1 + \delta} \right) \quad (5.10)$$

Nach der zweistufigen Beschleunigung fliegen die Ionen im feldfreien Raum der Driftstrecke mit konstanter Geschwindigkeit weiter. Der Beitrag der Flugzeit t_d für das Passieren der Driftstrecke der Länge d_1 bis zur Ankunft des Ions am Detektor beträgt:

$$t_{d1} = \frac{d}{v_2} = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{2m}{zU_1}} \frac{1}{\sqrt{\frac{U_1 + U_2}{U_1} + \delta}} \quad (5.11)$$

Die gesamte Flugzeit der Ionen ist:

$$t_{ges} = t_1 + t_2 + t_{d1} \quad (5.12)$$

Bei der bisherigen Betrachtung wurde davon ausgegangen, dass die Ionen unter idealen Voraussetzungen starten, d. h. aus einem unendlich kleinen Volumen und mit exakt gleicher Energie. In der Realität sind diese Bedingungen selbstverständlich nicht erfüllt. Daher werden Massenspektren endlicher Auflösung gemessen, wobei die einzelnen Beiträge zur Unschärfe teilweise durch technische Entwicklungen kompensiert werden können.

In der realen TOF-MS sind die Startpunkte der Ionen beim Anlegen der Beschleunigungsspannung verteilt (**räumliche Unschärfe**). In Abb. 5.5 startet Ion B im Abstand Δ_s vor Ion A,

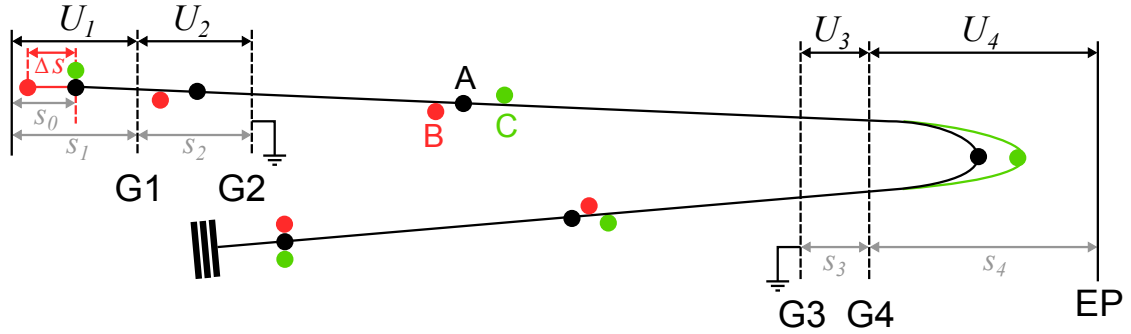


Abb. 5.5.: Prinzipische Skizze einer zweistufigen Flugzeitapparatur mit Reflektron, wie sie auch für diese Arbeit verwendet wurde. Dargestellt sind die Flugbahnen eines idealen Ions (A, schwarz), eines Ions mit Ortsunschärfe (B, rot) und eines Ions mit Energieunschärfe (C, grün) durch die Apparatur.

durchfliegt folglich eine längere Beschleunigungsstrecke und holt Ion A nach einer Flugzeit t_{fok} ein. An dieser Stelle ist die Flugzeit also unabhängig vom Startort der Ionen, d. h.:

$$\frac{dt}{ds} = 0 \quad (5.13)$$

Für maximale Auflösung müssen die Ionen nach der Flugzeit t_{fok} genau den Detektor erreichen. Dies ist bei einer TOF-MS mit zweistufiger Beschleunigung nach einer feldfreien Driftstrecke von

$$D_{fok,t} = 2s_1 k^{3/2} \left(1 - \frac{1}{k + \sqrt{k}} \frac{s_2}{s_1} \right) \quad \text{mit} \quad k = 1 + \frac{U_2}{U_1} \quad (5.14)$$

der Fall (*Zeitfokus*) [129]. Für eine einstufige TOF-MS gilt $s_2 = 0$ und $k = 1$; Gl. 5.14 vereinfacht sich damit zu:

$$D_{fok,t} = 2s_1 \quad (5.15)$$

Die Lage des Zeitfokus kann also nicht mehr durch entsprechend gewählte Beschleunigungsspannungen beliebig festgelegt werden. Außerdem wird t_{fok} bereits nach einer sehr kurzen Driftstrecke von $2s_1$ erreicht. Auf die Geometrie der in dieser Arbeit verwendeten TOF-MS bezogen, wäre dies wenige Zentimeter hinter Gitter 1. Mit einer derart kurzen Flugstrecke ist keine brauchbare Massenauflösung möglich, so dass ausschließlich mit zweistufiger Beschleunigung gearbeitet wird. Wie Gl. 5.14 zeigt, ist die Position des Zeitfokus für alle Ionenmassen gleich.

Bereits vor dem Anlegen der Beschleunigungsspannung bewegen sich einzelne Ionen gleicher Masse mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten v_0 und weisen folglich verschiedene kinetische Energien auf. Die resultierende **Energieunschärfe** kann in einer TOF-MS mit Reflektron

[130] ausgeglichen werden. Bei dem Reflektron handelt es sich um einen Ionenspiegel aus mehreren Gittern oder Ionenlinsen, der nach einer ersten feldfreien Driftstrecke d_1 die Ionen wieder abbremst und in eine zweite Driftstrecke d_2 reflektiert. Üblicherweise wird auch das Reflektron aus zwei elektrischen Feldern aufgebaut. Die Zeit t_v für die Verzögerung der Ionen im ersten Feld ist gleich der Zeit t_b , innerhalb derer die Ionen nach ihrer Reflexion im zweiten Feld wieder beschleunigt werden:

$$t_v = t_b = \sqrt{2mW_a} \frac{s_3}{zU_3} \left(\sqrt{1 + \epsilon} - \sqrt{1 + \epsilon - \frac{zU_3}{W_a}} \right) \quad (5.16)$$

W_a ist die kinetische Energie, mit der die Ionen in das Reflektron eintreten („Einschussenergie“).

Die Umkehrzeit im zweiten Feld beträgt:

$$t_u = 2\sqrt{2mW_a} \frac{s_4}{zU_4} \sqrt{1 + \epsilon - \frac{zU_3}{W_a}} \quad (5.17)$$

Im Vergleich zu einem Ion A der Energie W_0 besitzt ein Ion C gleicher Masse m , aber höherer Geschwindigkeit v_0 eine erhöhte kinetische Energie. Es dringt folglich tiefer in das elektrische Feld des Reflektrons ein, verweilt hier entsprechend länger und tritt erst nach Ion A aus. Es holt aufgrund seiner erhöhten Geschwindigkeitskomponente v_0 Ion A jedoch an einem bestimmten Punkt wieder ein, dem *Geschwindigkeitsfokus*, der sich bei einer Flugstrecke von

$$D_{fok,E} = 4s_3 \frac{W_a}{zU_3} \frac{1}{3 - 2W_a/zU_3} \quad (5.18)$$

befindet. Durch entsprechende Wahl von U_1 , U_2 , U_3 und U_4 werden Zeit- und Geschwindigkeitsfokus auf den Detektor gelegt.

Ein weiterer Prozess, der die Auflösung der TOF-MS verschlechtert, liegt in der **zeitlichen Ausdehnung** der Ionisation. Dieser Beitrag zur Unschärfe kann jedoch sehr einfach durch die Verwendung einer gepulsten und gegenüber den Lasern verzögerten Beschleunigungsspannung an Gitter 1 kompensiert werden. Die Ionen werden dabei erst in die Driftstrecke beschleunigt, wenn der Prozess der Ionisation abgeschlossen ist. Zusätzlich kann durch die Verzögerung der Abzugsspannung auch eine gewisse Kompensation der Energieunschärfe des Spektrometers erreicht werden: Ionen, die sich aufgrund höherer Ausgangsgeschwindigkeit v_0 zum Zeitpunkt der Beschleunigung näher an Gitter 1 befinden, durchlaufen eine kürzere Beschleunigungsstrecke und werden folglich weniger stark beschleunigt (*time lag focussing* oder *delayed extraction*) [129].

Aufbau

Die TOF-MS und die Atomstrahlquelle sind aus mehreren einzelnen Stahlteilen aufgebaut, die über Hochvakuumflansche miteinander verbunden sind (s. Abb. 5.6). Beide Teile der Apparatur verfügen über eigene Vakuumsysteme aus je einer Drehschieber- und einer Turbomolekularpumpe, mit denen ein Unterdruck von bis zu 1×10^{-7} mbar erreicht werden kann. Mit einem Shutter-Ventil können die Vakuumsysteme von Quellenregion und TOF-MS getrennt werden, weshalb das Massenspektrometer beim Probenwechsel nicht belüftet werden muss.

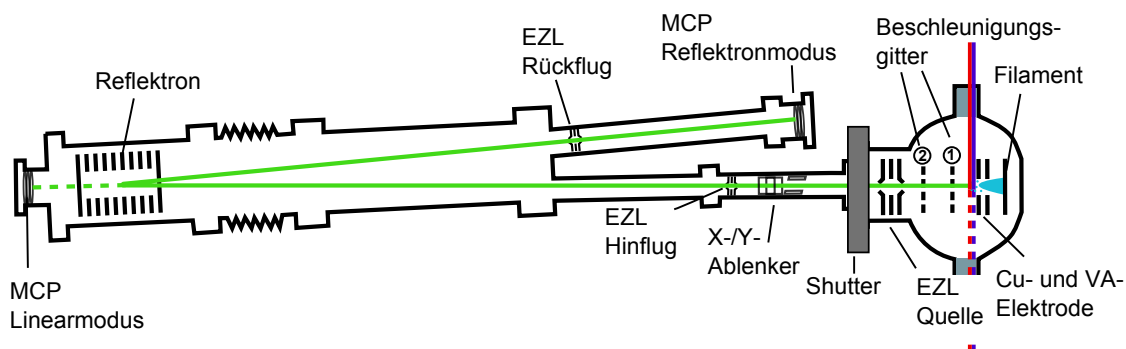


Abb. 5.6.: Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers (TOF-MS) mit Quellenregion. Mehrere Einzellinsen (EZL) werden zur Fokussierung des Ionenstrahls (grün) genutzt; ein Paar an X-/Y-Ablenkerelektroden dient zur Justage der Strahlage. Die TOF-MS kann sowohl im linearen, als auch im Reflektronmodus mit erhöhter Auflösung betrieben werden.

Die Laserionen werden durch einen Potentialabfall an den Gittern 1 und 2 beschleunigt. An Gitter 1 wird hierzu kurz nach dem Laserpuls eine negative Hochspannung gegenüber dem Filament angelegt. Während der eigentlichen Ionisation liegt Gitter 1 auf dem gleichen Potential wie die VA-Platte; die Wechselwirkungsregion ist damit feldfrei. Gitter 2 befindet sich auf Massepotential. Nach einer ersten Driftstrecke von etwa 140 cm Länge treffen die Ionen auf das Reflektron und fliegen von hier über eine zweite Strecke von ca. 110 cm weiter bis zu einem Mikrokanalplatten-Detektor (*micro channel plate*, MCP). Hinter dem Reflektron ist eine weitere MCP-Detektoreinheit installiert, die bei linearem Betrieb der TOF-MS genutzt wird. Die Auflösung des Massenseparators nimmt hierbei jedoch stark ab (s. u.). Da bei guter Justage der TOF-MS im Reflektronmodus etwa 90% Transmissionseffizienz gegenüber linearem Betrieb erhalten werden, wird der Linearmodus in der Regel nicht genutzt.

Auflösung und Nachbarmassenunterdrückung

Die Auflösung der TOF-MS wird, wie bereits ausgeführt, zunächst durch das Potentialgefälle zwischen VA-Elektrode, Gitter 1 und Gitter 2, sowie durch die Spannungen am Reflektron

bestimmt. Zusätzlich wird die Auflösung durch die Verzögerung zwischen Laserpuls und Anlegen der Abzugsspannung beeinflusst. Da der Abstand des Laserstrahls von Gitter 1 die Länge der ersten Beschleunigungsstrecke vorgibt, ist die Auflösung auch von der Strahlposition abhängig. Auch der Durchmesser des Laserstrahls in der Wechselwirkungsregion hat Auswirkungen auf die Auflösung: Bei starker Fokussierung wird die räumliche Unschärfe der Ionenbildung kleiner, die Auflösung steigt also. Gleichzeitig nimmt jedoch die Ionisationseffizienz ab, da der Atomstrahl nicht mehr vollständig ausgeleuchtet wird. Eine gleichzeitige Optimierung von Auflösung und Effizienz der TOF-MS ist also nicht möglich. In der Praxis sind kleine Abstriche in der Auflösung zugunsten möglichst hoher Ionisations- und Nachweiseffizienz jedoch vertretbar. Tab. 5.2 gibt die aktuell genutzten Einstellungen der TOF-MS wieder.

Element	Potential	Potentialdifferenz	
VA-Elektrode	2780 V		
Gitter 1	1300 V	-1480 V	U_1
Gitter 2	0 V	-1300 V	U_2
Gitter 3	0 V	0 V	feldfreie Driftstrecke
Gitter 4	1660 V	1660 V	U_3
Endplatte	2980 V	1320 V	U_4
Strahldurchmesser		4 mm	
Verzögerung		380 ns	
Laserpuls - Abzugsspannung			

Tab. 5.2.: Betriebsparameter der TOF-MS bei maximaler Auflösung. Angegeben sind neben den angelegten Potentialen auch die Potentialdifferenzen gegenüber dem vorherigen Element.

Das Auflösungsvermögen der TOF-MS ist aufgrund von Gl. 5.1 massenabhängig; kleinere Massen können besser aufgelöst werden. Experimentell wurde im Reflektromodus mit ^{244}Pu eine Auflösung von

$$\mathfrak{R}_{244}^{\text{Reflektrom}} \approx 600$$

ermittelt. Dies ist für den Nachweis einzelner Np- und Pu-Isotope vollkommen ausreichend. Im linearen Betrieb erreicht die TOF-MS für die gleiche Masse lediglich eine Auflösung von

$$\mathfrak{R}_{244}^{\text{Linear}} \approx 250$$

Wie gut die Nachbarmassenunterdrückung ausfällt, hängt aufgrund der Asymmetrie der Peaks davon ab, ob die Unterdrückung der nächstleichteren (S_{m-1}) oder nächstschwereren (S_{m+1}) Masse betrachtet wird. Anhand von ^{244}Pu wurde die Nachbarmassenunterdrückung zu

$$S_{m-1} \approx 50000 \quad \text{und} \quad S_{m+1} \approx 300$$

bestimmt.

Signale im Flugzeitspektrum

Die mit der TOF-MS erhaltenen Massenpeaks zeigen stets eine steil ansteigende Flanke und fallen anschließend zunächst ebenfalls steil ab, wobei es zu einem deutlich ausgeprägten *Tailing* kommt. Eine genaue Erklärung für die Peakform ist lediglich im Rahmen aufwendiger Simulationsrechnungen möglich, an dieser Stelle soll hierzu nur eine kurze Vorstellung des Ansatzes erfolgen. Collado et al. [131] beschreiben die Peakform für TOF-MS als Änderung der Teilchenzahl N mit der Flugzeit t zu:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dE_0} \frac{dE_0}{dt} = \frac{dN}{dE_0} m v_0 \left(\frac{dt}{dv_0} \right)^{-1} \quad (5.19)$$

Der erste Quotient der Gleichung entspricht einer Boltzmann-Verteilung, wie sie für die Energie der Ionen vor Anlegen der Abzugsspannung angenommen wird. Die physikalischen Eigenschaften der TOF-MS gehen in den letzten Term ein. Für die reale TOF müssen dabei auch Feldinhomogenitäten und -durchgriffe berücksichtigt werden. Die Boltzmann-Statistik entspricht einer logarithmischen Normalverteilung, die sich in der Praxis zur Anpassung der Flugzeitspektren bewährt hat (s. Abb. 5.7). Die Peakform kann folglich über die Gleichung

$$I(h, t_c, w, a) = h \exp \left(- \ln(2) \left(\frac{\ln \left(\frac{2a(t-t_c)}{w} + 1 \right)}{a} \right)^2 \right) \quad (5.20)$$

beschrieben werden. Mit h : Peakhöhe, t_c : Schwerpunkt des Flugzeitpeaks, w : Halbwertsbreite (FWHM), a : Asymmetriefaktor.

5.1.4. Instrumentensteuerung und Signalverarbeitung

Zu Beginn dieser Arbeit wurde das Steuerungs- und Signalverarbeitungssystem der KC-RIMS erneuert; Abb. 5.8 skizziert den Aufbau des aktuell verwendeten Systems. Die Bedienung der Apparatur erfolgt während der Messung über ein Programm, das eigens im Institut entwickelt

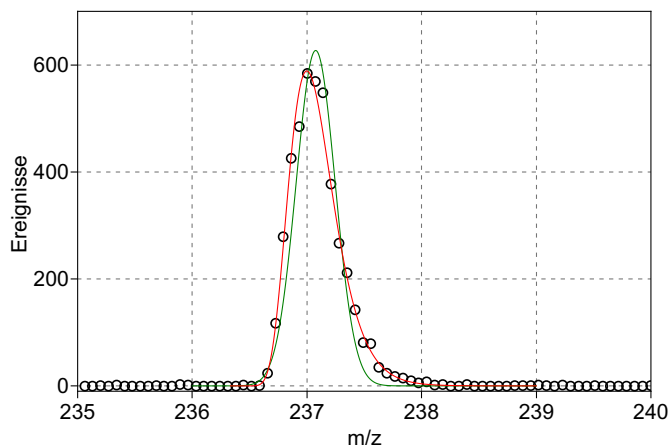


Abb. 5.7.: Anpassung eines Flugzeit-Massenspektrums von ^{237}Np mit einer Gaußfunktion (grün) und einer Log-Normalverteilung (rot), mit der das Signal deutlich besser wiedergegeben wird.

wurde. Das Programm dient in erster Linie dem Speichern und Darstellen der Flugzeitspektren, ferner können aus dem Programm heraus die Etalon-Schrittmotoren angesteuert und so die Ti:Sa-Laser verstimmte werden. Letztere Option wird für sogenannte *Jumpscans* genutzt, bei denen die Laser in einem festen Zyklus verstimmte werden, um sequentiell einzelne Isotope eines Elements zu ionisieren, wenn diese eine hinreichend große Isotopieverschiebung aufweisen.

Grundsätzlich ist der Betrieb der RIMS aber völlig vom Messrechner abgekoppelt. Referenz für den mit 10 kHz gepulsten Betrieb von Lasern und TOF-MS sind zwei *Digital Delay and Puls Generator* (DDPG) vom Typ DG 535 (Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, USA). Der sog. Master-DDPG erzeugt TTL-Pulse mit denen sowohl der Nd:YAG-Pumplaser, als auch die Photokathoden der Ti:Sa-Laser gesteuert werden. Zur Steuerung der TOF-MS und Datenaufnahme wird ein zweiter DDPG (Slave) eingesetzt, dessen Grundfrequenz mit dem Master synchronisiert ist. Zur Beschleunigung der Laserionen in die TOF-MS schließt der Slave-DDPG kurz den Hochspannungsschalter, der Gitter 1 der TOF-MS auf ein negatives Potential legt. Gleichzeitig erhält der Zeit-Amplituden-Konverter (*time-to-amplitude converter*, TAC) ein Startsignal. Sobald auf dem MCP-Detektor Ionen auftreffen, erzeugt dieser ein etwa 10 ns breites, charakteristisches Signal, das zunächst verstärkt wird und dann einem *constant fraction discriminator* (CFD) zugeführt wird. Dieser analysiert die Anstiegszeit des Signals und gibt beim Überschreiten einer bestimmten Schwelle zunächst ein (negatives) NIM-Signal aus, das dann in ein (positives) TTL-Signal umgewandelt wird. Dieses dient als Stoppsignal für die Bestimmung der Flugzeit. Die einzelnen erhaltenen Flugzeiten werden von einem Vielkanalanalysator (*multi channel analyzer*, MCA) in Kanäle mit einer Breite von 10 ns einsortiert und in einem Coun-

Oszilloskop dargestellt. Das zur Kontrolle der Laserwellenlängen genutzte Wavemeter und der zugehörige PC sind vollständig vom Restsystem abgekoppelt und deshalb nicht in Abb. 5.8 dargestellt. Eine Anbindung des Wavemeters an den Messrechner ist aber grundsätzlich möglich und seitens der Wavemeter-Software auch implementiert.

5.2. Probenherstellung

Die Herstellung von Filamenten für die RIMS erfolgt stets durch elektrolytische Abscheidung des Analyten auf Metallstreifen (Substrate). Für die Elektrodeposition von Neptunium hat sich hierbei die Vorgehensweise bewährt, die auch zur Herstellung von Pu-Filamenten genutzt wird. Die Abscheidung von Actiniden aus wässriger Lösung ist aufgrund ihres unedlen Charakters nicht in elementarer Form möglich und wird daher als *Fällungselektrolyse* durchgeführt. Während der Elektrolyse wird an der Kathode H_3O^+ zu H_2 reduziert. Dadurch ist unmittelbar an der Kathode der pH-Wert stark erhöht, so dass sich schwerlösliche Actinidenhydroxide bilden [132]. Für Neptunium muss wegen Löslichkeitsbetrachtungen von der Ausfällung als $\text{Np}(\text{OH})_4$ ausgegangen werden (s. S. 11).

5.2.1. Elektrodeposition

Als Elektrolysegefäß dient ein Hohlzylinder aus PEEK (Polyetheretherketon), in dessen Boden eine Öffnung mit einem Durchmesser von 5 mm gebohrt ist. Der Zylinder wird auf einen Sockel aus Titan geschraubt, der das Substrat trägt und gleichzeitig als Kathode dient. Ein Platindraht, der in den Zylinder hineinragt, ist als Anode geschaltet. Für die Herstellung von Np- oder Pu-Filamenten wird Tantalfolie ($11 \times 3,5 \text{ mm} \times 50 \text{ }\mu\text{m}$, Goodfellow GmbH, Bad Nauheim) als Substrat verwendet. Zwischen die Ta-Folie und den Zylinder wird eine Glasplatte gelegt, die den Durchmesser des Elektrolyseflecks auf 3 mm einengt. Damit es bei Undichtigkeiten nicht zu einer Abscheidung des Radionuklids auf den Sockel kommt, wird unter das Substrat noch ein dünnes Ta- oder Ti-Blech gelegt.

Für Np-Filamente wird eine 20%-ige Ammoniumsulfat-Lösung als Elektrolyt verwendet, deren pH-Wert zuvor mit verdünnter Schwefelsäure auf 1,5 eingestellt wurde. Nach dem Zusammenbau der Elektrolysezelle werden 3 mL Elektrolyt in den Zylinder gegeben, wobei auch größere Volumina (bis 6 mL) keine negativen Auswirkungen auf die Abscheideeffizienz gezeigt haben. Anschließend wird ein kleines Volumen des Probematerials zupipettiert, z. B. 10 μL einer ^{237}Np -Lösung. Der Gesamtaufbau der Elektrolysezelle ist in Abb. 5.9 skizziert.

Die Elektrolyse wird bei einer Spannung von 14 V und einem Elektrodenabstand von ca. 3 mm durchgeführt; der unter diesen Bedingungen fließende Strom beträgt rund 300 mA. Nach 90 min werden etwa 250 μL konzentrierte Ammoniaklösung in den Elektrolyten ge-

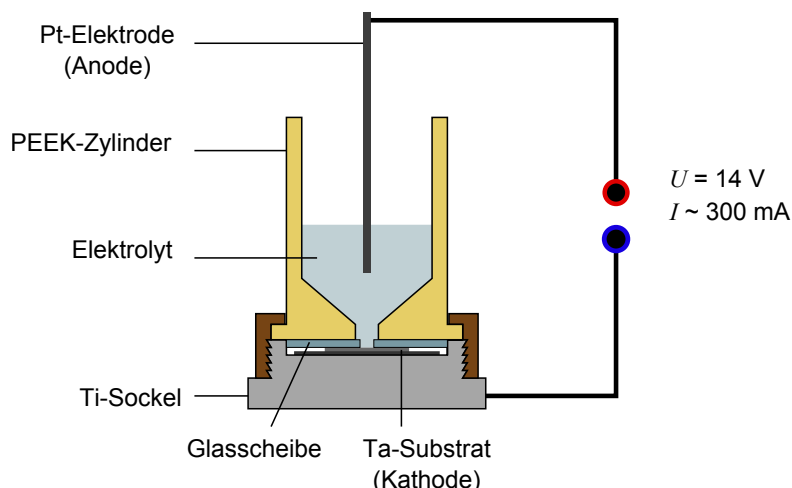


Abb. 5.9.: Querschnitt durch die zur Herstellung von Np- und Pu-Filamenten genutzte Elektrolysezelle.

geben. Dadurch soll verhindert werden, dass abgeschiedenes Neptuniumhydroxid nach dem Abschalten der Spannung wieder in die, ansonsten saure, Lösung geht. Nach Ausbau aus dem Elektrolysegefäß werden die Filamente mit Reinstwasser abgespült und an der Luft getrocknet. Typischerweise werden mit der beschriebenen Vorgehensweise Abscheideeffizienzen von 60 - 90% erreicht⁹.

5.2.2. Reduktionsschicht

Da für die Laserionisation ein Atomstrahl benötigt wird, muss das elektrolytisch abgeschiedene Neptuniumhydroxid zum Element reduziert werden. Hierfür wird durch Magnetron-Sputtering eine dünne Schicht (ca. 1 μm) aus Titan aufgebracht. Bei der genutzten Sputteranlage handelt es sich um einen Eigenbau aus dem Institut für Physik. Eine Beschreibung des Aufbaus kann in [133] nachgelesen werden.

Der Etablierung der so hergestellten Sandwich-Filamente aus Ta-Substrat, Actinidenhydroxid und Reduktionsschicht gingen umfangreiche theoretische Überlegungen und Untersuchungen voraus [134], die im Folgenden kurz zusammengefasst sind.

Sowohl Titan als auch Tantal sind starke Reduktionsmittel. Aus grundsätzlichen Überlegungen sollten daher auch die nicht beschichteten Tantalfilamente eine effiziente Reduktion und Atomisation von Actiniden ermöglichen. Bei der Reduktion ist die Bildung einer Sauerstoff-Metall-Lösung (Ti(O), Ta(O)) gegenüber der reinen Oxidphase TiO_2 bzw. Ta_2O_5 jedoch thermodynamisch bevorzugt. Im Gegensatz zu Ti wird für reine Ta-Filamente bei hohen Tempera-

⁹bestimmt durch α - bzw. γ -spektrometrische Quantifizierung von abgeschiedenem ^{237}Np und ^{239}Np .

turen jedoch eine Freisetzung des Sauerstoffs erwartet. Von reinen Ta-Filamenten wird daher abgesehen.

Actinide bilden weder mit Ti, noch mit Ta stabile Legierungen, Ta reichert Actiniden zusätzlich an der Oberfläche an. Bei gleicher Temperatur sind die Diffusionskoeffizienten der Actiniden in Ta niedriger als in Ti. Zwischen beiden Metallen existiert folglich eine Diffusionsbarriere, die eine Anreicherung der Actiniden in der (50-fach dünneren) Ti-Schicht zur Folge hat. Sandwich-Filamente ermöglichen daher eine gezielte Steuerung des Stofftransports der Actiniden vom Ta-Substrat in die Ti-Schicht und von hier aus ein gerichtetes, überwiegend atomares Abdampfen. Abb. 5.10 zeigt Fotografien von Filamenten vor und nach dem Sputtervorgang sowie nach Abschluss der Messung.

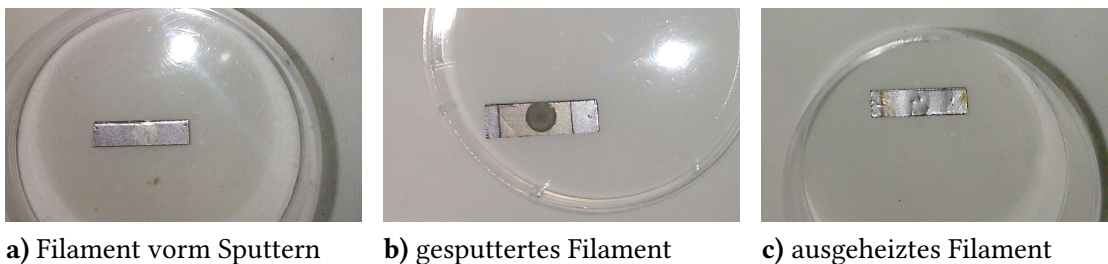


Abb. 5.10.: Filament vor und nach dem Sputtern, sowie nach Abschluss der Messung. In b) ist der Elektrolysefleck durch die Ti-Schicht noch gut zu erkennen, in c) ist das Ti fast vollständig verdampft.

Optimale Schichtdicke

Unabhängig von der Dicke der Ti-Schicht liegt gegenüber dem Probenmaterial in jedem Fall ein deutlicher Überschuss an Reduktionsmittel vor. Aufgrund der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit der Actiniden in Ti kann die Schicht dennoch nicht beliebig dick gewählt werden. Umgekehrt muss für eine effiziente Reduktion eine gewisse Mindestdicke erreicht werden, nicht zuletzt weil bei hohen Temperaturen sichtbar Ti von den Filamenten abdampft. Für Pu-Filamente wird als optimale Schichtdicke 1 μm angegeben [107, 134]. Die Gültigkeit dieser Annahme für Neptunium wurde mit einer Serie aus 4×2 Filamenten überprüft. Auf alle Filamente wurden jeweils $1,8 \times 10^{10}$ Atome Np abgeschieden und die Filamente dann unterschiedlich lange gesputtert. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden gleichzeitig Filamente mit einer Belegung von $3,6 \times 10^{10}$ Atomen ^{240}Pu (0,12 Bq) in die Sputteranlage eingebaut. Beim Durchdringen der Ti-Schicht wird die Energie der vom ^{240}Pu emittierten α -Teilchen abge-

schwächt, was zu einer Verschiebung der α -Linie des Isotops führt. Die Schichtdicke kann anhand der Bethe-Bloch-Gleichung [135]

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi z^2}{m_e c_0^2 \beta^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 n \left(\log \frac{2m_e c_0^2 \beta^2}{(1-\beta^2)I} - \beta^2 \right) \quad (5.21)$$

aus dieser Energieverschiebung berechnet werden. Dabei ist:

$$\beta = \sqrt{1 - \left(\frac{E}{m_\alpha c_0^2} + 1 \right)^{-2}} \quad (5.22)$$

Die Elektronendichte beträgt

$$n = \rho \frac{Z}{A u}, \quad (5.23)$$

das mittlere Anregungspotential

$$I \approx 10\text{eV} \times Z \quad (5.24)$$

Weitere Größen:

m_e : Masse des Elektrons ($9,1 \times 10^{-31}$ kg), c_0 : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($3,0 \times 10^8$ m/s), z : Ordnungszahl des α -Teilchens (2), e : Elementarladung ($1,6 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 : Permittivität des Vakuums ($8,8 \times 10^{-12} \frac{\text{A}\cdot\text{s}}{\text{V}\cdot\text{m}}$), Z : Ordnungszahl des Absorbers (Ti: 22), A : Atommassenzahl des Absorbers (Ti: 48), m_α : Masse α -Teilchen ($6,6 \times 10^{-27}$ kg), ρ : Dichte des Absorbers (Ti: 4500 kg/m^3), u : atomare Masseneinheit ($1,7 \times 10^{-27}$ kg).

In Abb. 5.11 ist die Effizienz für den Np-Nachweis gegen die Dicke der aufgetragenen Ti-Schicht aufgetragen. Maximale Effizienz wird in einem Bereich von 1,0 - 1,2 μm erhalten. Neben der Schichtdicke gehen sowohl der Ionisations- und Nachweisprozess mit der RIMS, als auch die elektrolytische Abscheidung in die Effizienz ein, was teilweise zu beträchtlichen Schwankungen führt. Die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung ist durch die Auflösung des α -Spektrometers limitiert, die 10 keV beträgt. Dies entspricht ungefähr einer Dicke von 0,05 μm . Für die Ionisation der Probenatome wurde Anregungsschema B genutzt (s. S. 67).

Zirkonium als Alternative zu Titan

Beim Ausbau von ausgeheizten Filamenten fällt häufig auf, dass das Titan bereits größtenteils verdampft ist (s. Abb. 5.10 c). Um diese verfrühte Verdampfung des Reduktionsmittels zu verhindern, wurde testweise eine Reihe von Filamenten mit Zirkonium (Zr) beschichtet. Der Schmelzpunkt des Zr liegt mit 1857°C etwa 200°C über dem von Ti, der Siedepunkt (4377°C) über 1000°C höher. Auch Eichler et al. schlagen den Einsatz von Zr als Reduktionsmittel bei

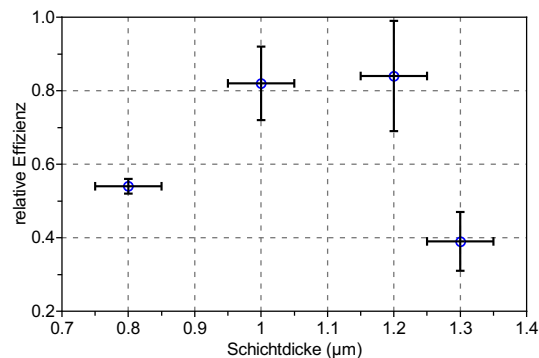


Abb. 5.11.: Einfluss der Ti-Schichtdicke auf die Effizienz des Np-Nachweises mit RIMS (Anregungsschema B).

hohen Abdampftemperaturen vor [134]. Die Effizienzmessung erfolgte als Doppelbestimmung mit zwei Filamenten, auf die jeweils $1,8 \times 10^{10}$ Atome Np abgeschieden wurden. Für die Ionisation wurde erneut Anregungsschema B gewählt. Mit einer Zr-Schichtdicke von $0,8 \mu\text{m}$ wurde eine Effizienz von 3×10^{-7} ermittelt. Bei vergleichbaren Laserleistungen wurden für Ti-beschichtete Filamente jedoch Effizienzen von bis zu 2×10^{-6} erreicht (s. S. 109). Der Einsatz von Zr statt Ti in der Reduktionsschicht bringt also keine Vorteile.

Verhalten des Filaments beim Ausheizen

Bei einer Belegung des Filaments mit 10^{11} Atomen Np wird das erste resonante Ionensignal üblicherweise bei etwa 800°C beobachtet. Während der Messung wird die Temperatur dann sukzessive erhöht, wodurch die Zählrate für das Isotop zunächst hoch gehalten werden kann. Im weiteren Verlauf der Messung fällt die Zählrate jedoch immer schneller ab. Der überwiegende Teil des Np wird in einem Fenster zwischen 900 und 1000°C abgedampft. Bei dieser Temperatur kann mit den in Tab. 5.1 angegebenen Potentialen an der Quellenregion der Untergrund sehr gut unterdrückt werden. In Abb. 5.12 ist der Verlauf der Zählraten für ^{237}Np und Untergrund gegen Zeit und Temperatur dargestellt. Zur Anregung des Np wurde Schema B verwendet. Zur Bestimmung des Untergrunds wurde der Ti:Sa-Laser, der den FES anregt, alle 30 s für 10 s um $+0,72 \text{ cm}^{-1}$,¹⁰ verstimmt. Unter diesen Bedingungen wird ^{237}Np nicht mehr resonant angeregt. Die Nachweiseffizienz für Np in dieser Messung beträgt $7,6 \times 10^{-7}$ bei einem Untergrund von 192 Ereignissen (normiert auf gleiche Zeitbasis). Hieraus folgt eine LOD von $5,5 \times 10^7$ Atomen.

¹⁰nach SHG

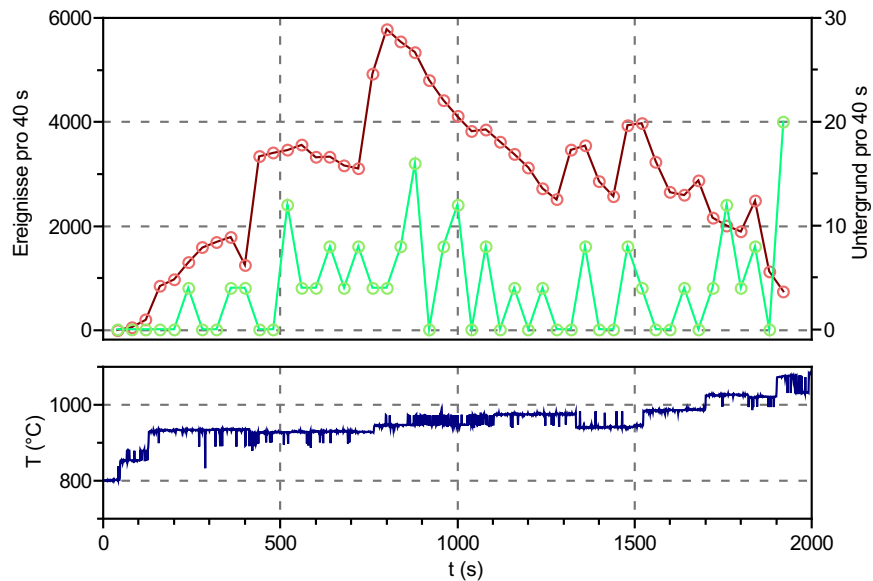


Abb. 5.12.: Zählrate von Np (rot) und Untergrund (grün) während dem Ausheizen eines Filaments.

5.3. Auswahl und Charakterisierung geeigneter Anregungsschemata

In Abschnitt 4.3.3 wurde die Entwicklung von neun Anregungsschemata beschrieben. Grundsätzlich kann jedes identifizierte Schema auch an der KC-RIMS zur Anregung und Ionisation von Np eingesetzt werden. Wie bereits besprochen, wurden an der MABU für alle Schemata ähnliche Ionenzählraten beobachtet, so dass an dieser Apparatur in allen Fällen vergleichbare Ionisationseffizienzen erwartet werden. Die Ergebnisse der RIS an der MABU können jedoch nicht direkt auf die KC-RIMS übertragen werden, da hier einige experimentelle Besonderheiten zu beachten sind:

- die Linienbreite der Ti:Sa-Laser ist geringer (2 - 3 GHz gegenüber 3 - 5 GHz),
- die maximalen Ausgangsleistungen der Ti:Sa-Laser sind etwas niedriger,
- durch den senkrechten Überlapp zwischen Laser- und Atomstrahlen spielt Dopplerverbreiterung von Linien faktisch keine Rolle mehr,
- der Durchmesser der Laserstrahlung in der Wechselwirkungsregion beträgt etwa 4 mm. Die Fläche, auf die sich die Leistung verteilt ist also 16 mal so groß wie in der MABU.

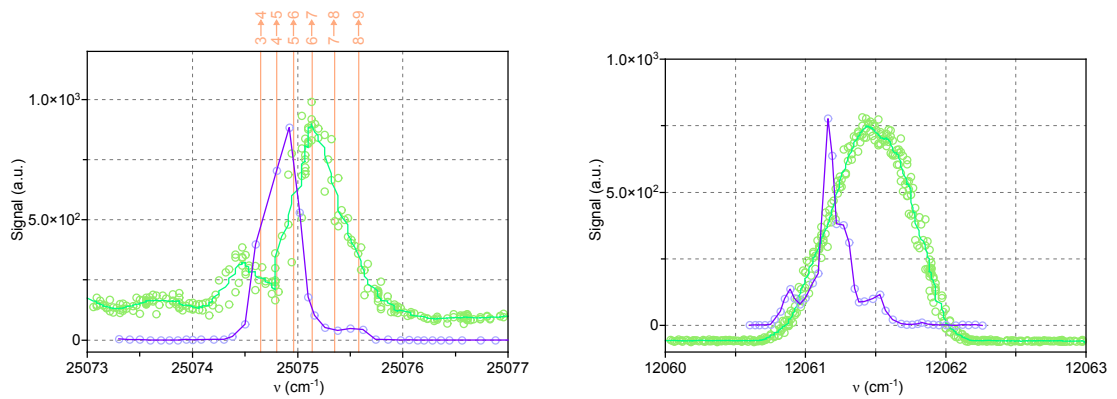
Über die Übergänge einiger ausgewählter Anregungsschemata wurden daher erneut Detailscans angefertigt. Hierzu wurden Filamente mit einer Belegung von 10^{10} - 10^{13} Atomen Np hergestellt. Zur Aufnahme der Detailscans wurde je ein Ti:Sa-Laser durchgestimmt. Die Verstimmung erfolgte automatisiert durch Verkippen des Etalons mit dem Schrittmotor.

Bei allen Messungen wurde die Leistung der frequenzverdoppelten Laserstrahlung auf 100 - 200 mW abgeschwächt um unnötigen Untergrund durch nichtresonante Ionisation von Neutralspezies durch energiereiches blaues Laserlicht zu vermeiden. Die beiden fundamentalen Laser wurden jeweils mit ihrer maximalen Leistung (1,1 - 1,7 W) eingestrahlt.

Anregungsschema C

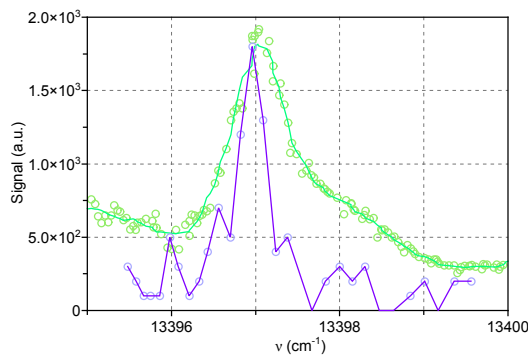
Anregungsschema C wurde bereits in [109] entwickelt und in dieser Arbeit noch eingehender untersucht. Aufgrund der ausgeprägten HFS des FES wurde das Schema bereits als wahrscheinlich wenig brauchbar eingestuft. Ein an der KC-RIMS angefertigter Detailscan über den ersten Anregungsschritt ist in Abb. 5.13 a wiedergegeben. Zum ebenfalls gezeigten Detailscan, der an der MABU aufgenommen wurde, sind deutliche Abweichungen zu erkennen. Obwohl während der Anfertigung beider Spektren der SES mit der gleichen Energie ($12061,2 \text{ cm}^{-1}$) angeregt wurde, wird an der KC-RIMS nur ein Teil der HFS abgedeckt. Der eigentliche Übergang ist auf den Energiebereich zwischen $25074,5$ und $25075,1 \text{ cm}^{-1}$ beschränkt und erfolgt damit vorrangig zwischen Hyperfeinzuständen mit kleinen F . Offensichtlich muss es daher im zweiten Anregungsschritt zu einer starken Selektion nach F kommen. Diese ist nur mit entsprechend schmalbandiger Laserstrahlung möglich. Die Detailscans über den zweiten Anregungsschritt zeigen dementsprechend auch signifikante Unterschiede hinsichtlich der Linienbreite. An der MABU wird als Übergang in den SES lediglich ein etwa $0,6 \text{ cm}^{-1}$ breiter Peak mit leichter Asymmetrie gesehen, während an der KC-RIMS offensichtlich wieder Hyperfeinübergänge zwischen beiden Zuständen aufgelöst werden. Die Halbwertsbreite der Linie liegt hier unter $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Für den dritten Anregungsschritt wird der Detailscan (Abb. 5.13 c) an der KC-RIMS gut reproduziert, lediglich die Linienbreite ist erwartungsgemäß schmäler.

Zusammengefasst treten mit Anregungsschema C die bereits erwarteten Schwierigkeiten durch HFS auf. Das Fehlen linienverbreitender Prozesse an der KC-RIMS macht sich hier besonders bemerkbar.



a) FES: $\nu_{max} = 25074,9 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,3 \text{ cm}^{-1}$

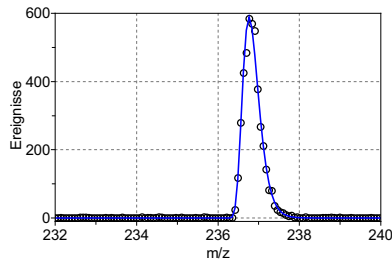
b) SES: $\nu_{max} = 12061,2 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,2 \text{ cm}^{-1}$



c) AI: $\nu_{max} = 13397,0 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,3 \text{ cm}^{-1}$

Abb. 5.13.: An der KC-RIMS (violett) und an der MABU (grün) angefertigte Detailscans über die an Anregungsschema C beteiligten Anregungsschritte in den FES, SES und AI. ν_{max} : Lage der Resonanzmaxima, w : Linienbreite. Für den Übergang in den FES ist zusätzlich die Lage der stärksten Hyperfeinübergänge eingezeichnet.

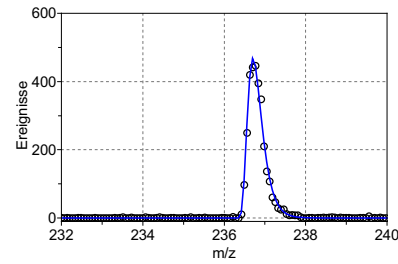
Zu Bestimmung der Effizienz für Anregungsschema C an der KC-RIMS wurden zwei Filamente mit einer Belegung von $1,8 \times 10^{10}$ Atomen Np hergestellt. Nach Sputtern mit Ti wurden die Proben nacheinander mit der RIMS gemessen. Für die Effizienzmessung wurden die Ti:Sa-Laser auf die aus den Detailscans erhaltenen Resonanzmaxima gestellt und das jeweilige Filament auf Temperaturen zwischen 900 und 1100 °C gebracht. Die Berechnung der Effizienz erfolgte gemäß Gl. 4.57. Abb. 5.14 zeigt über die komplette Messzeit integrierte Massenspektren für beide Proben.



a) Effizienzmessung 1

$$N_{abs} = 1,8 \times 10^{10} \text{ Atome}$$

$$\epsilon = 3,2 \times 10^{-7}$$



b) Effizienzmessung 2

$$N_{abs} = 1,8 \times 10^{10} \text{ Atome}$$

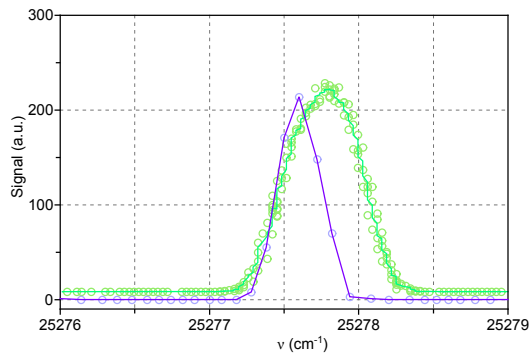
$$\epsilon = 2,3 \times 10^{-7}$$

Abb. 5.14.: Massenspektren zu den Effizienzmessungen für Anregungsschema C. Die gemittelte Effizienz beträgt $2,8 \times 10^{-7}$

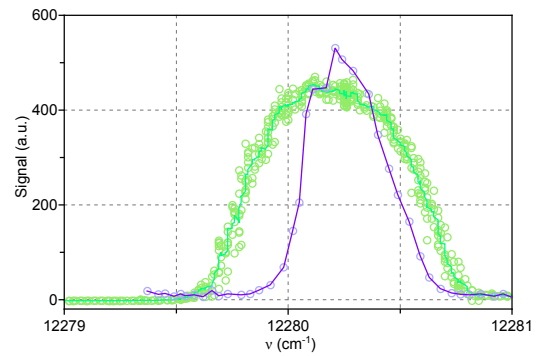
Anregungsschema B

Aufgrund der diskutierten Probleme in Anregungsschema C wurde alternativ Schema B auf seine Eignung für den Einsatz an der KC-RIMS getestet. Für dieses Schema wurde im 2D-Scan über den ersten und zweiten Anregungsschritt keine Diagonalstruktur beobachtet (s. S. 68). Außerdem sind die Sättigungsleistungen für alle Schritte moderat. Die HFS des FES weist laut [110] nur eine Breite von $0,47 \text{ cm}^{-1}$ auf; es handelt sich damit um den schmalsten FES, der in dieser Arbeit betrachtet wurde.

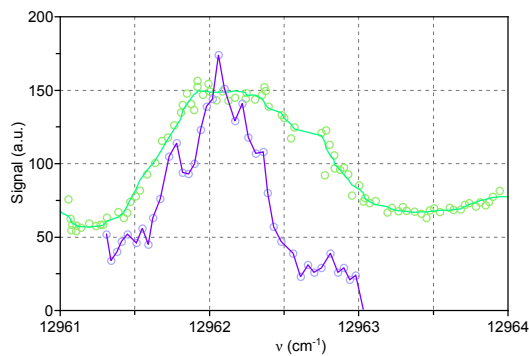
Die an der KC-RIMS gemessene Linienbreite für den ersten Anregungsschritt ist mit $0,3 \text{ cm}^{-1}$ deutlich schmäler als die an der MABU ermittelte und auch etwas schmäler als der tabellarisierte Wert für die HFS. Leider sind in [110] keine *A*- und *B*-Faktoren für den FES angegeben, so dass Aussagen über die am Übergang beteiligten Hyperfeinzustände nicht möglich sind.



a) FES: $\nu_{max} = 25277,6 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,3 \text{ cm}^{-1}$



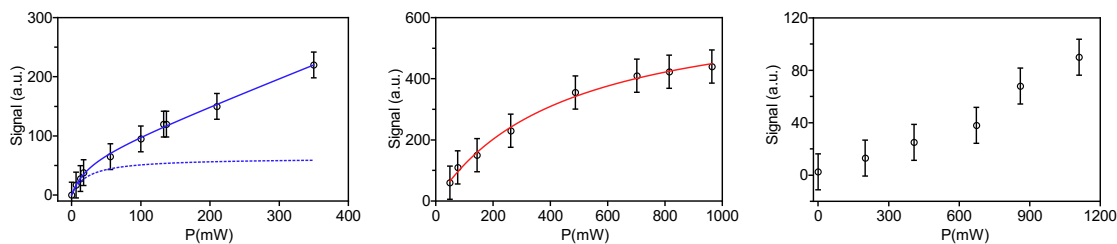
b) SES: $\nu_{max} = 12280,1 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,3 \text{ cm}^{-1}$



c) AI: $\nu_{max} = 12961,9 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,5 \text{ cm}^{-1}$

Abb. 5.15.: An der KC-RIMS (violett) und an der MABU (grün) angefertigte Detailscans über die an Anregungsschema B beteiligten Übergänge. ν_{max} : Lage der Resonanzmaxima, w : Linienbreite.

Für Anregungsschema B wurden auch die zur Sättigung der beteiligten Übergänge nötigen Laserleistungen bestimmt. Die in Abb. 5.16 gezeigten Sättigungskurven wurden nach der gleichen Vorgehensweise aufgenommen wie an der MABU (s. S. 66). Sättigung ist mit den zur Verfügung stehenden Laserleistungen nur für die ersten beiden Anregungsschritte möglich.



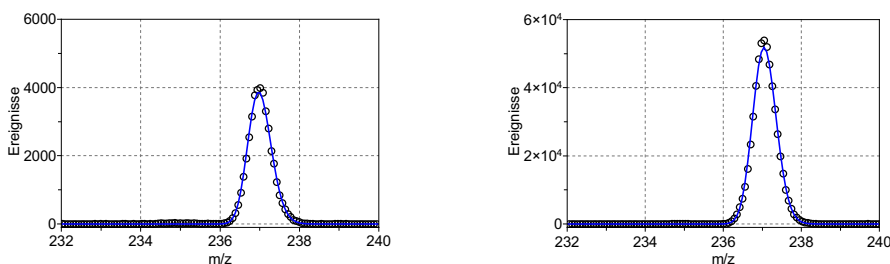
a) FES: $P_s = 23$ mW
(MABU: 27 mW)

b) SES: $P_s = 460$ mW
(MABU: 33 mW)

c) AI: keine Sättigung
(MABU: > 600 mW)

Abb. 5.16.: Sättigungskurven und -leistungen für die Übergänge in Anregungsschema B.

Auch für Anregungsschema B wurden zwei Effizienzmessungen durchgeführt. Hierzu wurden Filamente mit $1,8 \times 10^{10}$ und $4,8 \times 10^{11}$ Atomen Np präpariert. Die entsprechenden Massenspektren sind in Abb. 5.17 gezeigt. Wie erhofft, liegt die Ionisationseffizienz fast eine Größenordnung höher als bei Anregungsschema C. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei wahrscheinlich die Verwendung von Zuständen mit weniger breiter HFS.



a) Effizienzmessung 1
 $N_{abs} = 1,8 \times 10^{10}$ Atome
 $\epsilon = 2,3 \times 10^{-6}$
LOD = $1,4 \times 10^7$ Atome

b) Effizienzmessung 2
 $N_{abs} = 4,8 \times 10^{11}$ Atome
 $\epsilon = 1,2 \times 10^{-6}$
LOD = $4,2 \times 10^7$ Atome

Abb. 5.17.: Massenspektren zu Effizienzmessungen für Anregungsschema B. Die gemittelte Effizienz beträgt $1,8 \times 10^{-6}$, die mittlere LOD $2,8 \times 10^7$ Atome. Zur Bestimmung des Untergrunds für die LOD wurde eine Region der gleichen Breite wie der ^{237}Np -Peak um die Masse 235 herangezogen.

Anregungsschema J

Zusätzlich zu den an der MABU entwickelten Anregungsschemata B und C wurde noch ein völlig neues Schema auf seine Eignung an der KC-RIMS getestet. Dieses Schema J nutzt einen Zustand mit $J = 13/2$ bei $24798,2 \text{ cm}^{-1}$ als FES. Als SES wurde der Zustand bei 38069 cm^{-1} verwendet, der auch in Anregungsschema D zum Einsatz kam. Da dieser Zustand nur ausge-

hend von FES mit $J = 13/2$ angeregt werden konnte, besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass seine Gesamtdrehimpulsquantenzahl $J = 15/2$ beträgt. In den ersten beiden Schritten von

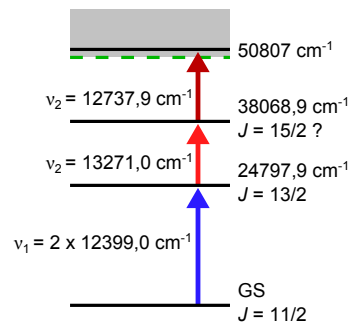
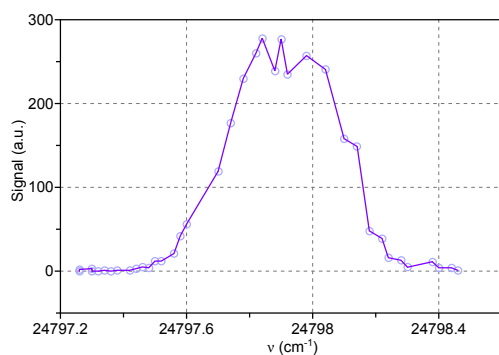
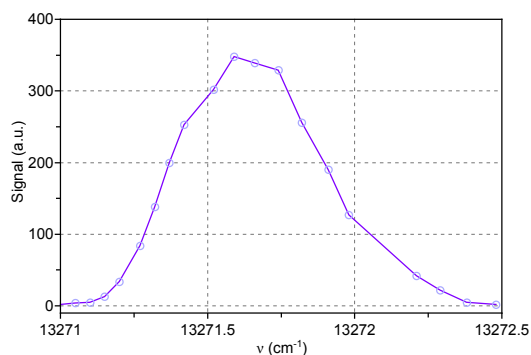


Abb. 5.18.: Neu entwickeltes Anregungsschema J

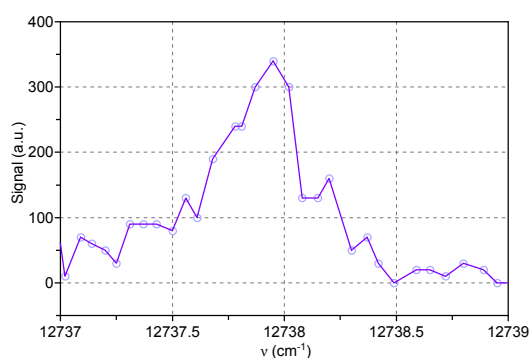
Anregungsschema J ändert sich J also jeweils um $+1$. Für solche Schemata wird eine erhöhte Anregungseffizienz erwartet, weil die Multipliziert des oberen Niveaus jeweils größer ist, als die des unteren [136]. Auch für die Resonanzionisation von Pu wird ein solches $\Delta J = +1$ -Schema eingesetzt. Laut [110] beträgt die Breite der HFS des FES $0,9 \text{ cm}^{-1}$. Der Zustand ist damit breiter, als der in Schema B genutzte. Eine Auflösung der Hyperfeinübergänge zwischen Grundzustand und FES wird im Detailscan aber nicht beobachtet; die Breite der gemessenen Linie beträgt $0,4 \text{ cm}^{-1}$. Die Lagen der Resonanzmaxima für die einzelnen Anregungsschritte wurden den Detailscans in Abb. 5.19 entnommen.



a) FES: $\nu_{max} = 24797,9 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,4 \text{ cm}^{-1}$



b) SES: $\nu_{max} = 13271,0 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,5 \text{ cm}^{-1}$



c) AI: $\nu_{max} = 12737,9 \text{ cm}^{-1}$, $w = 0,4 \text{ cm}^{-1}$

Abb. 5.19.: An der KC-RIMS angefertigte Detailscans über die an Anregungsschema J beteiligten Anregungsschritte. ν_{max} : Lage der Resonanzmaxima, w : Linienbreite.

Auch für die Übergänge in Anregungsschema J wurden die Sättigungsleistungen bestimmt. Diese liegen im ersten und zweiten Schritt deutlich höher als für Schema B. Der dritte Anregungsschritt ist auch hier nicht sättigbar.

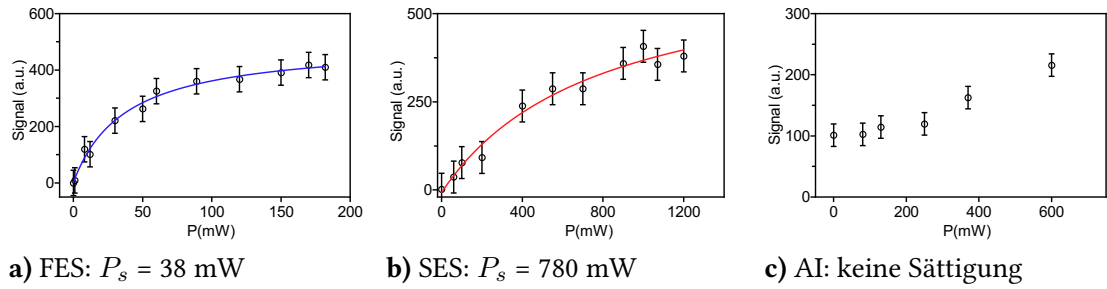


Abb. 5.20.: Sättigungskurven und -leistungen für die Übergänge in Anregungsschema J.

Mit Anregungsschema J wurden zwei Effizienzmessungen durchgeführt. Die gemittelte Effizienz liegt bei $1,2 \times 10^{-7}$ und ist damit etwa eine Größenordnung niedriger als für Anregungsschema B. Ein Gewinn an Übergangsstärke durch das $\Delta J = +1$ -Schema wird also nicht beobachtet. Dies spiegelt sich auch in den erhöhten Sättigungsleistungen wider und kann möglicherweise auf die höhere Linienbreite in den ersten beiden Anregungsschritten zurückgeführt werden.

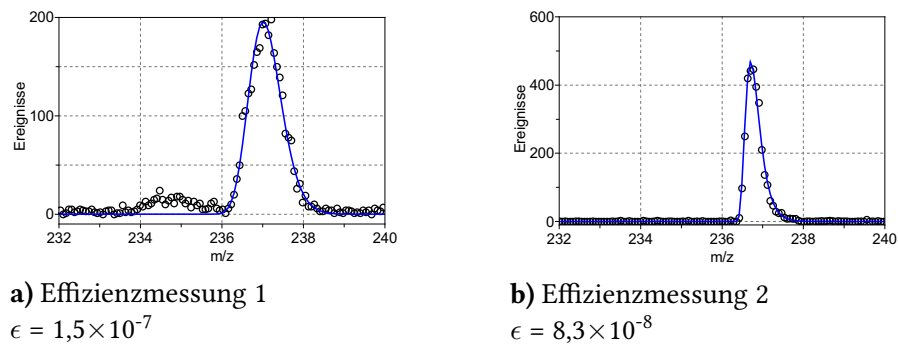


Abb. 5.21.: Akkumulierte Massenspektren aus Effizienzmessungen für Anregungsschema J. Die gemittelte Effizienz beträgt $1,2 \times 10^{-7}$.

Schlussfolgerungen

Bislang wird die höchste Effizienz mit Anregungsschema B erreicht. Obwohl dieser Wert noch mögliche Verluste bei der elektrolytischen Abscheidung beinhaltet, wird deutlich, dass auch an der KC-RIMS der Np-Nachweis um ein bis zwei Größenordnung weniger empfindlich ist als der Pu-Nachweis. Zur einfachen Sättigung der Übergänge im Pu werden bei etwa gleichem Strahldurchmesser nur Leistungen von 2, 30 und 400 mW benötigt [137]. Offensichtlich sind also die Wirkungsquerschnitte der Übergänge im Pu größer. Ein möglicher Grund hierfür ist die bereits ausführlich diskutierte Hyperfeinaufspaltung bei Np [108]. Ungerade Pu-Isotope

zeigen zwar ebenfalls diese Aufspaltung, zumindest bei ^{239}Pu kann deren Auflösung mit dem vorhandenen Lasersystem jedoch komplett verhindert werden [106], [107]. Unabhängig von A - und B -Faktoren dürfte dies darauf zurückzuführen sein, dass das Isotop einen Kernspin von $I = 1/2$ hat und die Gesamtdrehimpulsquantenzahlen von Grundzustand, FES und SES 0, 1 und 2 betragen. Nach Gl. 4.42 treten also deutlich weniger Hyperfeinzustände auf.

Ob mit einem anderen Anregungsschema eine höhere Effizienz für die Ionisation erreicht werden kann, ist fraglich, da die Auswahl von Anregungsschema B auch aufgrund der relativ niedrigen Sättigungsleistungen an der MABU erfolgte. Gegenüber vergangenen Arbeiten [103, 104] konnte mit Anregungsschema B eine um über eine Größenordnung niedrigere LOD erzielt werden. Wie in Abschnitt 4.3.4 gezeigt wurde, kann die LOD bei in-source-Ionisation jedoch um eine weitere Größenordnung auf unter 1×10^6 Atome gesenkt werden. Damit werden hier für den ^{237}Np -Nachweis bereits ähnliche Spezifikationen erreicht wie mit den etablierten Verfahren TIMS und AMS (s. S. 30).

5.4. Erste Schritte zur Entwicklung eines Isotopentracers zur Quantifizierung von ^{237}Np

Für quantitative Analysen mit RIMS werden Tracer benötigt. Anders als bei anderen massenspektrometrischen Verfahren, verläuft die Ionisation hier elementselektiv, so dass als Tracer nur Isotope des jeweils analysierten Elements in Frage kommen. Die atomaren Energiezustände dieser Isotope sind gegenüber ^{237}Np verschoben, so dass zur Etablierung eines Tracers zunächst erneute spektroskopische Untersuchungen erforderlich sind.

Generelle Betrachtungen

Anders als für Pu existieren für Np keine kommerziell erhältlichen Isotopenstandards. Alle Tracerisotope müssen daher entweder an einem Zyklotron oder einer Neutronenquelle hergestellt werden. Aus praktischen Gründen (Abklingzeit, Proben transport, etc.) müssen zyklotronbasierte Isotope eine Halbwertszeit von mindestens einigen Monaten aufweisen. Gemäß Tab. 2.1 (s. S. 8) können hier also nur die Isotope ^{235}Np ($t_{1/2} = 396,1$ d) und ^{236}Np ($t_{1/2} = 1,54 \times 10^5$ a) in Betracht gezogen werden. Da mit dem TRIGA-Reaktor eine leistungsfähige Neutronenquelle direkt im Haus zur Verfügung steht, dürfen über Neutroneneinfang zugängliche Isotope auch kürzere Halbwertszeiten von wenigen Tagen aufweisen. Dies trifft auf die Isotope ^{239}Np ($t_{1/2} = 2,36$ d) und ^{238}Np ($t_{1/2} = 2,12$ d) zu, wobei letzteres Isotop aufgrund des Herstellungspfadens aus ^{237}Np zumindest für den ^{237}Np -Nachweis nicht in Frage kommt. Mögliche Tracer zur Quantifizierung von ^{237}Np sind also nur ^{235}Np , ^{236}Np und ^{239}Np .

²³⁶Np-Tracer

Hinsichtlich der Halbwertszeiten der Np-Isotope wäre ²³⁶Np das ideale Tracerisotop, allerdings tritt bei ²³⁶Np ($I = 6$, [138]) eine komplett andere HFS auf als bei ²³⁷Np. Da die HFS bei Np ohnehin starken Einfluss auf die Anregungs- und Ionisationseffizienz hat, ist das Isotop aus spektroskopischer Sicht daher weniger optimal. Zusätzlich besteht derzeit auch kein Zugriff auf ²³⁶Np. Erfurd et al. [139] beschreiben die Synthese von etwa 5×10^{13} Atomen durch Bestrahlung von ²³⁵U mit rund 14000 mC Deuteronen einer Energie von 20,1 MeV. Die Realisierung dieser Kernreaktion wäre mit hohen Kosten verbunden.

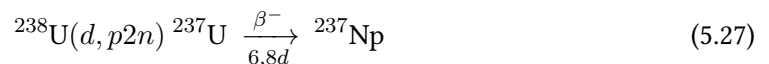
²³⁵Np-Tracer

Im Rahmen einer Diplomarbeit [140] wurde die Produktion von ²³⁵Np nach der Reaktion



in Angriff genommen. Bei einer Halbwertszeit von etwa einem Jahr ist der Umgang und die Präparation von Proben mit diesem Isotop noch gut möglich. Da ²³⁵Np den gleichen Kernspin wie ²³⁷Np besitzt ($I = 5/2$, [141]), wird für beide Isotope eine ähnliche HFS erwartet.

²³⁵Np ist über Gl. 5.25 hinaus auch auf anderen Wegen zugänglich. In allen Fällen dienen verschiedene Uranisotope als Ausgangsmaterial und Protonen, Deuteronen oder ³He-Kerne als Projektile [17]. Hinsichtlich des geplanten Einsatzes des ²³⁵Np als Isotopentracer sind alle Synthesestrategien problematisch, bei denen ²³⁷Np als Nebenprodukt gebildet wird. Bei Verwendung von Deuteronen als Projektile sind dies Kernreaktionen an ²³⁸U:



Je nach Energie der Deuteronen werden für diese Kernreaktionen ähnliche oder höhere Wirkungsquerschnitte erreicht als für die Reaktion nach Gl. 5.25. Das eingesetzte ²³⁵U muss deshalb möglichst rein sein.

In der angesprochenen Diplomarbeit wurden durch *molecular plating*¹¹ zwei Targets mit einer Belegung von 382 µg und 425 µg ²³⁵U hergestellt; der Anreicherungsgrad des ²³⁵U be-

¹¹Bei molecular plating handelt es sich um eine Technik zur Präparation dünner, gleichmäßiger Filme durch Abscheidung einer anorganischen Verbindung aus einem organischen Lösungsmittel. Für die ²³⁵U-Targets wurde UO₃ (bzw. sein Hydroxid) aus N,N-Dimethylformamid (DMF) abgeschieden.

trug 93,14%. Eine Messung mit ICP-MS zeigte ferner, dass das verwendete Uran ein atomares $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ -Verhältnis von 0,01 aufweist. Dies ist auf den Anreicherungsprozess (Gaszentrifugen- oder Gasdiffusionsverfahren) zurückzuführen, bei dem das Uran lediglich in schwere und leichte Fraktionen aufgeteilt wird und ^{234}U somit ebenfalls angereichert wird.

Die Targets wurden an der Vrije Universiteit Brüssel mit 11,5 mC (Probe 1) und 13 mC (Probe 2) Deuteronen einer Energie von 14,2 MeV bestrahlt. Unter diesen Bedingungen wird aus beiden Targets eine ^{235}Np -Ausbeute von etwa 10^{10} Atomen erwartet. Nach Rücktransport nach Mainz und mehreren Wochen Abklingzeit wurden die Targets aufgearbeitet und das Neptunium mittels Anionenaustauschchromatographie abgetrennt. Die Technik zur Abtrennung entspricht derjenigen, die auch bei der Herstellung von ^{239}Np genutzt wird und ist in Anhang D beschrieben. Die erhaltene ^{235}Np -Stammlösung wurde nach Einengen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zunächst aufgenommen und entsprechend der in Abschnitt 5.2 geschilderten Vorschrift auf Ta-Substrate abgeschieden. Während der Elektrolyse wurden jeweils $1,8 \times 10^{10}$ Atome ^{237}Np zugesetzt.

Von den erhaltenen Filamenten wurden α - und γ -Spektren aufgenommen. Ein Nachweis von ^{235}Np war jedoch mit keiner der beiden Methoden möglich, da die radiometrische Detektion des ^{235}Np durch seine Zerfallskanäle stark eingeschränkt ist: Das Isotop zerfällt fast ausschließlich durch Elektroneneinfang, der Anteil des α -Zerfalls beträgt gerade 0,0026%. Bei einer hypothetischen, maximalen Belegung von 5×10^9 Atomen pro Filament würde demnach eine α -Aktivität von 3 mBq vorliegen (1,4 mBq für die Hauptlinie bei 5025 keV). Derart geringe Aktivitäten liegen an der apparativen Nachweisgrenze der α -Spektrometrie und sind nur in ansonsten untergrundfreien Spektren nachweisbar. Die stärksten Röntgen- und γ -Linien liegen bei 13,3 keV (0,00164%) und 17,2 keV (0,001%). Die Effizienz der HPGe-Detektoren in diesem niedrigen Energiebereich ist allerdings sehr gering, so dass eine Identifikation des ^{235}Np anhand der γ -Spektren ebenfalls nicht möglich war.

Das in Abb. 5.22 gezeigte α -Spektrum von Probe 1 zeigt eine hohe Aktivität von 20 Bq, die dem ^{234}U zugeordnet werden kann. Mit dem an der ICP-MS bestimmten $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ -Verhältnis von 0,01 folgt, dass trotz der säulenchromatographischen Aufarbeitung noch $2,2 \times 10^{16}$ Atome ^{235}U in der Np-Fraktion enthalten waren. Es wurden also nur 98% des Urans abgetrennt. Um einen möglichen Signalbeitrag auf Masse 235 durch oberflächen- oder laserionisiertes ^{235}U zu minimieren, wurde die chromatographische Aufreinigung deshalb für beide Proben wiederholt. Probe 1 enthielt anschließend noch 2×10^{13} Atome ^{235}U , Probe 2 noch 4×10^{14} Atome. Die ^{235}U -Gehalte sind also nach wie vor sehr hoch. Um weitere Verluste an ^{235}Np zu vermeiden, wurde auf eine dritte Abtrennung des Urans verzichtet.

Zur Bestimmung der Isotopieverschiebung und damit zum Nachweis von ^{235}Np wurde Probe 1 mit Zr-Folie umwickelt und in die MABU eingebaut. Die Laser wurden mit maximaler Leistung auf den Übergängen von Anregungsschema B betrieben und die Atomstrahlquelle schrittweise

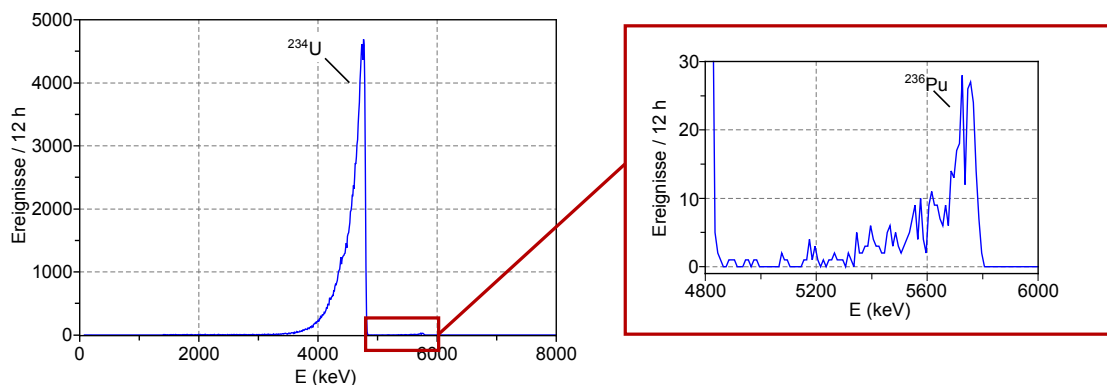


Abb. 5.22.: α -Spektrum von Probe 1. Die Hauptaktivität ist auf ^{234}U zurückzuführen (20 Bq, $2,2 \times 10^{14}$ Atome), außerdem kann ^{236}Pu (18 mBq, $2,3 \times 10^6$ Atome) nachgewiesen werden, das in einer Nebenreaktion am Zyklotron gebildet wurde [140].

hochgeheizt. Sobald das erste, deutliche Signal durch ^{237}Np auftrat, wurde der QMF auf Masse 235 gestellt und der Laser durchgestimmt, der den FES populiert. Anschließend wurde die Temperatur der Quelle weiter erhöht und die beschriebene Vorgehensweise mehrfach wiederholt. Bei einem Heizstrom von etwa 60 A wurde dann ein wellenlängenabhängiges Signal auf Masse 235 beobachtet. Abb. 5.23 zeigt den Verlauf des Ionensignals für Masse 235, 237 und 238 beim Durchstimmen des FES-Lasers. Leider ist hier klar zu erkennen, dass das Ionensignal auf Masse 235 dem auf Masse 238 beobachteten Verlauf folgt. Angeregt wurden also ausschließlich Übergänge von ^{235}U , die gegenüber ^{238}U eine sichtbare Isotopieverschiebung erfahren. Der Nachweis von ^{235}Np ist demnach nicht gelungen. Dies liegt zum einen am sicherlich äußerst geringen ^{235}Np -Gehalt in der Probe, zum anderen an der fehlenden Unterdrückung von ^{235}U -Oberflächenionen in der MABU.

Aufgrund der negativen Erfahrungen mit dem ^{235}U -Untergrund erfolgte die Messung von Probe 2 an der KC-RIMS. Auch hier wurde Schema B zur Anregung des Np gewählt. Ein Ausschnitt aus einem über 330 sec. aufgenommenen Massenspektrum ist in Abb. 5.24 abgebildet. Trotz des im Vergleich zu Probe 1 noch höheren ^{235}U -Gehalts in der Probe ist auf Masse 235 kein erhöhter Untergrund zu sehen. Uran tritt im Massenspektrum ausschließlich in Form von UO^+ und UO_2^+ -Molekülonen auf. Dieser Befund änderte sich auch nicht bei höherer Temperatur oder bei Leistungserhöhung der blauen Laserstrahlung. Neben dem ^{237}Np -Signal war bei Einkopplung der frequenzverdoppelten Laserstrahlung ein kleiner Peak auf Masse 236 zu sehen. Eine Abhängigkeit dieses Signals von der Wellenlänge des blauen Lichts bestand nicht. Ebenso spielte es für das Signal keine Rolle, ob die fundamentale Laserstrahlung für den zweiten und dritten Anregungsschritt eingekoppelt war. Eine befriedigende Erklärung für dieses Signal kann nicht gegeben werden.

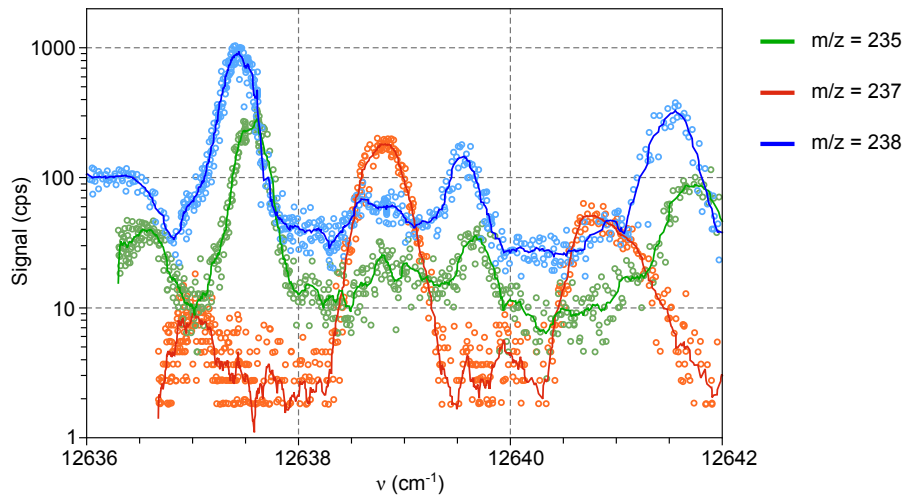


Abb. 5.23.: An der MABU gemessener Verlauf des Ionensignals für verschiedene m/z . Das auf $m/z = 235$ aufgenommene Spektrum ist gegenüber dem mit $m/z = 238$ isotopieverschoben. Auf Masse 235 wird folglich kein ^{235}Np -, sondern ein ^{235}U -Spektrum aufgenommen.

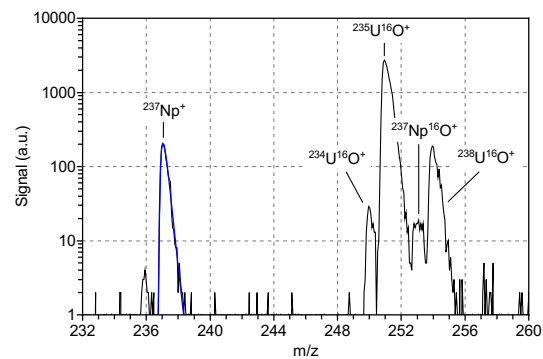


Abb. 5.24.: Ausschnitt aus dem an der KC-RIMS aufgenommenen Massenspektrum der ^{235}Np -Probe 2. Der gezeigte Ausschnitt wurde über 330 s akkumuliert. Zur Ionisation des Np wurde Anregungsschema B genutzt. An den ^{237}Np -Peak wurde eine Log-Normalverteilung angepasst (blau).

^{239}Np -Tracer

^{239}Np -Tracer kann am TRIGA-Reaktor aus ^{238}U hergestellt werden. Die genaue Vorgehensweise hierzu ist im Anhang D beschrieben. Aufgrund seiner hohen spezifischen Aktivität werden meist nur kleine Mengen des Isotops hergestellt, die aber durchaus auch als Tracer für den massenspektrometrischen Nachweis ausreichen. So gelang in [140] die Produktion von 10^{11} Atomen ^{239}Np aus 500 μg abgereichertem Uranylinitrat. Mit dieser Ausbeute sollten auch die Isotopieverschiebungen problemlos bestimmt werden können. Der Kernspin des Isotops beträgt, wie auch für ^{235}Np und ^{237}Np $I = 5/2$ [142], so dass für alle Isotope eine ähnliche HFS erwartet wird.

Schwierigkeiten im Umgang mit dem Isotop dürfte vor allem seine kurze Halbwertszeit und hohe Aktivität bereiten. Für jede Serie von Proben muss der Tracer neu hergestellt werden, was etwa einen Tag in Anspruch nimmt. Zwischen Bestrahlung im Reaktor und Messung aller Proben mit RIMS dürfen nur wenige Tage vergehen. Auch das Zerfallsprodukt ^{239}Pu kann möglicherweise zu Problemen führen. Hier muss überprüft werden, ob die Selektivität der RIMS eine vollständige Unterdrückung von ^{239}Pu gegenüber ^{239}Np auch bei hohen Laserleistungen erreicht. Außerdem muss im Hinblick auf die routinemäßig angewandte Ultraspurenanalyse von ^{239}Pu jede Kontamination von Anlagenteilen sorgfältig verhindert werden.

Schlussfolgerungen

Der Nachweis der erfolgreichen Herstellung von ^{235}Np war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Dies lag vor allem an der starken Verunreinigung der Np-Fraktion mit ^{235}U , die einen Nachweis von ^{235}Np mit der MABU unmöglich machte. Erschwert wurde der Nachweis zusätzlich durch die nur geringe theoretische Ausbeute von einigen 10^9 Atomen pro Target, die durch die mehrfache Aufarbeitung des Np mit Sicherheit weiter reduziert wurde. Für eventuelle zukünftige spektroskopische Untersuchungen an dem Isotop müssen folglich größere Mengen bereit stehen. Hierzu würde es sich anbieten, das ^{235}Np am Protonen-Zyklotron nach



herzustellen, da diese Reaktion höhere Ausbeuten erlaubt als Gl. 5.25 [17]. Die optimale Anregungsenergie für die Reaktion liegt bei 27 - 30 keV. Auf teures, hochangereichertes Uran kann verzichtet werden. Das so hergestellte ^{235}Np wäre mit rund 50 Atom-% ^{237}Np verunreinigt, zumindest für die Spektroskopie würde dies jedoch nicht weiter stören. Aus abgereichertem Uran gewonnenes ^{235}Np hätte zusätzlich den Vorteil, dass die Verunreinigung des Produktes mit ^{235}U gegenüber der Herstellung nach Gl. 5.25 um mehr als zwei Größenordnungen niedri-

ger ausfällt. Nach Bestimmung der Isotopieverschiebung kann dann ggf. die Herstellung von ^{237}Np -freiem ^{235}Np erneut in Angriff genommen werden.

6. Ultrapurennachweis von Plutonium mit RIMS

Das Hauptanwendungsgebiet der RIMS im Institut für Kernchemie ist nach wie vor der hochempfindliche, isotopenselektive Nachweis von Plutonium. Erste Arbeiten hierzu wurden bereits in den frühen 1980er Jahren durchgeführt, wobei anfangs noch keine befriedigenden Nachweisempfindlichkeiten erreicht werden konnten [143, 144, 145]. Mitte der 1990er Jahre wurde der Aufbau des bis heute genutzten Systems begonnen; hierfür wurde zunächst das Flugzeitmassenspektrometer (s. S. 90) und später das Festkörper-Lasersystem (s. S. 83) entwickelt.

In den vergangenen Jahren wurden mit RIMS Plutoniumgehalte und -isotopensignaturen in zahlreichen Matrices bestimmt. Dies betrifft zum einen Routinemessungen an Umweltproben (Klärschlamm, Luftfilterasche, Nahrungsmittel), die im Auftrag des Landes Rheinland-Pfalz jährlich durchgeführt werden. Zum anderen wurde die RIMS immer wieder eingesetzt, um in Proben aus jeweils aktuellem Kontext Ultraspuren von Pu nachzuweisen. Als Beispiele sind hier Hausstaubproben aus der Elbmarsch [107] oder panzerbrechende Uranmunition aus dem Kosovo-Konflikt [146] zu nennen. Hier wurde die RIMS jeweils genutzt, um eine Gesundheitsgefährdung der Bevölkerung durch Pu-Kontaminationen zu beurteilen. Eine andere interessante Anwendung der RIMS war der Nachweis von ^{239}Pu in Uranwürfeln aus dem sog. Haigerloch-Reaktor, in dem gegen Ende des zweiten Weltkriegs versucht wurde, eine sich selbst erhaltende Kettenreaktion zu erzeugen. Anhand der RIMS-Messung konnte gezeigt werden, dass der Reaktor nie kritisch war [147]. Die skizzierten Einsätze der RIMS unterstreichen die breite Einsatzmöglichkeit der Methode in der Pu-Umweltanalytik und verwandten Themengebieten.

6.1. Spezifikationen für den Pu-Nachweis mit RIMS

Anregungsschema

Die Entwicklung und Charakterisierung der aktuell eingesetzten Anregungsschemata für die einzelnen Pu-Isotope geht auf [106] und [107] zurück. Das Anregungsschema für ^{244}Pu ist

in Abb. 6.1 gezeigt, für die anderen Pu-Isotope sind die Übergänge gegenüber ^{244}Pu leicht verschoben (s. Tab. 6.1). Zu beachten ist, dass nur die ungeradzahigen Pu-Isotope eine Hyperfeinaufspaltung zeigen. Aufgrund der niedrigen Drehimpulsquantenzahl der einzelnen Zustände fällt diese jedoch sehr schmal aus - gerade gegenüber ^{237}Np .

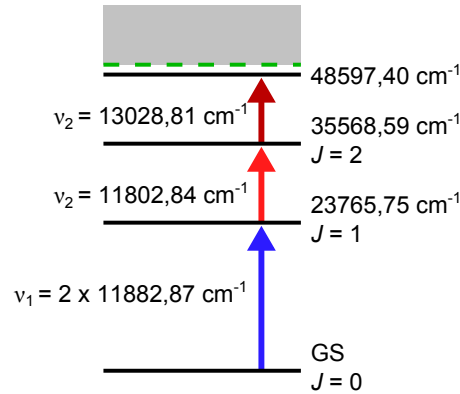


Abb. 6.1.: Anregungsschema für ^{244}Pu . Im letzten Anregungsschritt wird kein AI, sondern ein Rydbergzustand bevölkert, der beim Anlegen der Extraktionsspannung feldionisiert wird.

Bei Linienbreiten von etwa $\Delta\nu_1 = 0,18 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_2 = 0,12 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_3 = 0,57 \text{ cm}^{-1}$ können zumindest die ersten beiden Übergänge von ^{244}Pu mit den Ti:Sa-Lasern gut gesättigt werden, was zu moderaten Sättigungsleistungen von $P_1 = 2 \text{ mW}$, $P_2 = 30 \text{ mW}$ und $P_3 = 400 \text{ mW}$ führt¹². Auch bei Strahltransport durch die Faser stehen in der Wechselwirkungsregion zur Sättigung ausreichende Laserleistungen zur Verfügung. Für ^{239}Pu ($I = 1/2$, [142]) werden im zweiten Anregungsschritt Hyperfeinübergänge beobachtet, bei erhöhter Laserleistung verschwinden diese jedoch in der Sättigungsverbreiterung der Linie.

Isotop	$\nu_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_3 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
^{238}Pu	23766,40	11802,45	13028,80
^{239}Pu	23766,32	11802,52	13028,80
^{240}Pu	23766,16	11802,59	13028,81
^{241}Pu	23766,11	11802,64	13028,79
^{242}Pu	23765,98	11802,72	13028,81
^{244}Pu	23765,75	11802,84	13028,81

Tab. 6.1.: Wellenzahlen zur Anregung der einzelnen Pu-Isotope unter Berücksichtigung des *transition isotope shifts* (s. S. 51). Daten aus [107].

¹²Angaben für einen Strahldurchmesser von 3 mm

Mit dem Anregungsschema aus Abb. 6.1 kann gemäß [107] eine kombinierte Ionisations- und Nachweeffizienz von $\epsilon = 1 \times 10^{-5}$ und eine Nachweisgrenze von 2×10^6 Atomen Pu erreicht werden. Durch sorgsame Justage¹³ der Betriebsparameter der TOF-MS und Lasereinkopplung konnte während dieser Arbeit die Effizienz bis auf über 1% gesteigert werden. Unter optimalen Bedingungen sind Nachweisgrenzen von wenigen 10^5 Atomen möglich. In der Praxis ist die Gesamteffizienz und Nachweisgrenze durch die Ausbeute der chemischen Probenpräparation limitiert, so dass für Umweltproben typische absolute Nachweisgrenzen von einigen 10^6 bis 10^7 Atomen (500 ag - 10 fg) erhalten werden.

6.2. Bestimmung von Pu in Umweltproben

6.2.1. Probenpräparation

Die RIMS wird für den Pu-Nachweis in unterschiedlichsten Matrices eingesetzt. In allen Fällen ist vor der Messung eine aufwendige nasschemische Aufarbeitung des Probenmaterials notwendig, die in Abb. 6.2 in Form eines Flussdiagramms wiedergegeben ist [147, 148]. Ausgangsmaterial für die Analysen sind stets 2 g getrocknete Probe, denen zuerst eine genau definierte Menge ^{244}Pu -Tracer (10^{10} Atome) zugesetzt wird. Bei Aufarbeitung von Filterasche wird die Probe direkt mit Na_2O_2 aufgeschlossen, bei Klärschlamm und Böden muss zuvor noch eine Veraschung erfolgen. Anschließend folgt eine Reihe von Fällungsreaktionen, bei denen Pu im alkalischen an natürlich enthaltenem Fe^{3+} als Hydroxid mitfällt. Unter diesen Bedingungen lösliche Probenbestandteile wie Alkali- und Erdalkalimetalle oder Silikate werden abgetrennt. Nach mehreren Fällungen wird ein großer Teil des Eisens durch Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) mit HCl- gesättigtem Diethylether/Wasser entfernt. Der Eisengehalt nach der LLE ist jedoch noch hoch genug, um Pu ein weiteres Mal an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mitzufällen. Dieser Niederschlag wird mit HCl und HNO_3 aufgenommen und auf eine Anionenaustauschersäule (AG MP-1, Bio-Rad, Hercules, CA, USA [149]) gegeben. Das Pu^{4+} wird auf der Säule als Chlorokomplex zunächst retardiert und nach Absenken der Chloridkonzentration eluiert. Anschließend wird Pu zwei Mal mit NH_3 an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mitgefällt und mit HNO_3 aufgenommen. Diese Fällungen dienen der Überführung des Pu aus dem Chlorid- in ein Nitratmedium. Die Probenlösung wird dann auf eine zweite Chromatographiesäule gegeben. Diese ist mit einem speziellen Harz gefüllt, das vierwertige Actiniden als Nitratokomplexe zurückhält (TEVA, Eichrom Technologies, Lisle, IL, USA [150]). Actiniden in anderen Oxidationszuständen (vor allem UO_2^{2+}) werden abgetrennt. Die Elution erfolgt mit HCl. Das Eluat wird eingedampft, mit 20%iger $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Lösung bei pH 1,5 aufgenommen und entsprechend der Vorschrift auf S. 99 auf Ta-Folie abgeschieden. Zur

¹³Zur Justage der TOF-MS wurde Gadoliniumfolie an Stelle eines Filaments in die Apparatur eingebaut. Die Ionisation des *konstant* abgedampften Gd erfolgte resonant unter Verwendung des Anregungsschemas aus [124].

späteren Reduktion des Pu wird per Magnetron-Sputtering eine 1 µm dicke Titanschicht auf das Filament aufgebracht (s. S. 100). Bei der Aufarbeitung von Nahrungsmittelproben können viele Schritte übersprungen werden. Das Material wird hier nach Tracerzusatz verascht und mit HCl ausgekocht. Da die Nahrungsmittelproben vergleichsweise wenig Fe enthalten, wird nach anschließender Filtration $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ zugegeben¹⁴. Das Pu kann nun am $\text{La}(\text{OH})_3$ mitgefällt werden und wird nach Überführung ins Nitratmedium auf die TEVA-Säule gegeben. Die weitere Vorgehensweise entspricht der bereits diskutierten.

6.2.2. Messroutine und Auswertung

Messroutine

Die gesputterten Proben werden zur Messung in die Quellenregion vor der TOF-MS eingebaut und die Apparatur verschlossen. Während dem Evakuieren der Quellen-Vakuumkammer wird die Einkopplung der Laserstrahlung optimiert. Bei der Messung von Umweltproben erfolgt der Strahltransport bisher ausschließlich über die optische Faser. Da das Austrittsende der Faser vor der Wechselwirkungsregion weitgehend fest positioniert ist, muss lediglich die Einkopplung der Strahlen *in* die Faser justiert werden. Sobald das Vakuum in der Quellenregion einen Druck von unter 1×10^{-5} mbar erreicht, wird das Shutter-Ventil zwischen dieser Kammer und der eigentlichen TOF-MS geöffnet und langsam die Temperatur des Filaments erhöht. Die Laser stehen während dieser Hochheizphase konstant in Resonanz auf dem Tracerisotop (i. d. R. ^{244}Pu). Das erste Tracersignal kann meist bei 700 - 800 °C beobachtet werden. Anschließend wird die Temperatur des Filaments erneut erhöht und der *Jumpscan* gestartet. Dabei werden die Ti:Sa-Laser sequentiell in die Resonanz der zu messenden Pu-Isotope gefahren. Zusätzlich wird eine Untergrundmessung durchgeführt, während der der Laser, der den FES anregt, komplett aus der Resonanz gefahren wird. Die Messung von Proben, für die lediglich Fallout-Pu erwartet wird, erfolgt nach folgendem Jumpscan:

- Laser in Resonanz auf ^{244}Pu (Tracer, 5 s)
- Laser in Resonanz auf ^{239}Pu (15 s)
- Laser in Resonanz auf ^{240}Pu (15 s)
- Laser 1 aus Resonanz (Untergrundmessung, 5 s)

¹⁴In der Vergangenheit wurde an Stelle von $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ Eisen-III-chlorid verwendet. Leider wurde mehrfach die Einschleppung von Pu-Kontaminationen durch kommerziell erhältliches FeCl_3 beobachtet, so dass auf Lanthannitrat als Fällungsreagenz ausgewichen wurde.

Die unterschiedlichen Anregungszeiten für Tracer und Analytotope ergeben sich aus dem normalerweise sehr viel höheren Tracergehalt in der Probe. Selbstverständlich müssen die Anregungszeiten bei der Berechnung der Isotopenverhältnisse berücksichtigt werden. Der skizzierte Jumpscan wird bis zum Ende der Messung wiederholt, dabei wird in unregelmäßigen Abständen die Temperatur des Filaments erhöht. Zweckmäßigerweise wird die Temperatur so gewählt, dass die Zählrate auf dem Tracerisotop mindestens bei 100 cps liegt. Die Messung kann beendet werden, wenn entweder der Untergrund sichtbar ansteigt oder keine befriedigende Zählrate mehr erreicht wird. Der überwiegende Teil des Pu dampft in einem Fenster zwischen 900 und 1000 °C ab.

Auswertung

Während der Messung werden die Flugzeitspektren über ein einstellbares Zeitintervall aufsummiert. Für jede Position im Jumpscan werden die anfallenden Daten in eine separate Datei geschrieben. Damit wird verhindert, dass beispielsweise während der Anregung von ^{240}Pu nahresonant mitangeregtes ^{239}Pu bei der Quantifizierung von ^{239}Pu berücksichtigt wird. Am Ende der Messung liegt damit für jedes Isotop eine Serie von Dateien vor, die jeweils ein über mehrere Minuten integriertes Flugzeitspektrum enthalten.

Zur Weiterverarbeitung werden die Dateien in ein in der Programmiersprache Python geschriebenes Programm („RIMS-Tools“) eingelesen, das aus den Rohdaten zunächst je ein Flugzeitspektrum für jedes Isotop erzeugt. Aus dem Untergrundspektrum wird ein mittlerer Untergrund für den Massenbereich 213-248 berechnet, der von den Flugzeitspektren der Isotope subtrahiert wird. Anschließend erfolgt mit dem Programm *Fityk* [118, 119] die Anpassung von logarithmischen Normalverteilungen an die Messdaten. Die Peakflächen für die einzelnen Isotope können aus *Fityk* entnommen werden. Für die grafische Darstellung der Messergebnisse bietet RIMS-Tools noch die Möglichkeit, die angepassten Flugzeitspektren *massenkalibriert* zu exportieren.

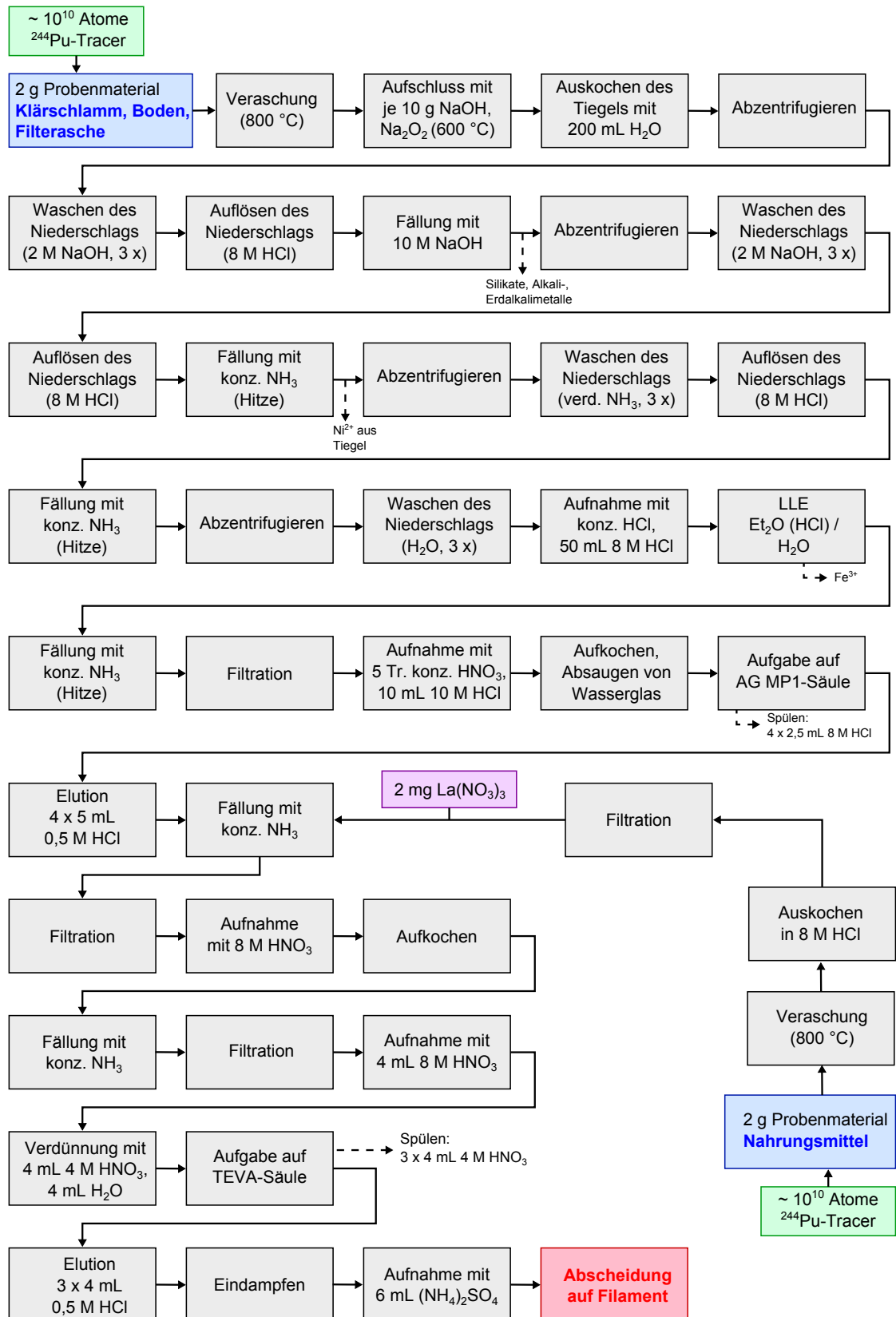


Abb. 6.2.: Flussdiagramm zur nasschemischen Aufbereitung von Umweltproben (Klärschlamm, Böden, Filterasche, Nahrungsmittel). Weitere Erläuterungen im Text.

6.3. Ausgewählte Messungen

6.3.1. Bodenproben aus Minamisōma

Am 11. März 2011 kam es im Kernkraftwerk Fukushima Dai-ichi (Japan) zu einem schweren Unfall. Auslöser war das Tōhoku-Erdbeben und die folgende Tsunami-Welle, die große Teile des Kraftwerksgeländes überflutete und das Notkühlsystem beschädigte. Alle Reaktoren waren zu diesem Zeitpunkt zwar bereits abgeschaltet, da jedoch keine Abfuhr der Nachzerfallwärme erfolgen konnte, kam es in den Blöcken 1 - 3 zu Kernschmelzen. Bedingt durch folgende Wasserstoffexplosionen wurden die Reaktorgebäude der Blöcke 1 - 4 schwer beschädigt und waren zum Teil offen [151]. In den folgenden Tagen wurde etwa 10% der beim Tschernobyl-Unfall freigesetzten Aktivität an die Umwelt abgegeben. Den Hauptbeitrag hierzu leisteten die Isotope ^{131}I ($1,3 \times 10^{17}$ Bq) und ^{137}Cs ($6,1 \times 10^{15}$ Bq) [152].

Anfang 2012 wurden uns zwei Bodenproben übergeben, die in Minamisōma genommen wurden. Diese Stadt liegt nördlicher Richtung knapp außerhalb der 20 km-Sperrzone um das havarierte KKW.

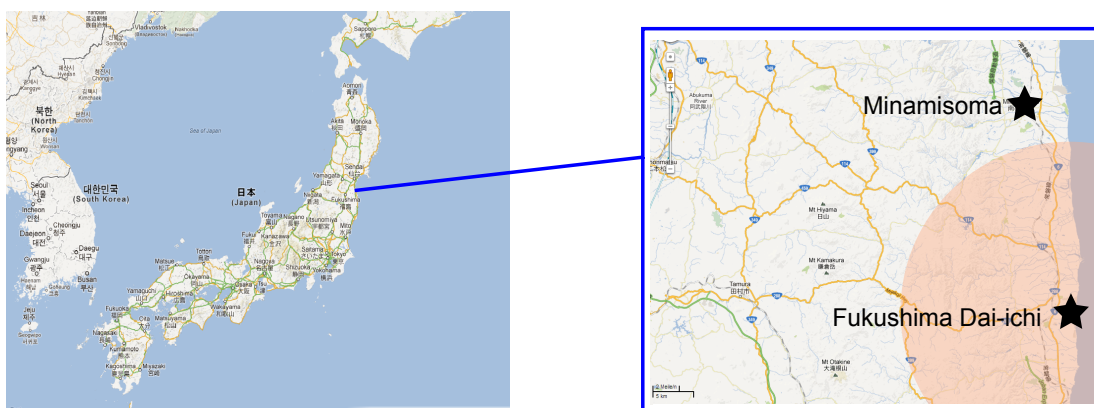


Abb. 6.3.: Landkarte von Japan und Ausschnitt der Region um das havarierte KKW Fukushima Dai-ichi. Die gemessenen Proben stammen aus der Stadt Minamisōma. In rot ist die 20 km-Sperrzone eingezeichnet, die um das Kraftwerk errichtet wurde. Karten © Google Inc.

Von beiden Proben wurden an der Universität Hannover γ -Spektren aufgenommen. Die bestimmten Aktivitätskonzentrationen von ^{134}Cs und ^{137}Cs lagen jeweils unter 2 Bq/g, was nicht auf eine Kontamination durch Reaktor-Fallout hinweist. Für jede Probe wurden in Mainz zwei Filamente präpariert, wobei ^{244}Pu als Tracer zugesetzt wurde. Die Messung mit RIMS erfolgte anschließend als Jumpscan mit Anregung von ^{239}Pu , ^{240}Pu und ^{244}Pu . Tab. 6.2 gibt die gemessenen Plutoniumgehalte sowie das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis an.

Probe	$c(^{239}\text{Pu})$	$c(^{240}\text{Pu})$	Verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Minamisōma 1 a)	$1,0(2)\times 10^8$	$8(7)\times 10^6$	0,08
Minamisōma 1 b)	$2,7(6)\times 10^7$	$1(1)\times 10^6$	0,04
Minamisōma 2 a)	$1,2(1)\times 10^8$	$1,7(2)\times 10^7$	0,14
Minamisōma 2 b)	$1,7(5)\times 10^8$	$2(1)\times 10^7$	0,09

Tab. 6.2.: Mit RIMS bestimmte Plutoniumgehalte (in Atomen/g) in den Proben aus Minamisōma. Die Fehler ergeben sich aus der dreifachen Standardabweichung der Zählraten.

In keiner Messung weist das atomare $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis auf eine Kontamination mit Reaktorplutonium hin; mit Ausnahme von Filament 2a ist die Genauigkeit für das Verhältnis aber durch die schlechte Zählstatistik von ^{240}Pu beschränkt. Auch die absoluten Gehalte beider Isotope sind nicht ungewöhnlich hoch.

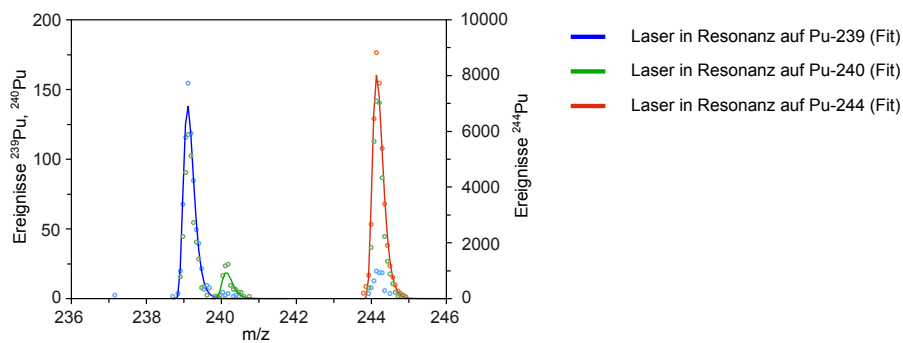


Abb. 6.4.: Mit RIMS aufgenommenes Massenspektrum von Probe 2a. ^{239}Pu , ^{240}Pu und der Tracer ^{244}Pu wurden jeweils resonant angeregt. Das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis beträgt 0,14.

Kurz nach unseren Messungen erschien die erste Veröffentlichung einer japanischen Gruppe, der der Nachweis von Reaktorplutonium außerhalb der 20 km-Sperrzone in drei Proben gelungen war [10]; das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis in diesen Fällen lag bei $> 0,3$. Zusätzlich konnte ^{241}Pu nachgewiesen werden. Zumindest in zwei dieser Proben war darüber hinaus auch die ^{137}Cs -Aktivitätskonzentration sehr stark erhöht (1,4 bzw. 4,6 kBq/g), was darauf hindeutet, dass die Freisetzung des Pu partikelgebunden erfolgt ist. Solche *hot particles* wurden bereits beim Tschernobyl-Unfall beobachtet [153, 154]. Offensichtlich waren die von uns gemessenen Proben jedoch nicht belastet.

6.3.2. Proben aus Greifswald, Hurd Deep, Alderney und Sellafield

Im Herbst 2012 wurde uns eine Reihe von Boden- bzw. Sedimentproben übergeben, die auf eine eventuelle Kontamination mit Reaktorplutonium hin untersucht werden sollten. Die Proben waren an folgenden Orten genommen worden (siehe auch Abb. 6.5):

- Rohrleitung bei dem ehemaligen KKW Greifswald. In dieser Anlage kam es u.a. 1975 zu einem Brand, aber nicht zu einer bekannten Freisetzung von Aktivität.
- Sedimentprobe aus dem Hurd Deep. Diese Meeressenke liegt etwa in der Mitte zwischen Cornwall und den Kanalinseln. Hier wurden zwischen 1950 und 1963 im Auftrag der britischen Regierung verschiedene Abfälle entsorgt, die auch geringe Mengen radioaktiver Materialien enthielten [155].
- An der Küste der Kanalinsel Alderney genommene Bodenprobe (Motivation s. Hurd Deep).
- In der Nähe der WAA Sellafield genommene Bodenproben. Die Abgabe, insbesondere von Plutonium und anderen Actiniden durch diese Anlage ist gut dokumentiert [11, 49].

Die Proben wurden nach Anlieferung in Mainz entsprechend der in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Vorschrift aufgearbeitet. Die Sedimentproben aus dem Hurd Deep enthielten überwiegend Steine, die zunächst in einer Kugelmühle gemahlen werden mussten. Die Messung der Plutoniumgehalte für die einzelnen Proben erfolgte wieder als Doppelbestimmung. Bei den Proben aus Greifswald, dem Hurd Deep und Alderney wurden die Isotope ^{239}Pu , ^{240}Pu und ^{244}Pu (Tracer) resonant angeregt. Die erhaltenen Messwerte für diese sind Proben sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Keine der Proben zeigte eine erhöhte Belastung mit Pu. Die gemessenen $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse und auch die Gehalte beider Isotope entsprechen den typischen Werten für den globalen Fallout.



Abb. 6.5.: Orte der Probenahme für Pu-Messungen. Karte © Google Inc.

Probe	$c(^{239}\text{Pu})$	$c(^{240}\text{Pu})$	Verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Greifswald a)	$4(1) \times 10^7$	$6(5) \times 10^6$	0,16
Greifswald b)	$3,0(6) \times 10^7$	$6(3) \times 10^6$	0,21
Hurd Deep a)	$1,9(4) \times 10^7$	$5(2) \times 10^7$	0,26
Hurd Deep b)	$1,8(2) \times 10^8$	$3,7(9) \times 10^7$	0,21
Alderney a)	$1,06(8) \times 10^8$	$2,2(4) \times 10^7$	0,21
Alderney b)	$1,2(3) \times 10^8$	$2(1) \times 10^7$	0,16

Tab. 6.3.: Mit RIMS bestimmte Plutoniumgehalte (in Atomen/g) in den Proben aus Greifswald, Hurd Deep und Alderney. Die Fehler ergeben sich aus der dreifachen Standardabweichung der Zählraten.

Von der Probe aus Sellafeld wurde vor der Aufarbeitung ein γ -Spektrum angefertigt, in dem bereits ^{241}Am nachgewiesen werden konnte. Da ^{241}Am durch den Zerfall von ^{241}Pu gebildet wird, ist dies bereits ein Hinweis auf eine Kontamination der Probe mit Reaktorplutonium. Dem entsprechend wurden im Jumpscan die Isotope ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu und ^{244}Pu ange-

regt. Unmittelbar vor der Messung mit RIMS wurden außerdem α -Spektren von den Filamenten aufgenommen. Die beobachteten Linien bei 5170 keV und 5500 keV können $^{239+240}\text{Pu}$ bzw. ^{238}Pu zugeordnet werden.

Nach Bestimmung des Absolutgehalts an ^{239}Pu und ^{240}Pu in den Proben mittels RIMS wurde aus der α -spektrometrisch ermittelten $^{239+240}\text{Pu}$ -Aktivität die jeweilige chemische Ausbeute der Probenpräparation berechnet. Anhand der Ausbeute und der ^{238}Pu -Aktivität auf den Filamenten wurde anschließend auf den ^{238}Pu -Gehalt der Proben zurückgerechnet. Alle Gehalte sind in Tab. 6.4 zusammengestellt, die zugehörigen Isotopenverhältnisse in Tab. 6.5.

Probe	$c(^{238}\text{Pu})^a$	$c(^{239}\text{Pu})$	$c(^{240}\text{Pu})$	$c(^{241}\text{Pu})$	$c(^{242}\text{Pu})$
Sellafield a)	$4(1)\times 10^9$	$3,7(2)\times 10^{12}$	$6,5(3)\times 10^{11}$	$1,8(1)\times 10^{10}$	$2,8(2)\times 10^{10}$
Sellafield b)	$1,9(2)\times 10^9$	$2,06(4)\times 10^{12}$	$2,31(4)\times 10^{11}$	$8,1(3)\times 10^9$	$2,95(7)\times 10^{10}$

^a Bestimmung mittels α -Spektrometrie.

Tab. 6.4.: Mit RIMS und α -Spektrometrie bestimmte Plutoniumgehalte (in Atomen/g) in der Probe aus Sellafield. Die Fehler ergeben sich aus der dreifachen Standardabweichung der Zählraten.

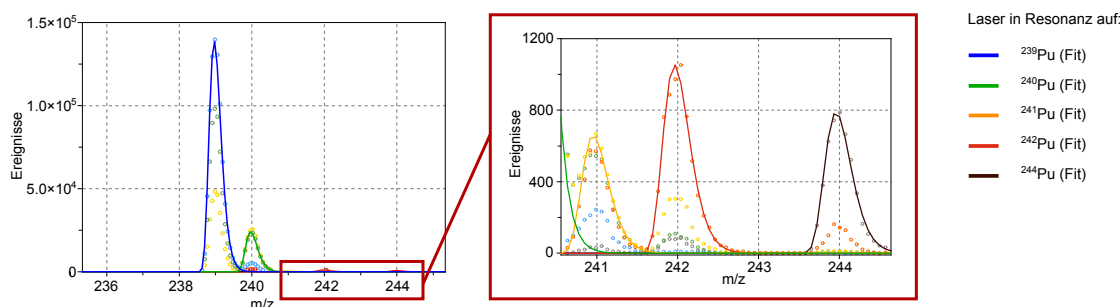


Abb. 6.6.: Mit RIMS aufgenommenes Massenspektrum der Sellafield-Probe a.

Im direkten Vergleich zu den anderen Proben fällt für die Probe aus Sellafield der um mehrere Größenordnungen höhere Gehalt aller Pu-Isotope auf. Gemittelt entsprechen die Gehalte Aktivitätskonzentrationen von 651 mBq/g ^{238}Pu , 2,6 Bq/g ^{239}Pu , 1,3 Bq/g ^{240}Pu , 20 Bq/g ^{241}Pu und 1,7 mBq/g ^{242}Pu . Bei derartigen Aktivitäten kann nicht mehr von Ultraspuren gesprochen werden, der Boden muss vielmehr als kontaminiert betrachtet werden.

In Tab. 6.5 sind die in der Probe gemessenen Isotopenverhältnisse und Vergleichswerte für die Einleitungen der WAA Sellafield in die Irische See [55] angegeben. Vor allem Messung a reproduziert diese Werte sehr gut.

Probe	$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Sellafield a)	$8,9 \times 10^{-4}$	0,17	$4,7 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-3}$
Sellafield b)	$9,0 \times 10^{-4}$	0,11	$3,9 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$
Cooper et al. [55]	$1,0 \times 10^{-3}$	0,18	$4,9 \times 10^{-3}$, ^a	$5,3 \times 10^{-3}$

^a Der Anteil an ^{238}Pu und ^{241}Pu wurde auf den 01.01.2013 hochgerechnet.

Tab. 6.5.: Atomare Verhältnisse der Pu-Isotope zu ^{239}Pu in der Probe aus Sellafield und Literaturdaten zu den Einleitungen der Anlage in die Irische See.

7. Elementspeziation von Neptunium mittels Kapillarelektrophorese

Wie in Kapitel 2 bereits ausführlich diskutiert wurde, hängen Migration und Retention von Np im Wirtsgestein eines Endlagers primär von seiner Speziation ab. Eine Auswahl einiger Methoden zur Bestimmung der Speziesverteilung in Lösung gibt Abschnitt 3.3 wieder.

Im Fernfeld eines nuklearen Endlagers werden Np-Konzentrationen von weniger als 10^{-10} mol L⁻¹ erwartet [156]. Um möglichst realistische Aussagen über die unter den jeweiligen Bedingungen erwartete Elementspeziation von Np machen zu können, benötigt die Speziesanalytik daher hochempfindliche Methoden. Die grundsätzliche Eignung der online an ICP-MS gekoppelten Kapillarelektrophorese (CE) zur Untersuchung der Elementspeziation von Neptunium und Plutonium bei niedrigen und niedrigsten Konzentrationen wurde bereits mehrfach demonstriert [34, 99, 100, 101]. Hiervon ausgehend war die Entwicklung und Anwendung einer robusten Methode zur Redoxspeziation von Np ein Ziel dieser Arbeit.

7.1. Einführende Betrachtungen in die CE

Auf den folgenden Seiten wird die Theorie der elektrophoretischen Trennung sowie der grundsätzliche Aufbau der CE behandelt. Inhaltlich folgt der Abschnitt [157] und [158].

Theoretische Grundlagen

Allgemein wird bei der Elektrophorese die unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit von verschieden geladenen oder großen Ionen im elektrischen Feld zu deren Trennung genutzt. Befindet sich ein gelöstes Ion mit Radius r und Ladung q in einem elektrischen Feld der Stärke E , so wirken zwei entgegengerichtete Kräfte auf das Ion: Das Feld führt zu einer Anziehungskraft

$$F_E = qE \quad (7.1)$$

Durch Reibung wird die Bewegung des Ions im Elektrolyten jedoch gebremst:

$$F_R = -6\pi\eta vr \quad (7.2)$$

η : Viskosität des Elektrolyten, v : Geschwindigkeit des Ions in Lösung.

Anhand von Gl. 7.1 und 7.2 kann für jedes Ion eine elektrophoretische Mobilität μ_e definiert werden, die für einen gegebenen Elektrolyten nur vom Verhältnis q/r abhängt:

$$\mu_e = \frac{v}{E} = \frac{q}{6\pi\eta r} \quad (7.3)$$

Hochgeladene, kleine Ionen bewegen sich folglich schneller als große mit geringer Ladung. Insbesondere Ionen schwacher Säuren liegen im Wässrigen teilweise protoniert vor. In diesem Fall muss die effektive Mobilität μ_{eff} betrachtet werden, die den Dissoziationsgrad α_i berücksichtigt:

$$\mu_{eff} = \alpha_i \mu_e \quad (7.4)$$

In aller Regel liegen die Ionen im Elektrolyten nicht frei vor, sondern sind zumindest zu einem gewissen Grad hydratisiert. Die Hydrathülle vergrößert effektiv den Ionenradius, so dass stark hydratisierte Ionen langsamer wandern. Ähnliche Betrachtungen gelten bei Verwendung von Elektrolyten, die mit einzelnen Spezies Komplexe bilden, z. B. Essigsäure.

Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen elektrophoretischen Trennverfahren entwickelt, die sich primär im Trägermedium des Elektrolyten unterscheiden. In dieser Arbeit wurde die Kapillarelektrophorese (CE) zur Untersuchung der Elementspeziation von Np genutzt. Bei der CE befindet sich der Elektrolyt (*auch: Hintergrundelektrolyt, BGE*) in einer dünnen Kapillare, an deren Enden Hochspannung angelegt wird. Andere elektrophoretische Methoden sind beispielsweise die in der Biochemie weit verbreitete Gelelektrophorese oder die Papierelektrophorese, für die sogar eine Anwendung in der Speziesanalytik von Np dokumentiert ist [159]. In der Spurenanalytik von Elementspezies besitzt die CE jedoch einen entscheidenden Vorteil gegenüber vielen anderen Techniken: die Spezies treten nach ihrer Trennung wieder aus der Kapillare aus und können einem hochempfindlichen Detektor zugeführt werden, beispielsweise der ICP-MS.

Grundsätzlicher Aufbau

Abb. 7.1 illustriert den grundsätzlichen Aufbau der CE. Kernelement ist eine Kapillare aus Quarzglas (*fused silica*) oder Teflon mit einem Innendurchmesser zwischen 30 und 100 μm . Die Kapillare ist mit BGE gefüllt und taucht an beiden Enden in ebenfalls mit BGE gefüllte Vorratsgefäße. Zur Speziestrennung wird an die Kapillarenden eine Spannung von einigen kV angelegt. In den meisten Fällen erfolgt der Nachweis der getrennten Ionen und Moleküle durch kontinuierliche Messung der Absorption von Licht im sichtbaren und UV-Bereich. Hierzu befindet sich bei fused silica-Kapillaren ein Fenster in der Polyimidbeschichtung, wo-

durch der Nachweis direkt auf der Kapillare ermöglicht wird. Bei Kopplung der CE an ein Massenspektrometer (ICP-MS oder ESI-MS) ergeben sich gewisse Abweichungen von diesem Aufbau, die später erläutert werden. In seltenen Fällen erfolgt der Nachweis der getrennten Spezies *offline*, d. h. nach Sammlung mehrerer Fraktionen. Eine wesentliche Eigenschaft der

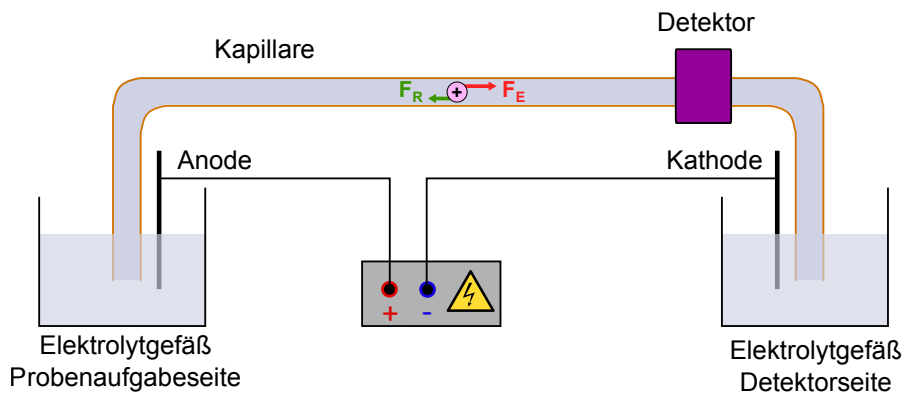


Abb. 7.1.: Prinzipskizze zur CE (Kationentrennung). Die Trennung der Ionen erfolgt auf der Kapillare anhand ihrer unterschiedlichen elektrophoretischen Mobilitäten. Weitere Erläuterungen im Text.

CE sind die geringen Probenmengen, mit denen gearbeitet wird. Auf die Kapillare werden typischerweise Volumina von nur 10 - 100 nL gegeben. Die Aufgabe der Probenlösung kann auf mehrere Arten erfolgen: bei der *hydrostatischen Injektion* wird die Kapillare kurz in ein Gefäß getaucht, das die Probe enthält und sich einige cm höher befindet als das Elektrolytgefäß auf der Detektorseite. Die Probenlösung strömt durch einen Siphoneffekt in die Kapillare ein, das Injektionsvolumen kann über den Höhenunterschied der beiden Gefäße und die Zeit der Aufgabe berechnet werden. Einfacher steuerbar ist die *hydrodynamische Injektion*, bei der Druck auf das Probengefäß gegeben wird. In diesem Fall kann das injizierte Volumen anhand der Hagen-Poiseuille-Gleichung berechnet werden:

$$V = \frac{\Delta p \pi r_K^4 t}{8 \eta l_K} \quad (7.5)$$

Mit: Δp : Überdruck auf Probenaufgabeseite, r_K : Radius der Kapillare, t : Dauer der Injektion, l_K : Länge der Kapillare.

Die hydrodynamische Injektion ist das Standardverfahren der Probenaufgabe und wurde auch in der vorliegenden Arbeit ausschließlich genutzt. Zuletzt kann die Aufgabe von Probenbestandteilen auch durch Anlegen einer Hochspannung an die Probe erfolgen (*elektrokinetische Injektion*). Ionen aus der Probe wandern dabei mit dem elektrischen Feld in die Kapillare. Diese Art von Probenaufgabe ist prinzipbedingt selektiv, d. h. Ionen hoher elektrophoretischer Mo-

bilität werden bevorzugt injiziert. Die elektrokinetische Injektion wird primär dann eingesetzt, wenn eine hydrodynamische Injektion nicht in Frage kommt (z. B. mit Gel gefüllte Kapillare bei der Kapillargelelektrophorese).

Elektroosmotischer Fluss (EOF)

An der Oberfläche der fused silica-Kapillaren befinden sich Silanolgruppen, deren Dissoziationsgrad und damit Ladung vom vorliegenden pH-Wert abhängt. An die negativ geladene Kapillaroberfläche lagern sich deshalb Kationen aus dem BGE an. Diese Ionen sind desolvatisiert und werden durch die Wechselwirkung mit den Silanolgruppen fest an die Kapillarwand gebunden (starre *Helmholtz-Doppelschicht*, s. Abb. 7.2). Kationen, die sich in größerem Abstand zur Kapillaroberfläche befinden, liegen noch solvatisiert vor und sind beweglich. Sie bilden die diffuse *Gouy-Chapman-Doppelschicht*. Beim Anlegen von Hochspannung an die Kapillare bewegen sich die Kationen der Gouy-Chapman-Doppelschicht in Richtung der Kathode, wobei sich die Hydrathüllen der Ionen mitbewegen. Dies führt zu einer gleichmäßigen Bewegung des kompletten BGE mit einem stempelförmigen Fließprofil (*elektroosmotischer Fluss, EOF*). Auch bei Verwendung von Kapillaren aus Teflon kann bei hohem pH ein schwacher EOF beobachtet werden, der vermutlich auf an der Oberfläche sorbierte Anionen zurückgeführt werden kann.

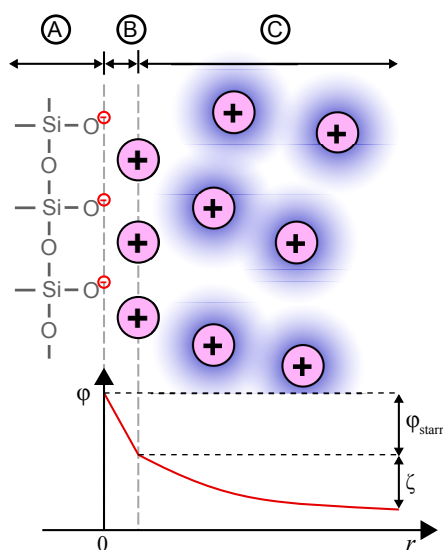


Abb. 7.2.: Helmholtz- (B) und Gouy-Chapman-Schicht (C). Mit zunehmendem Abstand r von der Kapillarwand (A) fällt das von anionischen Silanolgruppen verursachte Potential φ ab. Abb. nach [158] und [160].

Das Auftreten des EOF hat eine Reihe von Konsequenzen. Zum einen führt das stempelförmige Fließprofil zu einer verbesserten Auflösung im Vergleich zum parabelförmigen Fließprofil, das

bei laminaren Flüssen auftritt. Zum anderen ermöglicht der EOF den Transport von neutralen und sogar negativ geladenen Spezies zur Kathode hin. Unabhängig von der elektrophoretischen Mobilität μ_e leistet der EOF einen Beitrag zur beobachteten Mobilität einer Spezies von

$$\mu_{EOF} = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad (7.6)$$

Mit: ϵ : dielektrische Feldkonstante für den betrachteten Elektrolyten, ζ : ζ -Potential (s. Abb. 7.2).

Aus den Beiträgen der elektrophoretischen Mobilität und des EOF folgt die experimentell zugängliche *apparente Mobilität*:

$$\mu_a = \mu_e + \mu_{EOF} \quad (7.7)$$

Höher geladene bzw. kleine Anionen können mit dem EOF nicht mehr in Richtung der Kathode transportiert werden. Die CE muss in diesem Fall umgepolt werden. Ohne weitere Vorkehrungen verläuft der EOF jedoch weiterhin in Richtung der Kathode, was bei Anionentrennung einem Transport vom Detektor weg entspricht. Um diese ungünstige Bewegung zu verhindern, wird dem BGE ein *EOF-modifier* zugesetzt. Hierbei handelt es sich um quaternäre Ammoniumsalze wie Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB, s. Abb. 7.3). Diese lagern sich an die Silanolgruppen an und polen so die Kapillaroberfläche um. Der EOF bewegt sich dann in Richtung der Anode.

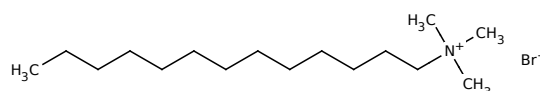


Abb. 7.3.: Strukturformel des EOF-modifiers Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB).

Der Beitrag des EOF zum Ionentransport kann mit Molekülen bestimmt werden, die ausschließlich durch den EOF transportiert werden (sog. *EOF-marker*). Der Beitrag des EOF zur Mobilität der Spezies beträgt dann:

$$\mu_{EOF} = \frac{l_K}{Et_{EOF}} = \frac{l_K^2}{Ut_{EOF}} \quad (7.8)$$

Mit: l_K : Länge der Kapillare, U : angelegte Spannung, t_{EOF} : Retentionszeit des EOF-markers.

Die elektrophoretische Mobilität einzelner Spezies kann gemäß Gl. 7.7 und 7.8 aus ihren Retentionszeiten t_a berechnet werden.

$$\mu_e = \frac{l_K^2}{U} \left(\frac{1}{t_a} - \frac{1}{t_{EOF}} \right) \quad (7.9)$$

In Gl. 7.9 wird davon ausgegangen, dass sich der Detektor am Ende der Kapillare befindet. Dies ist bei der CE-ICP-MS-Kopplung der Fall. Erfolgt der Nachweis der Spezies wie in Abb. 7.1 bereits auf der Kapillare, ändert sich die Gleichung zu:

$$\mu_e = \frac{l_K l_D}{U} \left(\frac{1}{t_a} - \frac{1}{t_{EOF}} \right) \quad (7.10)$$

wobei l_D die Kapillarlänge bis zum Detektor ist.

Als EOF-marker eignen sich kleine, neutrale Moleküle, die per UV/Vis-Detektion nachgewiesen werden können, z. B. Aceton oder N, N-Dimethylformamid (DMF). Erfolgt die Speziesdetektion mit ICP-MS, bieten sich Moleküle mit Heteroatomen an, z. B. 2-Brompropan oder Ethyliodid. Der Nachweis dieser Moleküle erfolgt dann auch mit der ICP-MS auf der Masse des Heteroatoms.

7.2. Experimenteller Aufbau

7.2.1. Kapillarelektrophorese

Die für diese Arbeit genutzte Kapillarelektrophorese wurde im Rahmen einer Dissertation [98] aufgebaut und ist dort eingehend beschrieben. Die Apparatur beinhaltet einen Probenwechsler mit 16 Positionen, über den BGE, Spüllösungen und Proben unter die Kapillare gefahren werden können. Die Steuerung von Probenwechsler, Druck zur Probenaufgabe und Hochspannung erfolgt rechnergestützt. Zum Nachweis getrennter Spezies kann ein Dioden-Array-UV/Vis-Detektor genutzt werden. Für die hochempfindliche Elementspeziation von Actiniden wurde außerdem eine Kopplungsvorrichtung an die ICP-MS entwickelt, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird. Eine mechanische Führung der Kapillare in der CE-Apparatur ist nicht vorgesehen, ebenso erfolgt keine gerichtete Kühlung. Die Probeninjektion kann hydrodynamisch mit Argon oder elektrokinetisch erfolgen. Das Netzteil der CE stellt positive und negative Spannungen bis maximal 30000 V bei einem Strom von bis zu 300 μ A zur Verfügung. Für die Speziesanalytik von Np wurden ausschließlich fused-silica-Kapillaren einer Länge zwischen 60 und 90 cm mit einem Innendurchmesser von 50 μ m genutzt (TSP050375, Polymicro Technologies, Phoenix, AZ, USA). Die Kapillaren werden als Meterware gehandelt und werden vor ihrem Einsatz in der gewünschten Länge abgebrochen. Die Bruchkanten müssen möglichst eben und senkrecht verlaufen und werden daher vor dem Einbau unter einem Mikroskop kontrolliert. Neue Kapillaren müssen vor der ersten Messung *vorkonditioniert* werden. Dies dient dazu, Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess zu entfernen.

Zur Vorkonditionierung wurden folgende Lösungen in der angegebenen Reihenfolge mit einem Druck von 1 bar durch die Kapillare gedrückt:

1. Aceton (5 min)
2. H₂O (3 min)
3. NaOH 0,1 mol L⁻¹ (5 min)
4. H₂O (3 min)
5. HCl 9,5 mol L⁻¹ (2 min)
6. H₂O (5 min)
7. NaOH 0,1 mol L⁻¹ (5 min)
8. H₂O (3 min)
9. HCl 0,1 mol L⁻¹ (5 min)
10. H₂O (3 min)
11. BGE (15 min)

Beim Spülen mit BGE passt sich der Protonierungsgrad der Silanolgruppen dem pH des BGE an. Dies ist wichtig, damit der EOF während der folgenden Trennung konstant bleibt, entsprechend sollte möglichst lange mit BGE gespült werden [158]. Zu Beginn des Messtags und zwischen einzelnen Messungen wurde die Kapillare ebenfalls gespült, hier kam folgendes Programm zum Einsatz:

1. NaOH 0,1 mol L⁻¹ (5 min)
2. H₂O (5 min)
3. HCl 0,1 mol L⁻¹ (5 min)
4. H₂O (5 min)
5. BGE (15 min)

Am Ende eines Messtages wurde der letzte Spülschritt mit BGE weggelassen und statt dessen Argon zur Trocknung durch die Kapillare geblasen (5 min).

Um Verstopfungen der Kapillare zu vermeiden, wurden alle Lösungen mit Ausnahme der Proben vor der Aufgabe filtriert (0,2 µL Spritzenfilter, Nalgene, Rochester, NY, USA). Zusätzlich wurde während den Elektrophoresen ein Druck von 60 mbar auf das BGE-Gefäß gegeben. Die Spüllösungen wurden in der Regel mehrfach verwendet. Da es bei angelegter Hochspannung im BGE-Gefäß zur Elektrolyse kommt, ändert sich dessen pH-Wert [158]. Der BGE wurde daher vor jeder Messung ausgetauscht.

7.2.2. ICP-MS

Zur Detektion der mit der CE getrennten Np-Spezies wurde in dieser Arbeit eine ICP-MS vom Typ 7500ce (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) genutzt. Der Aufbau dieses Geräts ist in Abb. 3.2 (S. 29) skizziert. Zur Beseitigung bestimmter isobarer Interferenzen besitzt die 7500ce eine Kollisionszelle, in der Molekülonen durch Stöße mit H₂ oder He zerstört werden

können. Von dieser Option wurde jedoch kein Gebrauch gemacht. Zur technischen Realisierung der CE-ICP-MS-Kopplung existieren mehrere Möglichkeiten, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

Die ICP-MS wurde in Kopplung mit der CE stets bei einer Plasmaleistung von 1550 W betrieben. Der Nachweis von ^{237}Np und des als Standard zugeführten ^{103}Rh erfolgte *transient* (Auftragung des jeweiligen Ionensignals gegen die Zeit). Da die verwendete ICP-MS einen Quadrupol-Massenfilter besitzt, mussten die Ionensignale von ^{237}Np und ^{103}Rh im schnellen Wechsel gemessen werden, wobei das Ionensignal der einzelnen Isotope für jeweils 100 ms aufgenommen wurde (*dwelt time*).

Unabhängig von der Kopplung an die CE wurde die ICP-MS im Rahmen dieser und zeitgleich durchgeführter Arbeiten häufig auch zur Konzentrationsbestimmung verschiedener Elemente (B, Ti, U, Np, Pu, u.a.) in Lösung eingesetzt. Für Np konnte dabei anhand einer Verdünnungsreihe eine Nachweisgrenze von $6 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ ^{237}Np gezeigt werden.

7.2.3. Kopplungssysteme CE-ICP-MS

Die Verbindung zwischen CE und ICP-MS ist nicht trivial zu realisieren, da das Kopplungssystem neben einem effizienten Stofftransport drei Herausforderungen bewältigen muss:

1. Die aus der Kapillare austretenden Flüsse liegen im Bereich von wenigen nL min^{-1} . Die Erzeugung eines stabilen Aerosolstroms ist bei derart geringem Flüssigkeitstransport schwierig.
2. Am Kapillarende muss der Stromkreis geschlossen werden, d. h. es muss ein elektrischer Kontakt zum Kapillarinnenraum hergestellt werden.
3. Der Transport der getrennten Spezies in das Plasma muss schnell erfolgen, damit die hohe Auflösung der CE möglichst erhalten bleibt.

Alle zur Zeit kommerziell erhältlichen Kopplungssysteme erfüllen diese Anforderungen durch Zufuhr eines *makeup*-Elektrolyten (auch *sheath-flow*). Dabei wird das aus der Kapillare austretende Eluat mit einer sauren, wässrigen Lösung verdünnt (typischerweise 1 - 5% HNO_3). Durch den Zusatz dieser Lösung wird zum einen der Fluss in den Zerstäuber erhöht, zum anderen umströmt der *makeup*-Elektrolyt das Kapillarende, so dass über ihn der Stromkreis geschlossen werden kann. Die Zufuhr des *makeup*-Elektrolyten erfolgt je nach Zerstäuber aktiv über eine Spritzenpumpe oder passiv bei Verwendung eines selbstansaugenden Zerstäubers. Zur Kontrolle der Zerstäubung und des ICP-MS-Betriebs während der Aufnahme eines Elektropherogramms kann dem *makeup*-Elektrolyten ein interner Elementstandard zugesetzt werden. In dieser Arbeit wurden hierzu 5 ppb des bereits angesprochenen ^{103}Rh verwendet.

Die Zufuhr des makeup-Elektrolyten hat einige Nachteile. Der zugeführte makeup-Fluss liegt, je nach Realisierung der Kopplung, bei bis zu $500 \mu\text{L min}^{-1}$ [98]. Das Eluat der Kapillare wird also stark verdünnt, wodurch die Nachweisempfindlichkeit herabgesetzt wird. Wird der makeup-Elektrolyt aktiv an das Kapillarende zugeführt, kann hier außerdem ein Überdruck entstehen, der sich auf die Retentionszeiten der Spezies auswirkt. Umgekehrt tritt bei selbstansaugenden Zerstäubern ein Unterdruck am Kapillarende auf [161], der Eluat aus der Kapillare saugt und so die Auflösung der CE herabsetzt (*nebulizer suction*).

Die Kopplung der CE an die Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) ist auch ohne Zusatz eines makeup-Elektrolyten möglich, aber sehr aufwendig [162]. Über den erfolgreichen Einsatz einer solchen *sheath-flow-less* Kopplung in der CE-ICP-MS ist nichts bekannt. Während der Anfertigung dieser Arbeit standen die im Folgenden angeführten Kopplungssysteme zur Verfügung:

Vier-Wege-Kopplung

Zusammen mit der bereits beschriebenen Kapillarelektrophorese wurde von B. Kuczewski auch eine erste CE-ICP-MS-Kopplungsvorrichtung entwickelt [98], deren Aufbau an den von Schaumlöffel und Prange [163, 164] angelehnt ist. Zentrales Bauteil ist ein Kreuzstück, in das von oben die Kapillare eingeführt wird. An das gegenüberliegende Ende wird ein konzentrischer Zerstäuber (MicroMist $200 \mu\text{L min}^{-1}$, Glass Expansion, West Melbourne, AUS) angeschlossen. Die Kapillare wird durch das Kreuzstück bis zum Beginn des Zerstäubers geführt. Der makeup-Elektrolyt wird seitlich in den Innenraum des Kreuzstücks geführt; gegenüber der makeup-Zufuhr befindet sich eine Pt-Elektrode. Unabhängig von der Spezifikation des Zerstäubers wurde ein optimaler und stabiler Betrieb der CE-ICP-MS erst bei einer Flüssigkeitsaufnahme von $> 500 \mu\text{L min}^{-1}$ erreicht, das Eluat wurde folglich sehr stark verdünnt. Zusammen mit einer Zyklonsprühkammer zur Abtrennung größerer Tropfen nach der Verneblung konnte mit dieser Kopplung eine Nachweisgrenze von $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ für einzelne Pu-Oxidationszustände gezeigt werden. Aufgrund der noch sehr hohen LOD wurde die vier-Wege-Kopplung für diese Arbeit nicht genutzt.

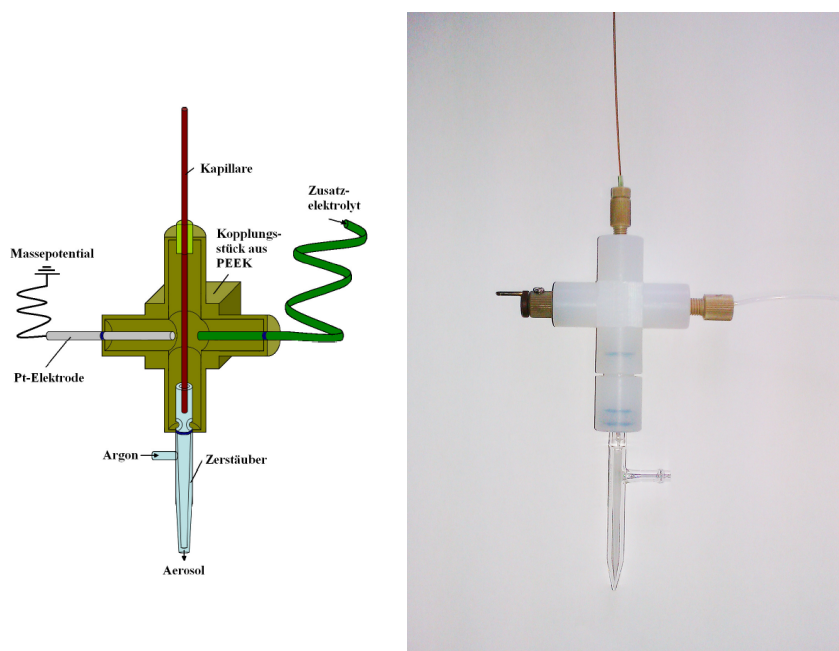


Abb. 7.4.: Querschnittszeichnung (aus [147]) und Fotografie der Vierkopplung mit angeschlosssem MicroMist-Zerstäuber.

CEI-100

Die der Vier-Wege-Kopplung zugrunde liegende CE-ICP-MS-Kopplung von Schaumlöffel und Prange wird durch das Unternehmen CETAC (Omaha, NE, USA) auch kommerziell als CEI-100 vermarktet. Der Aufbau entspricht prinzipiell dem im vorherigen Abschnitt vorgestellten, allerdings wird ein MCN-100-Zerstäuber des gleichen Herstellers genutzt. Der Transport des mit makeup-Elektrolyten verdünnten Eluats erfolgt innerhalb dieses Zerstäubers durch eine dünne Kapillare, die vom Carrier-Gas umströmt wird (s. Abb. 7.5). Die Verdünnung des Eluats erfolgt in einem kleinen Spalt zwischen CE- und Zerstäuberkapillare. Bei einem Carrier-Gasstrom von $0,9$ bis $1,2 \text{ L min}^{-1}$ werden zwischen 5 und $10 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$ makeup-Elektrolyt aufgenommen. Die Verdünnung des Eluats durch den makeup-Elektrolyten ist also weniger stark ausgeprägt als bei der Eigenbau-Kopplung. Dies führt zu einer deutlichen Steigerung der Nachweiseffizienz. Abb. 7.6 zeigt ein mit dem CEI-100 angefertigtes Elektropherogramm einer Np(V) -Lösung mit $c = 4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Der Zerstäuber wurde hier bei einem Carrier-Gasfluss von $1,2 \text{ L min}^{-1}$ betrieben, was zu einer Aufnahme von $10 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$ makeup-Elektrolyt führt. Aus der Höhe des Np(V) -Signals über dem Untergrund ($\text{BG} + 3\sigma$) kann die Nachweisgrenze zu $8 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ abgeschätzt werden. Der Hersteller bewirbt explizit die geringe *nebulizer suction* des CEI-100 [165]. Interessanterweise konnte dieser Aspekt nicht bestätigt werden. Eine Reduktion des

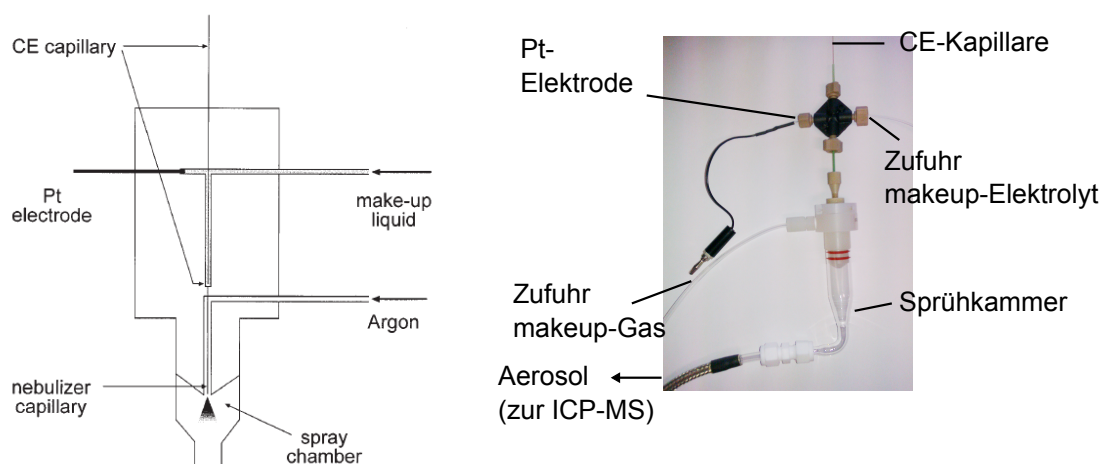


Abb. 7.5.: Aufbau und Fotografie der CEI-100-Kopplungsvorrichtung von CETAC. Zeichnung aus [163].

Carrier-Gasstrom um $0,2 \text{ L min}^{-1}$ führte zu einer Verschiebung des Np(V)-Peaks zu späterer Zeit um ganze zwei Minuten. Der einzige beeinflussbare Parameter beim Betrieb des CEI-100 ist der Carrier-Gasstrom, der sich auf die Aufnahme des makeup-Elektrolyten, die Vernebelungseffizienz und den Aerosoltransport in die ICP-MS auswirkt. Eine unabhängige Optimierung der einzelnen Größen ist nicht möglich, der Gebrauch des Zerstäubers ist aber dennoch relativ aufwendig: So müssen zu Beginn eines Messtages alle Teile penibel trocken sein, da ansonsten kein makeup-Elektrolyt angesaugt wird. Die feine Zerstäuber-Kapillare kann, im Gegensatz zu den CE-Kapillaren, im Falle einer Verstopfung nicht einfach ausgetauscht werden, was bereits nach kurzem Gebrauch zu einer Einsendung des Zerstäubers an den Hersteller geführt hat. Trotz der erreichten niedrigen LOD wird die CEI-100-Kopplungsvorrichtung daher gegenüber dem im nächsten Abschnitt vorgestellten Mira Mist CE-Zerstäuber nur als zweite Wahl betrachtet.

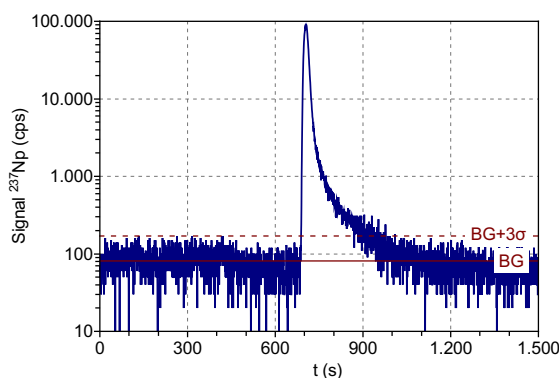


Abb. 7.6.: Mit CEI-100 erhaltenes Elektropherogramm von 4×10^{-7} mol L⁻¹ Np(V). Carrier-Gasfluss: 1,2 L min⁻¹, $l_K = 78,1$ cm, $U = 25$ kV, $p = 60$ mbar. Aus dem Peakmaximum (86000 cps) und der Höhe des Untergrunds kann die LOD für Np(V) zu 8×10^{-10} mol L⁻¹ abgeschätzt werden.

Mira Mist CE

Der Zerstäuber Mira Mist CE (Burgener Research, Mississauga, ON, CDN) unterscheidet sich als sog. *parallel path*-Zerstäuber konzeptionell von der Vierwege-Kopplung und dem CEI-100-System [166, 167, 168]. Der Zerstäuber ist komplett aus Teflon gefertigt. Im Inneren verlaufen zwei parallele Kanäle aus PEEK, durch die separat Carrier-Gas und die Kapillare geführt werden (s. Abb. 7.7). Über ein T-Stück am Ende des Zerstäubers wird der makeup-Elektrolyt zugeführt, der die Kapillare in ihrem Kanal umspült. Die Vermischung von Eluat und makeup-Elektrolyt sowie die Vernebelung erfolgt erst unmittelbar an der Spitze des Zerstäubers. Durch diesen Aufbau kann die Verdünnung des Eluats auf ein Minimum reduziert werden, typische makeup-Flüsse liegen bei wenigen $\mu\text{L min}^{-1}$. Die Zufuhr des makeup-Elektrolyten erfolgte mit einer Spritzenpumpe (PicoPlus, Harvard Apparatus, Holliston, MA, USA) durch ein Pt-Röhrchen, das auch als Elektrode dient. Bei makeup-Flüssen unterhalb von $15 \mu\text{L min}^{-1}$ vernebelt der Zerstäuber den Elektrolyten vollständig (*total consumption*). Eine Abtrennung von größeren Tröpfchen mit einer Sprühkammer ist deshalb nicht nötig. Der Hersteller bietet daher eine einfache Sprühkammer an (s. Abb. 7.8 a), die auf die Erfordernisse des Zerstäubers ausgelegt ist. Solange kein Niederschlag auftritt, wird das Aerosol in einer Zeitspanne von weniger als 1 s aus der Sprühkammer transportiert. Mit dieser Sprühkammer konnte jedoch keine befriedigende Empfindlichkeit erreicht werden. Deshalb wurde auf eine Sprühkammer vom Scott-Typ (Abb. 7.8 b) ausgewichen. Diese besitzt einen zusätzlichen Einlass für ein *makeup-Gas* (Ar). Mit diesem Gasstrom konnte die Transporteffizienz des Aerosols in die Plasmafackel der ICP-MS beträchtlich gesteigert werden.

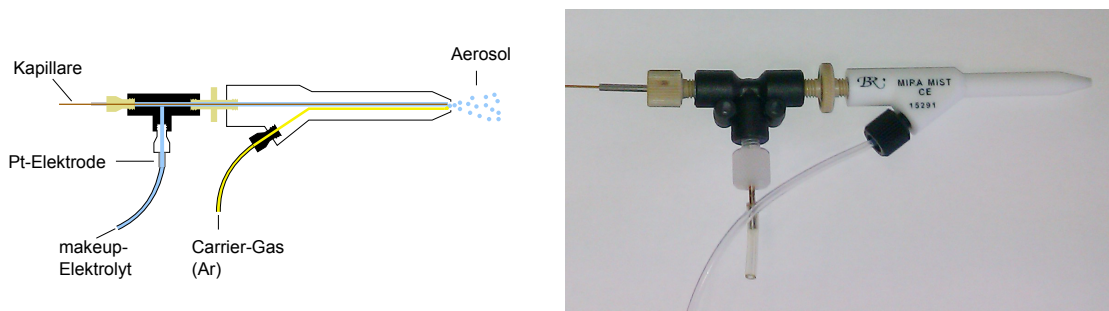


Abb. 7.7.: Querschnittszeichnung und Fotografie des MiraMist CE-Zerstäubers. Die Kapillare wird bis 1 mm vor die Spitze durch den Zerstäuber geführt. Die Vermischung von makeup-Elektrolyt, Eluat und Carrier-Gas findet erst in diesem kleinen Volumen statt.

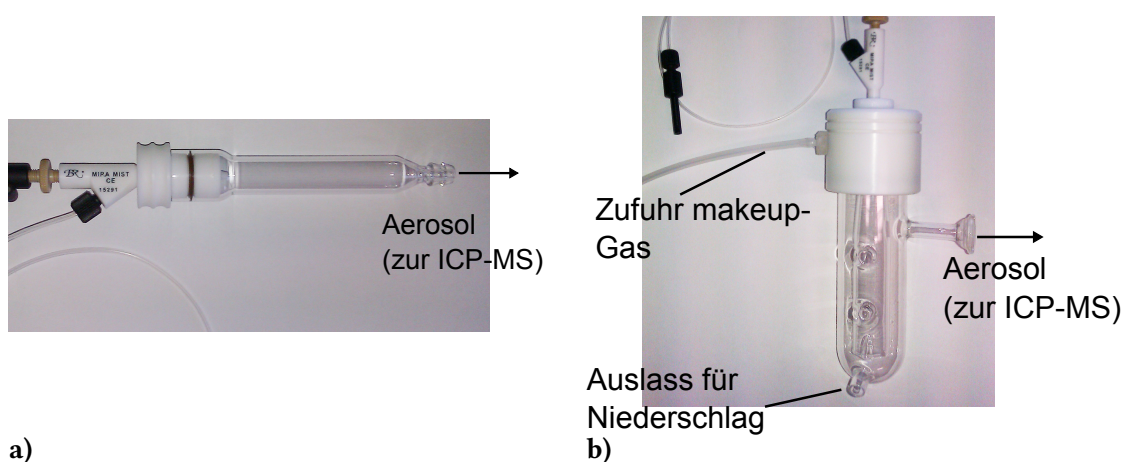


Abb. 7.8.: a) Sprühkammer von Burgener Research und b) vom Scott-Typ, jeweils mit Mira Mist CE-Zerstäuber. Die Sprühkammer vom Scott-Typ besitzt einen zusätzlichen Anschluss für makeup-Gas. Der Auslass zum Absaugen von Niederschlag wird mit total consumption-Zerstäubern nicht benötigt und deshalb verschlossen.

Die idealen Einstellungen für die Zufuhr von Carrier- und makeup-Gas wurden am Anfang jedes Messtags neu bestimmt. Die Optimierung erfolgte auf das Signal des ^{103}Rh -Standards, der dem makeup-Elektrolyten zugesetzt war. Die höchste Signalintensität wurde dabei bei Flüssen von $1,1 \mu\text{L min}^{-1}$ für das Carrier-Gas und $0,2 \mu\text{L min}^{-1}$ für das makeup-Gas erhalten, wobei der Einfluss des Carrier-Stroms auf die Signalhöhe nur begrenzt war. Der Fluss des makeup-Elektrolyten sollte so gering wie möglich gewählt werden, um das Eluat möglichst wenig zu verdünnen. Der Hersteller empfiehlt hier eine Fließgeschwindigkeit von $3 - 5 \mu\text{L min}^{-1}$ [168], an anderer Stelle wurden bei Flüssen von $15 \mu\text{L min}^{-1}$ bessere Ergebnisse erzielt [169]. Der optimale makeup-Fluss für den in dieser Arbeit genutzten Zerstäuber wurde daher experimentell

bestimmt. Hierzu wurde eine Lösung mit $c = 3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ Np mit einem Druck von 500 mbar durch eine 81 cm lange Kapillare gedrückt und das Signal auf $m/z = 237$ (Np) sowie 103 (Rh) bei verschiedenen makeup-Flüssen beobachtet. Nach Gl. 7.5 beträgt der Eluatstrom aus der Kapillare unter diesen Bedingungen 600 nL min^{-1} . Abb. 7.9 zeigt die Ionensignale von ^{237}Np und ^{103}Rh bei Flüssen zwischen 3 und $25 \mu\text{L min}^{-1}$. Maximales Np-Signal wird im Bereich zwischen 3 und $9 \mu\text{L min}^{-1}$ erreicht, anschließend nimmt das Signal aufgrund zunehmender Verdünnung ab.

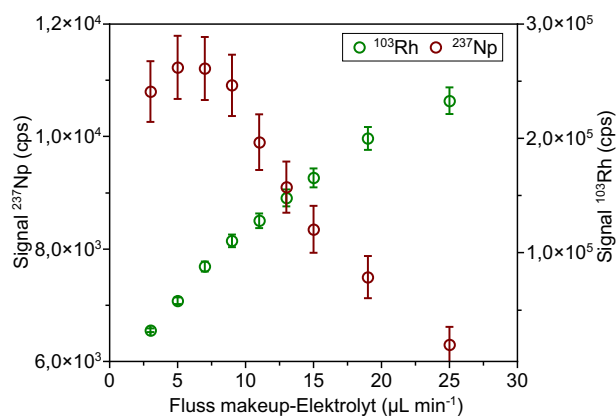


Abb. 7.9.: Einfluss der Fließrate des makeup-Elektrolyten auf die Signalintensität von ^{237}Np und ^{103}Rh (Mira Mist CE).

7.3. Redoxspeziation von Neptunium

Die Trennung der beiden unter umweltrelevanten Bedingungen stabilen Np-Oxidationsstufen IV und V wurde bereits von Kuczewski et al. gezeigt [98]. Als BGE wurde hier Essigsäure (AcOH , $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$) verwendet. Eine über die Demonstration der Machbarkeit hinausgehende Betrachtung oder Anwendung der Methode erfolgte jedoch nicht. In der vorliegenden Arbeit wurde die Redoxspeziation von Np ausgehend von den Arbeiten von Kuczewski et al. weiterentwickelt, charakterisiert und angewandt. Die folgenden Abschnitte gibt die hierbei erzielten Ergebnisse wieder, die zusätzlich in [66] veröffentlicht sind.

Die Betriebsparameter von CE, Zerstäuber und ICP-MS wurden in allen Experimenten weitgehend konstant gehalten und sind in Tab. 7.1 zusammengefasst.

CE (Eigenbau)	
Spannung	15 - 30 kV
Strom	5 - 50 μA
Kapillaren	fused silica Innendurchmesser: 50 μm Außendurchmesser: 365 μm l_K : 73 - 88 cm
Probeninjektion	hydrodynamisch: 100 mbar für 8 s (\approx 18 nL)
BGE	1 mol L ⁻¹ AcOH, pH 2,4
Zerstäuber (Mira Mist CE)	
makeup-Elektrolyt	1,25% HNO ₃ , 10% Ethanol, 5 ppb ¹⁰³ Rh (Fluss 5 $\mu\text{L min}^{-1}$)
Carrier-Gas	1,1 L min ⁻¹ Ar
makeup-Gas	0,2 L min ⁻¹ Ar
Sprühkammer	Scott-Typ
ICP-MS (7500ce)	
Plasmaleistung	1550 W
Dwell time	100 ms

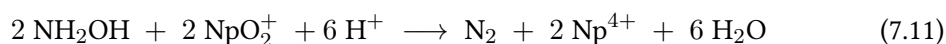
Tab. 7.1.: Standard-Betriebsparameter von CE, Kopplung und ICP-MS bei der Redoxspeziation von Np.

7.3.1. Herstellung von Np(IV)- und Np(V)-Standards

Für die Weiterentwicklung der Methode wurden Lösungen von Np(IV) und Np(V) in bekannter Konzentration benötigt. Aufgrund seiner Empfindlichkeit gegenüber Oxidation kann Np(IV) nicht lange gelagert werden und musste deshalb regelmäßig frisch hergestellt werden.

Stammlösungen

Als Ausgangsmaterial standen mehrere Np(V)-Lösungen zur Verfügung, deren Konzentration α -spektrometrisch bestimmt wurde. Die Darstellung von Np(IV) erfolgte aus Np(V) durch Reduktion mit Hydroxylamin, welches dabei zu N₂ bzw. N₂O oxidiert wird [170]:



Eine Lösung mit > 95% Np(IV) konnte hergestellt werden, indem zu 5 mL einer Np(V)-Lösung mit $c = 1,1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ ein Spatel Hydroxylammoniumhydrochlorid (NH₃OHCl) gegeben

wurde und die Lösung dann drei Stunden in einem Wasserbad bei 80 °C erhitzt wurde. Gemische mit verschiedenen Np(IV, V)-Verhältnissen wurden durch partielle Reduktion mit entsprechend kürzerer Reaktionszeit erhalten.

Zur Bestimmung des Np(IV)-Gehalts in den teilreduzierten Stammlösungen wurde stets LLE verwendet. Hierzu wurden 10 mL einer Lösung von 0,8 mol L⁻¹ HDEHP in Toluol angesetzt und mit HCl (1 mol L⁻¹) gesättigt. Zu dieser Lösung wurden 250 µL der (teil)reduzierten Probe und 1,75 mL HCl (1 mol L⁻¹) gegeben. Die entstandene Suspension wurde ca. eine Minute geschüttelt. Anschließend wurde die wässrige Phase durch Zentrifugation (5 min bei 5000 rpm) von der organischen getrennt. Je ein mL jeder Phase wurde in 10 mL LSC-Cocktail gegeben (Ultima Gold AB, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). Die Bestimmung des Np-Gehalts in beiden Fraktionen erfolgte dann radiometrisch mit LSC. Der hierfür genutzte Eigenbau des Instituts für Kernchemie ist mit einem pulse shape analyzer ausgestattet, der eine Diskriminierung von α - und β -Strahlung ermöglicht (s. S. 25). Dies wird benötigt um eine Überschätzung des Np(IV)-Gehalts durch die kurzlebige Zerfallstochter ²³³Pa zu vermeiden. Da die Nachweisempfindlichkeit der LSC durch die lange Lebensdauer von ²³⁷Np limitiert ist, lag die Konzentration aller entsprechend dieser Vorschrift hergestellten Np(IV, V)-Stammlösungen in der Größenordnung von 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Proben für die CE

Die Np(IV)- bzw. Np(V)-Stammlösungen wurden vor der Injektion auf die Kapillare auf Np-Konzentrationen zwischen 10⁻⁶ und 10⁻¹⁰ mol L⁻¹ verdünnt. Die Verdünnung erfolgte dabei stets mit dem BGE. Dieser Ansatz wurde aus einer Reihe von Gründen verfolgt:

- Die Komplexspeziation der Np-Oxidationszustände ändert sich während der Trennung nicht mehr.
- Im gewählten sauren Milieu wird keine nennenswerte Sorption des Np(IV) an den Wänden der Probengefäße beobachtet.
- Die Ionenstärken von injizierter Probe und BGE unterscheiden sich nicht. Bei höherer Ionenstärke der Probe kommt es nach Injektion in die Kapillare zum Einströmen von Wasser aus dem BGE in die Probenzone und damit zur Peakverbreiterung [158].

Von den verdünnten Lösungen wurden 1 - 2 mL in die CE-Probengefäße gegeben. In einigen Fällen wurde den Proben noch 1 µL 2-Brompropan als EOF-marker zugesetzt.

Stabilität des Np(IV)

Wiederholte Kontrollmessungen mit LLE und CE-ICP-MS bestätigten, dass der Np(IV)-Gehalt in Lösungen mit $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ über mehrere Wochen stabil bleibt, selbst bei Aufbewahrung an Luft. Möglicherweise spielt hierbei der Überschuss an Hydroxylamin eine Rolle, der sich nach Abschluss der Reduktion noch in Lösung befindet. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestützt, dass der Anteil an Np(IV) in mit BGE verdünnter Lösung beim Stehen über Nacht deutlich abnimmt. Sowohl bei den Experimenten zur Entwicklung und Charakterisierung der Trennmethode als auch bei der Anwendung in einem Sorptionsversuch erfolgte die Probenpräparation für die CE deshalb immer unmittelbar vor der jeweiligen Messung. In der Regel vergingen zwischen Entnahme des Np(IV) aus der hochkonzentrierten Stammlösung bzw. Sorptionsprobe und Injektion der verdünnten Lösung nicht mehr als 10 min.

Um zu überprüfen, ob bei sehr niedrigen Konzentrationen ($\leq 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) bereits in dieser kurzen Zeitspanne ein signifikanter Anteil des Np(IV) oxidiert wird, wurde eine $^{237}\text{Np(V)}$ -Lösung ($c = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) mit 1,6 MBq $^{239}\text{Np}^{15}$ versetzt und mit 1,5 g Hydroxylammoniumhydrochlorid reduziert. Die Lösung wurde anschließend 1:10000 mit AcOH (1 mol L^{-1}) verdünnt, mit HDEHP extrahiert und mit γ -Spektrometrie die ^{239}Np -Aktivität in der wässrigen und organischen Phase gemessen. Die LLE wurde einmal unmittelbar nach Verdünnung und einmal nach 15 min durchgeführt. Das erhaltene Np(IV)/Np(V)-Verhältnis von 3 blieb innerhalb dieses Zeitfensters konstant, so dass selbst bei starker Verdünnung davon ausgegangen werden kann, dass bei zügiger Probenpräparation die Oxidation des Np(IV) durch Luftsauerstoff keine Rolle spielt.

7.3.2. Trennung der Oxidationsstufen

Gemäß [99] wird bei Verwendung von AcOH (1 mol L^{-1}) zuerst Np(V) und dann Np(IV) eluiert. Dieser Befund wurde mit weitgehend reinen Lösungen von Np(IV) und Np(V) bestätigt (s. Abb. 7.10). Aus den Peakpositionen von Np(IV), Np(V) und des EOF-markers können die Mobilitäten der beiden Redoxspezies im BGE anhand von Gl. 7.9 berechnet werden zu:

$$\mu_e(\text{Np(V)}) = 2,0 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}} \quad \text{und} \quad \mu_e(\text{Np(IV)}) = 1,3 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$$

Die Reihenfolge der Np-Redoxspezies im Elektropherogramm ergibt sich aus dem Grad der Komplexierung, die NpO_2^+ und Np^{4+} mit dem Acetat aus dem BGE eingehen. Für Np(V) liefert eine Simulation der Speziesverteilung mit dem Programm Visual MINTEQ [171] für die Bedin-

¹⁵Herstellung s. Anhang D.

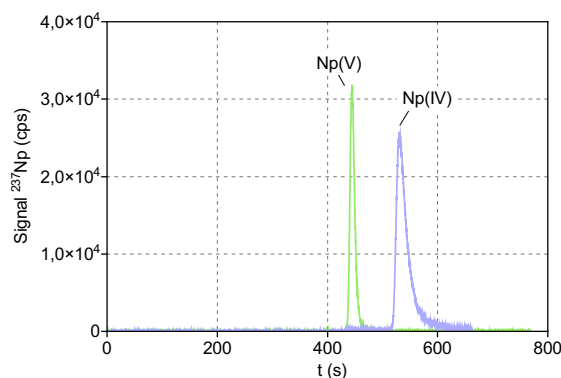


Abb. 7.10.: Elektropherogramme reiner Np(IV)- ($c = 5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) und Np(V)-Lösungen ($c = 2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$). Trennung bei $U = 25 \text{ kV}$, $p = 60 \text{ mbar}$, $l_K = 73,4 \text{ cm}$.

gungen auf der Kapillare 92% NpO_2^+ und 8% NpO_2AcO . Da beide Spezies in einem schnellen Gleichgewicht miteinander stehen, kann im Elektropherogramm keine Trennung beobachtet werden. Der Anteil an neutralem $\text{NpO}_2(\text{AcO})$ reduziert jedoch die Mobilität des Np(V) gegenüber freiem NpO_2^+ .

Für die starke Lewis-Säure Np^{4+} wird eine gegenüber NpO_2^+ noch stärker ausgeprägte Komplexierung mit Acetat erwartet, die genaue Speziesverteilung ist jedoch nicht bekannt. Takao et al. [39] identifizierten mit UV/Vis- und EXAFS-Spektroskopie in 1 mol L^{-1} AcOH vor allem den mehrkernigen Komplex $\text{Np}_6(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$, sowie einen kleineren Anteil $\text{Np}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2^+$. Die Messungen wurden allerdings bei millimolaren Np-Konzentrationen durchgeführt. Ob mehrkernige Cluster auch bei den für die CE relevanten Konzentrationen gebildet wird, ist fraglich. Eine gesicherte Aussage über die Speziation des Np(IV) im BGE ist daher nicht möglich.

Einfluss von Kapillarlänge und Spannung

Zur Optimierung der Trennung von Np(IV) und Np(V) wurden zunächst Kapillarlänge und Spannung variiert. Aus grundsätzlichen Überlegungen wird eine bessere Trennung mit längeren Kapillaren und niedrigerer Spannung erwartet. In beiden Fällen wird die Verweilzeit der Spezies auf der Kapillare verlängert, was jedoch im Gegenzug zu diffusionsbedingter Peakverbreiterung führt, so dass die effektive Auflösung bei sehr langen Kapillaren und/oder niedriger Spannung wieder abnimmt. Zusätzlich reduziert Peakverbreiterung auch die Empfindlichkeit für den Nachweis der getrennten Spezies. In der Literatur wird daher vorgeschlagen, mit kurzen Kapillaren zu beginnen und die Länge dann sukzessive zu erhöhen, wobei ab Kapillarlängen von etwa 1 m meist keine Verbesserung der Auflösung mehr beobachtet wird [157]. In ersten Versuchen konnte mit einer 60 cm langen Kapillare keine befriedigende Trennung der beiden

Oxidationszustände erreicht werden (s. Abb. 7.11). Generell wurden brauchbare Trennungen ab einer Kapillarlänge l_K von 70 cm beobachtet.

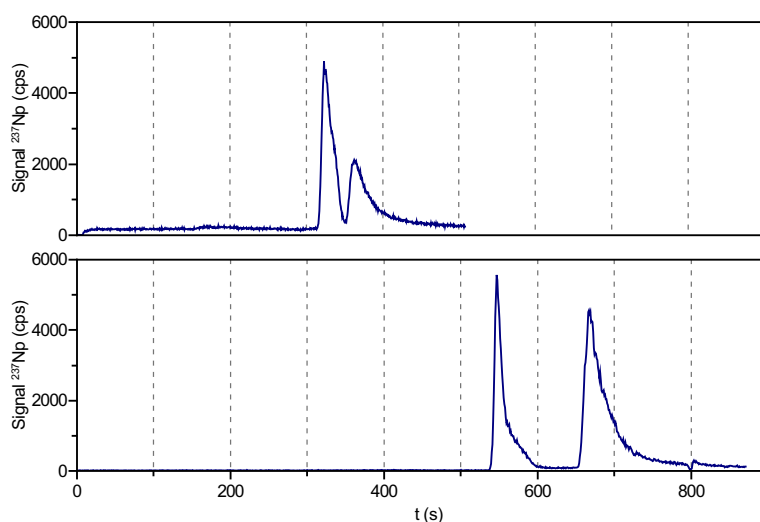


Abb. 7.11.: Einfluss der Kapillarlänge auf die Trennung von Np(IV) und Np(V). Oben: $l_K = 60$ cm. Unten: $l_K = 81$ cm. In beiden Fällen lag die Gesamt-Np-Konzentration bei etwa 10^{-7} mol L $^{-1}$, die Trennungen wurden bei $U = 25$ kV und $p = 60$ mbar durchgeführt.

Um den Einfluss der Spannung auf die Trennung von Np(IV) und Np(V) zu überprüfen, wurde mit einem Np(IV, V)-Gemisch eine Reihe von Trennungen mit einer 88 cm langen Kapillare bei verschiedenen Spannungen durchgeführt. Die erhaltenen Elektropherogramme sind in Abb. 7.12 wiedergegeben, die zugehörigen Daten in Tab. 7.2. Mit abnehmender Spannung wandern beide Peaks zu späterer Zeit. Der Abstand zwischen den Peakmaxima nimmt von 30 kV zu 20 kV zu, eine weitere Steigerung bei 15 kV kann nicht mehr beobachtet werden. Das *peak tailing* ist besonders bei 15 kV stark ausgeprägt. Insgesamt wird bei einer Spannung von 25 kV optimale Auflösung erreicht.

Reproduzierbarkeit

Das in Tab. 7.2 angegebene Np(V)/Np(IV)-Verhältnis ist in allen Messungen etwa konstant und beträgt im Mittel 0,5(3). Trotz der Variation der Trennungsspannung in diesem Experiment reproduziert die CE-ICP-MS also das Verhältnis zwischen den beiden Oxidationsstufen in jeder Messung.

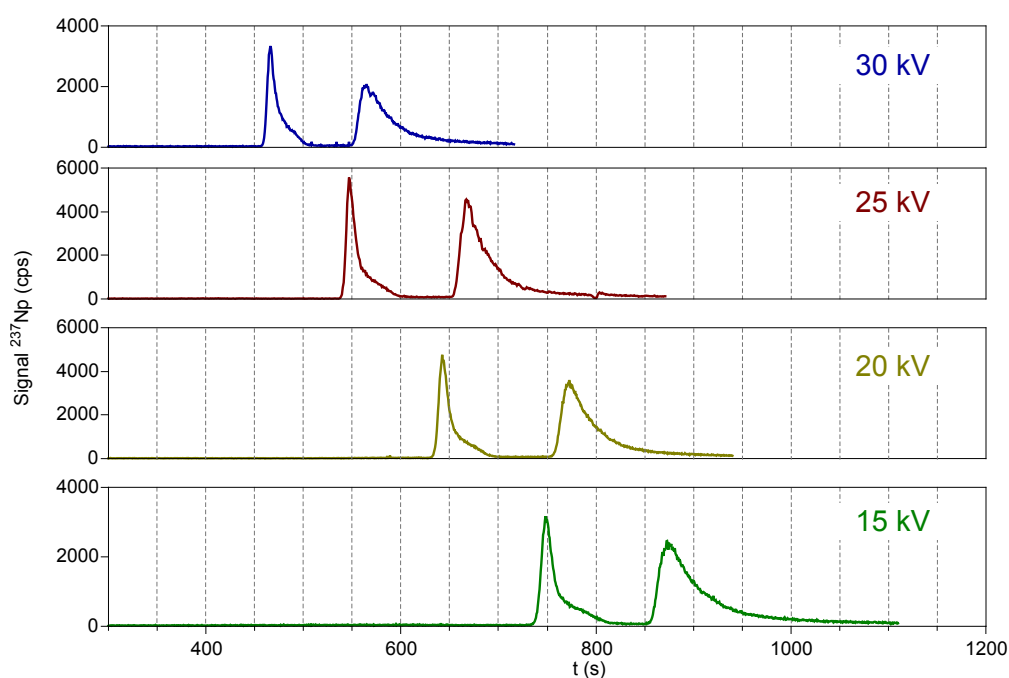


Abb. 7.12.: Einfluss der Spannung auf die Trennung von Np(IV) und Np(V). Trennbedingungen: $l_K = 88$ cm, $p = 60$ mbar.

U (kV)	t_a (s)		Δt_a (s)	Verhältnis ^a Np(V)/Np(IV)
	Np(V)	Np(IV)		
30	466	564	98	0,48
25	546	666	120	0,53
20	641	772	131	0,52
15	748	874	128	0,47

^a Verhältnis der Peakflächen.

Tab. 7.2.: Einfluss der Spannung auf die Retentionszeiten von Np(IV) und Np(V). Δt_a : Abstand der Peakmaxima der beiden Redoxspezies.

Richtigkeit und linearer Bereich

Bei der Redoxspeziation von Pu mit CE-ICP-MS wurde von Ambard et al. ein unerwartet niedriger Gehalt an Pu(IV) in der Probenlösung gefunden (BGE: α -Alanin bzw. bis-TRIS¹⁶) [172]. Als Ursache wurde Sorption der Spezies an der Kapillaroberfläche diskutiert. Gerade vor diesem Hintergrund muss unbedingt überprüft werden, ob das mit CE-ICP-MS bestimmte

¹⁶Bis(2-hydroxyethyl)amino-tris(hydroxymethyl)methan

Np(V)/Np(IV)-Verhältnis mit anderen Methoden übereinstimmt und ob diese *Richtigkeit* auch bei verschiedenen Konzentrationen gegeben ist.

Zur Validierung der Methode wurde daher ein Np(IV, V)-Gemisch mit $c(\text{Np}_{\text{total}}) = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ hergestellt. Das Verhältnis von Np(V) zu Np(IV) in dieser Probe wurde mit LLE und LSC zu 0,23(5) bestimmt. Anschließend wurde die Lösung mit BGE auf Konzentrationen von $4,0 \times 10^{-6}$, $4,0 \times 10^{-7}$, $4,0 \times 10^{-8}$ und $4,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ verdünnt. Bei diesen niedrigen Konzentrationen ist keine Kontrolle der Speziesverteilung mit LLE/LSC mehr möglich. Aufgrund der Stabilitätsbetrachtungen zu Np(IV) (s. S. 149) kann allerdings davon ausgegangen werden, dass sich die Verteilung von Np(IV) und Np(V) bei der Verdünnung nicht geändert hat. Die Lösungen wurden jeweils unmittelbar nach ihrer Herstellung in die CE-Kapillare ($l_K = 79 \text{ cm}$) injiziert und die entsprechenden Elektropherogramme bei $U = 25 \text{ kV}$ und $p = 60 \text{ mbar}$ aufgenommen. Tabelle 7.3 gibt die erhaltenen Peakflächen für die beiden Redoxspezies wieder. Um einen direkten Vergleich der einzelnen Elektropherogramme zu ermöglichen, sind die Peakflächen jeweils auf das Signal des dem make-up-Elektrolyten zugesetzten Standards ^{103}Rh normiert.

Konzentration (mol L^{-1})		Peakfläche (norm.)		Verhältnis Np(V)/Np(IV)
Np(IV)	Np(V)	Np(IV)	Np(V)	
$3,3 \times 10^{-9}$	$7,4 \times 10^{-10}$	4683	966	0,2(1)
$3,3 \times 10^{-8}$	$7,4 \times 10^{-9}$	44335	13255	0,30(2)
$3,3 \times 10^{-7}$	$7,4 \times 10^{-8}$	421137	112863	0,27(1)
$3,3 \times 10^{-6}$	$7,4 \times 10^{-7}$	3512546	1042482	0,30(2)

Tab. 7.3.: Mit CE-ICP-MS ermittelte Verteilung der Np-Redoxspezies bei verschiedenen Np-Konzentrationen.

Das mit CE-ICP-MS bestimmte Np(V)/Np(IV)-Verhältnis bleibt zwischen $c(\text{Np})_{\text{total}} = 4,0 \times 10^{-9}$ und $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ konstant. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Peakfläche für beide Oxidationszustände linear zu (s. Abb. 7.13). Lediglich bei der höchsten gemessenen Konzentration ($3,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ Np(IV)) tritt eine Abweichung der bestimmten Peakfläche von der Kalibrationsgeraden auf. Der lineare Bereich der entwickelten Methode muss daher auf das Intervall 1×10^{-9} bis $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ eingegrenzt werden. Für höhere Np-Konzentrationen muss ggf. eine separate Kalibration erfolgen bzw. müssen die Proben entsprechend verdünnt werden.

Eine Abweichung des Np(V)/Np(IV)-Verhältnisses zu kleinen Werten bei niedriger Konzentration wird in Abb. 7.13 nicht beobachtet. Dies spricht gegen eine ausgeprägte Sorption des Np(IV) an der Kapillarinnenwand oder sonstigen Oberflächen, da diese bei niedriger Np(IV)-Konzentration stärker ausgeprägt wäre. Im Vergleich zu dem mit LLE und LSC bestimmten Np(V)/Np(IV)-Verhältnis der Stammlösung liegen die mit CE-ICP-MS erhaltenen Werte durch-

gehend etwas höher, im Rahmen ihrer Genauigkeiten stimmen beide Methoden aber überein.

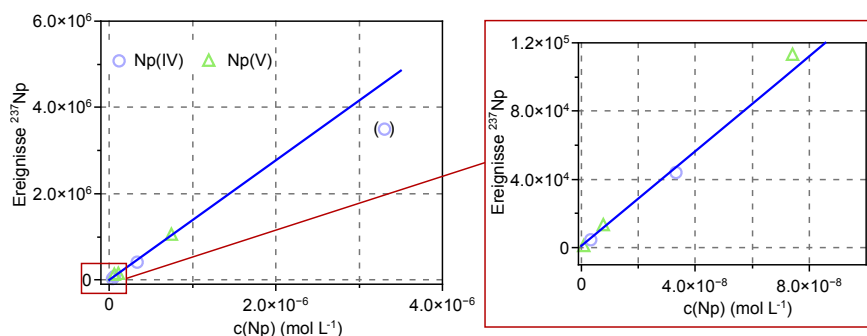


Abb. 7.13.: Kalibrationsgerade für den Np(IV)-und Np(V)-Nachweis mit CE-ICP-MS. Der Punkt bei höchster Np(IV)-Konzentration wurde bei der Anpassung nicht berücksichtigt. Steigung der Kalibrationsgeraden: $m = 1,39 \times 10^{12}$ Ereignisse $L \text{ mol}^{-1}$, $R^2 = 0,998$.

Nachweisgrenze

Für die LOD der Methode ist nicht die Fläche der Peaks entscheidend, sondern ihre Höhe. Der Nachweis einer Spezies wird als erfolgreich betrachtet, wenn der durch sie verursachte Peak im Elektropherogramm um mehr als die dreifache Standardabweichung über dem Untergrund liegt (vgl. Abb. 7.14). Bei Np(V) ist dies ab einer Konzentration von $5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ der Fall. Vermutlich durch attraktive Wechselwirkungen zwischen der Spezies und der Kapillaroberfläche bedingt, zeigt der Np(IV)-Peak ein stärker ausgeprägtes Tailing. Bei gleicher Fläche ist ein Np(IV)-Peak folglich niedriger als einer von Np(V). Dies führt zu einer höheren LOD für Np(IV) von $1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

Mit dem hydrodynamisch injizierten Volumen (18 nL) kann die Anzahl der auf der Kapillare befindlichen Atome an der LOD berechnet werden zu 5×10^6 Atomen für Np(V) und 1×10^7 Atomen für Np(IV). Diese Atomzahlen liegen knapp unterhalb der LOD der RIMS für den ^{237}Np -Nachweis. Eine weitere Senkung der LOD mit einer CE-RIMS-Kopplung ist demnach nicht möglich.

7.3.3. Anwendung der CE-ICP-MS zur Bestimmung der Redoxspeziation von Np bei der Sorption an Opalinuston

Zur Untersuchung verschiedener Einflüsse (pH, Redoxpotential, Temperatur, ...) auf die Sorption von Np an Tongestein werden Sorptionsversuche durchgeführt. Dabei wechselwirkt das

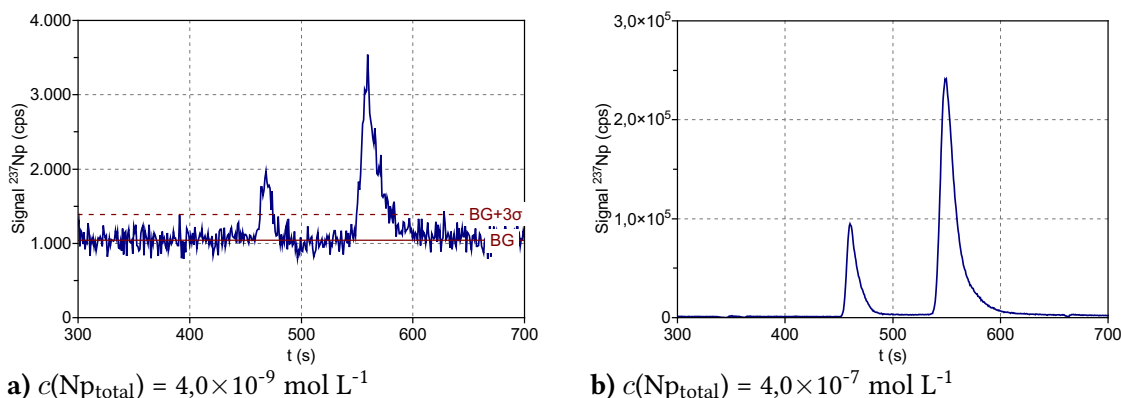


Abb. 7.14.: Elektropherogramme eines Np(IV, V)-Gemischs bei verschiedenen Konzentrationen. In a) ist der mittlere Untergrund (BG) sowie dessen dreifache Standardabweichung ($\text{BG}+3\sigma$) angegeben. Trennung bei $U = 25 \text{ kV}$, $p = 60 \text{ mbar}$, $l_K = 79 \text{ cm}$.

Radionuklid unter den jeweils interessierenden Bedingungen für mehrere Tage mit einer tonhaltigen Suspension. Danach werden Ton und Lösung durch Zentrifugation getrennt und radiometrisch oder massenspektrometrisch die Verteilung des Np in beiden Phasen bestimmt. Anhand der Verteilung des Np können dann Aussagen über den Einfluss der variierten Größen auf die Sorption getroffen werden. In Ergänzung zu diesen quantitativen Informationen kann die Speziesanalytik zu einem qualitativen Verständnis der Wechselwirkung beitragen.

Die CE-ICP-MS wurde daher eingesetzt, um die bei der Wechselwirkung mit Opalinuston (OPA) auftretenden Np-Redoxspezies zu identifizieren. Hierzu musste zunächst die bisher nur zur Untersuchung von Standardlösungen (Np in BGE) genutzte Speziationsmethode auf reale Proben übertragen werden, bei denen das Np in Porenwasser gelöst vorliegt. Anschließend wurden je ein Sorptionsversuch unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen durchgeführt und die Speziesverteilung des Np in Lösung und am Ton untersucht.

Durchführung des Sorptionsexperiments

Für das Sorptionsexperiment wurden drei Suspensionen aus je 0,53 g anaerobem Opalinuston-Pulver (Bohrkern BHE-242) in 23 mL synthetischem Porenwasser hergestellt. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Porenwassers sind in Tab. 7.4 wiedergegeben. Alle Arbeitsschritte erfolgten unter Ausschluss von Sauerstoff in einer mit Argon gefüllten Glove-Box. Zur Vorkonditionierung des Tons wurden die mit der Suspension gefüllten Röhrchen drei Tage lang in einem Überkopfschüttler rotiert. Anschließend wurde zwei Suspensionen Np(V) zugesetzt ($c(\text{Np}) = 5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, Probe 1 und 2). Die dritte Suspension (Probe 3) diente als Hintergrund für spätere Messungen. Zu Probe 2 wurde außerdem FeCl_2 zugefügt ($c(\text{Fe}) =$

$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Alle Suspensionen wurden für weitere drei Tage rotiert. Der pH-Wert der Lösungen wurde während dieser Zeit regelmäßig kontrolliert und bei Abweichungen von mehr als 0,05 mit verdünnter HCl bzw. NaOH wieder auf den Wert des Porenwassers eingestellt (pH 7,6). Nach Ende der Kontaktzeit wurde der Ton abzentrifugiert (Zentrifuge Avanti J-301, Beckman Coulter, Brae, CA, USA. Beschleunigung: 81769 g, Dauer: 1 h).

Kationen	$c \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	Anionen	$c \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$
Na ⁺	0,2404	Cl ⁻	0,2998
K ⁺	0,0016	SO ₄ ²⁻	0,0141
Mg ²⁺	0,0169	HCO ₃ ⁻	0,0005
Ca ²⁺	0,0258		
Sr ²⁺	0,0005		
Ionenstärke	0,39 mol L ⁻¹		
E_h (SHE) ^a	+ 200 mV		
pH	7,6		

^a Redoxpotential gegenüber Standardwasserstoffelektrode (SHE)

Tab. 7.4.: Zusammensetzung und Eigenschaften des verwendeten synthetischen Porenwassers [173].

Anpassung der Probenpräparation an die Sorptionsversuche

Der nicht sorbierte Teil des Np liegt gelöst in Porenwasser vor. Unter diesen Bedingungen unterscheidet sich die Speziation sowohl von Np(IV) als auch von Np(V) von den bisher betrachteten Standardproben, in denen freies NpO_2^+ und Acetatokomplexe von NpO_2^+ bzw. Np^{4+} dominieren. Im Porenwasser fehlt Acetat, dafür kann es, bedingt durch die relativ hohe Cl⁻-Konzentration, zur Bildung von Chlorokomplexen der beiden Oxidationsstufen kommen. Zur Herstellung der Proben für die CE-ICP-MS wurden zu je 4 mL entnommenem Überstand 220 µL Eisessig zugesetzt. Der pH-Wert der Probe wurde anschließend mit einigen µL HClO₄ (1 mol L⁻¹) auf etwa 2 eingestellt. Dadurch wurden in der entnommenen Lösung zu den Standards vergleichbare Bedingungen hinsichtlich Acetatkonzentration und pH-Wert erhalten. Tabelle 7.5 fasst einige der in den CE-ICP-MS-Proben erwarteten Gleichgewichtskonzentrationen zusammen. Die gezeigten Werte wurden wieder mit Visual MINTEQ berechnet. Hervorzuheben ist hier die Bildung von NpO_2Cl , dessen Konzentration etwa 10% der Hauptspezies (NpO_2^+) ausmacht. Anionen wie CO_3^{2-} leisten keinen nennenswerten Beitrag zur Komplexierung des NpO_2^+ . Eine analoge Simulation für Np(IV) kann aufgrund fehlender thermodynamischer Daten für die Komplexierung des Np^{4+} -Ions mit Acetat nicht erfolgen.

Spezies	c (mol L ⁻¹)	Spezies	c (mol L ⁻¹)
NpO ₂ ⁺	$4,6 \times 10^{-7}$	AcOH (aq)	0,92
NpO ₂ Cl (aq)	$3,0 \times 10^{-8}$	AcO ⁻	$2,4 \times 10^{-3}$
NpO ₂ AcO	$1,2 \times 10^{-8}$		
NpO ₂ CO ₃ ⁻	$3,1 \times 10^{-18}$		

Tab. 7.5.: Mit Visual MINTEQ berechnete Gleichgewichtskonzentrationen ausgewählter Spezies für eine Probe mit $c(\text{Np(V)}) = 5 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, pH 2.

Neben den im Porenwasser gelösten Ionen ist auch eine Komplexierung von NpO₂⁺ und Np⁴⁺ mit aus dem Ton gelösten Ionen denkbar. Hier kommen insbesondere kleine organische Moleküle wie Lactat oder Formiat in Frage (sog. *dissolved organic matter*, DOM) [38]. Diese Stoffe sind im synthetischen Porenwasser nicht enthalten, gehen aber bei der Vorkonditionierung des Tons und während des Sorptionsversuchs in Lösung. Um den Einfluss der Anionen aus dem Porenwasser und der DOM auf die Trennung von Np(IV) und Np(V) mit der entwickelten Methode zu testen, wurden dem Überstand von Probe 3 getrennt reine Lösungen beider Oxidationszustände zugesetzt. Aus Aliquoten von 5 mL wurden entsprechend der erläuterten Vorschrift Proben für die CE-ICP-MS hergestellt und die in Abb. 7.15 gezeigten Elektropherogramme aufgenommen. Der Np(IV)-Peak zeigt eine stark ausgeprägte Schulter, der Np(V)-Peak deutliches Tailing. Beides kann vermutlich auf in der Probe vorhandene, zusätzliche Np-Komplexe wie NpO₂Cl zurückgeführt werden. Die erhaltenen Mobilitäten von Np(IV) und Np(V) stimmen dennoch mit den auf Seite 149 genannten Werten überein.

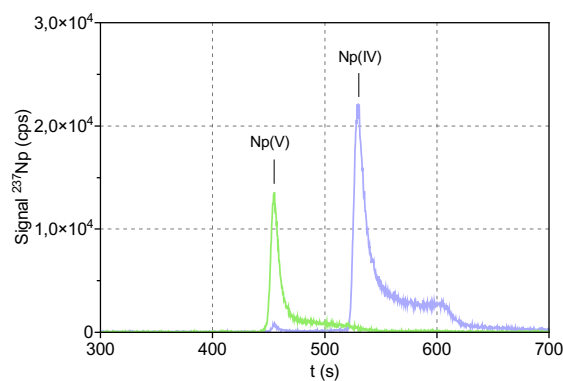


Abb. 7.15.: Elektropherogramme reiner Lösungen von Np(IV) und Np(V). Für die Herstellung der Proben wurde der Überstand aus Sorptionsprobe 3 mit $4,7 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ Np(IV) bzw. $1,9 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ Np(V) versetzt. Trennung bei $U = 25$ kV, $p = 60$ mbar, $l_K = 73,5$ cm. Die Peakflächen reproduzieren das Np(V)/Np(IV)-Verhältnis von 0,40.

Ergebnisse des Sorptionsexperiments

Der Anteil an sorbiertem Np wurde indirekt durch Messung des Gehaltes $c(\text{Np})_{\text{eq}}$ an nichtsorbiertem Np im Überstand von Probe 1 und 2 mit ICP-MS bestimmt:

$$\text{Sorption}(\%) = \left(1 - \frac{c(\text{Np})_{\text{eq}}}{c(\text{Np})_0} \right) \times 100\% \quad (7.12)$$

Als Bezugsgröße diente die Konzentration $c(\text{Np})_0$ an Np im Porenwasser vor der Sorption. Zur genauen Bestimmung von $c(\text{Np})_0$ wurde ein Teil des Überstands von Probe 3 mit einer bekannten Menge Np versetzt. In Probe 1 wurden 31% des zugesetzten Np am Ton sorbiert, in Probe 2 mehr als 99%. Der große Unterschied im Ausmaß der Sorption kann auf die verschiedenen Redoxpotentiale in den beiden Suspensionen zurückgeführt werden: In Probe 1 (kein Fe^{2+} -Zusatz) lagen oxidierende Bedingungen vor ($E_{\text{h}} = +190$ mV gegenüber SHE), in Probe 2 reduzierende ($E_{\text{h}} = +7$ mV). Unter den Bedingungen in Probe 2 wird also die Bildung von Np(IV) erwartet, welches deutlich stärker am Ton sorbiert.

Zur Bestimmung der Redoxspeziation des bei Probe 1 in Lösung verbliebenen Np wurden aus dem Überstand 4 mL Lösung entnommen und wie beschrieben eine Probe für die CE-ICP-MS hergestellt. Im erhaltenen Elektropherogramm ist nur Np(V) zu erkennen, der entsprechende Peak zeigt erneut starkes Tailing (Abb. 7.16). Aus der Retentionszeit des EOF-markers (809 s) und der Mobilität von Np(IV) kann die zu erwartende Retentionszeit für Np(IV) zu 547 s berechnet werden. Ein Np(IV)-Peak würde demnach nicht durch das Tailing von Np(V) überlagert.

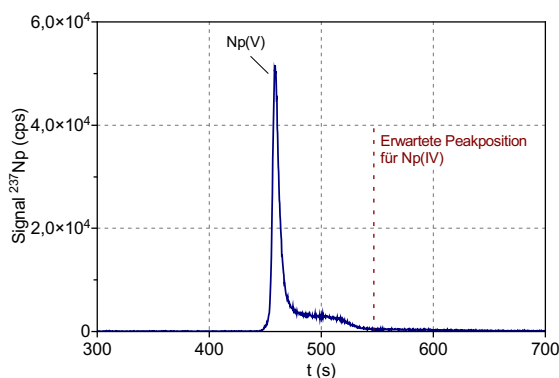


Abb. 7.16.: Elektropherogramm zu Sorptionsprobe 1. Np(IV) würde nach 547 s aus der Kapillare austreten und würde demnach nicht durch das Tailing des Np(V)-Peaks gestört. Trennung bei $U = 25$ kV, $p = 60$ mbar, $l_K = 73,5$ cm.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Np(IV) bei neutralem pH ist es nicht verwunderlich, dass im Überstand von Probe 1 nur Np(V) identifiziert werden konnte: Sollte es in einer der

beiden Proben zur Reduktion von Np(V) gekommen sein, würde das gebildete Np(IV) am Ton sorbiert vorliegen und sich damit dem Nachweis mit der CE-ICP-MS entziehen. Um das sorbierte Np wieder in Lösung zu bringen, wurden daher kleine Mengen des aus Probe 1 und 2 abzentrifugierten Tons entnommen und für 24 h in 5 mL HClO₄ (1 mol L⁻¹) geschüttelt. Anschließend wurde der Ton erneut abzentrifugiert. Zu 2 mL des Überstands wurden dann 110 µL Eisessig gegeben und der pH-Wert mit 12,5 und 0,13 mol L⁻¹ NaOH auf etwa 2 eingestellt. Im Elektropherogramm zu Probe 1 (Abb. 7.17 a) wird wieder nur Np(V) beobachtet. Das Tailing des Peaks ist deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Proben aus den Sorptionsversuchen, was wahrscheinlich auf die geringere Cl⁻-Konzentration nach der Desorption zurückgeführt werden kann. Zusätzlich zu Np(V) kann für Probe 2 mit CE-ICP-MS auch erstmals Np(IV) nachgewiesen werden, das entsprechende Elektropherogramm ist in Abb. 7.17 b gezeigt. Offensichtlich ist es durch den Zusatz von Fe²⁺ in diesem Sorptionsversuch tatsächlich zur Reduktion des Np(V) gekommen. Dies wurde aufgrund der nahezu vollständigen Sorption des Np bereits vermutet und nun qualitativ mit Hilfe der CE-ICP-MS bestätigt. Es ist nicht bekannt, ob die Desorption des Np vom Ton vollständig gelungen ist. Zusätzlich muss diskutiert werden, ob es bei der Desorption mit HClO₄ möglicherweise wieder zu einer Oxidation von Np(IV) gekommen ist. Eine quantitative Interpretation des Elektropherogramms hinsichtlich des Anteils an Np(IV) am insgesamt sorbierten Np ist deshalb nicht möglich.

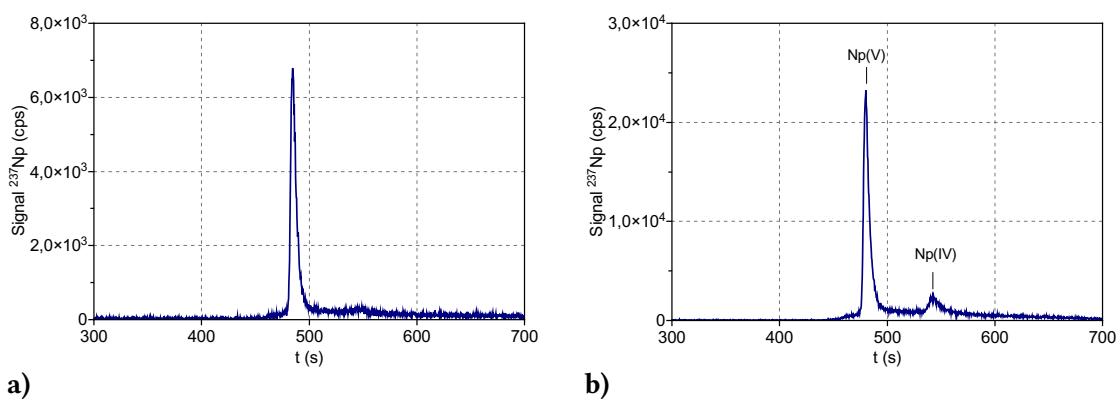


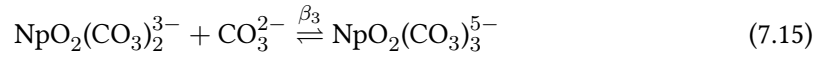
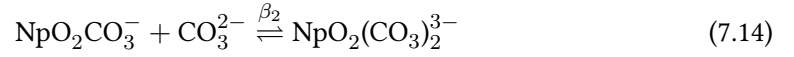
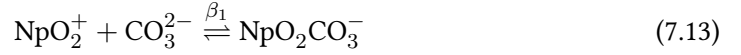
Abb. 7.17.: Elektropherogramme zu den Desorptionsversuchen. a) Probe 1 (kein Fe²⁺-Zusatz), b) Probe 2 (Fe²⁺-Zusatz). Trennungen bei $U = 25$ kV, $p = 60$ mbar, $l_K = 73,5$ cm.

7.4. Bestimmung von Komplexbildungskonstanten

Neben der Anwendung zur Redoxspeziation von Np wurde die CE-ICP-MS auch zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Np(V) mit Carbonat eingesetzt. Die hierbei ver-

folgte Vorgehensweise wurde einer Veröffentlichung von Topin et al. entnommen [34]. Der verwendete Aufbau entspricht dem auch zur Redoxspeziation genutzten.

In wässriger Lösung bildet Np(V) eine Reihe von Carbonatkomplexen:



Das Ausmaß der Komplexbildung hängt von der Konzentration an freiem Carbonat in Lösung ab, die wiederum pH-abhängig ist. Bei konstantem absoluten Carbonatgehalt $c(\text{CO}_3^{2-})_{abs}$ ¹⁷ liegt deshalb bei niedrigem pH-Wert vor allem NpO_2^+ vor, bei steigendem pH nimmt der Anteil der Komplexe zu. Befindet sich Np(V) in einem carbonathaltigen BGE, so ist seine elektrophoretische Mobilität folglich eine Funktion des pH-Werts. Ein nur leicht saurer pH-Wert führt beispielsweise zu einem Anteil an $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$, der die Mobilität des Np(V) gegenüber reinem NpO_2^+ herabsetzt. Solange die verschiedenen Carbonatospezies mit dem BGE in einem schnellen Gleichgewicht stehen, kommt es – analog zu NpO_2^+ in AcOH – nicht zu einer Trennung der einzelnen Spezies auf der Kapillare.

Der erläuterte Zusammenhang zwischen pH-Wert, Grad der Komplexbildung und elektrophoretischer Mobilität kann ausgenutzt werden, um die Komplexbildungskonstanten für die Reaktionen 7.13 - 7.15 zu bestimmen.

Nach Gl. 7.9 ist die elektrophoretische Mobilität μ_e zugänglich. Diese setzt sich zusammen aus Teilbeiträgen μ_i für die einzelnen, im BGE vorliegenden Np-Spezies:

$$\mu_e = \sum_i \alpha_i \mu_i \quad (7.16)$$

$$\sum_i \alpha_i = 1 \quad (7.17)$$

Bezogen auf die betrachteten Carbonatkomplexe kann μ_e damit formuliert werden als:

$$\begin{aligned} \mu_e = & \alpha_{\text{NpO}_2^+} \mu_{\text{NpO}_2^+} \\ & + \alpha_{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-} \mu_{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-} \\ & + \alpha_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}} \mu_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}} \\ & + \alpha_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}} \mu_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}} \end{aligned} \quad (7.18)$$

¹⁷ $c(\text{CO}_3^{2-})_{abs} = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

Die Anteile α_i der Spezies hängen über die gesuchten Komplexbildungskonstanten β_1 , β_2 und β_3 mit der Konzentration an freiem Carbonat $c(\text{CO}_3^{2-}) := z$ zusammen:

$$\alpha_{\text{NpO}_2^+} = \frac{1}{1 + \beta_1 z + \beta_2 z^2 + \beta_3 z^3} \quad (7.19)$$

$$\alpha_{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-} = \frac{\beta_1 z}{1 + \beta_1 z + \beta_2 z^2 + \beta_3 z^3} \quad (7.20)$$

$$\alpha_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}} = \frac{\beta_2 z^2}{1 + \beta_1 z + \beta_2 z^2 + \beta_3 z^3} \quad (7.21)$$

$$\alpha_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}} = \frac{\beta_3 z^3}{1 + \beta_1 z + \beta_2 z^2 + \beta_3 z^3} \quad (7.22)$$

Die Konzentration an freiem Carbonat z ist über die erste und zweite Säuredissoziationskonstante von Kohlensäure zugänglich. Diese betragen in NaClO_4 ($I = 0,37 \text{ mol L}^{-1}$) [34]:

$$\log \beta_{a1} = 9,71 \quad \text{und} \quad \log \beta_{a2} = 15,80$$

bzw. in NaCl (gleiche Ionenstärke):

$$\log \beta_{a1} = 9,70 \quad \text{und} \quad \log \beta_{a2} = 15,78$$

Es gilt:

$$z = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{abs}}}{1 + \beta_{a1}c(\text{H}^+) + \beta_{a2}c(\text{H}^+)^2} \quad (7.23)$$

Anhand von Gl. 7.16 - 7.22 kann der Verlauf der elektrophoretischen Mobilität von Np(V) im carbonathaltigen Medium in Abhängigkeit vom pH-Wert vollständig beschrieben werden. Eine analytische Lösung ist dabei jedoch nicht möglich. Zur Auswertung muss daher auf eine numerische Anpassung der Auftragung von μ_e gegen z zurückgegriffen werden.

Herstellung der BGE und Proben

Die BGE wurde aus einer Lösung von $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ in Wasser hergestellt. Zu Aliquoten dieser Stammlösung wurden zunächst verschiedene Puffer zugesetzt und der pH-Wert dann mit 70%iger HClO_4 bzw. $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ auf den jeweils gewünschten Wert eingestellt. Tabelle 7.6 gibt die pH-Werte der fünf so präparierten BGE wieder, die Konzentration der Puffer betrug in allen Fällen $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Bedingt durch den mit steigendem pH-Wert zunehmenden Anteil anionischer Komplexe konnte die CE nur mit BGE 1 und 2 im Modus der Kationentrennung betrieben werden. Zu 30 mL

BGE	Puffer	Pufferbereich	pH-Wert	z (mol L ⁻¹)
1	MES ^a	5,3 - 7,25	5,53	$1,42 \times 10^{-6}$
2	MES	5,3 - 7,25	7,61	$7,63 \times 10^{-4}$
3	HEPES ^b	7,5 - 8,5	8,11	$2,42 \times 10^{-3}$
4	CHES ^c	9,3 - 10,0	9,94	$6,29 \times 10^{-2}$
5	CAPS ^d	10,5 - 11,5	11,25	$9,72 \times 10^{-2}$

^a 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure

^b 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)ethansulfonsäure

^c N-Cyclohexyl-2-aminoethansulfonsäure

^d N-Cyclohexyl-3-aminopropansulfonsäure

Tab. 7.6.: Hergestellte BGE für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von NpO_2^+ mit Carbonat. In allen Fällen: $c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{abs}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Die Konzentration z an freiem Carbonat folgt aus dem pH-Wert.

von BGE 3 - 5 wurden daher jeweils 19 mg TTAB (s. Abb. 7.3) als EOF-modifier zugesetzt und die CE umgepolt, so dass Anionen in Richtung der Kopplungsvorrichtung transportiert wurden.

Die Ionenstärken der einzelnen BGE wurde auf $0,37 \text{ mol L}^{-1}$ eingestellt. Für BGE 1 und 2 wurde hierfür NaClO_4 verwendet, in den anderen Fällen NaCl . Die Auswahl von NaCl bei Anionentrennung erfolgte, weil in [34] für diese Bedingungen eine Ausfällung des EOF-modifiers als Perchlorat beobachtet wurde. Die Ionenstärke in den BGE entspricht etwa der im Porenwasser vorliegenden (s. Tab. 7.4).

Zur Herstellung der Proben wurden jeweils 40 μL einer Np(V)-Lösung mit 160 μL BGE verdünnt; die Np-Konzentration in den Proben betrug $5,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Als EOF-marker wurde den aus BGE 1 und 2 präparierten Proben 2-Brompropan zugesetzt. Bei den anderen Proben musste aufgrund des hohen Br^- -Untergrunds durch das TTAB auf Ethyliodid ausgewichen werden.

Durchführung der Messungen

Alle Messungen wurden mit einer vorkonditionierten Kapillare einer Länge von $l_K = 67,5$ cm durchgeführt. Zwischen zwei Messungen wurde die Kapillare mit folgendem Programm gespült:

1. NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (3 min)
2. HCl $9,5 \text{ mol L}^{-1}$ (3 min, BGE 1 und 2) bzw. HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (3 min, BGE 3 - 5)
3. H₂O (3 min)
4. BGE (5 min)

Die Injektion der Proben auf die Kapillare erfolgte hydrodynamisch für 4 s bei einem Druck von 100 mbar. Um Verstopfungen der Kapillare zu vermeiden, wurden alle Lösungen zuvor filtriert und während der Messung ein Druck von 50 mbar auf das BGE-Gefäß gegeben. Aufgrund der im Vergleich zu 1 mol L^{-1} AcOH sehr viel höheren Ionenstärke der betrachteten BGE wurden an die Kapillare Spannungen von lediglich 10 kV bzw. -10 kV angelegt.

Ergebnisse

Für jede Probe wurden drei Messungen durchgeführt und aus den erhaltenen Retentionszeiten für Np und EOF-marker die elektrophoretische Mobilität des Np berechnet. Tabelle 7.7 gibt die erhaltenen Werte wieder.

BGE	z (mol L^{-1})	μ_e^a	$\Delta\mu_e^b$
1	$1,42 \times 10^{-5}$	$2,37 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-5}$
2	$7,63 \times 10^{-4}$	$-1,28 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$
3	$2,42 \times 10^{-3}$	$-1,86 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5}$
4	$6,29 \times 10^{-2}$	$-2,91 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$
5	$9,72 \times 10^{-2}$	$-3,10 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-5}$

^a Mittelwert aus drei Messungen

^b dreifache Standardabweichung der einzelnen Messwerte

Tab. 7.7.: Elektrophoretische Mobilität von Np(V) bei verschiedenen Konzentrationen z an freiem Carbonat.

Die in Abb. 7.18 gezeigte Auftragung der elektrophoretischen Mobilität gegen die Konzentration z an freiem Carbonat wurde mit Hilfe des Programms Origin 7G [174] gemäß Gl. 7.18 - 7.22 angepasst. Als Parameter werden die Komplexbildungskonstanten β_1 , β_2 und β_3 , sowie

die Beiträge $\mu_1 - \mu_4$ der einzelnen Np-Spezies zur elektrophoretischen Mobilität erhalten, Tab. 7.8 fasst die Ergebnisse zusammen. Aufgrund der Streuung und der geringen Anzahl der Einzelwerte für μ_e wird die Genauigkeit für β_i auf 20% geschätzt. Die Werte für $\log \beta_2$ und $\log \beta_3$ stimmen im Rahmen dieser Genauigkeit mit den in [100] angegebenen überein, für $\log \beta_1$ ist die Abweichung allerdings größer. Möglicherweise können bei Verwendung einer größeren Zahl an BGE die Werte aus [100] besser reproduziert werden.

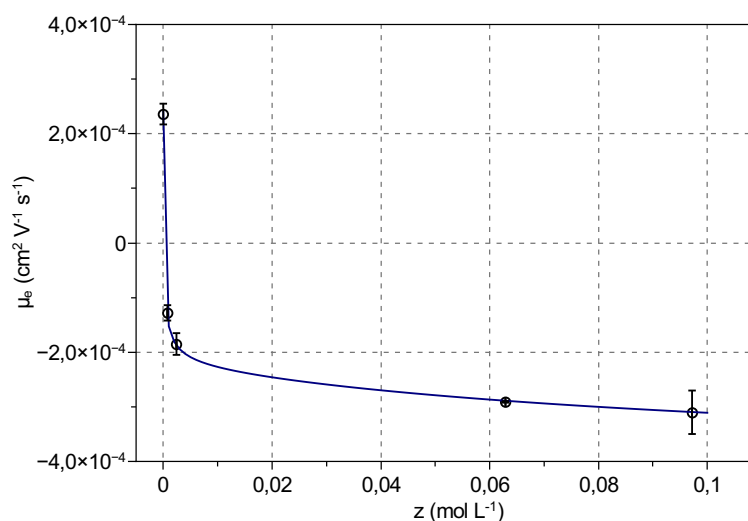


Abb. 7.18.: Auftragung der elektrophoretischen Mobilität μ_e von Np(V) bei verschiedenen Konzentrationen z an freiem Carbonat sowie numerische Anpassung der Daten gemäß Gl. 7.18 - 7.22.

Komplexbildungskonstanten			μ_i (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	
$\log \beta_1$	4,0(1)	diese Arbeit	$\mu_{\text{NpO}_2^+}$	$2,4 \times 10^{-4}$
	4,4(1)	[100]		
$\log \beta_2$	6,6(1)	diese Arbeit	$\mu_{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-}$	$-1,6 \times 10^{-4}$
	6,4(1)	[100]		
$\log \beta_3$	7,5(1)	diese Arbeit	$\mu_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}}$	$-2,3 \times 10^{-4}$
	7,8(2)	[100]		
			$\mu_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}}$	$-4,2 \times 10^{-4}$

Tab. 7.8.: Mit CE-ICP-MS bestimmte Komplexbildungskonstanten von Np(V) mit Carbonat und Vergleichswerte aus der Literatur sowie elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Np-Spezies.

7.5. Schlussfolgerungen

In diesem Abschnitt konnte die hervorragende Eignung der CE-ICP-MS für die Speziesanalytik von Neptunium im Ultraspurenbereich gezeigt werden. Die Bestimmung der Redoxspeziation ist mit dem derzeitigen Aufbau noch bei Konzentrationen von wenigen 10^{-9} mol L⁻¹ möglich. Eine weitere Senkung der LOD unter die Löslichkeitsgrenze von Np(IV) (10^{-10} mol L⁻¹, s. Abschnitt 2.1.2) kann möglicherweise durch Kopplung der CE an einen noch leistungsfähigeren Detektor erreicht werden, z. B. an die Sektorfeld-ICP-MS. Wie bereits ausgeführt, ist eine Steigerung der Empfindlichkeit mit CE-RIMS allerdings nicht zu erwarten. Die derzeit nur in off-line Kopplung mögliche CE-RIMS wäre außerdem nur bedingt für die Untersuchung von realen Proben einsetzbar. So tritt in den in Abb 7.15 gezeigten Elektropherogrammen von in Porenwasser gelöstem Np(IV) und Np(V) für beide Redoxspezies ausgeprägtes *peak tailing* auf, was ihre Trennung verschlechtert. Dies wäre bei sequentieller Sammlung einzelner Fraktionen für Messungen mit der RIMS jedoch nicht akzeptabel, da Beiträge von Np(V) zur Np(IV)-Fraktion nicht sicher ausgeschlossen werden können. Der Einsatz der CE-RIMS zur Elementspeziation von Np ist daher beim derzeitigen Entwicklungsstand wenig sinnvoll.

Es bietet sich an, die Untersuchung der Np-Redoxspeziation mittels CE-ICP-MS auf unter anderen Bedingungen durchgeführte Sorptionsexperimente auszudehnen. Wie hier gezeigt, muss in jedem Fall zunächst überprüft werden, wie sich der jeweils vorliegende Elektrolyt auf die Speziation von Np(IV) und Np(V) auswirkt.

Neben der Anwendung zur Redoxspeziation wurde die CE-ICP-MS auch zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Np(V) mit Carbonat eingesetzt, ähnliche Untersuchungen wurden von S. Topin bereits für zahlreiche andere anorganische Liganden durchgeführt [34, 100, 101]. Die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mit der CE-ICP-MS ist experimentell einfach durchzuführen, kann bei sehr niedrigen Konzentrationen erfolgen und sollte entsprechend fortgeführt werden. Hier bietet sich zum einen die Untersuchung der Np(V)-Komplexierung mit verschiedenen organischen Liganden wie Formiat oder Oxalat an, die in natürlichen Torgesteinen vorkommen (*dissolved organic matter*, s. Abschnitt 2.1.2). Zum anderen kann grundsätzlich auch die Np(IV)-Komplexierung mit CE-ICP-MS untersucht werden. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass Experimente mit diesem Oxidationszustand aus Löslichkeitsbetrachtungen nur in sauren Elektrolyten erfolgen können. Ein analog zur Bestimmung der Carbonat-Komplexierung von Np(V) durchgeführter Versuch ist mit Np(IV) nicht möglich.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Nachweis von ^{237}Np mit RIMS entwickelt. Hierzu sind umfangreiche spektroskopische Untersuchungen am Isotop erfolgt, die Kapitel 4 wiedergibt. Aktuell wird für ^{237}Np an der RIMS im Institut für Kernchemie eine Nachweisgrenze von etwa 2×10^7 Atomen erreicht, mit in-source-RIMS kann die LOD um eine weitere Größenordnung gesenkt werden. Die Methode erreicht damit eine hohe Empfindlichkeit, die grundsätzlich den Nachweis von Ultraspuren des Elements erlaubt.

Für die erfolgreiche Anwendung der Methode auf reale Proben muss unbedingt ein Tracerisotop zur Verfügung stehen. Bisher konnten hierzu nur Vorarbeiten geleistet werden. Wie in Abschnitt 5.4 ausgeführt, sollten sich zukünftige Entwicklungen zunächst auf die Herstellung von ^{239}Np und ^{235}Np aus ^{238}U konzentrieren; langfristig sollte die Produktion von möglichst ^{237}Np -freiem ^{235}Np aus ^{235}U erfolgen. Vor dem Einsatz eines Tracerisotops müssen die *transition isotope shifts* der angeregten Übergänge bestimmt werden und es muss gezeigt werden, dass sich die Ionisationseffizienzen für Tracer und Analyt nicht unterscheiden.

Sobald ein Tracer für den Nachweis von ^{237}Np etabliert ist, kann die RIMS eingesetzt werden, um den Gehalt des Isotops in unterschiedlichen Proben zu messen. Denkbar wäre hier der Einsatz im Rahmen von Diffusionsversuchen bei niedriger Np-Konzentration, da solche Experimente aufgrund ihrer Dauer nicht mit kurzlebigen ^{239}Np durchgeführt werden können. Ähnlich zur der in Kapitel 6 gezeigten Bestimmung von Pu in Umweltproben kann die RIMS weiterhin zum Nachweis von ^{237}Np -Kontaminationen eingesetzt werden. Die chemische Aufarbeitung der Probenmaterialien muss für den ^{237}Np -Nachweis entsprechend angepasst werden. Da zukünftig geplant ist, den Nachweis von Pu mittels Laser-SNMS (s. S. 33) auch ortsaufgelöst durchzuführen, kann auch eine Ausdehnung derartiger Experimente auf Np in Betracht gezogen werden; das hierzu nötige Anregungsschema wurde in dieser Arbeit entwickelt.

Im Gegensatz zu den illustrierten Anwendungsmöglichkeiten der RIMS im Rahmen der ^{237}Np -Analytik erscheint der Einsatz der CE-RIMS für die Np-Speziesanalytik aktuell nicht sinnvoll. Die Stärke der RIMS, insbesondere gegenüber der ICP-MS, ist in der effizienten Unterdrückung isobarer Interferenzen zu sehen. In den in Kapitel 7 vorgestellten Messungen von Proben aus Sorptionsexperimenten mit CE-ICP-MS traten jedoch keine Schwierigkeiten durch

Interferenzen auf. Durch den Einsatz einer geeigneten Kopplungsvorrichtung konnte mit der CE-ICP-MS eine Nachweisgrenze für Np(IV) von 1×10^{-9} mol L⁻¹ erreicht werden, für Np(V) von 5×10^{-10} mol L⁻¹. Dies entspricht einer Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber einer vorherigen Arbeit um mehr als zwei Größenordnungen [98]. Bezogen auf das auf die Kapillare injizierte Probevolumen entsprechen die LODs Atomzahlen von 1×10^7 und 5×10^6 (s. S. 154). Eine signifikante Senkung der LOD mit CE-RIMS ist demgegenüber nicht möglich. Bei der für die CE-RIMS unumgänglichen offline-Kopplung werden zusätzliche Schwierigkeiten bei der eindeutigen Zuordnung von Elementspezies erwartet (s. Abschnitt 7.5). Für die Elementspeziation von Np im Ultraspurenbereich bietet sich daher auch in Zukunft in erster Linie die CE-ICP-MS-Kopplung an.

Die CE-ICP-MS wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung der Redoxspeziation von Np bei der Sorption an Opalinuston eingesetzt (s. Abschnitt 7.3.3). Dabei konnte gezeigt werden, dass unter reduzierenden Bedingungen das ursprünglich zugesetzte Np(V) zumindest teilweise zu Np(IV) reduziert wird, was die Sorption deutlich erhöht. Die Identifikation des vollständig am Ton sorbierten Np(IV) gelang nach erneuter Desorption des Np vom Ton. Da der Redoxspeziation von ²³⁷Np eine entscheidende Rolle bei der Rückhaltung des Isotops im Wirtsgestein eines Endlagers zukommt, sollte die Speziesverteilung von Np(IV) und Np(V) auf unter anderen Bedingungen durchgeführte Sorptionsversuche ausgeweitet werden. So könnte beispielsweise der Einfluss von verschiedenen Liganden auf die Redoxspeziation des in Lösung verbleibenden Np betrachtet werden oder die Kinetik von Redoxprozessen untersucht werden. In jedem Fall muss vor einer neuen Anwendung der CE-ICP-MS überprüft werden, inwiefern die Retentionszeiten von Np(IV) und Np(V) durch den vorliegenden Elektrolyten beeinflusst werden.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der CE-ICP-MS liegt in der Bestimmung von Komplexbildungskonstanten von Np. In Abschnitt 7.4 ist die Untersuchung der Komplexbildung von Np(V) mit Carbonat gezeigt. Für zukünftige Experimente bietet sich die Untersuchung der Komplexbildung von Np(IV) und Np(V) mit weiteren anorganischen und organischen Liganden an (Vorschläge s. S. 165).

Anhang

A. Mit RIS gemessene Atomspektren von ^{237}Np

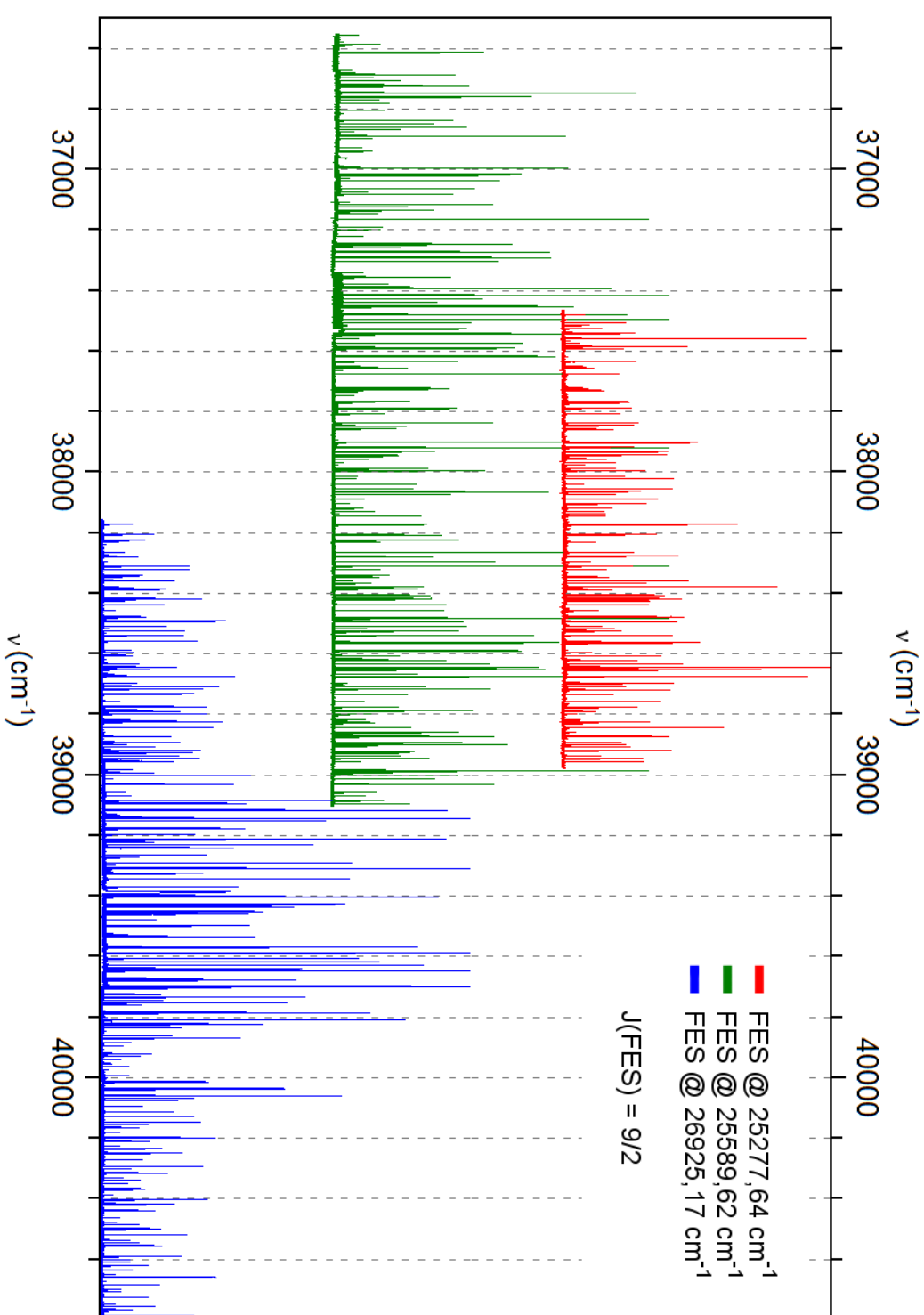


Abb. A.1.: RI-Spektrum mit hochliegenden Energiezuständen angeregt von FES bei 25277,64 cm^{-1} , 25589,62 cm^{-1} und 26925,17 cm^{-1} . Alle FES haben eine Drehimpulsquantenzahl $J = 9/2$ und eine ungerade Parität, so dass ausgehend von allen FES die gleichen Zustände erreicht werden.

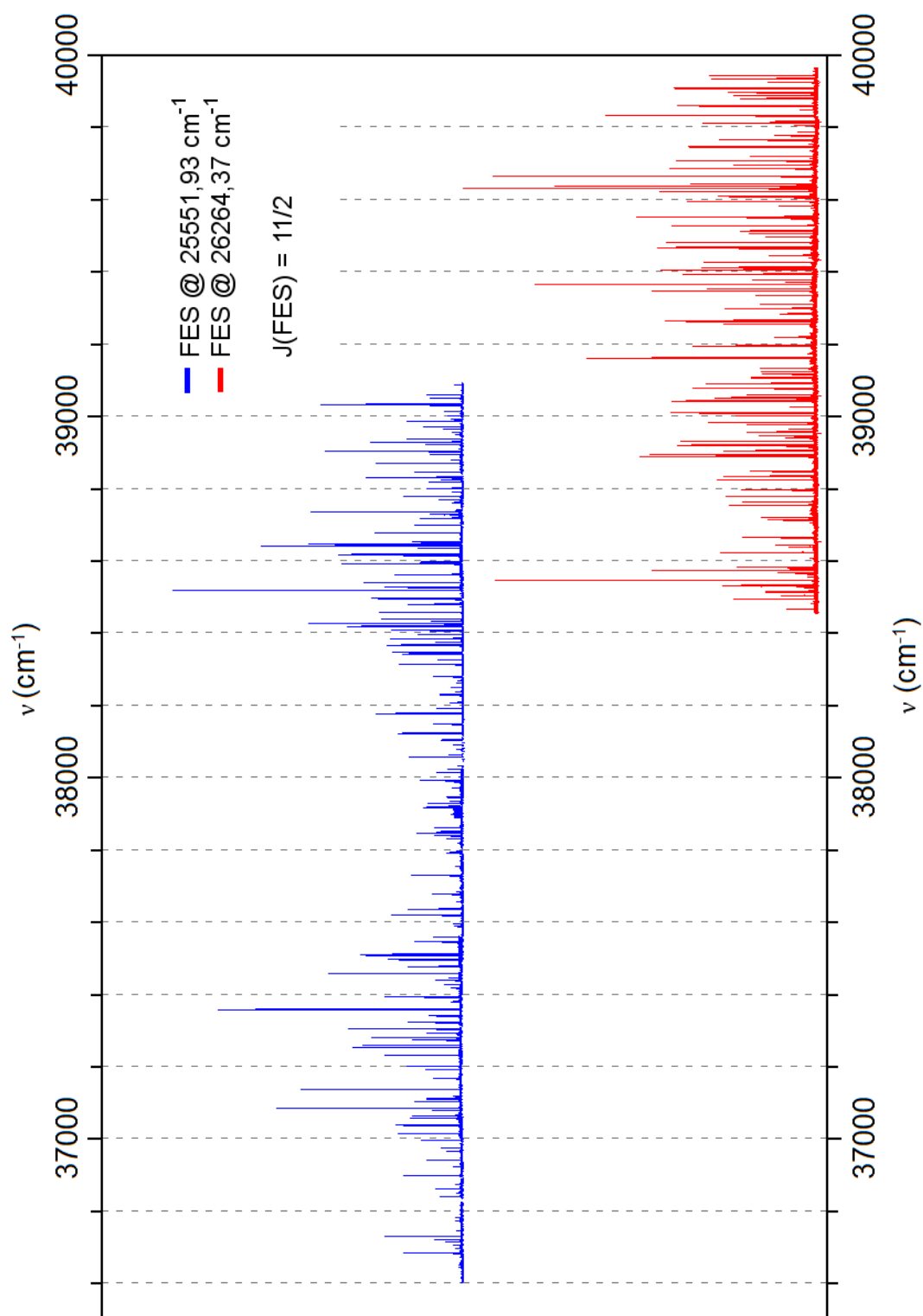


Abb. A.2.: RI-Spektrum mit hochliegenden Energiezuständen angeregt von FES bei $25551,93 \text{ cm}^{-1}$ und $26264,37 \text{ cm}^{-1}$. Alle FES haben eine Drehimpulsquantenzahl $J = 11/2$ und eine ungerade Parität, so dass ausgehend von allen FES die gleichen Zustände erreicht werden.

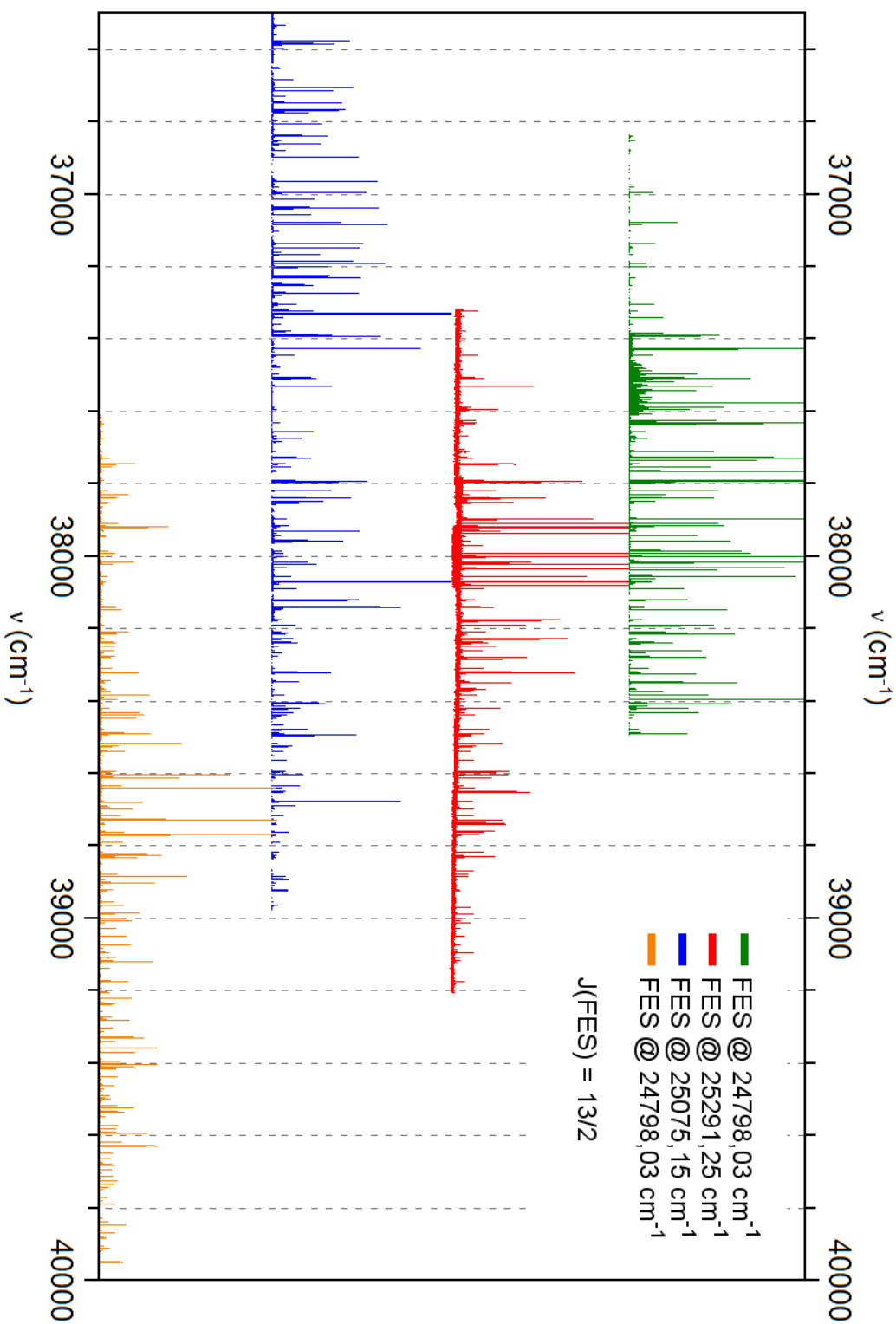


Abb. A.3.: RI-Spektrum mit hochliegenden Energiezuständen angeregt von FES bei 24798,03 cm^{-1} , 25075,15 cm^{-1} , 25291,23 cm^{-1} und 26245,55 cm^{-1} . Alle FES haben eine Drehimpulsquantenzahl $J = 13/2$ und eine ungerade Parität, so dass ausgehend von allen FES die gleichen Zustände erreicht werden.

B. Hochliegende Energiezustände von ^{237}Np

E (cm $^{-1}$)	J	E (cm $^{-1}$)	J	E (cm $^{-1}$)	J
36713,4	11/2 - 13/2	37557,9	9/2 - 11/2	37992,0	11/2
36805,4	11/2	37593,6	11/2	37996,2	7/2 - 11/2
36839,3	11/2	37617,4	9/2 - 11/2	38001,6	11/2 - 15/2
36994,7	11/2	37631,1	11/2 - 15/2	38016,7	11/2 - 15/2
37013,3	11/2 - 13/2	37635,5	11/2	38021,4	11/2
37036,5	11/2	37655,1	11/2	38031,8	11/2 - 15/2
37063,0	9/2 - 11/2	37674,8	11/2	38038,9	7/2 - 11/2
37077,5	11/2 - 15/2	37676,5	9/2 - 11/2	38055,0	11/2
37083,7	11/2	37727,7	11/2	38056,3	11/2 - 15/2
37103,0	11/2 - 13/2	37745,5	11/2 - 15/2	38064,1	7/2 - 11/2
37136,4	11/2	37752,6	11/2 - 15/2	38069,8	11/2 - 15/2
37190,5	11/2 - 13/2	37789,7	11/2	38072,4	7/2 - 11/2
37200,6	11/2 - 13/2	37794,4	11/2 - 15/2	38089,0	11/2
37252,6	11/2 - 13/2	37818,4	11/2 - 15/2	38103,1	9/2 - 11/2
37290,8	9/2 - 11/2	37829,1	11/2 - 15/2	38119,2	9/2 - 11/2
37303,0	11/2	37837,5	11/2	38121,5	11/2 - 13/2
37321,2	11/2 - 13/2	37845,3	9/2 - 11/2	38140,0	11/2 - 15/2
37337,5	11/2 - 13/2	37849,2	11/2	38143,9	7/2 - 11/2
37351,9	9/2 - 11/2	37852,5	11/2 - 15/2	38146,9	11/2 - 13/2
37391,2	11/2	37896,1	11/2 - 15/2	38171,9	7/2 - 11/2
37426,4	11/2	37900,6	7/2 - 11/2	38176,3	11/2
37476,3	11/2 - 13/2	37908,9	11/2 - 15/2	38190,3	11/2 - 13/2
37497,7	11/2 - 15/2	37916,6	11/2	38205,3	7/2 - 11/2
37507,5	11/2 - 15/2	37919,6	11/2	38208,6	11/2
37510,8	11/2 - 13/2	37932,6	7/2 - 11/2	38213,5	11/2 - 15/2
37526,3	7/2 - 11/2	37944,0	11/2	38228,3	11/2
37541,8	9/2 - 11/2	37984,6	11/2	38238,0	11/2 - 15/2
37545,4	9/2 - 11/2	37988,7	9/2 - 11/2	38248,5	11/2 - 15/2

E (cm ¹)	J	E (cm ¹)	J	E (cm ¹)	J
38261,4	11/2 - 15/2	38525,3	11/2	38873,1	7/2 - 11/2
38266,4	11/2	38539,4	11/2	38883,6	11/2 - 15/2
38275,1	7/2 - 11/2	38559,7	9/2 - 11/2	38892,4	11/2
38276,3	11/2	38562,5	7/2 - 11/2	38901,4	11/2
38279,6	11/2	38563,5	11/2	38908,1	7/2 - 11/2
38310,4	11/2	38589,9	9/2 - 11/2	38922,3	11/2 - 15/2
38320,7	11/2 - 15/2	38593,4	11/2 - 15/2	38927,9	9/2 - 11/2
38322,2	7/2 - 11/2	38595,2	11/2 - 13/2	38936,9	9/2 - 11/2
38324,0	11/2 - 13/2	38603,6	11/2 - 15/2	38946,0	7/2 - 11/2
38341,4	9/2 - 11/2	38605,7	7/2 - 11/2	38955,0	9/2 - 11/2
38346,1	11/2 - 13/2	38611,2	11/2 - 13/2	38964,0	11/2 - 13/2
38348,8	11/2 - 15/2	38616,8	9/2 - 11/2	38985,9	11/2
38358,8	7/2 - 11/2	38620,6	7/2 - 11/2	38993,9	7/2 - 11/2
38365,8	9/2 - 11/2	38634,2	11/2	39000,9	11/2
38374,2	11/2 - 13/2	38639,5	11/2 - 13/2	39011,7	11/2
38378,2	7/2 - 11/2	38644,4	9/2 - 11/2	39027,2	11/2
38383,9	11/2	38650,4	11/2	39032,1	9/2 - 11/2
38394,6	11/2 - 13/2	38676,0	11/2	39049,1	11/2 - 13/2
38406,1	11/2	38698,2	11/2	39057,8	9/2 - 11/2
38414,2	11/2 - 15/2	38707,2	7/2 - 11/2	39085,5	7/2 - 11/2
38417,3	9/2 - 11/2	38716,7	11/2	39108,3	11/2 - 15/2
38419,9	11/2 - 13/2	38727,2	11/2 - 13/2	39370,4	11/2
38421,0	11/2	38733,1	7/2 - 11/2	39404,9	11/2
38424,8	9/2 - 11/2	38734,4	9/2 - 11/2	39424,8	9/2 - 11/2
38431,8	11/2 - 13/2	38739,1	11/2 - 15/2	39592,6	11/2 - 13/2
38437,7	11/2	38761,7	11/2 - 15/2	39607,5	9/2 - 11/2
38456,5	9/2 - 11/2	38777,3	9/2 - 11/2	39745,0	9/2 - 11/2
38477,4	11/2	38789,8	11/2		
38479,8	9/2 - 11/2	38817,3	11/2 - 13/2		
38488,7	11/2 - 15/2	38823,3	9/2 - 11/2		
38494,3	11/2	38830,0	11/2 - 13/2		
38509,4	7/2 - 11/2	38844,1	9/2 - 11/2		
38517,8	11/2	38869,6	11/2		

Tab. B.1.: Lage und Drehimpulsquantenzahl J bisher unbekannter, hochliegender Energiezustände von ^{237}Np . Eine genaue Zuordnung von J ist nur für $J = 11/2$ möglich, ansonsten ist lediglich eine Einschränkung von J angegeben. Die Genauigkeit hinsichtlich der Energie der Zustände beträgt $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

C. Autoionisierende Zustände von ^{237}Np

Tab. C.1.: Lage identifizierter autoionisierender Zustände von ^{237}Np . Die Genauigkeit der Energielage beträgt 1 cm^{-1} . Für die Drehimpulsquantenzahl J der Zustände ist bestenfalls eine Eingrenzung möglich.

$E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	J	$E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	J	$E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	J
50344	9/2 - 13/2	50669	5/2 - 13/2	51028	9/2 - 13/2
50405	9/2 - 13/2	50684 ^a	9/2 - 17/2	51062	9/2 - 13/2
50441	7/2 - 13/2	50692	9/2 - 17/2	51076	7/2 - 13/2
50460	9/2 - 17/2	50708	5/2 - 13/2	51087 ^a	7/2 - 13/2
50466	9/2 - 17/2	50716	9/2 - 13/2	51115	9/2 - 13/2
50474	9/2 - 13/2	50732 ^a	9/2 - 13/2	51124	9/2 - 17/2
50479	9/2 - 17/2	50743	7/2 - 13/2	51128	5/2 - 13/2
50484	7/2 - 13/2	50771 ^a	9/2 - 13/2	51131	9/2 - 13/2
50496	9/2 - 17/2	50796	7/2 - 13/2	51147 ^a	9/2 - 17/2
50498	7/2 - 13/2	50807	5/2 - 13/2	51150	9/2 - 17/2
50502 ^a	9/2 - 13/2	50808 ^a	9/2 - 13/2	51152	7/2 - 13/2
50520 ^a	9/2 - 13/2	50839	5/2 - 13/2	51157	9/2 - 17/2
50528	7/2 - 13/2	50854	9/2 - 13/2	51167	9/2 - 17/2
50534	9/2 - 13/2	50861 ^a	9/2 - 13/2	51180 ^a	9/2 - 13/2
50537	9/2 - 17/2	50883	5/2 - 13/2	51183 ^a	7/2 - 13/2
50543	7/2 - 13/2	50891	9/2 - 13/2	51199	7/2 - 13/2
50562 ^a	9/2 - 17/2	50916	9/2 - 13/2	51204	9/2 - 17/2
50564	9/2 - 13/2	50921	5/2 - 13/2	51210	9/2 - 13/2
50573	7/2 - 13/2	50926	9/2 - 13/2	51220	9/2 - 13/2
50577	9/2 - 17/2	50943	7/2 - 13/2	51226 ^a	9/2 - 17/2
50584	5/2 - 13/2	50948	7/2 - 13/2	51239	9/2 - 17/2
50599	7/2 - 13/2	50951	7/2 - 13/2	51242	7/2 - 13/2
50605	9/2 - 17/2	50958	9/2 - 13/2	51265	9/2 - 17/2
50611	5/2 - 13/2	50960	9/2 - 17/2	51276	9/2 - 15/2
50614	9/2 - 13/2	50967 ^a	9/2 - 17/2	51286	9/2 - 15/2
50618	9/2 - 13/2	50969 ^a	7/2 - 13/2	51305	9/2 - 15/2
50619 ^a	9/2 - 13/2	50971	9/2 - 13/2	51326	5/2 - 13/2
50651	9/2 - 17/2	50991 ^a	9/2 - 13/2	51329	9/2 - 15/2
50657	9/2 - 13/2	51010	7/2 - 13/2	51335 ^a	9/2 - 15/2

^a Zustand wurde ausgehend von mehreren SES populiert.

E (cm ⁻¹)	J	E (cm ⁻¹)	J	E (cm ⁻¹)	J
51349	9/2 - 17/2	51547	9/2 - 13/2	51712	9/2 - 13/2
51355	9/2 - 13/2	51554	9/2 - 15/2	51728	9/2 - 15/2
51391	9/2 - 13/2	51557	9/2 - 15/2	51760	9/2 - 15/2
51399	9/2 - 17/2	51569	9/2 - 15/2	51768	9/2 - 15/2
51410	9/2 - 13/2	51579 ^a	9/2 - 15/2	51783	9/2 - 15/2
51423	9/2 - 15/2	51599	9/2 - 15/2	51805	9/2 - 15/2
51446	7/2 - 13/2	51616	9/2 - 15/2	51808	7/2 - 13/2
51463	9/2 - 15/2	51628 ^a	9/2 - 13/2	51818	9/2 - 15/2
51466	9/2 - 15/2	51639	9/2 - 15/2	51861	9/2 - 15/2
51473	9/2 - 13/2	51648	7/2 - 13/2	51889	9/2 - 15/2
51484	9/2 - 15/2	51650	9/2 - 15/2	51948	9/2 - 15/2
51512	9/2 - 15/2	51657	9/2 - 15/2	51985	9/2 - 15/2
51529	7/2 - 13/2	51665	9/2 - 15/2	52001	9/2 - 15/2
51533	9/2 - 15/2	51671	9/2 - 13/2		
51540	9/2 - 13/2	51710	7/2 - 13/2		

^a Zustand wurde ausgehend von mehreren SES populiert.

D. Herstellung von ^{239}Np -Stammlösung

Die hier vorgestellte Vorschrift zur Herstellung des kurzlebigen Isotops ^{239}Np folgt im Wesentlichen den Ausführungen in [42], [140] und [156].

Bestrahlung

Als Ausgangsmaterial werden 500 μg Uranylнитrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$) in ein Bestrahlungsröhrchen aus PE eingewogen und in 1 mL Wasser gelöst. Die Probe wird anschließend im TRIGA-Reaktor für 6 h bei einer Reaktorleistung von 100 kW bestrahlt, der unter diesen Bedingungen erwartete Neutronenfluss beträgt $7 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nach einer Abklingzeit von 12 - 24 h, in der hochaktive Spaltprodukte und kurzlebige Aktivierungsprodukte zerfallen, kann mit der radiochemischen Aufarbeitung begonnen werden.

Anionenchromatographische Abtrennung des Neptuniums

Zur Separation des ^{239}Np von nicht umgesetztem Uran, Spaltprodukten und sonstigen Verunreinigungen wird eine Anionenaustauschersäule (Dowex AG 1-X8, Bio-Rad, Hercules, CA, USA) genutzt, die mit einem Thermostaten bei 55°C temperiert wird. Die Säule wird zunächst mit $3 \times 5 \text{ mL HCl (8 M)}$ in die Chlorid-Form überführt. Die bestrahlte Probe wird danach geöffnet, mit 1 mL HCl (12 M) aufgefüllt und auf die Säule gegeben. Um das ^{239}Np vollständig auf die Säule zu überführen, wird das Bestrahlungsröhrchen noch mit $3 \times 1 \text{ mL HCl (8 M)}$ ausgespült. Die Lösung wird nun mit einem Stickstoffstrom langsam durch die Säule gedrückt. Idealerweise tritt dabei alle zwei Sekunden ein Tropfen Lösung aus der Säule aus. Die Säule wird anschließend noch mit $2 \times 6 \text{ mL HCl (8 M)}$ gespült. Das ^{239}Np wird unter diesen Bedingungen als $[\text{NpCl}_6]^{2-}$ auf der Säule sorbiert. Das bisher angefallene Eluat wird entsorgt. Die nun folgende Elution des ^{239}Np erfolgt mit $6 \times 5 \text{ mL}$ eines Gemischs aus HCl (4 M) und HF (0,05 M). Die Lösung wird in einem Teflonbecher aufgefangen. Unter diesen Bedingungen wird das ^{239}Np normalerweise vollständig aus der Säule entfernt. Zur Kontrolle erfolgt eine weitere Elution mit 2 mL HCl/HF-Mischung und anschließender γ -spektrometrischer Messung dieser Lösung. Die Np-Fraktion im Teflonbecher wird anschließend in einem Sandbad (250°C) bis zur Trockene eingedampft. Kurz vor Ende werden einige Tropfen konz. HNO_3 zugesetzt, um eventuelle vorhandenes organisches Material zu zerstören. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand

mit 5×1 mL HClO_4 (1 M) aufgenommen, in ein Becherglas überführt und vier Mal bis fast zur Trockene eingengt. Die Aufnahme des Rückstands erfolgt mit 1 mL Wasser, das Np liegt in dieser Lösung als (sechswertiges) NpO_2^{2+} vor. Zur Reduktion zu NpO_2^+ wird der Lösung noch eine Spatelspitze NaNO_2 zugesetzt.

Zur längerfristigen Aufbewahrung sollte die Säule wieder in die Chloridform überführt werden. Hierzu wird die Säule zunächst mit 2×5 mL warmem Wasser gespült, anschließend werden 3×5 mL HCl (8 M) durch die Säule gedrückt. Am Ende werden weitere 5 mL HCl (8 M) auf die Säule gegeben und diese mit Parafilm verschlossen.

Abkürzungsverzeichnis

ADC	Analog-Digital-Wandler (<i>analog to digital converter</i>)
AI	autoionisierender Zustand
Amp	Verstärker (<i>amplifier</i>)
AMS	Beschleuniger-Massenspektrometrie (<i>accelerator mass spectrometry</i>)
BBO	β -Bariumborat
BG	Untergrund (<i>background</i>)
BGE	Hintergrundelektrolyt (<i>background electrolyte</i>)
bis-TRIS	Bis(2-hydroxyethyl)amino-tris(hydroxymethyl)methan
CAPS	N-Cyclohexyl-3-aminoproansulfonsäure
CE	Kapillarelektrophorese (<i>capillary electrophoresis</i>)
CFD	<i>constant fraction discriminator</i>
CHES	N-Cyclohexyl-2-aminoethansulfonsäure
DAC	Digital-Analog-Wandler (<i>digital to analog converter</i>)
DDPG	<i>digital delay and pulse generator</i>
DMF	N,N-Dimethylformamid
DOM	Lösliche organische Bestandteile (<i>dissolved organic matter</i>)
E _h	Redoxpotential
EC	Elektroneneinfang (<i>electron capture</i>)
EOF	elektroosmotischer Fluss
ESI-MS	Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine structure</i>
FES	erster angeregter Zustand (<i>first excited state</i>)
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)
GZ	Grundzustand
HAW	hochaktiver Abfall (<i>high active waste</i>)
HDEHP	bis-2-Ethylhexylphosphat
HEPES	2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)ethansulfonsäure
HFS	Hyperfeinstruktur
HPGe	hochreines Germanium (<i>high-purity germanium</i>)
HR-RIMS	hochauflösende (<i>high resolution-</i>) RIMS
HV	Hochspannung
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IP	Ionisationspotential

IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KC-RIMS	RIMS im Institut für Kernchemie der Universität Mainz
KKW	Kernkraftwerk
LARISSA	Laser Resonanzionisation für Spektroskopie in selektiven Anwendungen
Laser-SNMS	<i>laser secondary neutral mass spectrometry</i>
LAW	niedrigaktiver Abfall (<i>low active waste</i>)
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion (<i>liquid-liquid-extraction</i>)
LSC	Flüssigszintillationszählung (<i>liquid scintillation counting</i>)
MABU	<i>Mainz atomic beam unit</i>
MAW	mittelaktiver Abfall (<i>medium active waste</i>)
MCA	Vielkanalanalysator (<i>multi channel analyser</i>)
MCP	Mikrokanalplatte (<i>micro channel plate</i>)
MES	2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure
MOX	Mischoxid-Brennelement
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
Nd:YAG	Neodym-Yttrium-Aluminiumgranat-Laser
NIM	<i>nuclear instrumentation standard</i>
NIR	nahinfraroter Spektralbereich
OBE	optische Blochgleichungen
OPA	Opalinuston
PEEK	Polyetheretherketon
PZ	Pockelszellensteuerung
QMF	Quadrupolmassenfilter
RIMS	Resonanzionisations-Massenspektrometrie
RIS	Resonanzionisationsspektroskopie
RTG	Radioisotopengenerator
SES	zweiter angeregter Zustand (<i>second excited state</i>)
SHE	Standardwasserstoffelektrode (<i>standard hydrogen electrode</i>)
SHG	Frequenzverdoppelung (<i>second harmonic generation</i>)
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SM	Schrittmotor
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
TAC	Zeit-Amplituden-Konverter (<i>time-amplitude converter</i>)
Ti:Sa	Titan-Saphir-Laser
TIMS	Thermionen-Massenspektrometrie
TOF-MS	Flugzeit-Massenspektrometrie (<i>time of flight mass spectrometry</i>)
TTAB	Tetradecyltrimethylammoniumbromid
TTL	Transistor-Transistor-Logik
UV	ultravioletter Spektralbereich
Vis	sichtbarer Spektralbereich
WAA	Wiederaufbereitungsanlage
WIPP	<i>waste isolation pilot plant</i>
XAFS	<i>X-ray absorption fine structure</i>

Abbildungsverzeichnis

2.1. E_h /pH-Diagramm für Neptunium	10
2.2. Löslichkeit von Np(IV) und Np(V) in Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert	11
2.3. E_h /pH-Diagramm für Plutonium	17
2.4. Zeitlicher Verlauf der Aktivität ausgewählter Isotope in abgebranntem Kernbrennstoff	21
3.1. ICP-Massenspektrum eines Uranstandards	28
3.2. Schematischer Aufbau einer ICP-MS	29
3.3. Aufbau der AMS am Lawrence Livermore National Laboratory	31
3.4. Grundlegender Aufbau für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie . .	32
3.5. Vis-NIR-Spektren der vier Np-Oxidationszustände	35
3.6. Schematischer Aufbau einer CE-ICP-MS-Kopplung	37
4.1. Verschiedene Pfade zur resonanten Anregung und Ionisation von Atomen mit Laserstrahlung	40
4.2. Übersicht über die bisher zur Resonanzionisation von Np genutzten Anregungsschemata	41
4.3. Lage bekannter Energieniveaus von Np gerader und ungerader Parität	43
4.4. Querschnittzeichnung der Spektroskopieeinheit MABU	54
4.5. Schematischer Aufbau und Fotografie eines konventionellen Ti:Sa-Lasers aus der AG LARISSA	55
4.6. Schematischer Aufbau und Fotografie des Ti:Sa-Lasers mit Gitterresonator . .	57
4.7. Gesamtaufbau zur RIS an Np	59
4.8. Prinzipielle Vorgehensweise in der RIS zur Spektroskopie an hochliegenden und autoionisierenden Zuständen	60
4.9. Ausschnitte aus drei Spektren hochliegender Energieniveaus von Np	62
4.10. Ausschnitt aus einem Spektrum autoionisierender Resonanzen von Np	64
4.11. Detailscans über die an Anregungsschema A beteiligten Übergänge	67
4.12. Anregungsschema A und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte .	67

4.13. Detailscans über die an Anregungsschema B beteiligten Übergänge	68
4.14. Anregungsschema B und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte .	68
4.15. Sättigungskurven und -leistungen für die Übergänge in Anregungsschema B .	69
4.16. Detailscans über die an Anregungsschema C beteiligten Übergänge	70
4.17. Simuliertes Anregungsspektrum für den Übergang vom Grundzustand in den FES von Anregungsschema C	70
4.18. Anregungsschema C und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte .	71
4.19. Detailscans über die an Anregungsschema D beteiligten Übergänge	72
4.20. Anregungsschema D und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte .	72
4.21. Sättigungskurven für die Übergänge in Anregungsschema D	73
4.22. Detailscans über die an Anregungsschema E beteiligten Übergänge	73
4.23. Anregungsschema E und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte .	74
4.24. Detailscans über die an Anregungsschema F beteiligten Übergänge	74
4.25. Anregungsschema F und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte .	75
4.26. Sättigungskurven für die Übergänge in Anregungsschema F	75
4.27. Detailscans über die an Anregungsschema G beteiligten Übergänge	76
4.28. Anregungsschema G und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte .	76
4.29. Detailscans über die an Anregungsschema H beteiligten Übergänge	77
4.30. Anregungsschema H und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte .	77
4.31. Sättigungskurven für die Übergänge in Anregungsschema H	78
4.32. Detailscans über die an Anregungsschema I beteiligten Übergänge	78
4.33. Anregungsschema I und 2D-Scan über die ersten beiden Anregungsschritte . .	79
4.34. Effizienzmessungen mit ^{237}Np in der MABU	80
4.35. Fotografie des RIMS-Labors im Institut für Kernchemie	82
5.1. Aufbau und Fotografie eines im Institut für Kernchemie genutzten Ti:Sa-Lasers	84
5.2. Durchstimmbereich der Ti:Sa im Institut für Kernchemie	85
5.3. Gesamtaufbau der RIMS-Apparatur im Institut für Kernchemie	87
5.4. Schematischer Aufbau der Quellenregion der KC-RIMS	88
5.5. Prinzipskizze einer zweistufigen Flugzeitapparatur mit Reflektron	92
5.6. Aufbau des TOF-MS im Institut für Kernchemie	94
5.7. Anpassung eines Flugzeit-Massenspektrums von ^{237}Np mit einer Gaußfunktio- on und einer Log-Normalverteilung	97
5.8. Blockschaltbild des Steuerungs- und Signalverarbeitungssystems der KC-RIMS	98
5.9. Querschnitt durch die zur Herstellung von Np- und Pu-Filamenten genutzte Elektrolysezelle	100

5.10. Fotografien von Filamenten vor und nach dem Sputtern, sowie nach Abschluss der Messung	101
5.11. Einfluss der Ti-Schichtdicke auf die Effizienz des Np-Nachweises	103
5.12. Verhalten eines Np-Filaments beim Ausheizen	104
5.13. Detailscans über die an Anregungsschema C beteiligten Übergänge (KC-RIMS und MABU)	106
5.14. Effizienzmessungen für Anregungsschema C (KC-RIMS)	107
5.15. Detailscans über die an Anregungsschema B beteiligten Übergänge (KC-RIMS und MABU)	108
5.16. Sättigungskurven für die Übergänge in Anregungsschema B (KC-RIMS)	109
5.17. Effizienzmessungen für Anregungsschema B (KC-RIMS)	109
5.18. Anregungsschema J	110
5.19. Detailscans über die an Anregungsschema J beteiligten Übergänge	111
5.20. Sättigungskurven für die Übergänge in Anregungsschema J (KC-RIMS)	112
5.21. Effizienzmessungen für Anregungsschema J (KC-RIMS)	112
5.22. α -Spektrum der ^{235}Np -Probe 1.	116
5.23. Wellenlängenabhängiger Verlauf des Ionensignals für $m/z = 235, 237$ und 238 (MABU)	117
5.24. Massenspektrum der ^{235}Np -Probe 2 (KC-RIMS)	117
6.1. Anregungsschema für ^{244}Pu	122
6.2. Flussdiagramm zur nasschemischen Aufbereitung von Umweltproben	126
6.3. Landkarten von Japan und der Region um das KKW Fukushima	127
6.4. Massenspektrum der zweiten Probe aus Minamisōma	128
6.5. Karte mit Orten der Probenahme für Pu-Messungen	130
6.6. Massenspektrum einer Probe aus Sellafield	131
7.1. Prinzipskizze zur CE (Kationentrennung)	135
7.2. Erläuterungen zum elektroosmotischen Fluss (EOF)	136
7.3. Strukturformel von Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB)	137
7.4. Querschnittzeichnung und Fotografie der CE-ICP-MS-Vierkopplung	142
7.5. Querschnittzeichnung und Fotografie der CEI-100-Kopplungsvorrichtung . . .	143
7.6. Elektropherogramm von Np(V) (CEI-100-Kopplungsvorrichtung)	144
7.7. Querschnittzeichnung und Fotografie des MiraMist CE-Zerstäubers	145
7.8. Fotografien verschiedener verwendeter Sprühkammern	145
7.9. Einfluss der Fließrate des makeup-Elektrolyten (Mira Mist CE)	146
7.10. Elektropherogramme reiner Np(IV)- und Np(V)-Lösungen	150

7.11. Einfluss der Kapillarlänge auf die Trennung von Np(IV) und Np(V)	151
7.12. Einfluss der Spannung auf die Trennung von Np(IV) und Np(V)	152
7.13. Kalibrationsgerade für den Np(IV)- und Np(V)-Nachweis mit CE-ICP-MS . . .	154
7.14. Elektropherogramme eines Np(IV, V)-Gemischs bei verschiedenen Konzentrationen	155
7.15. Elektropherogramme reiner Lösungen von Np(IV) und Np(V) in Porenwasser .	157
7.16. Elektropherogramm zu Sorptionsprobe 1	158
7.17. Elektropherogramme zu den Desorptionsversuchen	159
7.18. Auftragung der elektrophoretischen Mobilität von Np(V) bei verschiedenen Konzentrationen an freiem Carbonat sowie numerische Anpassung der Daten.	164
A.1. RI-Spektrum mit hochliegenden Energiezuständen angeregt von FES mit $J = 9/2$	174
A.2. RI-Spektrum mit hochliegenden Energiezuständen angeregt von FES mit $J = 11/2$	175
A.3. RI-Spektrum mit hochliegenden Energiezuständen angeregt von FES mit $J = 13/2$	176

Tabellenverzeichnis

2.1. Eigenschaften und Herstellungsmöglichkeiten verschiedener Neptuniumisotope	8
2.2. Eigenschaften der drei grundlegenden Sorptionsmechanismen	13
2.3. Eigenschaften und Herstellungsmöglichkeiten verschiedener Plutoniumisotope	15
2.4. Typische $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse für Plutonium aus unterschiedlichen Quellen	16
2.5. Aktivitätsbeitrag langlebiger Radionuklide in abgebranntem Kernbrennstoff .	19
4.1. Lage und bekannte spektroskopische Daten der als FES ausgewählten Zustände	61
4.2. Lage und Drehimpulsquantenzahl J der als SES ausgewählten Zustände . . .	63
4.3. Berechnete Energien der Hyperfeinübergänge zwischen Grundzustand und FES für Anregungsschema C	71
5.1. Betriebsparameter für Quellregion der KC-RIMS	89
5.2. Betriebsparameter für die TOF-MS der KC-RIMS	95
6.1. Wellenzahlen zur Anregung der einzelnen Pu-Isotope	122
6.2. Mit RIMS bestimmte Plutoniumgehalte in den Proben aus Minamisōma	128
6.3. Mit RIMS bestimmte Plutoniumgehalte in den Proben	130
6.4. Mit RIMS und α -Spektrometrie bestimmte Plutoniumgehalte in der Probe aus Sellafield	131
6.5. Verhältnisse der Pu-Isotope zu ^{239}Pu in der Probe aus Sellafield	132
7.1. Standard-Betriebsparameter von CE, Kopplung und ICP-MS bei der Redoxspeziation von Np	147
7.2. Einfluss der Spannung auf die Retentionszeiten von Np(IV) und Np(V)	152
7.3. Mit CE-ICP-MS ermittelte Verteilung der Np-Redoxspezies bei verschiedenen Np-Konzentrationen	153
7.4. Zusammensetzung und Eigenschaften des verwendeten synthetischen Porenwassers.	156
7.5. Mit Visual MINTEQ berechnete Gleichgewichtskonzentrationen ausgewählter Spezies für eine CE-ICP-MS-Probe.	157

7.6. Hergestellte BGE für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von NpO_2^+ mit Carbonat.	162
7.7. Elektrophoretische Mobilität von Np(V) bei verschiedenen Konzentrationen an freiem Carbonat.	163
7.8. Mit CE-ICP-MS bestimmte Komplexbildungskonstanten von Np(V) mit Carbonat und elektrophoretische Mobilität der auftretenden Np -Spezies.	164
B.1. Lage und Drehimpulsquantenzahl J hochliegender Energiezustände von ^{237}Np	178
C.1. Lage identifizierter autoionisierender Zustände von ^{237}Np	180

Literaturverzeichnis

- [1] HAHN, O. ; STRAßMANN, F.: Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle. *Naturwissenschaften* 27 (1939), S. 11–15
- [2] *Kapitel Annex B - Exposures from man-made sources of radiation.* In: *UNSCEAR 1993 report.* New York : United Nations, 1993, S. 91–120
- [3] CRICK, M. J. ; LINSLEY, G. S.: An assessment of the radiological impact of the Windscale reactor fire, October 1957. *Int. J. Radiat. Biol.* 46 (1984), S. 479–506
- [4] AVRAMENKO, M. I. ; AVERIN, A.N. ; DROZHKO, E. G. ; GLAGOLENKO, Yu. V. ; FILIN, V. P. ; LOBOIKO, B. G. ; MOKROV, Yu. G. ; ROMANOV, G. N.: Radiation accident of 1957 and Eastern-Urals radioactive trace: analysis of measurement data and laboratory experiments. *Atmos. Environ.* 34 (2000), S. 1215–1223
- [5] GRAY, R. ; BECKER, C.: Environmental cleanup: The challenge at the Hanford Site, Washington, USA. *Environ. Manage.* 17 (1993), S. 461–475
- [6] JONES, S.: Windscale and Kyshtym: A double anniversary. *J. Environ. Radioact.* 99 (2008), S. 1–6
- [7] *Nuclear power reactors in the world - Reference data series 2.* Vienna : International Atomic Energy Agency, 2012
- [8] *Kapitel Annex J - Exposures and effects of the Chernobyl accident.* In: *UNSCEAR 2000 report.* New York : United Nations, 2000, S. 451–566
- [9] KINOSHITA, N. ; SUEKI, K. ; SASA, K. ; KITAGAWA, J. ; IKARASHI, S. ; NISHIMURA, T. ; WONG, Y. S. ; SATOU, Y. ; HANDA, K. ; TAKAHASHI, T. ; SATO, M. ; YAMAGATA, T.: Assessment of individual radionuclide distributions from the Fukushima nuclear accident covering central-east Japan. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 108 (2011), S. 19526–19529

- [10] ZHENG, J ; TAGAMI, K. ; WATANABE, Y. ; UCHIDA, S. ; AONO, T. ; ISHII, N. ; YOSHIDA, S. ; KUBOTA, Y. ; FUMA, S. ; IHARA, S.: Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident. *Nat. Sci. Rep.* 2 (2012), S. 304
- [11] KERSHAW, P. J. ; PENTREATH, R. J. ; WOODHEAD, D. S. ; HUNT, G. J.: *Aquatic environment monitoring report number 32: A review of the radioactivity in the Irish Sea*. Lowestoft (UK) : Directorate of Fisheries Research, 1992
- [12] CUNDY, A. B. ; CROUDACE, I. W. ; WARWICK, P. E. ; OH, J.-S. ; HASLETT, S. K.: Accumulation of COGEMA-La Hague-derived reprocessing wastes in french salt marsh sediments. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), S. 4990–4997
- [13] McMILLAN, E. ; ABELSON, P. H.: Radioactive element 93. *Phys. Rev.* 57, 12 (1940), S. 1185
- [14] WAHL, A. C. ; SEABORG, G. T.: Nuclear properties of 93^{237} . *Phys. Rev.* 73, 9 (1948), S. 940–941
- [15] YOSHIDA, Z. ; JOHNSON, S. G. ; KIMURA, T. ; R., Krsul J. ; MORSS, L. R. (Hrsg.) ; EDELSTEIN, N. M. (Hrsg.) ; FUGER, J. (Hrsg.) ; KATZ, J. J. (Hrsg.): *The chemistry of the actinide and transactinide elements - Chapter 6: Neptunium*. Heidelberg : Springer, 2006
- [16] DMITRIEV, S. N. ; ZAITSEVA, N. G. ; STARODUB, G. Y. ; MASLOV, O. D. ; SHISHKIN, S. V. ; SHISHKINA, T. V. ; BUKLANOV, G. V. ; SABELNIKOV, A. V.: High-purity radionuclide production: material, construction, target chemistry for Al-26, Ru-97, W-178, Np-235, Pu-235, Pu-237. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 397 (1997), S. 125–130
- [17] AALTONEN, J. ; DENDOOVEN, P. ; GROMOVA, E. A. ; HESELIUS, S.J. ; JAKOVLEV, V.A. ; TRZASKA, W. H.: Production of Np-235, Pu-236 and Pu-237 via nuclear reactions on U-235, U-236, U-238 and Np-237 targets. *Radiochim. Acta* 91 (2003), S. 557–565
- [18] PEPPARD, D. F. ; MASON, G. W. ; GRAY, P. R. ; MECH, J. F.: Occurrence of the (4n+1) series in nature. *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952), Nr. 23, S. 6081–6084
- [19] BENEDICT, M. ; PIGFORD, T. H. ; LEVI, H. W.: *Nuclear chemical engineering*. New York : McGraw-Hill, 1981
- [20] BEASLEY, T. M. ; KELLEY, J. M. ; MAITI, T. C. ; BOND, L. A.: Np-237/Pu-239 atom ratios in integrated global fallout: A reassessment of the production of Np-237. *J. Environ. Radioact.* 38 (1998), S. 133–146
- [21] KELLEY, J. M. ; BOND, L. A. ; BEASLEY, T. M.: Global distribution of Pu isotopes and ^{237}Np . *Sci. Total Environ.* 237–238 (1999), S. 483–500

- [22] YAMANA, H. H. ; YAMAMOTO, T. ; KOBAYASHI, K. ; MITSUGASHIRA, T. ; MORIYAMA, H.: Production of pure ^{236}Pu tracer for the assessment of plutonium in the environment. *J. Nucl. Sci. Technol.* 38 (2001), S. 859–865
- [23] FRÖHLICH, D. R. ; AMAYRI, S. ; DREBERT, J. ; REICH, T.: Sorption of neptunium(V) on Opalinus Clay under aerobic/anaerobic conditions. *Radiochim. Acta* 99 (2011), S. 71–77
- [24] KENNA, T. C.: Determination of plutonium isotopes and neptunium-237 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with total sample dissolution. *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002), S. 1471–1479
- [25] KENNA, T.C. ; SAYLES, F.L.: The distribution and history of nuclear weapons related contamination in sediments from the Ob River, Siberia as determined by isotopic ratios of plutonium and neptunium. *J. Environ. Radioact.* 60 (2002), S. 105–137
- [26] SILVA, R. J. ; NITSCHKE, H.: Actinide environmental chemistry. *Radiochim. Acta* 70/71 (1995), S. 377–396
- [27] KASZUBA, J. P. ; RUNDE, W. H.: The aqueous geochemistry of neptunium: Dynamic control of soluble concentrations with applications to nuclear waste disposal. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999), S. 4427–4433
- [28] TAKENO, N.: *Atlas of E_h -pH diagrams - Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan, 2005 (Open File Report No. 419)
- [29] NECK, V. ; KIM, J. I. ; KANELLAKOPOULOS, B.: Solubility and hydrolysis behavior of plutonium(V). *Radiochim. Acta* 56 (1992), S. 25–30
- [30] NECK, V. ; KIM, J. I.: Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. *Radiochim. Acta* 89 (2001), S. 1–16
- [31] NECK, V. ; KIM, J. I. ; SEIDEL, B. S. ; MARQUARDT, C. M. ; DARDENNE, K. ; JENSEN, M. P. ; HAUSER, W.: A spectroscopic study of the hydrolysis, colloid formation and solubility of Np(IV). *Radiochim. Acta* 89 (2001), S. 439–446
- [32] ALLARD, B. ; OLOFSSON, U. ; TORSTENFELT, B.: Environmental actinide chemistry. *Inorg. Chim. Acta* 94 (1984), S. 205–221
- [33] LIESER, K.H. ; MÜHLENWEG, U.: Neptunium in the hydrosphere and geosphere - I. Chemistry of neptunium in the hydrosphere and sorption of neptunium from groundwaters under aerobic and anaerobic conditions. *Radiochim. Acta* 43 (1988), S. 27–35

- [34] TOPIN, S ; AUPIAIS, J. ; MOISY, P.: Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS. *Electrophoresis* 30 (2009), S. 1747–1755
- [35] MORIYAMA, H. ; PRATOPO, M.I. ; HIGASHI, K.: The solubility and colloidal behavior of neptunium (IV). *Sci. Total Environ.* 83 (1989), S. 227–237
- [36] RAI, D. ; HESS, N. J. ; FELMY, A. R. ; MOORE, D. A.: A thermodynamic model for the solubility of NpO_2 (am) in the aqueous K^+ - HCO_3^- - CO_3^{2-} - H_2O system. *Radiochim. Acta* 84 (1999), S. 159–169
- [37] ARTINGER, R. ; MARQUARDT, C. M. ; KIM, J. I. ; SEIBERT, A. ; TRAUTMANN, N. ; KRATZ, J. V.: Humic colloid-borne Np migration: influence of the oxidation state. *Radiochim. Acta* 88 (2000), S. 609–612
- [38] COURDOUAN, A. ; CHRISTL, I. ; MEYLAN, S. ; WERSIN, P. ; KRETZSCHMAR, R.: Characterization of dissolved organic matter in anoxic rock extracts and in situ pore water of the Opalinus Clay. *Appl. Geochem.* 22 (2007), S. 2926–2939
- [39] TAKAO, K. ; TAKAO, S. ; SCHEINOST, A. C. ; BERNHARD, G. ; HENNIG, C.: Formation of soluble hexanuclear neptunium(IV) nanoclusters in aqueous solution: Growth termination of actinide(IV) hydrous oxides by carboxylates. *Inorg. Chem.* 51 (2012), S. 1336–1344
- [40] MANCEAU, A. ; MARCUS, M. A. ; TAMURA, N.: Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Applications of Synchrotron Radiation In Low-temperature Geochemistry and Environmental Sciences* 49 (2002), S. 341–428
- [41] RUNDE, W.: The chemical interactions of actinides in the environment. *Los Alamos Science* 26 (2000), S. 392–411
- [42] WENDT, S.: *Sorption and direct speciation of neptunium(V) on aluminium oxide and Montmorillonite*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Dissertation, 2009
- [43] FRÖHLICH, D. R. ; AMAYRI, S. ; DREBERT, J. ; GROLIMUND, D. ; HUTH, J. ; KAPLAN, U. ; KRAUSE, J. ; REICH, T.: Speciation of Np(V) uptake by Opalinus Clay using synchrotron microbeam techniques. *Anal. Bioanal. Chem.* 404 (2012), S. 2151–62
- [44] SEABORG, G. T. ; McMILLAN, E. M. ; KENNEDY, J. W. ; WAHL, A. C.: Radioactive element 94 from deuterons on uranium. *Phys. Rev.* 69 (1946), S. 366–367

- [45] CLARK, D. L. ; HECKER, S. S. ; JARVINEN, G. D. ; NEU, M. P. ; MORSS, L. R. (Hrsg.) ; EDELSTEIN, N. M. (Hrsg.) ; FUGER, J. (Hrsg.) ; KATZ, J. J. (Hrsg.): *The chemistry of the actinide and transactinide elements - Chapter 7: Plutonium*. Heidelberg : Springer, 2006
- [46] PFENNIG, G. ; KLEWE-NEBIUS, H. ; SEELMANN-EGGEBERT, W.: *Karlsruher Nuklidkarte*. 1995
- [47] KENNEDY, J. W. ; SEABORG, G. T. ; SEGRÉ, E. ; WAHL, A. C.: Properties of $^{94}(239)$. *Phys. Rev.* 70 (1946), S. 555–556
- [48] HARDY, E. P. ; KREY, P. W. ; VOLCHOK, H. L.: Global inventory and distribution of fallout plutonium. *Nature* 241 (1973), S. 444–445
- [49] McDONALD, P.: Radioactivity in the Irish Sea. In: WARWICK, P. (Hrsg.): *Environmental radiochemical analysis IV*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2011 (Proceedings of the 11th international symposium on environmental radiochemical analysis), S. 87–94
- [50] KASHPAROV, V. A. ; LUNDIN, S. M. ; ZVARYCH, S. I. ; YOSHCHENKO, V. I. ; LEVCHUK, S. E. ; KHOMUTININ, Y. V. ; MALOSHTAN, I. M. ; PROTSAK, V. P.: Territory contamination with the radionuclides representing the fuel component of Chernobyl fallout. *Sci. Total Environ.* 317 (2003), S. 105–119
- [51] So gefährlich ist das Plutonium in Fukushima. *DIE WELT*, 29.03.2011
- [52] Das elementare Böse. *Frankfurter Allgemeine Sonntagszeitung*, 05.04.2011
- [53] MITCHELL, P. I. ; VINTRÓ, L. L. ; DAHLGAARD, H. ; GASCÓ, C. ; SÁNCHEZ-CABEZA, J. A.: Perturbation in the Pu-240/Pu-239 global fallout ratio in local sediments following the nuclear accidents at Thule (Greenland) and Palomares (Spain). *Sci. Total Environ.* 202 (1997), S. 147–153
- [54] WARNEKE, T. ; CROUDACE, I. W. ; WARWICK, P. E. ; TAYLOR, R. N.: A new ground-level fallout record of uranium and plutonium isotopes for northern temperate latitudes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 203 (2002), S. 1047–1057
- [55] COOPER, L. W. ; KELLEY, J. M. ; BOND, L. A. ; ORLANDINI, K. A. ; GREBMEIER, J. M.: Sources of the transuranic elements plutonium and neptunium in arctic marine sediments. *Mar. Chem.* 69 (2000), S. 253–276

- [56] ANTONIO, M. R. ; WILLIAMS, C. W. ; SULLIVAN, J. A. ; SKANTHAKUMAR, S. ; HU, Y. J. ; SODERHOLM, L.: Preparation, stability, and structural characterization of plutonium(VII) in alkaline aqueous solution. *Inorg. Chem.* 51 (2012), S. 5274–5281
- [57] JÉGOU, C. ; CARABALLO, R. ; DE BONFILS, J. ; BROUDIC, V. ; PEUGET, S. ; VERCOUTER, T. ; ROUDIL, D.: Oxidizing dissolution of spent MOX47 fuel subjected to water radiolysis: Solution chemistry and surface characterization by Raman spectroscopy. *J. Nucl. Mater.* 399 (2010), S. 68–80
- [58] KAPLAN, U.: Interaction of plutonium(VI) with Opalinus Clay studied by means of synchrotron radiation techniques. *In Vorbereitung*
- [59] *Endlagerung hochradioaktiver Abfälle in Deutschland - Das Endlagerprojekt Gorleben.* Berlin : Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 2008
- [60] YANG, W. S. ; KIM, Y. ; HILL, R. S. ; TAIWO, T. A. ; KHALIL, H. S.: Long-lived fission product transmutation studies. *Nucl. Sci. Eng.* 146 (2004), S. 291–318
- [61] HOTH, P. ; WIRTH, H. ; REINHOLD, K. ; BRÄUER, V. ; KRULL, P. ; FELDRAPPE, H.: *Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen Deutschlands.* Hannover : Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 2007
- [62] HONTY, M. ; DE CRAEN, M.: *Mineralogy of the Boom Clay in the Essen–1 borehole.* Mol : Belgian nuclear research centre, 2009 (External report SCK CEN-ER-87)
- [63] OECD: *Safety of geological disposal of high-level and long-lived radioactive waste in France.* Paris : OECD-NEA, 2006 (NEA No. 6178)
- [64] SANCHEZ, L. C. ; DREZ, P. E. ; RATH, J. S. ; TRELLE, H. R.: Radioactive and nonradioactive waste intended for disposal at the Waste Isolation Pilot Plant. *Reliab. Eng. Syst. Safety.* 69 (2000), S. 99–107
- [65] TRAUTMANN, N. ; PASSLER, G. ; WENDT, K.: Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS). *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2004), S. 348–355
- [66] STÖBENER, N. ; AMAYRI, S. ; GEHL, A. ; KAPLAN, U. ; MALECHA, K. ; REICH, T.: Sensitive redox speciation of neptunium by CE-ICP-MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 404 (2012), S. 2143–2150
- [67] MAYER, K. ; WALLENIUS, M. ; FANGHÄNEL, T.: Nuclear forensic science - From cradle to maturity. *J. Alloys Compd.* 444-445 (2007), S. 50–56

- [68] KNOLL, G. F.: *Radiation detection and measurement*. New York : J. Wiley & Sons, 1989
- [69] LIESER, K. H.: *Einführung in die Kernchemie*. Weinheim : VCH, 1991
- [70] KELLNER, R. ; MERMET, J.-M. ; OTTO, M. ; WIDMER, H. M.: *Analytical chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH, 1998
- [71] HOU, X. ; ROOS, P.: Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Anal. Chim. Acta* 608, 2 (2008), S. 105–139
- [72] ROSNER, G. ; WINKLER, R. ; YAMAMOTO, M.: Simultaneous radiochemical determination of Np-237 and Np-239 with Np-235 as a tracer, and application to environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 173 (1993), S. 273–281
- [73] PAYNE, R. ; LAMONT, S. ; FILBY, R. ; GLOVER, S.: Optimization and characterization of a sulfate based electrodeposition method for alpha-spectrometry of neptunium and curium. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 248 (2001), Nr. 2, S. 449–452
- [74] AUPIAIS, J. ; DACHEUX, N. ; THOMAS, A. C. ; MATTON, S.: Study of neptunium measurement by alpha liquid scintillation with rejection of β -gamma emitters. *Anal. Chim. Acta* 398 (1999), S. 205–218
- [75] GERMIAN, P. ; PINTE, G.: Neptunium-237 in the marine environment. Determination in animal and plant species in the English Channel: Biological indicators and trophic relationships. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 138, 1 (1990), S. 49–61
- [76] GROSS, J. H.: *Mass spectrometry - A textbook*. Heidelberg : Springer, 2004
- [77] BLAUM, K. ; GEPPERT, C. ; MÜLLER, P. ; NÖRTERSCHÄUSER, W. ; OTTEN, E. W. ; SCHMITT, A. ; TRAUTMANN, N. ; WENDT, K. ; BUSHAW, B. A.: Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 181 (1998), S. 67–87
- [78] QIAO, J. ; HOU, X. ; MIRÓ, M. ; ROOS, P.: Determination of plutonium isotopes in waters and environmental solids: A review. *Anal. Chim. Acta* 652 (2009), S. 66 – 84
- [79] TRUSCOTT, J. B. ; JONES, P. ; FAIRMAN, B. E. ; EVANS, E. H.: Determination of actinide elements at femtogram per gram levels in environmental samples by on-line solid phase extraction and sector-field-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 433 (2001), S. 245–253

- [80] CHIAPPINI, R. ; TAILLADE, J.-M. ; BRÉBION, S.: Development of a high-sensitivity inductively coupled plasma mass spectrometer for actinide measurement in the femtogram range. *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996), S. 497–503
- [81] EGOROV, O. B. ; O'HARA, M. J. ; FARMER, O. T. ; GRATE, J. W.: Extraction chromatographic separations and analysis of actinides using sequential injection techniques with on-line inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) detection. *Analyst* 126 (2001), S. 1594–1601
- [82] TANNER, S. D. ; LI, C. ; VAIS, V. ; BARANOV, V. I. ; BANDURA, D. R.: Chemical resolution of Pu⁺ from U⁺ and Am⁺ using a band-pass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometer. *Anal. Chem.* 76 (2004), S. 3042–3048
- [83] KEITH-ROACH, M. J. ; DAY, J. P. ; LIVENS, F. R. ; FIFIELD, L. K.: Measurement of ²³⁷Np in environmental water samples by accelerator mass spectrometry. *Analyst* 126 (2001), S. 58–61
- [84] BROWN, T. A. ; MARCHETTI, A. A. ; MARTINELLI, R. E. ; COX, C. C. ; KNEZOVICH, J. P. ; HAMILTON, T. F.: Actinide measurements by accelerator mass spectrometry at Lawrence Livermore National Laboratory. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 223-224 (2004), S. 788–795
- [85] MÜLLER, P. ; BUSHAW, B. A. ; BLAUM, K. ; DIEL, S. ; GEPPERT, C. ; NÄHLER, A. ; TRAUTMANN, N. ; NÖRTERSCHAUSER, W. ; WENDT, K.: ⁴¹Ca ultratrace determination with isotopic selectivity >10¹² by diode-laser-based RIMS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001), S. 508–512
- [86] RAEDER, S. ; HAKIMI, A. ; STÖBENER, N. ; TRAUTMANN, N. ; WENDT, K.: Detection of plutonium isotopes at lowest quantities using in-source resonance ionization mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 404 (2012), S. 2163–2172
- [87] WENDT, K. ; TRAUTMANN, N. ; BUSHAW, B. A.: Resonant laser ionization mass spectrometry: An alternative to AMS? *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 172 (2000), S. 162 – 169
- [88] ISSELHARDT, B. H. ; SAVINA, M. R. ; KNIGHT, K. B. ; PELLIN, M. J. ; HUTCHEON, I. D. ; PRUSSIN, S. G.: Improving precision in resonance ionization mass spectrometry: Influence of laser bandwidth in uranium isotope ratio measurements. *Anal. Chem.* 83 (2011), Nr. 7, S. 2469–2475

- [89] ZIEGLER, S. L. ; BUSHAW, B. A.: Ultratrace uranium fingerprinting with isotope selective laser ionization spectrometry. *Anal. Chem.* 80 (2008), S. 6029–6033
- [90] STRASHNOV, I. ; BLAGBURN, D. J. ; GILMOUR, J. D.: A resonance ionization time of flight mass spectrometer with a cryogenic sample concentrator for isotopic analysis of krypton from extraterrestrial samples. *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011), S. 1763–1772
- [91] TOMITA, H. ; MATTOLAT, C. ; RAEDER, S. ; SASADA, S. ; HIGUCHI, Y. ; TAKEZAWA, K. ; MURAMATSU, T. ; IGUCHI, T. ; WENDT, K.: Development of laser ablation assisted resonant ionization mass spectrometry for isotope analysis. *Hyperfine Interact.* 196 (2010), S. 169–176
- [92] BERRY, J. A. ; BISHOP, H. E. ; COWPER, M. M. ; FOZARD, P. R. ; McMILLAN, J. W. ; MOUNTFORT, S. A.: The use of microanalytical techniques to measure the distribution of uranium and plutonium sorbed on rocks and minerals. *Radiochim. Acta* 66/67 (1994), S. 243–250
- [93] ERDMANN, N. ; KRATZ, J. V. ; TRAUTMANN, N. ; PASSLER, G.: Resonance ionization mass spectrometry of ion beam sputtered neutrals for element- and isotope-selective analysis of plutonium in micro-particles. *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009), S. 1911–1918
- [94] TEMPLETON, D. M. ; ARIESE, F. ; CORNELIS, R. ; DANIELSSON, L.-G. ; MIUNTAU, H. ; VAN LEEUWEN, H. ; LOBINSKI, R.: Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl. Chem.* 72 (2000), S. 1453–1470
- [95] HAGAN, P. G. ; CLEVELAND, J. M.: The absorption spectra of neptunium ions in perchloric acid solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966), S. 2905–2909
- [96] TAKAO, K. ; TAKAO, S. ; SCHEINOST, A. C. ; BERNHARD, G. ; HENNIG, C.: Complex formation and molecular structure of neptunyl(VI) and -(V) acetates. *Inorg. Chem.* 48 (2009), S. 8803–8810
- [97] KIRISHIMA, A. ; TOCHIYAMA, O. ; TANAKA, K. ; NIIBORI, Y. ; MITSUGASHIRA, T.: Redox speciation method for neptunium in a wide range of concentrations. *Radiochim. Acta* 91 (2003), S. 191–196
- [98] KUCZEWSKI, B.: *Trennung der Oxidationsstufen des Plutoniums mit CE-ICP-MS und Untersuchung des Redoxverhaltens von Plutonium im Grundwasser*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Dissertation, 2004

- [99] KUCZEWSKI, B. ; MARQUARDT, C. M. ; SEIBERT, A. ; GECKEIS, H. ; KRATZ, J. V. ; TRAUTMANN, N.: Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis - inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples. *Anal. Chem.* 75 (2003), Nr. 24, S. 6769–6774
- [100] TOPIN, S. ; AUPIAIS, J. ; BAGLAN, N. ; VERCOUTER, T. ; VITORGE, P. ; MOISY, P.: Trace metal speciation by capillary electrophoresis hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry: Sulfate and chloride complexes of Np(V) and Pu(V). *Anal. Chem.* 81 (2009), S. 5354–5363
- [101] TOPIN, S. ; AUPIAIS, J. ; BAGLAN, N.: Determination of the stability constants of nitrate complexes of Np(V) and Pu(V) using CE-ICP-MS. *Radiochim. Acta* 98 (2010), S. 71–75
- [102] WORDEN, E.F. ; CONWAY, J.G.: Laser spectroscopy of neptunium; first ionization potential, lifetimes and new high-lying energy levels of Np. *J. Opt. Soc. Am.* 69 (1979), S. 733–738
- [103] SATTELBERGER, P.: *Resonanzionisations-Massenspektrometrie an Uran und Neptunium*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Dissertation, 1990
- [104] RIEGEL, J.: *Resonanzionisations-Massenspektrometrie an Neptunium und Plutonium*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Dissertation, 1992
- [105] KÖHLER, S. ; DEIßENBERGER, R. ; EBERHARDT, K. ; ERDMANN, N. ; HERRMANN, G. ; HUBER, G. ; KRATZ, J. V. ; NUNNEMANN, M. ; PASSLER, G. ; RAO, P. M. ; RIEGEL, J. ; TRAUTMANN, N. ; WENDT, K.: Determination of the first ionization potential of actinide elements by resonance ionization mass spectroscopy. *Spectrochim. Acta B* 52 (1997), S. 717–726
- [106] KLOPP, P.: *Aufbau eines Festkörper-Lasersystems für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie am Plutonium*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Diplomarbeit, 1997
- [107] GRÜNING, C.: *Spektroskopie und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Dissertation, 2001
- [108] RIEGEL, J. ; DEIßENBERGER, R. ; HERRMANN, G. ; KÖHLER, S. ; SATTELBERGER, P. ; TRAUTMANN, N. ; WENDELER, H. ; AMES, F. ; KLUGE, H.-J. ; SCHEERER, F. ; URBAN, F.-J.: Resonance ionization mass spectroscopy for trace analysis of neptunium. *Appl. Phys. B* 56, 5 (1993), S. 275–280

- [109] STÖBENER, N.: *Spurenanalyse von Neptunium mit Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Diplomarbeit, 2009
- [110] BLAISE, J. ; WYART, J.-F.: *Selected constants, energy levels and atomic spectra*. Bd. 20. Paris : Tables internationales de constantes, Université P. et M. Curie, 1992
- [111] BRANSDEN, B. H. ; JOACHAIN, C. J.: *Physics of atoms and molecules*. Harlow : Longman Scientific & Technical, 1983
- [112] MAYER-KUCKUK, T.: *Atomphysik*. Stuttgart : Teubner Studienbücher, 1985
- [113] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*. 5. Heidelberg, Berlin : Springer-Verlag, 2007
- [114] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. Heidelberg : Springer, 2010
- [115] RAEDER, S.: *Spurenanalyse von Aktiniden in der Umwelt mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physik, Dissertation, 2010
- [116] HORN, R. E.: *Aufbau eines Systems gepulster, abstimmbarer Festkörperlaser zum Einsatz in der Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physik, Dissertation, 2003
- [117] MATTOLAT, C.: *Spektroskopische Untersuchungen an Technetium und Silizium - Ein Festkörperlaser-System für die Resonanzionisationsspektroskopie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physik, Dissertation, 2010
- [118] WOJDYR, M.: Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010), S. 1126–1128
- [119] *Programm Fityk zur nichtlinearen Kurvenanpassung, Version 0.9.8.* <http://fityk.nieto.pl/>
- [120] WORDEN, E. F. ; BLAISE, J. ; FRED, M. ; N., Trautmann ; J.-F., Wyart ; MORSS, L. R. (Hrsg.) ; EDELSTEIN, N. M. (Hrsg.) ; FUGER, J. (Hrsg.) ; KATZ, J. J. (Hrsg.): *The chemistry of the actinide and transactinide elements - Chapter 16: Spectra and electronic structures of free actinide atoms and ions*. Heidelberg : Springer, 2006

- [121] FANO, U.: Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.* 124, 6 (1961), S. 1866–1878
- [122] FRED, M. ; TOMKINS, F. S. ; BLAISE, J. E. ; CAMUS, P. ; VERGÈS, J.: Term analysis of the spectrum of neutral neptunium. *J. Opt. Soc. Am.* 67, 1 (1977), S. 7–23
- [123] ROßNAGEL, J.: *Aufbau einer Atomstrahl-Massenspektrometer-Apparatur zur resonanten Laserionisation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physik, Diplomarbeit, 2011
- [124] SCHMITT, A.: *Hochauflösende Resonanzionisationsspektroskopie an Samarium und Gadolinium*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physik, Dissertation, 2004
- [125] SCHÖNBERG, P.: *Ultrapurenanalyse von Technetium mit der Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Diplomarbeit, 2012
- [126] URBAN, F.-J.: *Resonanzionisationsmassenspektroskopie an Plutonium mit einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Dissertation, 1994
- [127] BLAUM, K.: *Script zur Vorlesung „Massenspektrometrie und Teilchenfallen“*. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physik, 2007
- [128] GUILHAUS, M.: Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 30 (1995), S. 1519–1532
- [129] WILEY, W. C. ; McLAREN, I. H.: Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev. Sci. Instrum.* 26 (1955), S. 1150–1157
- [130] MAMYRIN, B. A. ; KARATAEV, V. I. ; SHMIKK, D. V. ; ZAGULIN, V. A.: The mass-reflectron - a new nonmagnetic time-of-flight high-resolution mass-spectrometer. *Sov. Phys. JETP* 37 (1973), S. 45–48
- [131] COLLADO, V. M. ; PONCIANO, C. R. ; FERNANDEZ-LIMA, F. A. ; DA SILVEIRA, E. F.: Analysis of ion dynamics and peak shapes for delayed extraction time-of-flight mass spectrometers. *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004), S. 2163–2170
- [132] RAUCH, S.: *Herstellung von Filamenten für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Fresenius Akademie Wiesbaden, Diplomarbeit, 1995

- [133] ENGELBERGER, F. M.: *Adaption einer kommerziellen Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer-Apparatur zur Lasernachionisierung der zerstäubten Neutralteilchen*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Diplomarbeit, 2006
- [134] EICHLER, B. ; HÜBENER, S. ; ERDMANN, N. ; EBERHARDT, K. ; FUNK, H. ; HERRMANN, G. ; KÖHLER, S. ; TRAUTMANN, N. ; PASSLER, G. ; URBAN, F.-J.: An atomic beam source for actinide elements: concept and realization. *Radiochim. Acta* 79 (1997), S. 221–233
- [135] SEGRÉ, E.: *Nuclei and particles*. 2nd Edition. Reading, MA : W. A. Benjamin, Inc., 1977
- [136] PAYNE, M. G. ; ALLMAN, S. L. ; PARKS, J. E.: Effect of hyperfine structure on ionization efficiencies in stepwise ionization using broad bandwidth lasers. *Spectrochim. Acta B* 46 (1991), S. 1439–1457
- [137] GRÜNING, C. ; HUBER, G. ; KLOPP, P. ; KRATZ, J. V. ; KUNZ, P. ; PASSLER, G. ; TRAUTMANN, N. ; WALDEK, A. ; WENDT, K.: Resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of plutonium with a new solid state laser system. *Int. J. Mass Spectrom.* 235 (2004), S. 171–178
- [138] BROWNE, E. ; TULI, J. K.: Nuclear Data Sheets for A = 236. *Nuclear Data Sheets* 107 (2006), S. 2649–2714
- [139] EFURD, D. W. ; DRAKE, J. ; ROENSCH, F. R. ; PERRIN, R. E.: Production, separation, and purification of ^{236}Np and ^{236}Pu . *Radiochim. Acta* 54 (1991), S. 159–161
- [140] SCHÄFER, S.: *Herstellung von ^{235}Np als Tracer für die Ultrapurenanalyse mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Diplomarbeit, 2012
- [141] ARTNA-COHEN, A.: Nuclear data sheets for A = 235. *Nuclear Data Sheets* 6 (1971), S. 287–318
- [142] ARTNA-COHEN, A.: Nuclear data sheets for A = 239. *Nuclear Data Sheets* 6 (1971), S. 577–619
- [143] KRÖNERT, U. ; BONN, J. ; KLUGE, H.-J. ; RUSTER, W. ; WALLMERTH, K. ; PEUSER, P. ; TRAUTMANN, N.: Laser resonant ionization of plutonium. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 38 (1985), S. 65–70
- [144] PEUSER, P. ; HERRMANN, G. ; RIMKE, H. ; SATTELBERGER, P. ; TRAUTMANN, N. ; RUSTER, W. ; AMES, F. ; BONN, J. ; KLUGE, H.-J. ; KRÖNERT, U. ; OTTEN, E.-W.: Trace detection of

- plutonium by three-step photoionization with a laser system pumped by a copper vapor laser. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 38 (1985), S. 249–253
- [145] RUSTER, W. ; AMES, F. ; KLUGE, H.-J. ; OTTEN, E.-W. ; REHKLAU, D. ; SCHEERER, F. ; HERRMANN, G. ; MÜHLECK, C. ; RIEGEL, J. ; RIMKE, H. ; SATTELBERGER, P. ; TRAUTMANN, N.: A resonance ionization mass spectrometer as an analytical instrument for trace analysis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 281 (1989), S. 547–558
- [146] BÜRGER, S.: *Spurenanalyse von Uran und Plutonium sowie Speziationsuntersuchungen an Plutonium mit massenspektrometrischen und kapillarelektrophoretischen Methoden.*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Dissertation, 2005
- [147] WUNDERLICH, T.: *Anwendung der CE-ICP-MS und RIMS sowie Entwicklung und Anwendung der CE-RIMS auf Umweltproben*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Dissertation, 2009
- [148] THÖRLE, P.: persönliche Mitteilung.
- [149] BIO-RAD: *AG1, AG MP-1 and AG 2 strong anion exchange resin - instruction manual*
- [150] EICHROM: *Produktbeschreibung TEVA-Harz*. http://www.eichrom.com/products/info/teva_resin.aspx. – Abgerufen am 11.03.2013
- [151] GESELLSCHAFT FÜR ANLAGEN- UND REAKTORSICHERHEIT (GRS): *Informationsportal zur Fukushima-Katastrophe*. <http://fukushima.grs.de/>
- [152] BORGHOFF, S. ; BRÜCK, B. ; KILIAN-HÜLSMEYER, Y. ; MAQUA, M. ; MILDENBERGER, O. ; QUESTER, C. ; STAHL, T. ; THUMA, G. ; WETZEL, N. ; WILD, V.: *Der Unfall in Fukushima - Zwischenbericht zu den Abläufen in den Kernkraftwerken nach dem Erdbeben vom 11. März 2011*. Köln : Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS), 2011 (GRS-293)
- [153] BRUDECKI, K. ; SUWAJ, J. ; MIETELSKI, J. W.: Plutonium and ^{137}Cs in forest litter: an approximate map of plutonium from Chernobyl deposition in North-eastern and Eastern Poland. *Nukleonika* 54 (2009), S. 199–209
- [154] CUDDIHY, R. G. ; FINCH, O. L. ; NEWTON, G. J. ; HAHN, F. F. ; MEWHINNEY, J. A. ; ROTHENBERG, S. J. ; POWERS, D. A.: Characteristics of radioactive particles released from the Chernobyl nuclear reactor. *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989), S. 89–95

- [155] HUGHES, L. M. ; RUNACRES, S. M. ; LEONARD, K. S.: Marine radioactivity in the Channel Islands, 1990 - 2009. In: WARWICK, P. (Hrsg.): *Environmental Radiochemical Analysis IV*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2011 (Proceedings of the 11th International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis), S. 171–180
- [156] SEIBERT, A. ; MANSEL, A. ; MARQUARDT, C. M. ; KELLER, H. ; KRATZ, J. V. ; TRAUTMANN, N.: Complexation behaviour of neptunium with humic acid. *Radiochim. Acta* 89 (2001), S. 505–510
- [157] LANDERS, J. P.: *Handbook of capillary electrophoresis*. CRC Press, 1997
- [158] LAUER, H. H. ; ROZING, P.: *High performance capillary electrophoresis - a primer*. Agilent Technologies, 2010
- [159] NAGASAKI, S. ; TANAKA, S. ; TAKAHASHI, Y.: Speciation and solubility of neptunium in underground environments by paper-electrophoresis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 124 (1988), S. 383–395
- [160] WEDLER, G.: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH, 2004
- [161] MICHALKE, B.: Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: A report on technical principles and problem solutions, potential, and limitations of this technology as well as on examples of application. *Electrophoresis* 26 (2005), S. 1584–1597
- [162] MAXWELL, E. J. ; CHEN, D. D. Y.: Twenty years of interface development for capillary electrophoresis - electrospray ionization-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 627 (2008), S. 25–33
- [163] SCHAUMLÖFFEL, D. ; PRANGE, A.: A new interface for combining capillary electrophoresis with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 364 (1999), S. 452–456
- [164] SCHAUMLÖFFEL, D. ; PRANGE, A.: Vorrichtung zur Kopplung einer Kapillarelektrophoreseeinrichtung mit einer Plasma-Massen- Spektrometereinrichtung. *Patent DE19841288A1* (2000)
- [165] CETAC TECHNOLOGIES: *CEI-100 capillary electrophoresis interface for ICP-MS - manual*
- [166] BURGNER, J. A.: Parallel path induction pneumatic nebulizer. *Patent US5411208* (1995)

- [167] BURGNER, J. A.: Enhanced parallel path nebulizer with a large range of flowrates. *Patent US6634572* (2003)
- [168] BURGNER RESEARCH INC.: *Mira Mist CE nebulizer - operating instructions*
- [169] YANES, E. G. ; MILLER-IHLI, N. J.: Use of a parallel path nebulizer for capillary-based microseparation techniques coupled with an inductively coupled mass spectrometer for speciation measurements. *Spectrochim. Acta, Part B* 59 (2004), S. 883–890
- [170] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Berlin : deGruyter, 1995
- [171] *Visual MINTEQ - A free equilibrium speciation model*. <http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>
- [172] AMBARD, C. ; DELORME, A. ; BAGLAN, N. ; AUPIAIS, J. ; POINTURIER, F. ; MADIC, C.: Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry for redox speciation of plutonium. *Radiochim. Acta* 93 (2005), S. 665–673
- [173] PEARSON, F. J.: *Opalinus Clay experimental water: A1 type, version 980318*. Villigen : Paul Scherrer Institut, 1998 (PSI technical report TM-44-98-07)
- [174] *Programm Origin 7G zur Datenanalyse und -visualisierung*. <http://www.originlab.de/>

Danksagung

Zum Ende möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. ■■■■■ danke ich für die Möglichkeit, diese Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können und die hervorragende Betreuung in den vergangenen Jahren, sowie für die Freiräume die er mir bei meiner Forschung gegeben hat. Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der „Pluto“-Gruppe sei für die zahllosen Diskussionen gedankt, insbesondere ■■■■■ und ■■■■■, die mich an ihrem reichhaltigen Erfahrungsschatz teilhaben ließen. ■■■■■ und seiner Arbeitsgruppe danke ich dafür, dass ich in ihrem Labor erneut viele Wochen Atomspektren von Neptunium aufnehmen konnte. ■■■■■ und ■■■■■ danke ich für ihre intensive Unterstützung hierbei, ■■■■■ für die Durchführung weiter Messungen in den vergangenen Monaten. Der LARISSA-Gruppe danke ich außerdem für die kurzfristigen Leihgaben von Gerätschaften, ohne die ich meine Arbeit nicht hätte fortsetzen können. Bei ■■■■■ bedanke ich mich für seine Hilfe im Laserlabor und dafür, dass er mir einen guten Teil der Umweltproben 2012 abgenommen hat. ■■■■■ danke ich für ihren Einsatz für die ^{235}Np -Herstellung, die bislang leider noch nicht geglückt ist. Ich bin zuversichtlich, dass mit ■■■■■ Arbeit aber der Grundstein für die erfolgreiche Produktion des Isotops gelegt wurde. Bei ■■■■■, ■■■■■, ■■■■■ und ■■■■■ bedanke ich mich für ihre ausgiebige Hilfe an CE und ICP-MS. ■■■■■ und ■■■■■ waren bei allen Problemen mit der Np-Chemie, der LSC oder γ -Spektrometrie meine ersten Ansprechpartner, wofür ich mich bei beiden herzlich bedanke. ■■■■■ danke ich für seine Hilfe bei Schwierigkeiten mit Elektronik oder Vakuumtechnik.

Bei ■■■■■ bedanke ich mich für die Aufarbeitung zahlreicher, auch übelriechender, Umweltproben. Herrn ■■■■■ danke ich für die Zurverfügungstellung der Bodenproben aus Japan, ■■■■■ und ■■■■■ für weitere Umweltproben.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe danke ich über die bereits genannten Punkte hinaus für die vielen Diskussionen über alle Bereiche des menschlichen Daseins während der Kaffee- und Mittagspausen oder nach Feierabend beim Grillen. ■■■■■ danke ich für einige cineastische Highlights, ■■■■■ für Einblicke in die türkische Kul-

tur. Weiterhin danke ich allen Mitgliedern des GRK 826 „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklung und Anwendungen“ für die oft interessanten Einblicke in ihre Forschung und hilfreichen Hinweise.

Keine praktische Arbeit in der Kernchemie wäre denkbar, ohne die Hilfe der mechanischen und elektronischen Werkstätten des Instituts, des Strahlenschutzes oder unserer beiden EDV-Beauftragten. Allen Kollegen sei deshalb für ihre – manchmal auch kurzfristige – Hilfe herzlich gedankt.

Zuletzt danke ich meiner Familie dafür, dass sie mir meinen Weg ermöglicht hat und ■■■■ für ihre Liebe, Unterstützung in allen Lebenslagen und das Korrekturlesen dieser Arbeit.