

Spektroskopie und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

vorgelegt von

Carsten Grüning

geboren in Grünstadt

Mainz 2001

Datum der mündlichen Prüfung: 19.12.2001

Zusammenfassung

Die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) ist sowohl für spektroskopische Untersuchungen seltener Isotope als auch für den Ultrapurennachweis langlebiger radioaktiver Elemente einsetzbar. Durch die mehrstufige resonante Anregung atomarer Energieniveaus mit anschließender Ionisation mit Laserlicht wird eine sehr hohe Elementselektivität und Ionisationseffizienz erreicht. Der nachfolgende massenselektive Ionennachweis liefert eine gute Isotopenselektivität zusammen mit einer effektiven Untergrundunterdrückung.

Ein wichtiger Bestandteil der RIMS-Apparatur ist ein zuverlässig arbeitendes, leistungsstarkes Lasersystem für die Resonanzionisation. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein von einem hochrepetierenden Nd:YAG-Laser gepumptes, aus drei Titan-Saphir-Lasern bestehendes System fertig aufgebaut und in den Routinebetrieb überführt. Die Titan-Saphir-Laser liefern im Durchstimmbereich von 730 – 880 nm eine mittlere Leistung von bis zu 3 W pro Laser bei einer Linienbreite von 2 – 3 GHz. Sie lassen sich computergesteuert in ihren Wellenlängen durchstimmen. Die mittels Resonanzionisation erzeugten Ionen werden dann in einem Flugzeit-Massenspektrometer entsprechend ihrer Masse aufgetrennt und mit einem Kanalplattendetektor nachgewiesen.

Als Voraussetzung für die isotopenselektive Ultrapurenanalyse von Plutonium wurden mit diesem Lasersystem die Isotopieverschiebungen im effizienten, dreistufigen Anregungsschema für Plutonium mit $\lambda_1 = 420,76 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 847,28 \text{ nm}$, $\lambda_3 = 767,53 \text{ nm}$ und anschließender Feldionisation bestimmt. Die Laserleistungen reichen zur vielfachen Sättigung der ersten beiden Anregungsschritte und zur zweifachen Sättigung des dritten Anregungsschritts aus. Außerdem wurden die Ionisationsenergien von ^{239}Pu und ^{244}Pu zur Untersuchung ihrer Isotopenabhängigkeit bestimmt. Die beiden Ionisationsenergien sind im Rahmen der erreichten Genauigkeit bei einem Meßwert von $\Delta IP = 0,24(82) \text{ cm}^{-1}$ gleich.

Die Nachweiseffizienz der RIMS-Apparatur für Plutonium wurde in Effizienzmessungen zu 10^{-5} bestimmt. Durch die gute Untergrundunterdrückung ergab sich daraus eine Nachweisgrenze von 10^6 Atomen bei der Messung eines Plutoniumisotops. Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse von Proben mit einer zertifizierten Isotopenzusammensetzung lieferte eine gute Übereinstimmung der Meßwerte mit den angegebenen Zusammensetzungen. Die RIMS-Apparatur wurde zur Bestimmung des Gehalts und der Isotopenzusammensetzung von Plutonium in Meerwasser- und Staubproben eingesetzt. Auf Grund der Isotopenverhältnisse konnte gezeigt werden, daß das Plutonium bei den meisten Proben aus dem Fallout von oberirdischen Kernwaffentests stammte. Des weiteren wurde Plutonium in Urinproben bestimmt. Die Nachweisgrenzen lagen bei diesen Umweltproben bei 10^6 bis 10^7 Atomen Plutonium und damit um zwei Größenordnungen niedriger als die Nachweisgrenze für ^{239}Pu bei der α -Spektroskopie, der Standardmethode für den Plutoniumnachweis.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	RIMS für die Ultrapurenanalyse	10
2.1	Prinzip der RIMS	10
2.2	Filament als Atomstrahlquelle	13
2.3	Aufbau der RIMS-Apparatur	15
3	Titan-Saphir Lasersystem	27
3.1	Aufbau der Titan-Saphir-Laser	27
3.2	Eigenschaften der Titan-Saphir-Laser	33
4	Spektroskopie an Plutoniumisotopen	41
4.1	Isotopieverschiebungen	42
4.2	Sättigungsleistungen	49
4.3	Isotopenabhängigkeit der Ionisationsenergien: ^{239}Pu und ^{244}Pu	54
5	Validierung der RIMS für die Ultrapurenanalyse	62
5.1	Effizienzmessungen	64
5.2	Isotopenverhältnismessungen	66
6	Ultrapurenanalyse von Plutonium in Umweltproben	71
6.1	Meerwasser	72
6.2	Urinproben	76
6.3	Staub aus der Elbmarsch	79

6.4	Staub mit Plutonium aus einer Wiederaufarbeitungsanlage	85
6.5	Effizienzen bei Umweltprobenmessungen	87
7	Ausblick	90
8	Anhang: Technetiumnachweis mit einer Laserionenquelle	92
	Abbildungsverzeichnis	98
	Tabellenverzeichnis	99
	Literaturverzeichnis	100

1 Einleitung

Radioaktive Isotope werden teilweise gezielt, teilweise als Abfallprodukte durch die anthropogene Nutzung der Kernkraft erzeugt. Transurane stellen dabei auf Grund ihrer zum Teil sehr langen Halbwertszeiten eine besondere Gefährdung für die Umwelt dar. Unter diesen Elementen vorwiegend anthropogenen Ursprungs nimmt Plutonium (Pu) eine herausragende Stellung ein. Es ist eines der Hauptabfallprodukte bei der technischen Nutzung der Kernkraft zur Energieerzeugung. Das Isotop ^{239}Pu kann selbst sowohl als Kernbrennstoff als auch für Kernwaffen verwendet werden. Die wichtigsten Eigenschaften der auf Grund ihres Vorkommens und ihrer Halbwertszeiten bedeutsamen Plutoniumisotope ^{236}Pu bis ^{244}Pu sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt.

Plutonium stellt wegen der sehr langen Halbwertszeiten einiger seiner Isotope eine lang andauernde Belastung für die Umwelt in Bezug auf Lagerung und Überwachung dar. In Abbildung 1.1 ist die Abhängigkeit der Radiotoxizität ausgewählter Elemente pro Tonne verbrauchten Kernbrennstoffs dargestellt.

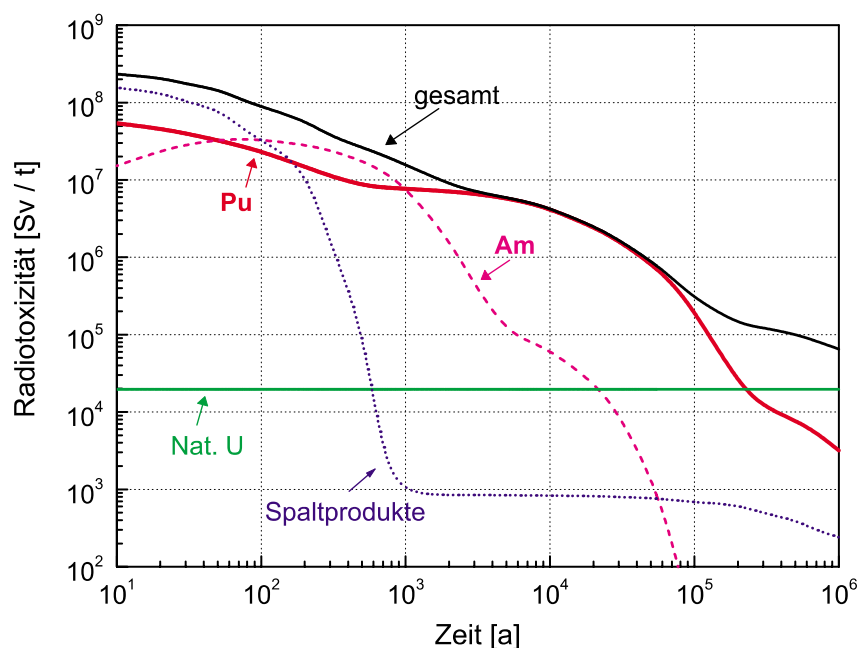


Abbildung 1.1: Zeitlicher Verlauf der Radiotoxizität des verbrauchten Kernbrennstoffs aus einem Druckwasserreaktor (Anfangsgehalt: 4 % ^{235}U , 1 Jahr Abbrand mit 40 GWd/t) [Gom01].

Isotop	Kernspin	Zerfallsart	$T_{1/2}$ [a]	Energien [MeV]	10 mBq $\hat{=}$ Atome
236	0^+	α	2,858	5,768 5,721	$1,30 \cdot 10^6$
237	$7/2^-$	EC	45,2 d	0,22	$5,46 \cdot 10^4$
238	0^+	α	87,74	5,499 5,456	$3,99 \cdot 10^7$
239	$1/2^+$	α	$2,411 \cdot 10^4$	5,157 5,144 5,106	$1,10 \cdot 10^{10}$
240	0^+	α	6563	5,168 5,124	$2,97 \cdot 10^9$
241	$5/2^+$	β^-	14,35	0,02 [†]	$6,53 \cdot 10^6$
242	0^+	α	$3,733 \cdot 10^5$	4,901 4,856	$1,71 \cdot 10^{11}$
243	$7/2^+$	β^-	4,956 h	0,582 [†]	$2,58 \cdot 10^2$
244	0^+	α	$8,08 \cdot 10^7$	4,589 4,546	$3,64 \cdot 10^{13}$

Tabelle 1.1: Kernspin, Hauptzerfallsart und Zerfallseigenschaften der wichtigsten Plutoniumisotope [Fir96]. Die grau unterlegten Isotope spielen auf Grund ihrer kurzen Halbwertszeiten in der Umweltanalytik keine Rolle. [†]Endpunktenergie im β -Spektrum.

In den ersten 100 Jahren wird die abgegebene Dosisleistung vom Zerfall der bei der Spaltung von ^{235}U erzeugten Spaltprodukte dominiert, danach für etwa 1000 Jahre von Americium. Plutonium ist anschließend für den Hauptanteil an radioaktiver Strahlung verantwortlich, bis nach wenigen 10^5 Jahren die Reste an unverbrauchtem ^{235}U aus dem Kernbrennstoff die Strahlendosis erzeugt, die über dem Untergrund von natürlichem Uran liegt (^{235}U -Anteil: 0,7 %). Plutonium ist somit für einen langen Zeitraum die wichtigste Quelle an radioaktiver Strahlung aus abgebrannten Brennelementen.

Die lange Halbwertszeit der wichtigen Plutoniumisotope bewirkt eine Limitierung der Nachweisempfindlichkeit radiometrischer Methoden. α -Strahlen haben ein großes Ionsationsvermögen verbunden mit einer geringen Reichweite von wenigen Mikrometern in

Materie. Folglich sind α -Strahler bei einer Inkorporation schon in geringen Mengen radiotoxisch. Deshalb benötigt man für Plutonium, dessen wichtigste Isotope α -Strahler sind, eine Nachweismethode mit einer niedrigen Nachweisgrenze. Laserspektroskopische Verfahren, insbesondere die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS), sind eine vielversprechende Alternative zu radiometrischen Methoden, da eine darauf basierende Nachweismethode Atome sehr empfindlich und insbesondere isotopenspezifisch nachweisen kann.

Diese hohe Nachweisempfindlichkeit der RIMS ermöglicht außerdem die spektroskopische Untersuchung atomarer Eigenschaften unter Einsatz geringster Probenmengen. Dies ist für Messungen mit schweren Aktiniden besonders wichtig, da sie einerseits stark radioaktiv sind und andererseits bis auf wenige Ausnahmen nur in sehr geringen Mengen produziert werden. Als Beispiel dafür sei die Bestimmung der Ionisationsenergien aller Aktinide vom Aktinium bis zum Einsteinium (mit Ausnahme des Protaktiniums) genannt, die mit Hilfe der RIMS in unserer Arbeitsgruppe mit jeweils ca. 10^{12} Atomen Probenmaterial durchgeführt wurden [Koh97, Erd98b, Pet98, Wal01].

Plutonium in der Umwelt

Nur die Plutoniumisotope 239 und 244 kommen in äußerst geringen Mengen nicht anthropogen auf der Erde vor. Das ^{239}Pu entsteht aus dem natürlich vorhandenen ^{238}U (Vorkommen in der Erdkruste: $\sim 3 \text{ mg/kg}$) durch den Einfang eines Neutrons aus der kosmischen Strahlung oder aus der Spontanspaltung des ^{238}U selbst und anschließendem β^- -Zerfall des ^{239}U bis zum ^{239}Pu . Die so erzeugte Menge an ^{239}Pu auf der Erde wurde zu $1 - 10 \text{ kg}$ abgeschätzt [Kel79]. Aus der Entstehungszeit des Sonnensystems übriggebliebenes, primordiales ^{244}Pu konnte in dem Mineral Bastnäsit nachgewiesen werden [Hof71]. Von diesem Isotop ist noch eine Menge von insgesamt $2,5 - 4 \text{ kg}$ auf der Erde vorhanden [Kel79]. Ausgehend von diesen Zahlen wurde eine Belastung des Menschen an natürlich vorkommendem Plutonium von etwa 10^6 Atomen abgeschätzt [Tay95].

Das anthropogen erzeugte Plutonium stammt aus der zivilen und militärischen Nutzung der Kernkraft seit etwa 50 Jahren. Wie in Tabelle 1.2 dargestellt, weist Plutonium je nach Quelle eine charakteristische Isotopenverteilung auf. In Abhängigkeit vom Neutronenfluß und der Bestrahlungsdauer werden die schwereren Plutoniumisotope zu unterschiedlichen

Plutoniumquelle	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
Fallout [Han80]	-	83,5 %	15,0 %	1,2 %	0,3 %
Waffen [Nun98]	-	97 %	3 %	-	-
Isotopenbatterie [Han80]	80 %	17 %	3 %	-	-
LWR 1 [Ben81]	2,4 %	58,4 %	24,0 %	11,4 %	3,9 %
LWR 2 [Ben81]	4,3 %	37,9 %	27,7 %	18,3 %	11,2 %
Tschernobyl [Nun98]	0,3 %	66,2 %	26,1 %	5,5 %	1,8 %

Tabelle 1.2: Isotopenzusammensetzung von Plutonium aus verschiedenen Quellen. LWR 1 & 2: Leichtwasser-Reaktoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung des Kernbrennstoffs, Fallout: oberirdische Atomwaffentests.

Anteilen erzeugt. Die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung einer Plutoniumprobe liefert also einen deutlichen Hinweis auf ihre Herkunft.

Der Hauptanteil des auf der Erdoberfläche verteilten Plutoniums stammt aus den oberirdischen Kernwaffentests der 50er und 60er Jahre des 20. Jahrhunderts. Die Fallout-Einträge von insgesamt 5 – 10 t [Kel79] unterscheiden sich je nach Längengrad; auf der Nordhalbkugel ist die deponierte Menge um das 3,5-fache größer als auf der Südhalbkugel. Für den Bereich um 50° nördlicher Breite wird eine Deposition von etwa $3 \cdot 10^9 \text{ Atome/cm}^2$ an ^{239}Pu abgeschätzt [Han80]. Bei Unfällen in kerntechnischen Anlagen wie dem Reaktorunfall in Tschernobyl von 1986 sowie bei Schiffs- und Unterseebootsunfällen wurde in der Vergangenheit ebenfalls Plutonium freigesetzt. Satellitenabstürze mit Isotopenbatterien als Energiequelle sind für den Hauptanteil des ^{238}Pu in der Umwelt verantwortlich ($\sim 1 \text{ kg}$ nach [Kel79]). Des weiteren werden die umweltrelevanten Plutoniumisotope ^{238}Pu bis ^{242}Pu von Wiederaufarbeitungsanlagen wie Sellafield in Großbritannien, La Hague in Frankreich bzw. ähnlichen Anlagen in den USA und Rußland in das Ökosystem eingetragen [Han80, Ker99].

Das Isotop ^{244}Pu entsteht durch Neutroneneinfang aus dem kurzlebigen ^{243}Pu nur bei sehr hohen Neutronenflüssen und wird in Leistungsreaktoren oder bei Kernwaffentests nicht gebildet. ^{236}Pu wird über die Reaktion $^{235}\text{U} (d,n\gamma) ^{236}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} ^{236}\text{Pu}$ erzeugt. Da diese beiden Plutoniumisotope - bis auf die vernachlässigbare Menge an primordialem ^{244}Pu - nicht in umweltrelevanten Plutoniumproben vorkommen, eignen sie sich sehr gut als Tracerisotope für die Bestimmung der Effizienz von Nachweisverfahren.

Nachweismethoden für Plutonium

Für den Nachweis von Plutonium werden unterschiedliche Verfahren eingesetzt. Da bis auf ^{241}Pu alle umweltrelevanten Plutoniumisotope α -Strahler sind, wird die α -Spektroskopie als Standardmethode verwendet. Bei dieser apparativ relativ einfachen Methode werden die beim Zerfall der Plutoniumisotope entstehenden α -Teilchen energieaufgelöst gezählt. Da die Energieauflösung im allgemeinen jedoch einige 10 keV beträgt, können Isotope mit ähnlichen α -Energien nur sehr schwer voneinander unterschieden werden. Das bedeutet, daß das Verhältnis der wichtigen Plutoniumisotope ^{239}Pu und ^{240}Pu nur schwer bestimmt werden kann (siehe Tabelle 1.1). Außerdem ist eine aufwendige chemische Probenvorbereitung nötig, um das Präparat trägerfrei oder quasi trägerfrei, d.h. ohne Matrixanteile, für eine gute Energieauflösung der α -Teilchen herzustellen und um andere Aktinide mit ähnlichen α -Energien aus der Probe abzutrennen (z.B.: ^{238}Pu : $E_\alpha = 5,50\text{ MeV}$ und ^{241}Am : $E_\alpha = 5,49\text{ MeV}$). Des weiteren hängt die Nachweisgrenze von der Halbwertszeit des einzelnen Isotops ab und wird für ^{239}Pu mit $4 \cdot 10^8$ Atomen bei einer langen Meßzeit von 1000 Minuten angegeben [Peu81]. Folglich ist die α -Spektroskopie nur bedingt für die isotopenselektive Ultraspurenanalyse von Plutonium geeignet.

Neben der α -Spektroskopie sind massenspektrometrische Verfahren von Bedeutung. Diese können im Prinzip alle Plutoniumisotope nachweisen. Sie haben als weitere Vorteile kurze Meßzeiten und niedrige Nachweisgrenzen von $10^6 - 10^8$ Atomen, die unabhängig vom untersuchten Plutoniumisotop sind. Als Verfahren werden zur Analyse langlebiger Radionuklide die Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) [Dai01], die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) [Lee01], die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) [Fif96, McA00, Wal00] und schließlich die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) [Nun98, Wen00] eingesetzt [McA99]. Da die Ionisation bei der TIMS, ICP-MS und AMS weitgehend elementunspezifisch erfolgt, treten bei diesen Methoden Isobareninterferenzen auf, die analytische Messungen verfälschen können. Allein die Ionisation bei der AMS ist für ausgewählte Elemente selektiv, da negative Ionen erzeugt werden müssen. So wird beispielsweise beim ^{14}C -Nachweis mittels AMS das Isobare ^{14}N bei der Ionisation vollständig unterdrückt, da Stickstoff keine negativen Ionen bildet. Um Isobareninterferenzen bei der Plutoniumanalytik zu vermeiden, müssen insbesondere ^{238}U und ^{241}Am durch eine aufwendige chemische Probenvorbereitung entfernt werden, um ^{238}Pu oder ^{241}Pu empfindlich nachweisen zu können. Ein hoher ^{238}U -Gehalt in der Probe kann

außerdem bei ungenügender Unterdrückung der Nachbarmassen die Nachweisgrenze für ^{239}Pu deutlich erhöhen.

Bei der Resonanzionisations-Massenspektrometrie werden die Isobarenprobleme durch die elementspezifische Ionisation mittels mehrstufiger resonanter Anregung atomarer Niveaus und Ionisation mit Laserlicht vermieden. Dadurch kann auf die aufwendige chemische Probenaufarbeitung verzichtet werden, mit der sonst andere Aktinide wie Uran und Americium quantitativ aus der Probe entfernt werden müssen. Somit steht mit der RIMS eine schnelle und sehr empfindliche Nachweismethode für Plutonium zur Verfügung, mit der eine genaue Isotopenanalyse möglich ist [Rus89, Pas97, Nun98].

Lasersysteme für die RIMS

Für die Spektroskopie und Ultrapurenanalyse von Aktiniden mit Hilfe der RIMS wurde bisher ein Farbstofflasersystem eingesetzt, das von 2 KupferdampfLasern gepumpt wird [Rus89, Erd98]. Die Pumplaser zeichnen sich durch eine hohe Repetitionsrate ($6,6\text{ kHz}$), eine hohe mittlere Lichtleistung (30 W und 50 W) und eine kurze Pulsdauer (30 ns) aus. Auf Grund der hohen Pulsintensitäten sind die KupferdampfLasern zum Pumpen von FarbstoffLasern geeignet. Durch die hohe Repetitionsrate erreicht man auch bei Verwendung einer kontinuierlichen Atomstrahlquelle einen ausreichenden zeitlichen Überlapp von Atomstrahl und Laserpulsen.

Schwerwiegende Nachteile der KupferdampfLasern sind - neben ihrem nicht mehr zeitgemäßen hohen Energie- und Kühlwasserverbrauch - die geringen Standzeiten und die hohen Kosten der Verschleißteile (z.B. Laserrohr, Thyatron). Damit verbunden sind lange Ausfallzeiten des Systems für Wartungs- und Reparaturarbeiten, und folglich steht wenig Zeit zur Durchführung von Messungen zur Verfügung. Auch wegen der mangelnden Zuverlässigkeit ist ein derartiges Lasersystem nicht dazu geeignet, die Resonanzionisations-Massenspektrometrie als Standardmethode zur Ultrapurenanalyse einzusetzen.

Aus diesen Gründen wurde mit dem Aufbau eines einfach handhabbaren, zuverlässig arbeitenden und im Unterhalt kostengünstigen Festkörper-Lasersystems begonnen [Lif96, Klo97]. Dieses besteht aus drei Titan-Saphir-Lasern, die von einem intern frequenzverdoppelten, hochrepetierenden Nd:YAG-Laser gepumpt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein solches Festkörper-Lasersystem aufgebaut, für den Laboreinsatz weiterentwickelt, zur Spektroskopie von Aktiniden eingesetzt und in den Routinebetrieb zur Ultrapurenanalyse von Plutonium überführt. Spektroskopische Untersuchungen an Plutonium waren die Voraussetzung für genaue Isotopenverhältnismessungen. Die Eignung der RIMS-Apparatur für die isotopenselektive Ultrapurenanalyse von Plutonium wurde zunächst an synthetischen Proben demonstriert. Danach wurde das Lasersystem bei der Plutoniumbestimmung in einer Vielzahl von Umweltproben eingesetzt. Darüber hinaus wurden noch die Ionisationsenergien von ^{239}Pu und ^{244}Pu bestimmt, um ihre Isotopenabhängigkeit zu untersuchen.

2 RIMS für die Ultrapurenalyse

Die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) ist auf Grund ihrer hohen Effizienz, Element- und Isotopenselektivität sehr gut für die Ultrapurenalyse von Elementen geeignet [Pas97,Nun98,Wen99]. Im folgenden wird diese Methode, wie sie zur Analyse von Plutonium verwendet wird, detailliert beschrieben und der experimentelle Aufbau vorgestellt.

2.1 Prinzip der RIMS

Sowohl die Methode als auch der realisierte Aufbau lassen sich in zwei Teile aufteilen, nämlich resonante Ionisation und massenspektrometrischer Ionennachweis.

Die Ionisation von Atomen oder auch von Molekülen erfolgt bei der Resonanzionisation (RI) durch resonante Absorption von Laserlicht in mehreren Schritten und anschließender Ionisation. Verschiedene Möglichkeiten für die Resonanzionisation von Elementen mit einer Ionisationsenergie um 6 eV sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

Bei direkter Anregung eines hochliegenden Niveaus (a), von dem aus die Ionisation erfolgen kann, wird ein energiereiches UV-Photon benötigt, das im allgemeinen durch Frequenzverdopplung von Laserlicht in einem nichtlinearen optischen Kristall erzeugt werden muß.

Wird ein virtueller Zustand als Zwischenniveau zur Population eines hochliegenden Niveaus verwendet (b), benötigt man eine hohe Laserleistung, da der Wirkungsquerschnitt für die kohärente Absorption zweier Photonen klein ist. Andererseits kann diese Vorgehensweise dazu benutzt werden, dopplerfreie, hochauflösende 2-Photonen-Spektroskopie zu betreiben [Dem00].

Verwendet man hingegen einen reellen, angeregten Zwischenzustand (c), so genügen geringere Laserleistungen, da der Absorptionswirkungsquerschnitt für Übergänge zu reellen Niveaus relativ groß ist ($10^{-11} - 10^{-13} \text{ cm}^2$) [Let83]. Ein weiterer Vorteil mit Blick auf die Elementanalyse ist eine Erhöhung der Selektivität mit jedem zusätzlichen Anre-

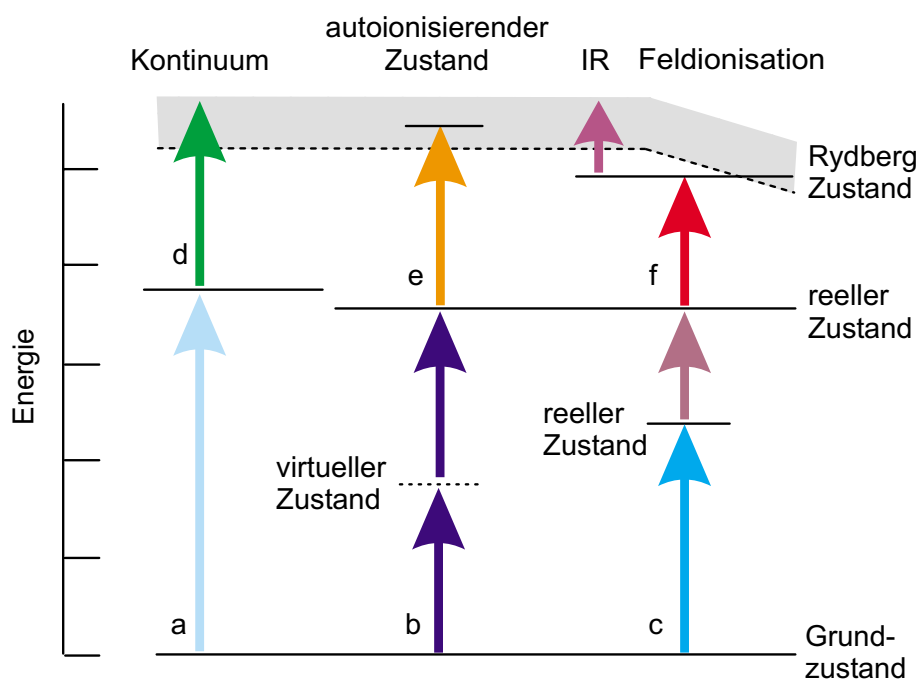


Abbildung 2.1: Verschiedene Anregungsschemata für die Resonanzionisation.

gungsschritt. Nachteilig ist allerdings die Notwendigkeit, einen weiteren Laser zuverlässig betreiben zu müssen.

Hat man einen hochliegenden Zustand bevölkert, ergeben sich mehrer Varianten zur Ionisation. Die einfachste Möglichkeit besteht in der nichtresonanten Ionisation ins Kontinuum (d) durch Absorption eines weiteren Photons. Dazu kann ein leistungsstarker Festfrequenzlaser verwendet werden. Die relativ hohe Leistung dieser Laser reicht im allgemeinen jedoch nicht aus, den im Vergleich zu anderen Methoden kleineren Wirkungsquerschnitt auszugleichen (siehe Tabelle 2.1).

Eine Erhöhung des Wirkungsquerschnitts um bis zu drei Größenordnungen erreicht man durch Anregung eines autoionisierenden Zustandes (e). Dabei handelt es sich um Innerchalenanregungen oder angeregte Zustände mehrerer Valenzelektronen, deren Gesamtenergie oberhalb der Ionisationsgrenze liegt und die sehr effizient in ein Ion und ein Elektron zerfallen. Die Anregung dieser Zustände trägt ebenfalls zur Elementselektivität bei.

Ein weiterer Weg besteht in der Anregung eines Rydbergzustandes knapp unterhalb der Ionisationsgrenze (f). Von dort aus kann die Ionisation effizient nichtresonant mit einem Infrarotlaser (z.B. CO_2 - Laser) erfolgen. Die hohe Effizienz ergibt sich dabei aus der

Art der Ionisation	Wirkungsquerschnitt [cm^2]
Nichtresonante Ionisation	$10^{-17} - 10^{-19}$
Autoionisierender Zustand	$\sim 10^{-15}$
IR-Ionisation eines Rydbergzustandes	$\sim 10^{-16}$
Feldionisation eines Rydbergzustandes	$\sim 10^{-14}$

Tabelle 2.1: Ionisationsschritte der RIMS mit ihren Wirkungsquerschnitten [Let83].

wesentlich höheren Anzahl an IR-Photonen pro Zeit bei gegebener Leistung im Vergleich zu Lasern im sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Ionisation kann außerdem mit Hilfe eines ausreichend starken elektrischen Feldes durch Erniedrigen der Ionisationsschwelle erfolgen.

Theoretisch beschreiben läßt sich die Resonanzionisation für den allgemeinen Fall mit Hilfe des Dichtematrixformalismus [Sch89, Sho90, Nor99]. Werden gepulste, breitbandige Laser mit einigen Gigahertz Linienbreite wie in dieser Arbeit verwendet, reicht das einfachere Modell der Ratengleichungen zur Beschreibung aus [Let83].

Entscheidend für die Wahl eines für die jeweilige Aufgabenstellung geeigneten Anregungsschemas sind die erreichbare Ionisationseffizienz sowie die benötigte Elementselektivität. Letztere wird mit zunehmender Anzahl an Anregungsschritten größer, andererseits wird dadurch auch die Komplexität der Apparatur erhöht.

Verwendet man ausreichend schmalbandige Laser zur Anregung, läßt sich durch Ausnutzen der Isotopieverschiebung in den atomaren Übergängen bereits bei der Resonanzionisation eine Isotopenselektivität von bis zu 5 Größenordnungen erreichen [Nor99, Wen99]. Sind die natürlichen Isotopieverschiebungen wie z.B. beim Element Strontium für die geforderte Isotopenselektivität zu gering, kann die Resonanzionisation auch an einem schnellen Atomstrahl in kollinearere Geometrie durchgeführt werden. Dabei erzeugt die unterschiedliche Dopplerverschiebung für verschiedene Massen eine künstliche Isotopieverschiebung [Wen00].

Der Nachweis der so erzeugten Ionen erfolgt im allgemeinen in einem Massenspektrometer. Dadurch läßt sich der Ionennachweis massenselektiv durchführen und das Verfahren liefert

eine sehr gute Unterdrückung von thermischen und Restgas-Ionen.

Bei Verwendung von cw-Lasersystemen zur Anregung bietet sich ein Quadrupol-Massenspektrometer mit sehr guter Nachbarmassenunterdrückung an, das jedoch keinen gleichzeitigen Nachweis mehrerer Massen erlaubt [Nor99, Kun01]. Für gepulste Lasersysteme günstiger sind Flugzeitmassenspektrometer, die den gleichzeitigen Nachweis eines breiten Massenspektrums ermöglichen. Das diesen Massenspektrometern zugrunde liegende Prinzip ist die Abhängigkeit der Flugzeit von Ionen in einer Driftstrecke von ihrer Masse, sofern ihre kinetischen Energien gleich sind. Die Flugzeit ist dann durch $t \propto \sqrt{m}$ gegeben, und mit Hilfe einer schnellen Zählelektronik lassen sich Massenspektren aufnehmen. Ein solches Flugzeitmassenspektrometer wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet und ist in Kapitel 2.3 beschrieben.

Die herausragenden Merkmale der Resonanzionisations - Massenspektrometrie prädestinieren diese Methode für den Einsatz in der Spurenanalytik:

- Hohe Ionisationseffizienz und Elementselektivität auf Grund der resonanten Anregung und Ionisation von Atomen mittels intensivem Laserlicht in mehreren Schritten.
- Hohe Isotopenselektivität durch Verwendung eines massenselektiven Ionennachweises und durch Ausnutzen der Isotopieverschiebung in der Anregung.
- Sehr gute Unterdrückung thermischer und durch Restgasstöße erzeugter Ionen durch das Massenspektrometer.

Die gleichwohl gegebenen Schwierigkeiten liegen im zuverlässigen Betrieb eines aufwendigen Lasersystems, das für die Resonanzionisation benötigt wird.

2.2 Filament als Atomstrahlquelle

Für eine effiziente und selektive Resonanzionisation wird Plutonium in elementarer Form benötigt. Dieses wird bei dem verwendeten Aufbau durch Widerstandsheizungen eines Filamentes erzeugt. Plutonium läßt sich jedoch nicht atomar abscheiden und dann einfach aus einem Ofen verdampfen. Deshalb wurde ein Verfahren entwickelt, mit dessen

Hilf Aktinoide atomar von einem speziell entwickelten Filament abgedampft werden können [Erd94, Eic97].

In einer schwach sauren Lösung wird Plutonium an der Kathode einer Elektrolyseapparatur hydrolysiert und so als $Pu(OH)_4$ auf einer Tantalunterlage ($11 \times 3,5 \text{ mm}^2$, $50 \mu\text{m}$ dick) als Elektrolysefleck mit $\varnothing = 3 \text{ mm}$ abgeschieden. Danach wird in einer Sputteranlage eine homogene, etwa $1 \mu\text{m}$ dicke Deckschicht aus Titan aufgebracht (10^{-2} mbar Argonatmosphäre, 25 min Sputterzeit). Der Aufbau eines solchen "Sandwichfilaments" ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

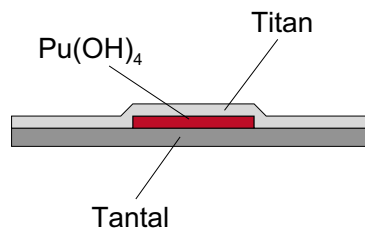


Abbildung 2.2: Filament zum atomaren Abdampfen von Plutonium.

Beim Heizen eines solchen Filamentes auf etwa $900 \text{ }^\circ\text{C}$ wird das Plutoniumhydroxid in Plutoniumoxid umgewandelt und diffundiert auf Grund der größeren Lösungsenthalpie für die Tantalunterlage im Vergleich zur Titan-Deckschicht bevorzugt in Richtung des Titans. Beim Durchdiffundieren durch das Titan wird dann das Plutoniumoxid zum atomaren Plutonium reduziert. Eine detaillierte thermodynamische Beschreibung der Filamente findet sich in [Eic96, Eic97].

Der Vorteil dieser Materialkombination ist eine effiziente Atomisierung des Plutoniums, verbunden mit einer geringen Oxid-Abdampftrate. Die relativ niedrige Arbeitstemperatur von $900\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ bewirkt, daß nur ein geringer Anteil des Plutoniums oberflächenionisiert wird und sich nur ein kleiner Anteil der Plutoniumatome in einem thermisch angeregten Zustand befindet. Mit der Boltzmann-Verteilung lassen sich die relativen Besetzungszahlen der niedrig liegenden Energieniveaus von Plutonium berechnen (J: Drehimpuls, E: Energie):

$$N_i/N_j = \frac{2J_i + 1}{2J_j + 1} \cdot e^{(E_j - E_i)/kT} \quad (2.1)$$

Bei einer Temperatur von $T \approx 1300 \text{ K}$ stehen etwa 80% der Atome für ein Anregungsschema mit dem Grundzustand als Ausgangsbasis zur Verfügung. Außerdem ist bei diesen

relativ niedrigen Temperaturen der Untergrund durch thermische Ionisation anderer Elemente gering.

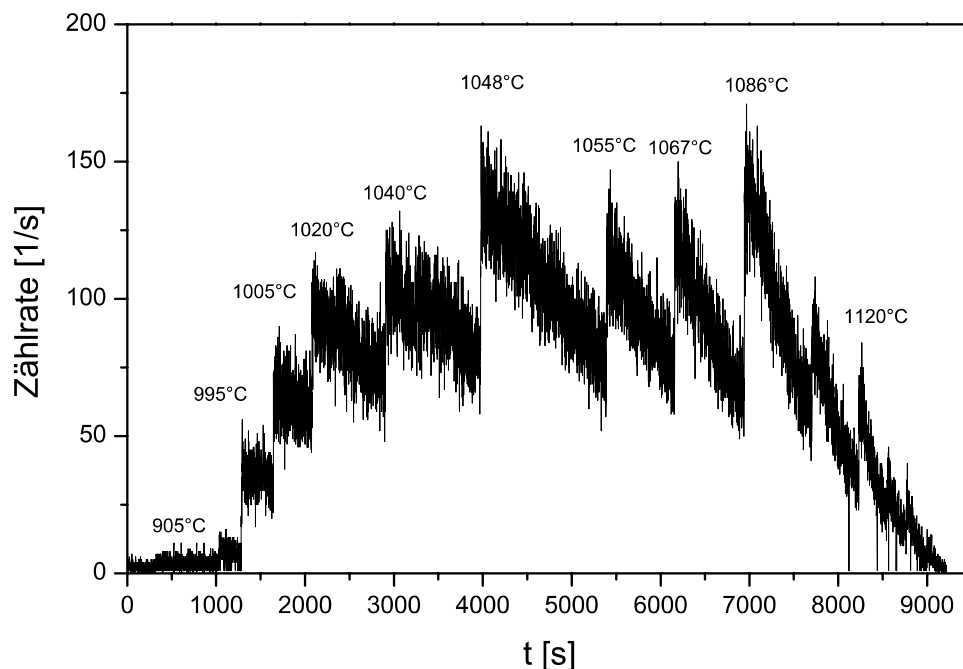


Abbildung 2.3: Abdampfverhalten des Plutoniums von einem Tantal-Titan Filament bei sukzessiver Temperaturerhöhung über 2,5 Stunden.

In [Erd94] wurde das Abdampfverhalten des Plutoniums von den oben beschriebenen Tantal-Titan Filamenten detailliert untersucht. Ein typisches Verhalten bei sukzessiver Temperaturerhöhung über einen Zeitraum von 2,5 Stunden ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Bei Temperaturen bis etwa 1050 °C ändert sich die Abdampftrate langsam genug, um längere spektroskopische Untersuchungen ohne Artefakte durch Änderung der Atomstrahlintensität durchführen zu können. Bei Umweltprobenmessungen kann die Meßzeit durch Erhöhen der Temperatur verkürzt werden.

2.3 Aufbau der RIMS-Apparatur

Die RIMS-Apparatur besteht aus zwei getrennten Teilsystemen: einem Festkörper-Lasersystem für die resonante Ionisation und einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (TOF) für den massenselektiven Ionennachweis. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das erst-

mals in [Klo97] beschriebene Lasersystem fertig aufgebaut und eingehend charakterisiert (Kapitel 3).

Lasersystem

An das Lasersystem für die Resonanzionisation werden unter Berücksichtigung der in dieser Apparatur verwendeten kontinuierlichen Atomstrahlquelle und dem gepulsten Ionnennachweis mit einem Flugzeitmassenspektrometer zwei wichtige Forderungen gestellt:

1. Das Lasersystem muß leistungsstark sein, um die atomaren Übergänge in möglichst allen Anregungsschritten zu sättigen. Dies kann bei gepulsten Systemen leichter erreicht werden als bei kontinuierlich arbeitenden.
2. Die Repetitionsrate des Lasersystems muß hoch sein, um möglichst viele der von der Atomstrahlquelle kontinuierlich abdampfenden Atome zu ionisieren.

Für das Element Plutonium mit seiner Ionisationsenergie von $6,0258 \text{ eV} \equiv 48601 \text{ cm}^{-1}$ (Kapitel 4.3 und [Koh95]) bietet sich ein dreistufiges Anregungsschema mit Wellenlängen im Sichtbaren wie in [Erd98] beschrieben an, d.h. die Verwendung von drei durchstimmbaren Lasern. Wenn die verwendeten Laser jedoch nur Licht mit einer geringeren Energie als 2 eV emittieren, muß das Licht mindestens eines Lasers frequenzverdoppelt werden.

Das verwendete Anregungsschema wird in Kapitel 4 diskutiert, der Aufbau des Lasersystems ist in Abbildung 2.4 dargestellt, und die Titan-Saphir-Laser werden in Kapitel 3 detailliert beschrieben.

Als Pumplaser wird der intern frequenzverdoppelte Nd:YAG-Laser *Clark ORC-1000* eingesetzt [Lif96,Klo97]. Der Laser arbeitet außerordentlich zuverlässig und erfordert an Wartungsarbeiten lediglich den Austausch der Pumplampe alle 700 – 900 Betriebsstunden. Er zeichnet sich durch eine hohe Repetitionsrate von bis zu 25 kHz und einer maximalen Ausgangsleistung von 50 W bei einer Wellenlänge von 532 nm aus. Die Dauer eines Laserpulses hängt von der Energie des einzelnen Pulses ab. Sie beträgt minimal 200 ns bei der für einen stabilen Betrieb maximalen Pulsenergie von 10 mJ , und wächst bei 1 mJ auf etwa 600 ns an. Auf Grund dieser langen Pulse lassen sich keine Farbstofflaser pumpen, da die Pulsleistung für das Anschwingen von Farbstofflasern zu gering und die

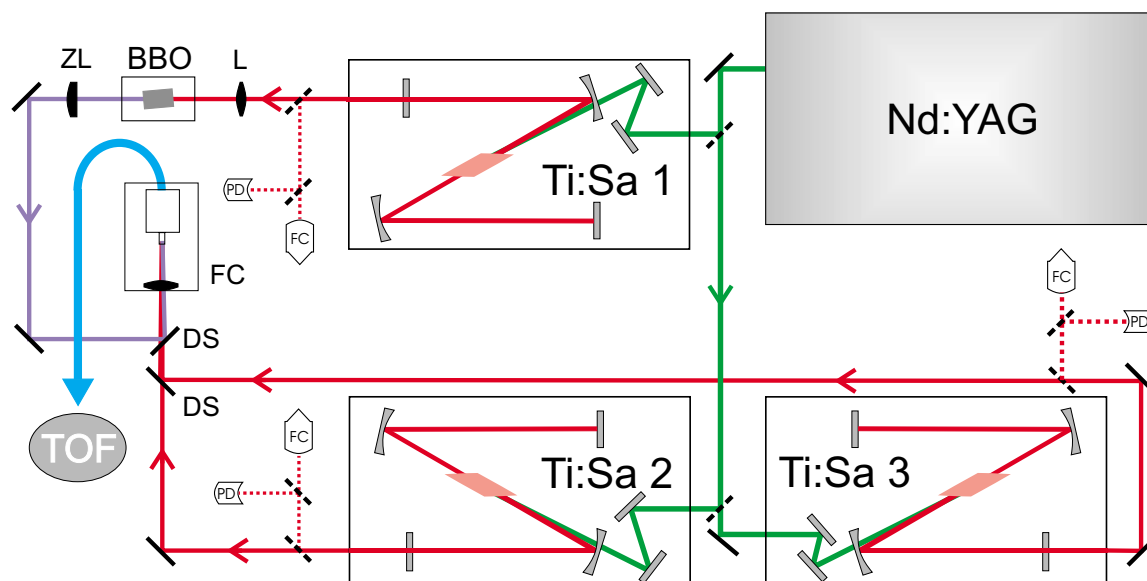


Abbildung 2.4: Aufbau des Lasersystems. L: Linse, ZL: Zylinderlinse, FC: Faser-Einkopplung, PD: Photodiode, BBO: Verdopplungskristall, DS: dichroitischer Spiegel.

Speicherzeiten, d.h. die Fluoreszenzlebensdauer der angeregten Zustände, in Farbstoffen zu kurz sind. Als geeignetes Medium für die durchstimmbaren Laser bietet sich deshalb der Titan-Saphir (Ti:Sa) Kristall mit einer langen Fluoreszenzlebensdauer von $3,2 \mu\text{s}$ an [Rap88].

Der Nd:YAG-Laser pumpt synchron drei Titan-Saphir-Laser, wobei das Pumplicht im Verhältnis 1,6:1:1 aufgeteilt wird. Bei einer Repetitionsrate des Nd:YAG-Lasers von $6,6 \text{ kHz}$ und einer Leistung von 50 W erhält man typische Ausgangsleistungen von $2,7 \text{ W}$ für Ti:Sa 1 und je $1,6 \text{ W}$ für Ti:Sa 2 und 3. Ein kleiner Teil eines jeden Ti:Sa-Strahls wird zu Diagnosezwecken ausgekoppelt. Mit Hilfe einer Photodiode (PD) in jedem Diagnosestrahl kann der zeitliche Überlapp aller drei Laser gleichzeitig überprüft werden. Die Reste der Diagnosestrahlen werden zur Wellenlängenbestimmung mit dem Wavemeter LM007 der Firma ATOS verwendet. Dieses zeichnet sich durch eine sehr hohe Genauigkeit von maximal $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 10^{-7}$ aus.

Zur schnellen Bestimmung der Wellenlängen aller drei Laser wird jeder Strahl in die Eingangsfasern (FC) eines faseroptischen Schalters (*JDS Uniphase*) eingekoppelt. Die Ausgangsfaser dieses Schalters ist auf das ATOS-Wavemeters justiert. Dadurch muß zum Umschalten der Wellenlängenmessung eines jeden Lasers keine aufwendige Justage optischer

Komponenten mehr durchgeführt, sondern nur noch der faseroptische Schalter betätigt werden. Mit Hilfe eines extern ansteuerbaren Controllers für diesen Schalter ist das auch durch das Meßprogramm möglich. Der Aufbau der Strahldiagnose ist in Abbildung 2.5 skizziert.

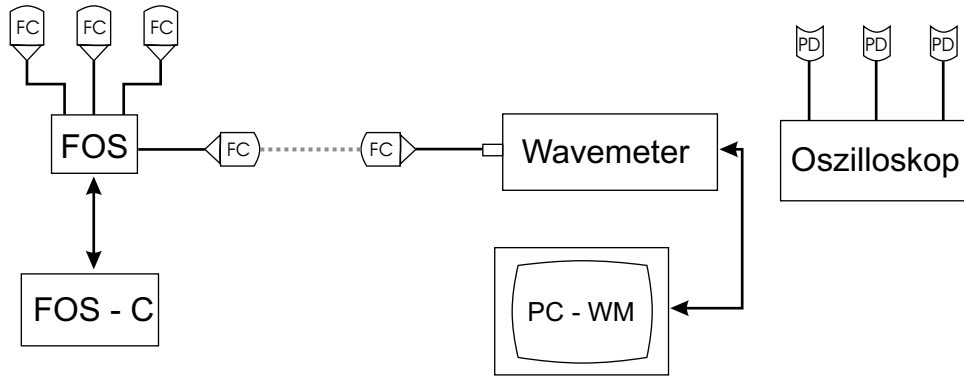


Abbildung 2.5: Messung der Wellenlängen und des zeitlichen Verhaltens der Titan-Saphir-Laser. FC: Faser-Einkopplung, FOS: Faseroptischer-Schalter, FOS-C: Controller für FOS, PD: Photodiode, PC-WM: Personal-Computer für Wavemeter

Da die Photonenenergien dreier Titan-Saphir-Laser mit jeweils maximal 14000 cm^{-1} nicht zur Ionisation von Plutonium mit einer Ionisationsenergie von 48601 cm^{-1} ausreichen, muß ein Laserstrahl frequenzverdoppelt werden. Dies geschieht mit Hilfe eines BBO-Kristalls ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) im single-pass Aufbau [Klo97]. Für die Intensität der frequenzverdoppelten Welle gilt [Boy92]:

$$I(2\nu) \propto I^2(\nu). \quad (2.2)$$

Wird für die Linienform der Grundwelle eine Gaußsche Linienform mit der Breite ω_G angenommen

$$I(\nu) \propto e^{-2\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\omega_G^2}}, \quad (2.3)$$

so folgt für die Intensität der frequenzverdoppelten Welle

$$I(2\nu) \propto e^{-4\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\omega_G^2}} \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow I(2\nu) \propto e^{-2\frac{(2\nu-2\nu_0)^2}{(\sqrt{2}\omega_G)^2}} \quad (2.5)$$

wieder eine Gaußsche Linienform mit der $\sqrt{2}$ -fachen Linienbreite

$$\omega_G(2\nu) = \sqrt{2} \cdot \omega_G(\nu). \quad (2.6)$$

Durch Verkippen des Kristalls läßt sich über den gesamten Wellenlängenbereich der Titan-Saphir-Laser Phasen Anpassung und somit Frequenzverdopplung mit einer Effizienz von 8 % erreichen. Da sich Übergänge zu niedrigen atomaren Niveaus im allgemeinen mit weniger Leistung sättigen lassen als Übergänge zwischen höher liegenden Niveaus, wird der frequenzverdoppelte Laser für den ersten Anregungsschritt verwendet.

Der Strahltransport zur Faser-Einkopplung wird mit hochreflektierenden, auf die jeweilige Wellenlänge optimierten dielektrischen Spiegeln mit Reflektivitäten $R > 99\%$ durchgeführt. Die Überlagerung der drei Strahlen erfolgt mit Hilfe zweier dichroitischer Spiegel (DS), die für die Reflektion der kürzeren und die Transmission der jeweils längeren Wellenlängen optimiert sind. Das Laserlicht wird durch eine $200\ \mu\text{m}$ dicke Multimodefaser zum Flugzeitmassenspektrometer geführt, was den Justageaufwand für einen optimalen Überlapp zwischen den einzelnen Laserstrahlen und dem Atomstrahl in der Wechselwirkungsregion gegenüber einem Strahltransport mit Spiegeln drastisch verringert. Die Faser-Einkopplung ist aus Mikrobank-Komponenten (*Linos*) aufgebaut und erlaubt zusammen mit der Faser eine Transmission aller drei Wellenlängen von über 60%.

Quellenregion

Das Design der Quellenregion orientiert sich an zwei Vorgaben: Für Ionisationspotentialmessungen, wie sie z. B. in [Erd98, Nun99, Wal01] und Kapitel 4.3 beschrieben sind, muß das elektrische Feld in der Wechselwirkungsregion von Atomstrahl mit dem Laserlicht genau definiert und möglichst homogen sein. Da durch das Heizen der Filamente sowohl thermische Ionen erzeugt werden als auch Elektronen aus dem Filamentmaterial austreten, die das Restgas ionisieren können, müssen beide durch einen geeigneten Potentialverlauf unterdrückt werden. Der Aufbau der Quellenregion ist in Abbildung 2.6 skizziert und in [Urb94] detailliert beschrieben.

Das Filament wird mit einem Heizstrom von bis zu $40\ \text{A}$ auf eine Temperatur von bis zu $1200\ \text{°C}$ geheizt. Die komplette Quellenregion ist auf ein Potential von $2,7\ \text{kV}$ gegenüber dem Rest der Apparatur hochgelegt. Die Spannungsversorgung der Quellenregion erfolgt über einen in [Ste97] beschriebenen Aufbau von ansteuerbaren Netzgeräten.

Zur effektiven Untergrundunterdrückung wird mit Hilfe einer Kupferelektrode zuerst ein Elektronenwall erzeugt. Dieser verhindert, daß vom Filament thermisch emittierte Elek-

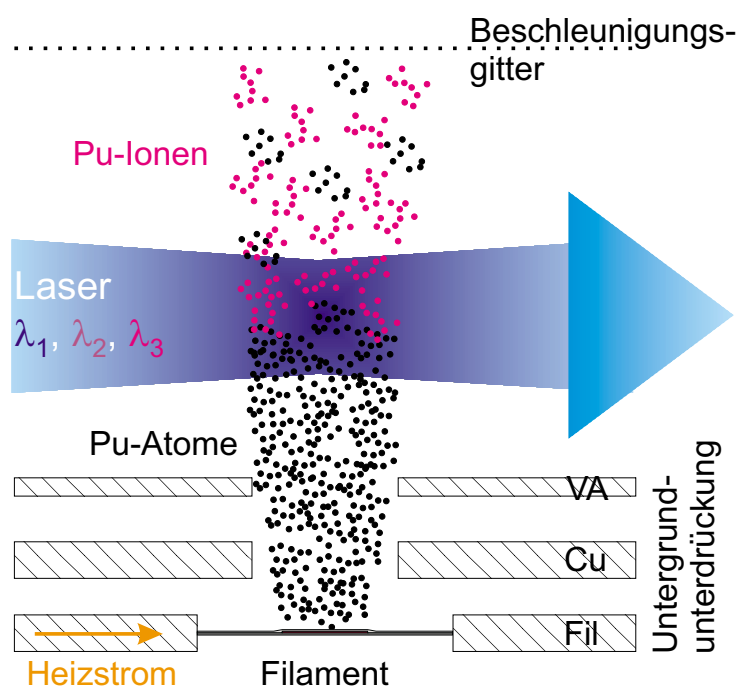


Abbildung 2.6: Detaildarstellung der Quellenregion mit Filament (Fil), Kupferelektrode (Cu), VA-Elektrode (VA) und Beschleunigungsgitter.

tronen in der Quellenregion beschleunigt werden, wodurch Restgasatome und -moleküle ionisiert werden könnten. Die an einer VA-Elektrode angelegte Spannung bildet einen Ionenwall, der vom Filament thermisch erzeugte Ionen zurückhält. Im Idealfall diffundieren also ausschließlich Atome in die Wechselwirkungsregion mit dem Laserlicht.

Durch Verwendung der ansteuerbaren Netzgeräte lassen sich die für eine effektive Untergrundunterdrückung notwendigen Spannungswerte genau und reproduzierbar einstellen. Diese Spannungen sind in der Tabelle 2.2 zusammengefaßt. Dabei ist zu beachten, daß sich die Spalte $U_{\text{eingestellt}}$ auf die im verwendeten Meßprogramm zu setzenden Spannungswerte bezieht. Die an den einzelnen Elektroden gegen Erde gemessenen und somit real anliegenden Spannungen sind in der Spalte $U_{\text{anliegend}}$ angegeben. Die Differenzen in diesen Spannungen ergeben sich aus dem Hochlegen der gesamten Quellenregion und aus der Verschaltung für den gepulsten Betrieb der Abzugsspannung. Das für die VA-Elektrode verwendete Netzgerät unterscheidet sich außerdem gegenüber dem im Meßprogramm eingerichteten Gerät dahingehend, daß die eingegebenen Spannungswerte um einen Faktor 2 größer sind als die vom Netzgerät gelieferten.

Spannungen	$U_{\text{eingestellt}}$ [V]	$U_{\text{anliegend}}$ [V]
Filament	35	2734
Cu-Elektrode	45	2741
VA-Elektrode	45	2721
Beschleunigungsgitter	1291	1293
Quellenregion	2700	2700

Tabelle 2.2: Auf geringen Untergrund optimierte Spannungen an der Quellenregion der TOF. Das Filament, die Cu- und VA-Elektroden und das Gitter sind über die Quellenregion auf eine Spannung von 2700 V hochgelegt. $U_{\text{eingestellt}}$ sind im Meßprogramm eingestellte Werte für die Spannungen, $U_{\text{anliegend}}$ die an den jeweiligen Elektroden gegen Erde gemessenen Spannungen.

Flugzeitmassenspektrometer

Erhalten verschieden schwere Teilchen die gleiche kinetische Energie, so hängt ihre Flugzeit für eine gegebene Strecke allein von ihrer Masse m ab. Der funktionale Zusammenhang lautet:

$$t \propto \sqrt{m}. \quad (2.7)$$

Durch Messung der Flugzeit verschieden schwerer Teilchen läßt sich also eine Massenseparation durchführen.

In dem Flugzeitmassenspektrometer werden ruhende Ionen auf einer kurzen Strecke durch ein elektrisches Feld auf die gleiche kinetische Energie beschleunigt. Nach dem Durchfliegen einer feldfreien Driftstrecke werden die Ionen mit einem Kanalplattendetektor nachgewiesen. Zum Zeitpunkt der Erzeugung der Ionen wird ein logischer Start-Puls generiert, durch das Auftreffen der Ionen auf den Detektor ein logischer Stop-Puls. Durch Messen der zwischen Start- und Stop-Pulsen vergangenen Zeiten läßt sich ein Flugzeitspektrum und somit ein Massenspektrum aufnehmen.

Das in dieser Arbeit verwendete Flugzeitmassenspektrometer wurde bereits in verschiedenen Arbeiten detailliert beschrieben [Rus89, Urb94, Koh95, Erd98]. Im folgenden wird nur der aktuelle experimentelle Aufbau vorgestellt, er ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Eine Detailansicht der Quellenregion gibt Abbildung 2.6 wieder.

einer höheren Anfangsgeschwindigkeit fliegen tiefer in den elektrostatischen Potentialwall des Reflektors, solche mit einer geringeren Geschwindigkeit werden früher reflektiert. Auf Grund der längeren Wegstrecke der schnellen Ionen treffen diese trotzdem gleichzeitig mit den langsamen Ionen auf den Detektor. Für eine detaillierte Beschreibung siehe [Boe92, Urb94]. Das Flugzeitmassenspektrometer wurde bis auf die Messungen zur Ionisationsenergie (Kapitel 4.3) im Reflektormodus betrieben. Die in der verwendeten Konfiguration erreichte Auflösung von $\frac{m}{\Delta m} \approx 600$ reicht für den isotopenselektiven Plutoniumnachweis aus.

Um Verluste in der Transmissionseffizienz des Spektrometers zu vermeiden, wird der Ionenstrahl mit Hilfe ionenoptischer Elemente auf die aktive Fläche des Detektors abgebildet. Die Ionenoptik besteht aus einem horizontalen und einem vertikalen Ablenkerpaar sowie aus drei elektrostatischen Linsen. Als Detektoren werden sowohl im Linear- als auch im Reflektorbetrieb ein Paar hintereinandergeschalteter Mikrokanalplatten (MCP) eingesetzt. Sie zeichnen sich durch eine sehr hohe Ionennachweiseffizienz von bis zu 60% und eine sehr geringe Untergrundzählrate aus. Die Registrierung eines Ions durch den Detektor liefert das Stop-Signal für die Aufnahme eines Flugzeitspektrums.

Die an den einzelnen ionenoptischen Elementen anliegenden Spannungen sind auf Transmission und Auflösung des Massenspektrometers optimiert und in Tabelle 2.3 zusammengefaßt.

Experimentsteuerung und Datenerfassung

Die Experimentsteuerung und Datenerfassung wird von einem Rechnersystem gesteuert, dessen wichtigste Komponente ein VME-Bus Rechner mit dem Echtzeit-Betriebssystem OS/9 für die eigentliche, schnelle Geräteansteuerung und Datenerfassung ist. Dieser Rechner ist via TCP/IP-Protokoll an einen gewöhnlichen PC angebunden, auf dem die Benutzerführung und die Datenhaltung implementiert sind [Koh95]. Vom PC aus lassen sich somit alle Geräte ansteuern und Meßsequenzen programmieren. Über eine Schrittmotorsteuerung (SMS) können die Wellenlängen der Laser durch Verkippen eines Etalons durchgestimmt werden, über programmierbare Netzteile wird die Quellenregion des Massenspektrometers mit Spannungen versorgt [Ste97].

Abbildung 2.8 zeigt das Blockschaltbild der Steuerung und Datenerfassung. Ein Pulsgene-

Spannungen	U [V]
Beschleunigungsgitter 1	1293
Beschleunigungsgitter 2	0
Ablenker horizontal	4
Ablenker vertikal	17
Einzellinse Quelle	2400
Einzellinse Linearteil	1000
Einzellinse Reflektorteil	1000
Reflektorgitter 1	0
Reflektorgitter 2	1636
Reflektorgitter 3	2930
MCP - Detektor	2100

Tabelle 2.3: Auf Transmission und Massenaufösung optimierte Spannungen an der TOF im Reflektorbetrieb.

rator (Master DDGG) generiert das Startsignal für einen Meßzyklus und triggert damit das Lasersystem. Ein Delay verzögert die optional gepulste Abzugsspannung des Flugzeitmassenspektrometers gegenüber dem Startsignal. Zur Einschränkung des Flugzeitpektrums auf den interessierenden Massenbereich wird der Time-to-Amplitude-Converter (TAC) ebenfalls über ein Delay gestartet. Ein weiteres Delay dient der Synchronisation des 100 MHz-Counters und des VME-Rechners mit dem Experiment. Mit Hilfe weiterer Delays können Zeitfenster am 100 MHz-Counter für Koinzidenzmessungen mit dem MCP-Detektorsignal gesetzt werden, um beispielsweise die Intensität eines Peaks im Flugzeitpektrum, d.h. eine Masse, zeitabhängig zu beobachten.

Die Ionen im Flugzeitmassenspektrometer erzeugen beim Auftreffen auf den MCP-Detektor ein Signal, das mit einem Timing-Filter-Amplifier (TFA) verstärkt wird. Im Constant-Fraction-Discriminator (CFD) wird ein von der Signalhöhe unabhängiger, aber mit dem Auftreffzeitpunkt der Ionen auf dem MCP zeitkorrelierter Puls erzeugt. Dieser wird mit einem Quad-Discriminator (QD) vervielfacht und einerseits auf die Zählereingänge des 100 MHz-Counters gegeben, um das Detektorsignal nach Flugzeiten (also Massen) getrennt aufzunehmen. Andererseits dient dieser Puls auch als Stop-Signal für den TAC. Die

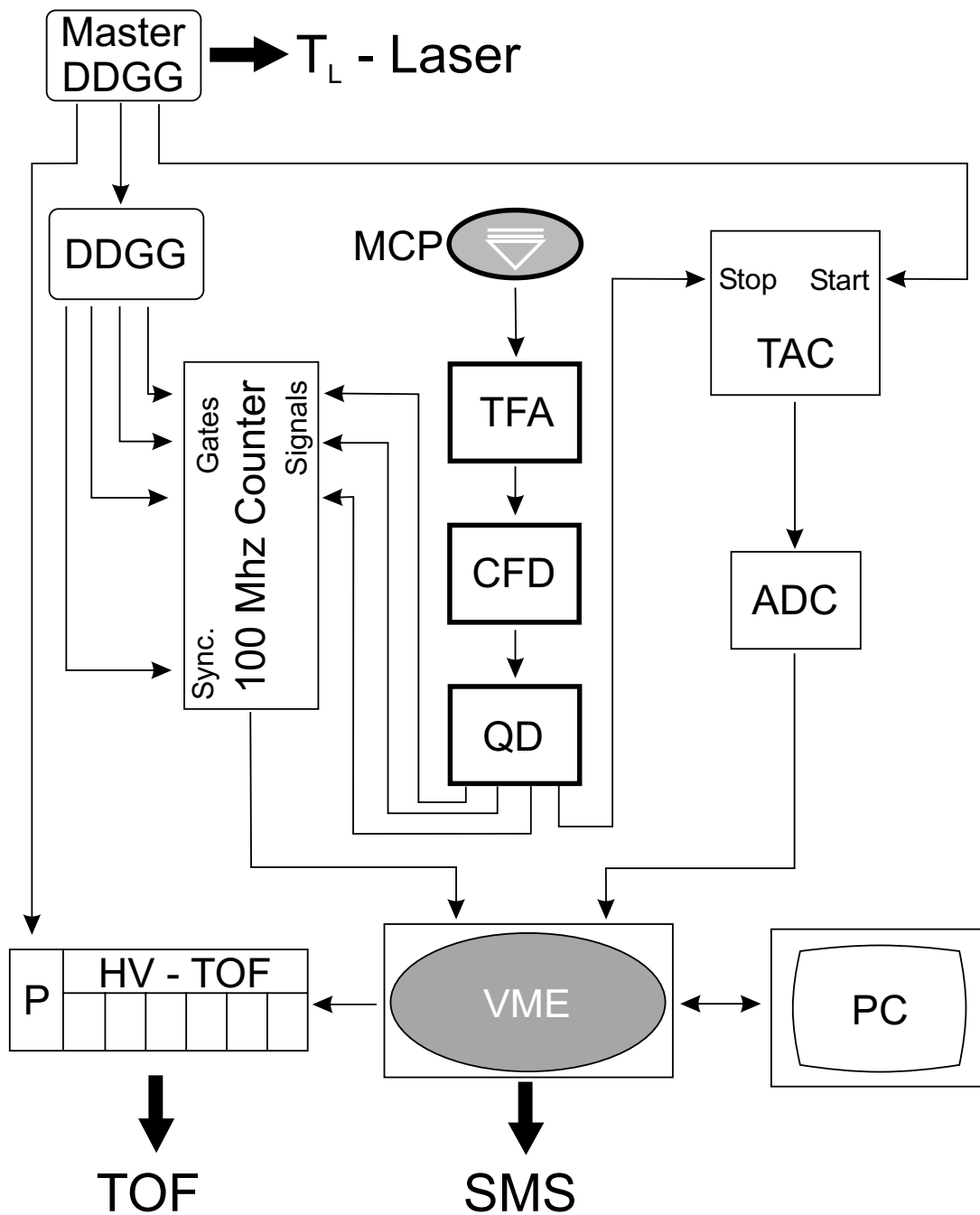


Abbildung 2.8: Blockschaltbild der Meßelektronik. T_L : Trigger Laser, DDGG: Digital Delay-Generator, MCP: Multichannelplate Detector, TFA: Timing-Filter-Amplifier, CFD: Constant-Fraction-Discriminator, QD: Discriminator, TAC: Time-to-Amplitude-Converter, ADC: Analog-to-Digital-Converter, P: Pulser, HV: Hochspannungsversorgung VME: Echtzeit Computer, PC: Personal-Computer, SMS: Schrittmotor Steuerung

Zeitdifferenz zwischen Start- und Stop-Puls wird mit einem Analog-to-Digital-Converter (ADC) digitalisiert und vom VME-Rechner eingelesen. Damit läßt sich ein komplettes Flugzeitspektrum aufnehmen. Dadurch, daß bei der Aufnahme des Flugzeitspektrums pro Startpuls nur maximal ein Stoppuls aufgenommen werden kann, darf pro Meßzyklus nur ein Ion auf den Detektor auftreffen. Ein zweites Ion würde nicht mehr registriert werden. Das bedeutet, daß die maximale Ionenzählrate durch die Datenaufnahme limitiert ist und wesentlich geringer sein muß als die Repetitionsrate des Meßzyklus.

3 Titan-Saphir Lasersystem

Als durchstimmbare Laser für die Resonanzionisation werden drei baugleiche Titan-Saphir (Ti:Sa) Laser eingesetzt. Der Titan-Saphir-Kristall zeichnet sich durch ein breites Fluoreszenzspektrum von $680 - 1100 \text{ nm}$ aus, das prinzipiell für den Laserbetrieb verwendet werden kann [Rap88]. Des Weiteren weist der Kristall eine hohe Zerstörschwelle auf, wodurch er in gepulsten Lasersystemen mit hohen Pulsintensitäten eingesetzt werden kann. Die wichtigste Eigenschaft aber, die diesen Laserkristall für den Einsatz in diesem Lasersystem prädestiniert, ist die lange Fluoreszenzlebensdauer des Laserübergangs von $3,2 \mu\text{s}$ [Mou86]. Dies bedeutet, daß die gesamte Energie des relativ langen Pumpimpulses des *Clark ORC-1000* von 200 ns im Kristall gespeichert werden kann, bevor sie durch den Laserpuls abgerufen wird.

Erste Erfahrungen mit einem vom *Clark ORC-1000* Laser gepumpten Titan-Saphir-Laser wurden in [Lif96] gewonnen. Der aktuelle Aufbau basiert auf einem kommerziellen Komponentensatz (*Optomechanix OMX-I*), der durch [Klo97] erste Modifikationen erhalten hat. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Lasersystem fertig aufgebaut und anschließend vom Entwicklungszustand in den Routineeinsatz überführt.

3.1 Aufbau der Titan-Saphir-Laser

Der prinzipielle mechanische Aufbau der Titan-Saphir-Laser ist in Abbildung 3.1 dargestellt und in [Klo97] detailliert beschrieben. Im folgenden wird der Aufbau kurz vorgestellt, und die notwendigen Modifikationen sowie die gemessenen Lasereigenschaften werden ausführlich dargestellt.

Der Pumpstrahl wird mit Hilfe einer Linse in den Kristall fokussiert und somit der Überlapp der Pumpstrahlmode mit der Resonatormode eingestellt. Der im Brewster-Winkel geschnittene Titan-Saphir Kristall befindet sich in der Mitte zwischen den zwei Hohlspiegeln eines 'Z'-Resonators. Die 'Z'-Form wurde für den Resonator gewählt, um mit Hilfe der Hohlspiegel den Astigmatismus des Kristalls zu kompensieren [Koe96].

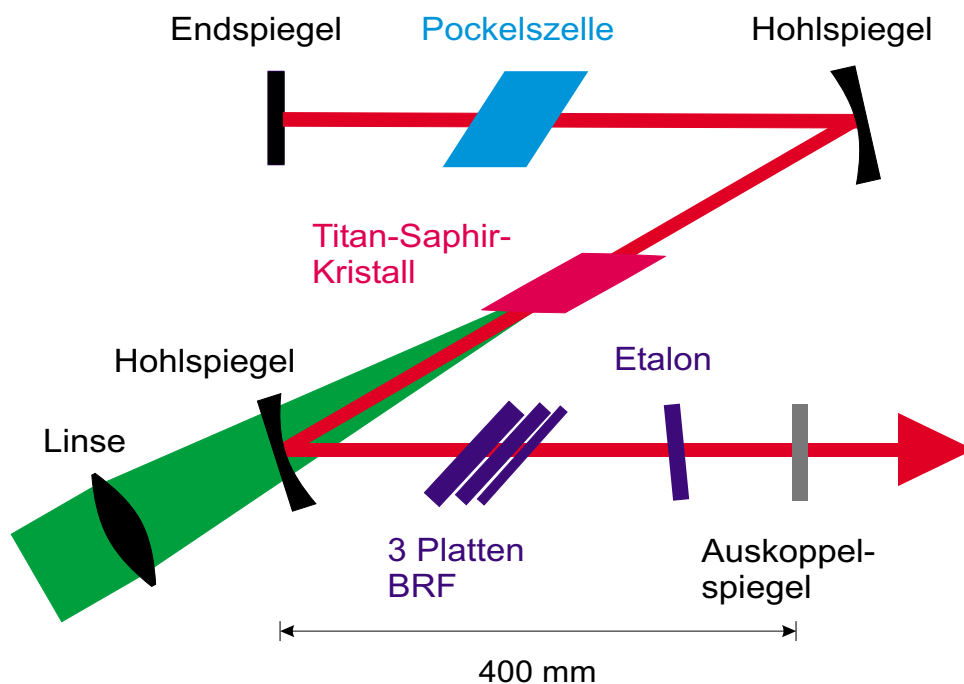


Abbildung 3.1: Skizzierter Aufbau der Titan-Saphir-Laser.

Als wellenlängenselektive Elemente kommen ein Drei-Platten-Birefringent-Filter (*Coherent*) mit einem Verhältnis der Plattendicken von 1:4:16 und einem freien Spektralbereich von 208 cm^{-1} bei 600 nm , sowie ein 300 GHz Etalon mit einer Reflektivität von $R = 0,65$ zum Einsatz. Eine Pockelszelle dient als Güteschalter des Resonators. Mit ihr läßt sich der Laser unabhängig von der genauen Charakteristik des Pumpulses einschalten, um auf diese Weise alle drei Laser zu synchronisieren.

Die wellenlängenselektiven Elemente lassen sich über eine Schrittmotorsteuerung verstellen, die in das in [Koh95] beschriebene Meßprogramm integriert ist. Die Ansteuerung der Pockelszellen ist ebenfalls in die Experimentsteuerung eingebunden; sie erhalten ihre Triggerimpulse vom Master-Trigger des Experiments. Die Verschaltung ist in Abbildung 3.2 skizziert.

Wellenlängenselektive Elemente

Die Wirkung des im Brewster-Winkel relativ zur Resonatormode angeordneten Birefringent-Filters beruht auf der wellenlängenabhängigen Polarisation durch Doppelbre-

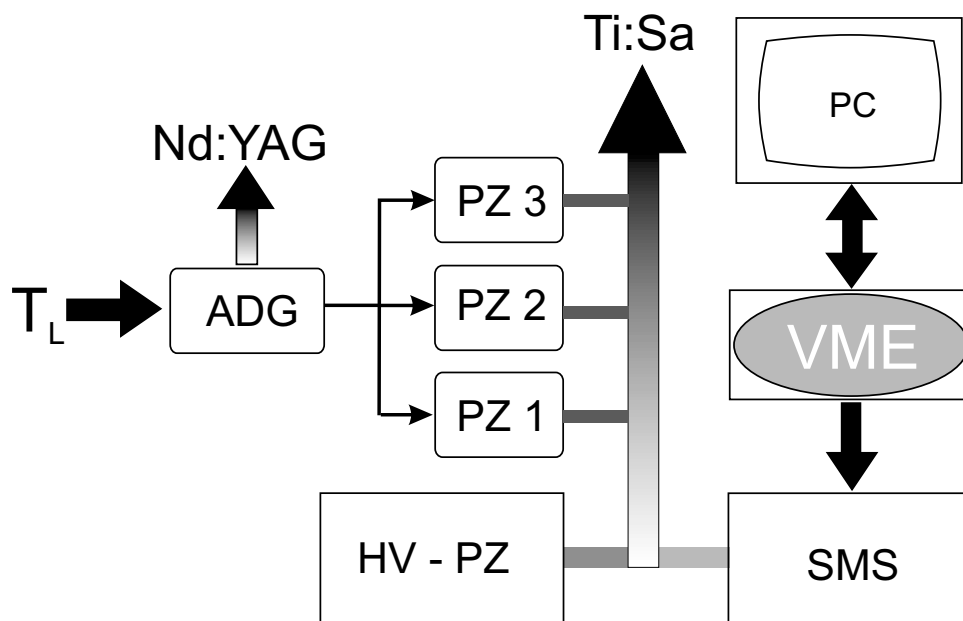


Abbildung 3.2: Ansteuerung der Ti:Sa-Laser. T_L : Trigger Laser, ADG: Analog-Delay-Generator, HV-PZ: Hochspannungsversorgung Pockelszellen, PZ 1-3: Pockelszellenschalter, SMS: Schrittmotorsteuerung, VME & PC: Meßrechner.

chung [Hod78,Pre80]. Zusammen mit den Brewsterflächen des Kristalls erhält man wellenlängenabhängige Verluste beim Umlauf der Lasermode im Resonator und dadurch eine Einschränkung der Linienbreite auf etwa 200 GHz . Durch Drehen des Filters ändert sich die Wellenlänge, für die die Verluste an den Brewsterflächen minimal sind, und der Laser läßt sich über einen breiten Wellenlängenbereich durchstimmen (siehe Abschnitt 3.2). Das Verdrehen des Birefringent-Filters ist mit Hilfe einer Schrittmotorsteuerung automatisiert und läßt sich mit dem oben beschriebenen Meßprogramm durchführen. Zum Test der Reproduzierbarkeit der Positionierung wurde ein Scan programmiert, wie er auch für Isotopenverhältnismessungen durchgeführt wird. Dabei fährt der Schrittmotor wiederholt drei Positionen an, und die jeweiligen Wellenlängen werden gemessen. Die Abweichungen vom Sollwert sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Der gekachelte (rote) Bereich markiert die Genauigkeit von $2,5\text{ cm}^{-1}$, mit der das Wavemeter laut Dokumentation die Wellenlänge eines 200 GHz breiten Lasers bestimmen kann. Der gestreifte (blaue) Bereich deutet die 200 GHz Linienbreite des Lasers an. Wie man an der Verteilung erkennt, ist die Reproduzierbarkeit der Positionierung innerhalb der Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung und der Linienbreite des Lasers ausreichend gut. Ein Problem für die automatische, kon-

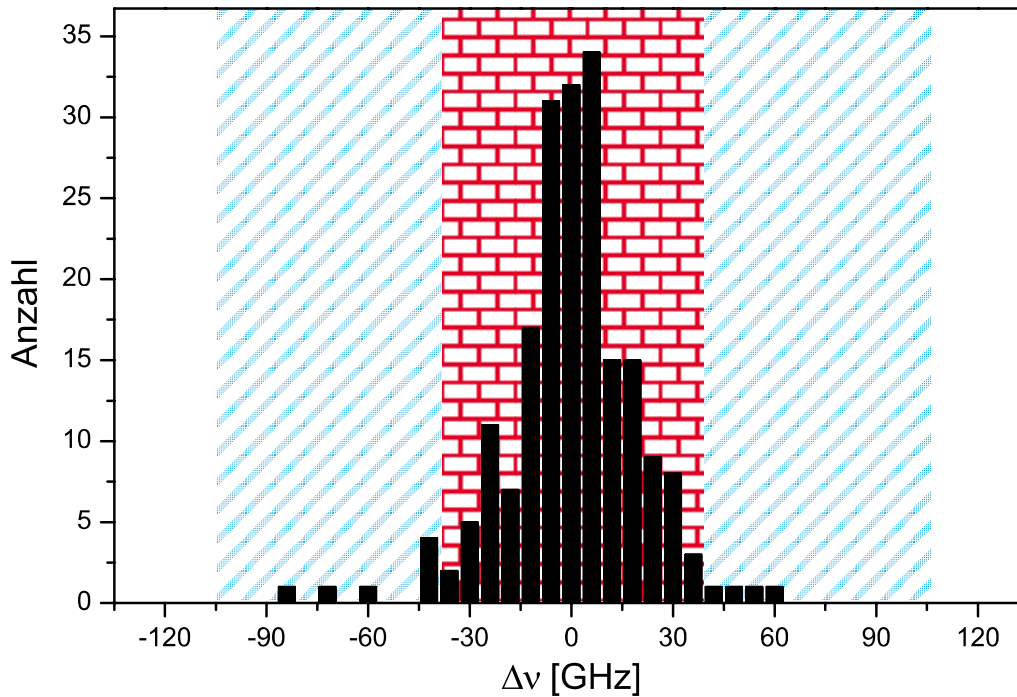


Abbildung 3.3: Statistik der mechanischen Birefringent-Positionierung der Ti:Sa-Laser. Rote Kacheln: Genauigkeit des Wavemeters bei breitbandigem Laserbetrieb; blaue Streifen: Linienbreite des Lasers bei ausschließlicher Verwendung des Birefringent-Filters.

tinuierliche Wellenlängendurchstimmung stellt noch ein Hystereseeffekt dar, der in der mechanischen Konstruktion der Filterhalterung begründet liegt.

Mit Hilfe des zweiten wellenlängenselektiven Elements, dem 300 GHz Etalon, wird die Linienbreite des Lasers auf $2 - 3\text{ GHz}$ eingeschränkt. Durch Verkippen des Etalons läßt sich der Laser ebenfalls schrittmotorgesteuert über einen Bereich von $250 - 300\text{ GHz}$ kontinuierlich und reproduzierbar verstimmen. Neben dem Test des Anfahrens fester Schrittmotorpositionen und Bestimmung der Abweichung der emittierten Wellenlänge von der eingestellten Wellenlänge wie beim Birefringent-Filter ist in diesem Falle auch das Hystereseverhalten zufriedenstellend getestet worden. Wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist, zeigt die Etalonpositionierung keinen Hystereseeffekt. Beim Zurückfahren auf die gleichen Schrittmotorpositionen wie bei der Hinfahrt werden vom Laser jeweils die gleichen Wellenlängen emittiert. Zu beachten ist die Genauigkeit von 4 GHz , mit der das Wavemeter laut Spezifikation die Wellenlänge eines $2 - 3\text{ GHz}$ breiten Lasers bestimmen kann.

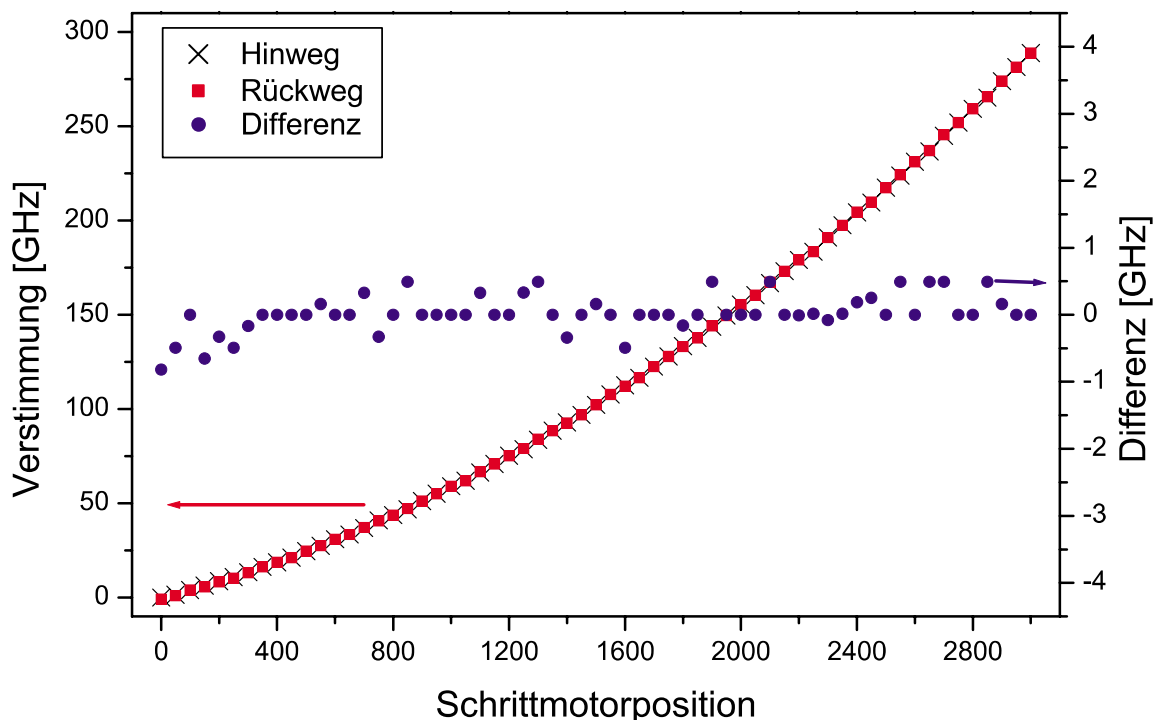


Abbildung 3.4: Etalon-Positionierung zur Überprüfung von Hystereseeffekten.

Pockelszelle

Der Zeitpunkt, zu dem der Titan-Saphir-Laser anschwingt, hängt stark von der Charakteristik des Pumpimpulses ab. Je energiereicher und kürzer der Pumpimpuls ist, desto früher beginnt der Laserpuls. Des Weiteren hängt der Zeitpunkt auch von der eingestellten Wellenlänge des Titan-Saphir-Lasers ab. Bei geringerer Ausgangsleistung, d.h. am Rand des Durchstimmbereichs (siehe Abbildung 3.7), beginnt der Laserpuls später als bei höherer Ausgangsleistung. Da bei der Resonanzionisation alle drei Laserstrahlen zeitgleich mit den Atomen wechselwirken müssen, ist eine Synchronisation der Laser unabdingbar. Gepumpt werden die Titan-Saphir-Laser jedoch von einem einzigen Pump Laser mit unterschiedlichen Pulsenergien. Das bedeutet, daß ein resonatorinterner Schalter für die Titan-Saphir Laser benötigt wird, mit dem die Laser vom Pumpimpuls zeitlich entkoppelt werden.

In dem realisierten Aufbau wird als Güteschalter für den Resonator eine Pockelszelle (*BPZ 8 von LINOS*) benutzt. Der verwendete Pockels-Effekt beruht darauf, daß in einem KDP (KH_2PO_4) Kristall die Polarisationsrichtung von linear polarisiertem Licht je nach ange-

legter Spannung um einen gewissen Winkel gedreht wird [Koe96]. Zusammen mit den im letzten Abschnitt bereits erwähnten polarisationsabhängigen Verlusten an den Brewster-Flächen im Resonator eröffnet dies die Möglichkeit, die Güte des Resonators mit einem elektrischen Schalter sehr schnell zu variieren. Die Phase des Laserlichts im Resonator wird nun mit Hilfe der Pockelszelle durch Anlegen einer $\lambda/4$ -Spannung von 4 kV um $\pi/4$ pro Durchgang gedreht, also um $\pi/2$ nach Reflektion am Endspiegel und zweitem Durchgang durch die Zelle. Dies entspricht einer Drehung der Polarisationsrichtung um 90° . Dann sind die Verluste an den Brewster-Flächen maximal und der Laser schwingt nicht an. Nachdem die Pumpulsenergie für jeden Laser komplett im Kristall gespeichert ist, wird die Hochspannung sehr schnell auf 0 V heruntergefahren. Die Polarisationsrichtung wird dann nicht mehr gedreht, die Verluste im Resonator werden wieder minimal, und der Laser schwingt an.

Die Ansteuerung der Pockelszellen ist ein Eigenbau der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physik (*EAF951007-1*); das zeitliche Verhalten von Hochspannung und Titan-Saphir-Laserpuls ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

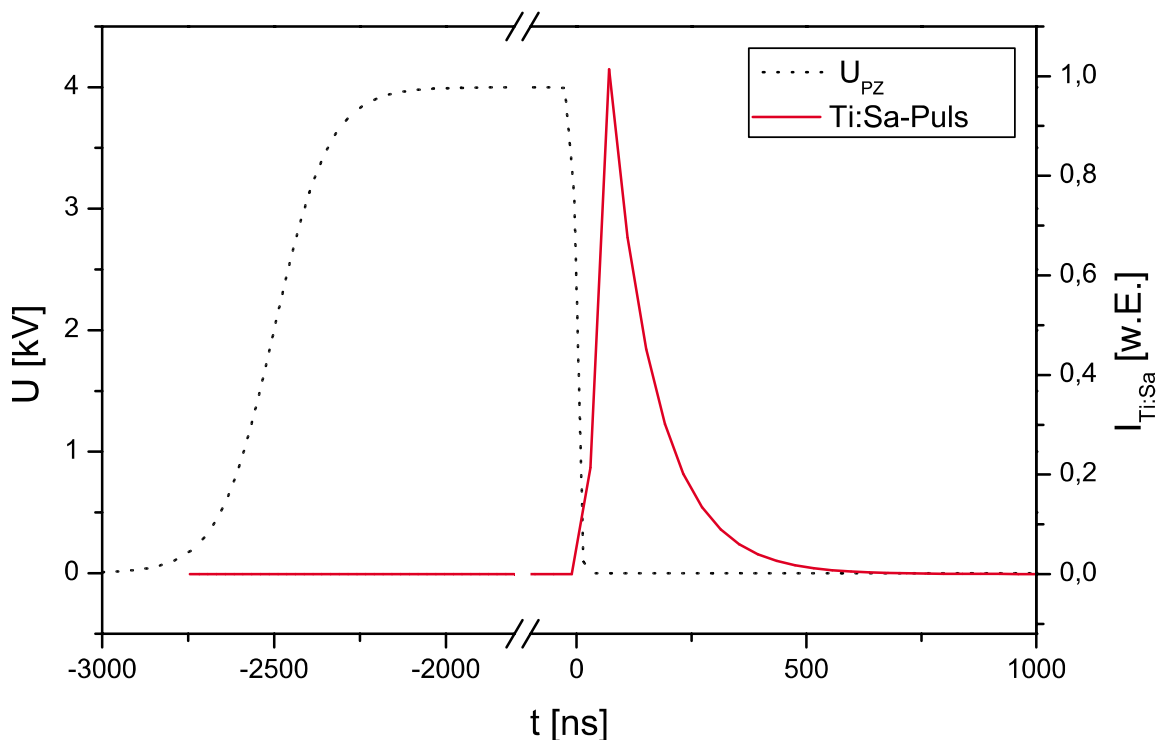


Abbildung 3.5: Schaltverhalten der Pockelszelle.

Mit einem langsamen Einschalter wird $1 - 10 \mu s$ vor dem Pumpimpuls die Hochspannung innerhalb von $\sim 230 ns$ auf $4 kV$ hochgefahren. Nach dem Pumpimpuls werden dann die Spannungen an allen drei Lasern synchron mit jeweils einem schnellen Hochspannungsschalter (*HTS 51/04 von Behlke*) innerhalb von $9 ns$ auf $0 V$ abgesenkt und dadurch die Laser eingeschaltet. Das zeitliche Verhalten der Titan-Saphir-Laserpulse wird in Kapitel 3.2 diskutiert.

3.2 Eigenschaften der Titan-Saphir-Laser

Im folgenden werden die für die Resonanzionisation wichtigen Eigenschaften der Titan-Saphir-Laser wie ihr Durchstimmbereich, die Linienbreite und das zeitliche Verhalten beschrieben.

Eine weitere Kenngröße eines Lasers ist die Abhängigkeit seiner Ausgangsleistung von der Leistung der Pumpimpulse. Für die Titan-Saphir-Laser mit all ihren Komponenten wie Birefringent-Filter, Etalon und Pockelszelle ist diese aus einer Meßserie erhaltene Kurve in Abbildung 3.6 dargestellt.

Der Laser ist auf die gleichen Parameter wie der dritte Anregungsschritt bei den in Kapitel 6 vorgestellten Messungen eingestellt: Die Wellenlänge beträgt $\lambda = 13028,80 cm^{-1} \equiv 767,5304 nm$, die Repetitionsrate $f = 6,6 kHz$ und die Pumpimpulsdauer $T_{Pump} = 250 ns$. Ein linearer Fit an die Meßwerte ergibt eine Laserschwelle für die Titan-Saphir-Laser in dieser Konfiguration von $E_{Schwelle} = 0,26(2) mJ/Puls$ und eine Effizienz (slope efficiency) von $dE_{Ti:Sa}/dE_{Pump} = 0,20(1)$. Auf mittlere Leistungen umgerechnet, liefern die Laser bei einer Pumpleistung von $9 W$ etwa $1,5 W$ bei einer Pulsdauer von etwa $80 ns$.

Spektrale Eigenschaften

Titan-Saphir-Laser besitzen wegen des sehr breiten Fluoreszenzspektrums des Kristalls von $680 - 1100 nm$ einen sehr breiten Durchstimmbereich von über $400 nm$. Eingestellt wird die gewünschte Wellenlänge mit Hilfe des Birefringent-Filters. Die Linienbreite des Lasers beträgt mit Birefringent-Filter etwa $200 GHz$. Durch das Reflektionsspektrum des verwendeten Spiegelsatzes und den freien Spektralbereich des Birefringent-Filters ist der

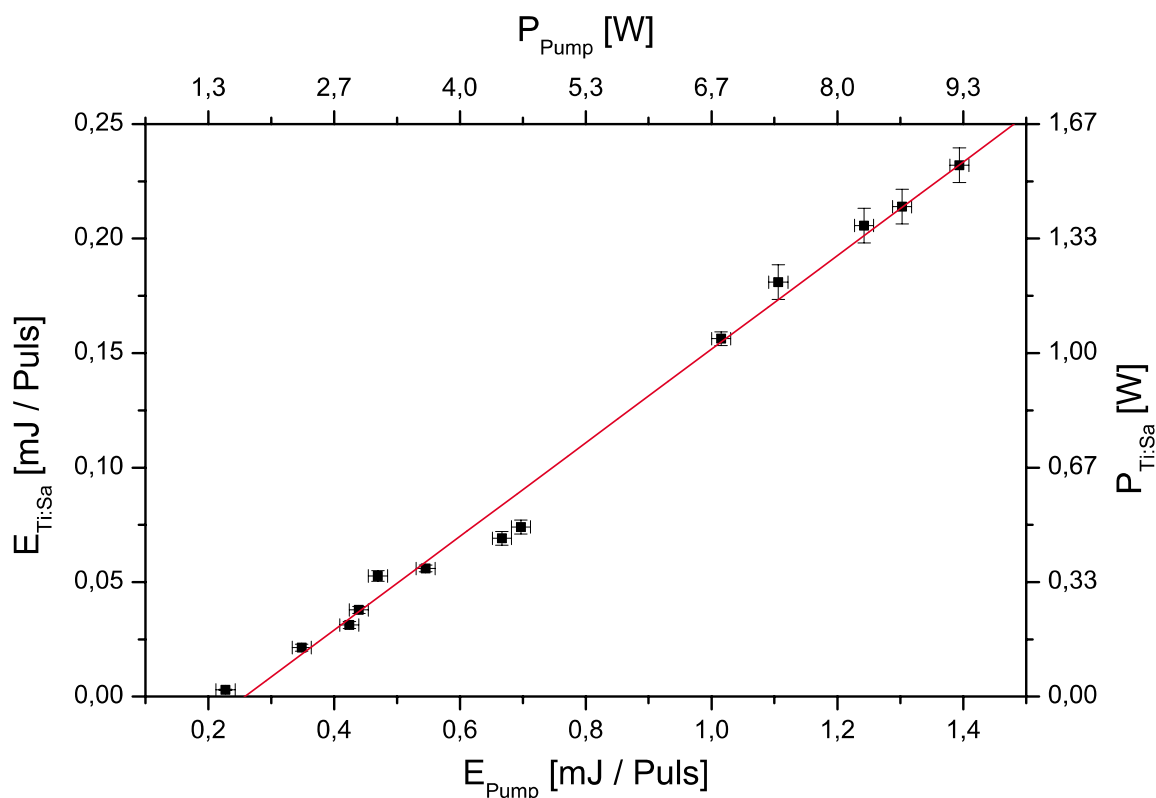


Abbildung 3.6: Energie der Titan-Saphir Pulse als Funktion der Pumpimpulsenergie mit Meßfehlern.

Abstimmbereich des realisierten Aufbaus auf Wellenlängen von etwa $730 - 880 \text{ nm}$ eingeschränkt. In Abbildung 3.7 ist die erzielbare Laserleistung über den gesamten Durchstimmbereich dargestellt.

Die erreichbaren Wellenlängen werden durch zwei Ordnungen des Birefringent-Filters abgedeckt. Im Bereich 1 werden von $750 - 880 \text{ nm}$ Effizienzen von $8 - 16\%$ erreicht. In einem 30 nm breiten Gebiet um 820 nm ist die Effizienz relativ gering, und der Laser neigt dazu, auf einer zweiten Mode bei einer um 45 nm kürzeren Wellenlänge anzuschwingen. Das läßt sich dadurch erklären, daß im Zusammenspiel des Fluoreszenzspektrums des Kristalls und des Reflektionsspektrums des verwendeten Spiegelsatzes die Mode bei der kürzeren Wellenlänge durch den Birefringent-Filter nicht mehr stark genug unterdrückt wird. Diese Mode schwingt dann neben der eingestellten Wellenlänge ebenfalls an. Je größer die Pumpimpulsenergie ist, desto stärker neigt der Laser zum Anschwingen auf der falschen Wellenlänge. Durch leichtes Verkippen der Endspiegel und des Birefringent-Filters läßt

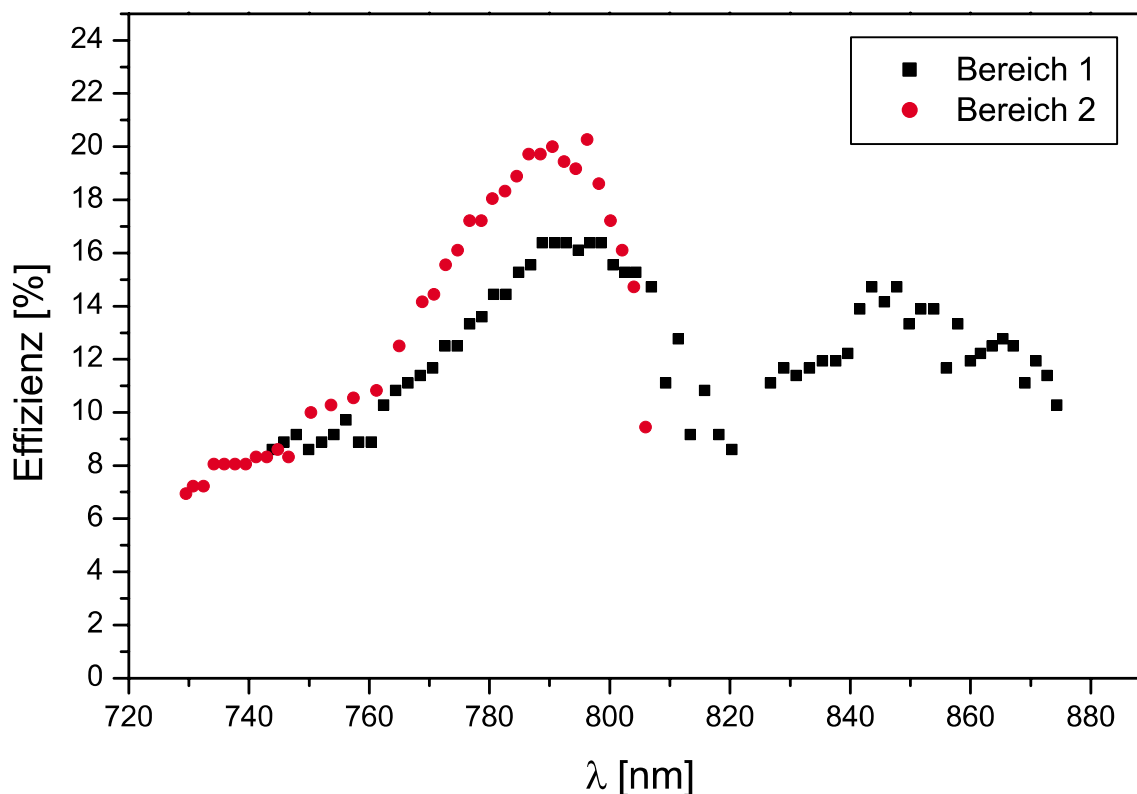


Abbildung 3.7: Durchstimmverhalten der Titan-Saphir-Laser mit Hilfe des Birefringent-Filters. Pumpleistung: $P \sim 10 \text{ W}$, Repetitionsrate $f = 6,6 \text{ kHz}$.

sich jedoch auch in diesem Bereich Single-Mode Betrieb erreichen. Der zweite Bereich des Birefringent-Filters liefert zwischen 730 und 805 nm eine höhere Konversionseffizienz von bis zu 20% . Das Maximum liegt mit 790 nm genau auf dem Fluoreszenzmaximum des Titan-Saphir Kristalls [Koe96].

Durch Verwendung eines anderen Spiegelsatzes ließe sich der Durchstimmbereich noch zu kürzeren oder längeren Wellenlängen erweitern, andererseits sind alle für die Resonanzionisation von Plutonium benötigten Wellenlängen (siehe Kapitel 4) erreichbar.

Die Linienbreite des Lasers wird durch das 300 GHz Etalon mit $R = 65 \%$ auf $2 - 3 \text{ GHz}$ verringert [Klo97]. Abbildung 3.8 zeigt einen Transmissionspeak des dritten Fizeau-Interferometers des ATOS Wavemeters bei $\lambda = 767,53 \text{ nm}$. Die Form des Transmissionspeaks entspricht der einer Airy-Funktion. Diese läßt sich jedoch in der Nähe ihres Maximums durch eine Lorentz-Funktion annähern. Die Transmissionspeaks lassen sich folglich näherungsweise recht gut durch eine Lorentz-Kurve als Responsefunktion des Interferometers

beschreiben. Wenn man also den Transmissionspeak von sehr schmalbandigem Laserlicht betrachtet, entspricht dieser einer Lorentz-Kurve.

$$I(\omega) = \frac{C}{\omega^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3.1)$$

Der Transmissionspeak eines breitbandigen Lasers ist somit die Faltung der Responsefunktion (Lorentzkurve) mit der Linienform des Lasers, wobei für die Linienform des Lasers ebenfalls eine Lorentz-Kurve angenommen wird.

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{C}{\omega^2 + (\gamma_1/2)^2} \cdot \frac{d\omega}{(\omega - \nu)^2 + (\gamma_2/2)^2} \quad (3.2)$$

ergibt

$$I(\nu) = 8\pi C \frac{\gamma_1^3 - \gamma_1^2\gamma_2 - \gamma_1\gamma_2^2 + \gamma_2^3 + 4(\gamma_1 + \gamma_2)\nu^2}{\gamma_1\gamma_2(\gamma_1^4 - 2\gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_2^4 + 4\nu^2(2\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2 + 4\nu^2))} \quad (3.3)$$

mit γ_1, γ_2 : Breiten des Lasers und des Interferometers.

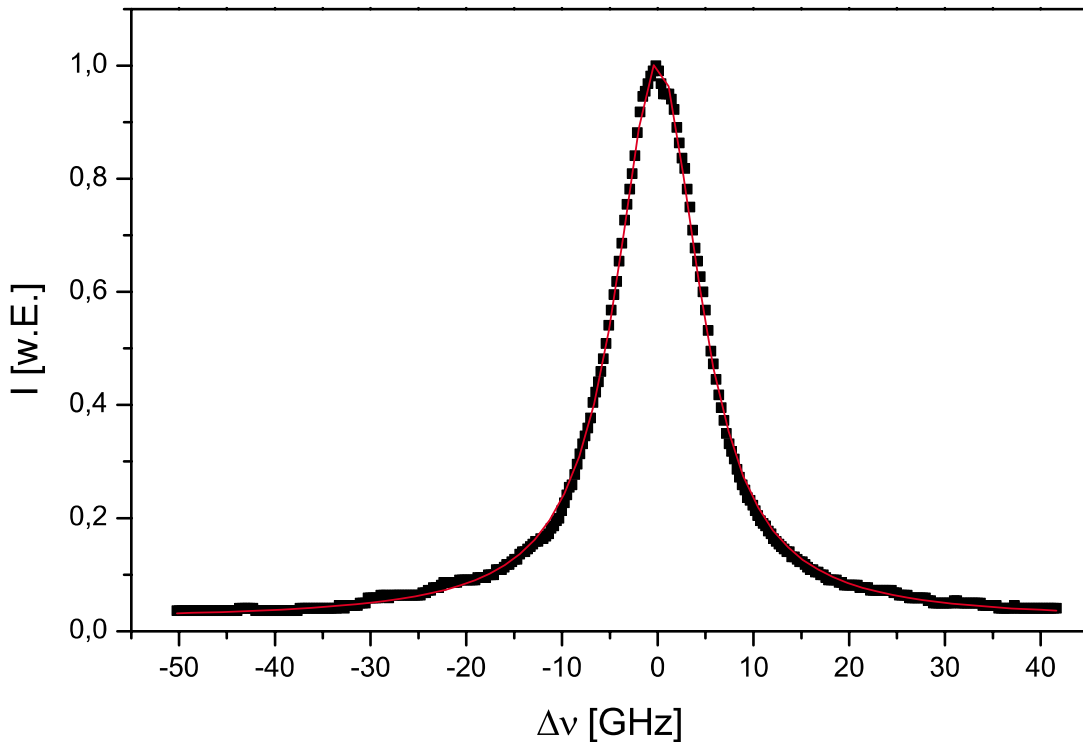


Abbildung 3.8: Linienbreite der Titan-Saphir-Laser. Interferenzbild des dritten Interferometers des ATOS-Wavemeters bei $\lambda = 767,53 \text{ nm}$ mit angeftitter Faltung zweier Lorentz-Kurven, eine für die Breite des Interferometers und eine für die zu bestimmende Laserlinienbreite.

Diese Funktion ist in Abbildung 3.8 an den Transmissionspeak angefitet. Mit einer Auflösung, d.h. Lorentz-Linienbreite des Wavemeters von $\gamma_1 = 8 \text{ GHz}$ ergibt sich eine Linienbreite der Titan-Saphir-Laser von $\gamma_2 \approx 2 \text{ GHz}$.

Das Etalon dient nicht nur der Einschränkung der Linienbreite des Lasers, sondern auch dem Durchstimmen über einen kleinen Wellenlängenbereich. In Abbildung 3.9 ist das Durchstimmverhalten durch Verkippen des Etalons in erster und zweiter Ordnung dargestellt. Der Bereich, in dem der Laser auf einer Mode läuft und somit ein problemloses, kontinuierliches Einstellen der Wellenlänge erlaubt, erstreckt sich über 300 GHz . Durch höhere Reflektionsverluste an den nicht perfekten Oberflächen des Etalons ist die Laserleistung in zweiter Ordnung deutlich geringer als in der ersten. Der Laser wurde bei dieser Messung auf die Mittenwellenlänge bei $\Delta\nu = 0 \text{ GHz}$ optimiert. Zum leichten Abfallen der Leistung an den Grenzen des Durchstimmbereichs trägt neben dem durch das Birefringent-Filter vorgegebene Leistungsprofil auch noch die Änderung des Strahlversatzes beim Durchgang des Laserlichts durch das Etalon bei.

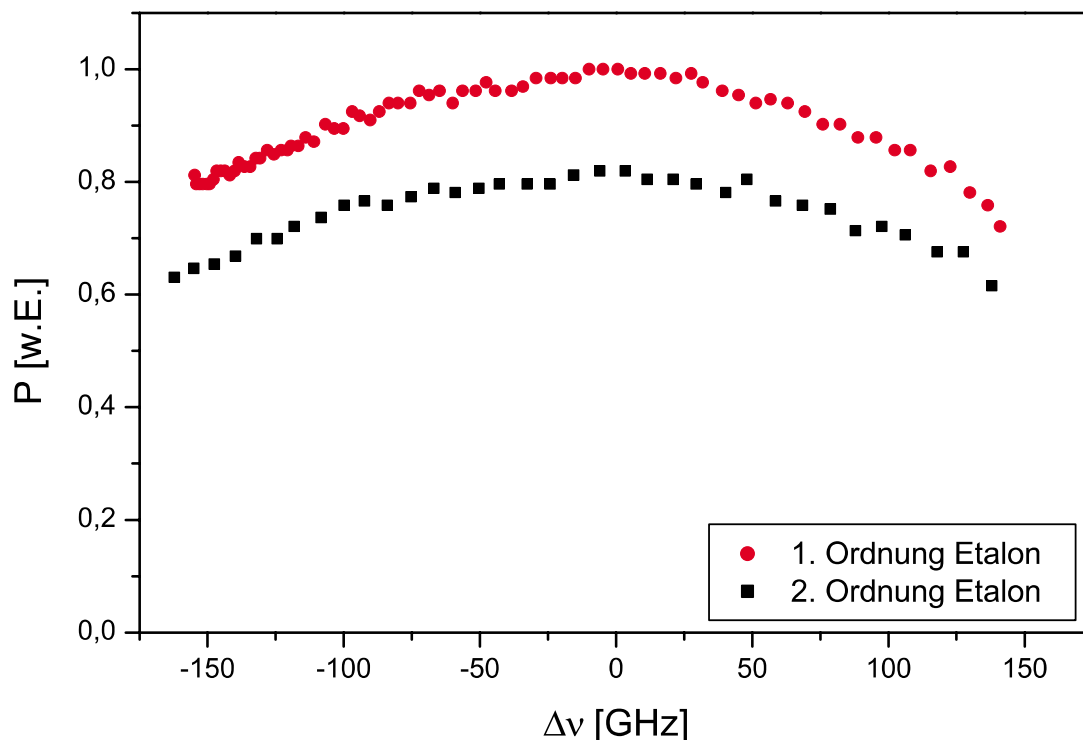


Abbildung 3.9: Durchstimmverhalten der Titan-Saphir-Laser mit dem Etalon in 1. und 2. Ordnung.

Da zur Kompensation der Isotopieverschiebung von Plutonium die Laser um maximal 12 GHz verstimmt werden müssen (siehe Kapitel 4.1 auf Seite 42), wird die Anpassung der Wellenlängen bei Isotopenverhältnismessungen ausschließlich mit Hilfe der Etalons durchgeführt. Die Leistungsabnahme der Laser von weniger als 5% bei diesen geringen Wellenlängenänderungen braucht bei Isotopenverhältnismessungen nicht berücksichtigt zu werden.

Zeitliches Verhalten

Die Verzögerung der Laserpulse gegenüber dem Pumpuls wird - wie oben beschrieben - über eine Pockelszelle gesteuert. In Abbildung 3.10 sind einige Titan-Saphir-Laserpulse relativ zum Pumpuls dargestellt, die Intensitätsverhältnisse sind nur zwischen den Ti:Sa-Pulsen richtig.

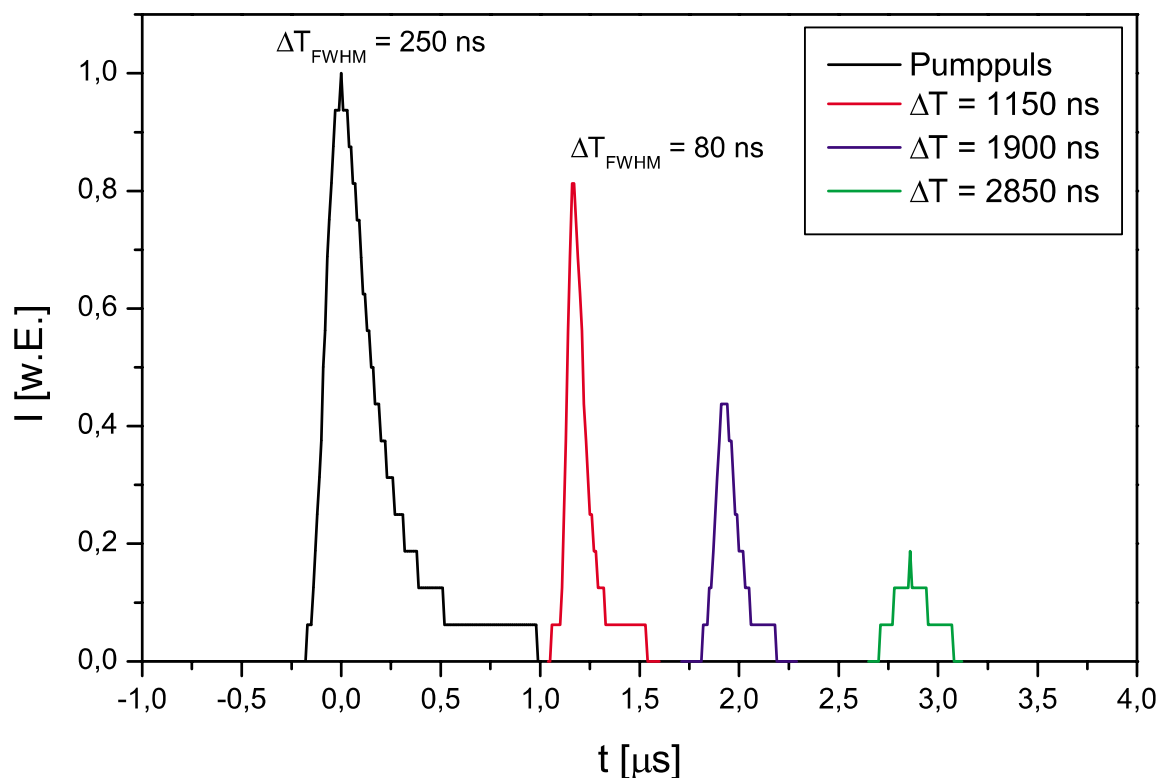


Abbildung 3.10: Zeitliche Verschiebung der Titan-Saphir Pulse relativ zum Pumpuls, Pulsenergie $E_{Pump} \approx 1,7\text{ mJ}$.

Man erkennt deutlich eine Abnahme der Titan-Saphir Pulsenergie bei gleichzeitiger Zu-

nahme der Pulsdauer. Bei einem zeitlichen Abstand zum Pumpimpuls von $\Delta T = 1150 \text{ ns}$ beträgt die Halbwertsbreite $\Delta T_{FWHM} = 80 \text{ ns}$ und wächst bei einem $\Delta T = 2850 \text{ ns}$ auf $\Delta T_{FWHM} \approx 170 \text{ ns}$ an. Bei geringem zeitlichem Abstand zum Pumpimpuls und einer Pumpimpulsenergie von $E_{Pump} > 2 \text{ mJ}$ beträgt die Pulsdauer der Titan-Saphir-Laser $\Delta T_{FWHM} \approx 70 \text{ ns}$.

Die Titan-Saphir Laserpulse lassen sich, wie in Abbildung 3.11 gezeigt, länger als 4000 ns relativ zum Pumpimpuls verzögern.

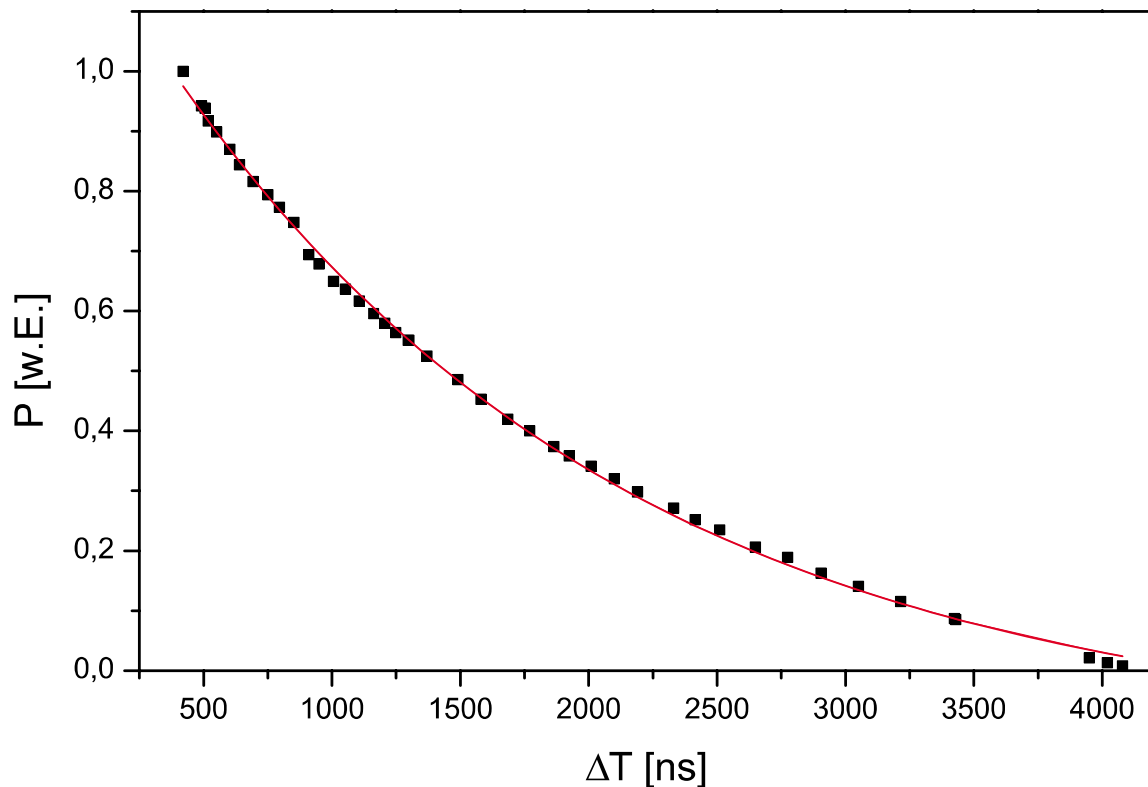


Abbildung 3.11: Laserleistung als Funktion der zeitlichen Verzögerung der Titan-Saphir Pulse relativ zum Pumpimpuls mit angefittem exponentiellen Abfall.

Betrachtet man die spontane Emission, d.h. die Fluoreszenz des angeregten Zustandes des Kristalls als einzige Verlustquelle, so müßte die Laserleistung mit der Fluoreszenzlebensdauer als Zeitkonstante exponentiell abfallen. Sie beträgt für den Laserübergang $\tau = 3,2 \mu\text{s}$ bei Raumtemperatur [Mou86, Rap88]. Der Fit eines exponentiellen Abfalls an die Kurve liefert eine Lebensdauer von $\tau = 1800(40) \text{ ns}$. Dies bedeutet, daß die Temperatur im Kristall deutlich höher sein muß oder aber ein weiterer Mechanismus zum

Leistungsverlust beiträgt. Laut [Mou86] benötigt man für eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 1800(40) \text{ ns}$ eine Temperatur von $T = 375 \text{ K}$. Diese Temperatur wird während des Laserbetriebs jedoch nicht erreicht. Wahrscheinlich spielt hier die Superradianz eine Rolle, bei der die angeregten Zustände durch induzierte Emission schnell entvölkert werden.

Zur Synchronisation der drei Titan-Saphir-Laser müssen die einzelnen Pulse nur um maximal 200 ns gegeneinander verschoben werden, so daß der Leistungsverlust gering bleibt.

4 Spektroskopie an Plutoniumisotopen

Um die Resonanzionisation in der Spurenanalytik einzusetzen, benötigt man ein effizientes Anregungsschema mit Wellenlängen, die mit dem verwendeten Lasersystem gut erreichbar sind. Die Wellenlängen des in [Erd98] beschriebenen Anregungsschemas mit $\lambda_1 = 586,492 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 665,568 \text{ nm}$ und $\lambda_3 = 577,279 \text{ nm}$ wurden von dem in Kapitel 1 erwähnten alten Kupferdampf- / Farbstofflaser-System geliefert. Da diese Wellenlängen von den Titan-Saphir-Lasern nicht erzeugt werden können, wurden verschiedene andere Anregungsschemata getestet [Klo97]. Abbildung 4.1 zeigt das im Vergleich zu anderen möglichen Anregungsleitern effizienteste Schema. Zum Erreichen der Ionisationsenergie von Plutonium von $48601(2) \text{ cm}^{-1} \equiv 6,0258(2) \text{ eV}$ werden drei Photonen verwendet.

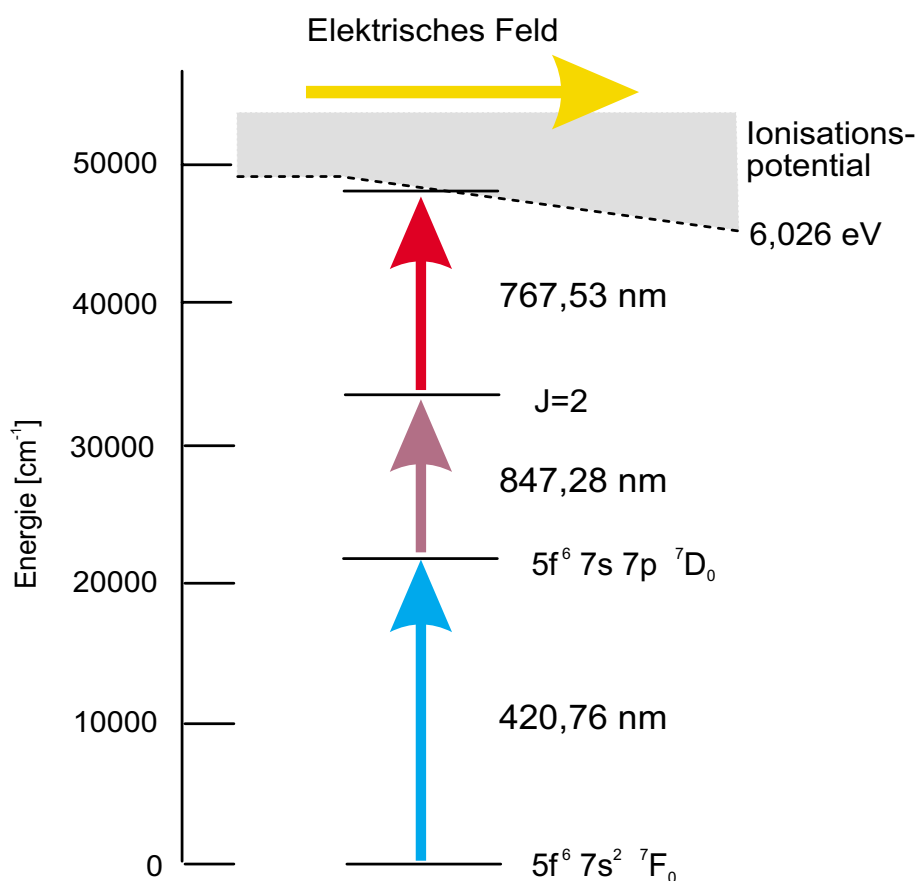


Abbildung 4.1: Effizientes Anregungsschema für Plutonium bei Verwendung der Titan-Saphir-Laser.

Ausgehend vom $5f^6 7s^2 {}^7F_0$, $J = 0$ Grundzustand des Plutoniums wird mit einer Wellenlänge von $420,76 \text{ nm} \equiv 23767 \text{ cm}^{-1}$ der erste angeregte Zustand $5f^6 7s 7p {}^7D_0$, $J = 1$ bevölkert. Von dort aus wird mit $847,28 \text{ nm} \equiv 11802 \text{ cm}^{-1}$ ein Zustand populiert, von dem nur sein Drehimpuls $J = 2$ bekannt ist. Ein hochliegender, sehr effizient anregbarer Rydbergzustand wird mit $767,53 \text{ nm} \equiv 13029 \text{ cm}^{-1}$ erreicht. Dieser liegt nur etwa 4 cm^{-1} unterhalb der Ionisationsenergie (siehe auch Tabelle 4.2 auf Seite 56) und wird sehr schnell feldionisiert, wozu bereits eine elektrische Feldstärke von etwa $0,5 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ ausreicht.

Um Ultrapurenanalyse an Plutonium mittels RIMS betreiben zu können und insbesondere zur genauen Bestimmung von Isotopenverhältnissen mit dieser Methode sind spektroskopische Untersuchungen an den interessierenden Plutoniumisotopen unabdingbar. Neben der möglichst genauen Bestimmung der Isotopieverschiebungen mit dem verwendeten Lasersystem wurde noch der Einfluß der Hyperfeinstruktur beim Plutonium-Leitisisotop ${}^{239}\text{Pu}$ mit Kernspin $I = 1/2$ untersucht. Bei ${}^{241}\text{Pu}$ mit $I = 5/2$ war eine Untersuchung der Hyperfeinstruktur wegen der zu geringen vorhandenen Materialmenge nicht möglich. Die Kenntnis des Sättigungsverhaltens der Übergänge, auch als ein Weg zur Vermeidung von Problemen auf Grund der Hyperfeinaufspaltung, ist ebenfalls notwendig.

Im letzten Teil dieses Kapitels werden noch Messungen zur Isotopenabhängigkeit der Ionisationsenergien von ${}^{239}\text{Pu}$ und ${}^{244}\text{Pu}$ vorgestellt.

4.1 Isotopieverschiebungen

Während der Messung von Isotopenverhältnissen mit der RIMS darf kein Isotop bei der Anregung und Ionisation bevorzugt werden. Dazu müssen die Wellenlängen der Übergänge in den drei Anregungsschritten für alle relevanten Plutoniumisotope unter Berücksichtigung der Laserlinienbreiten möglichst genau bekannt sein. Nur dann ist gewährleistet, daß bei Messungen die Laser für jedes Isotop in der Mitte der jeweiligen Resonanzkurve stehen und somit die gleichen Ionisationseffizienzen erzielt werden können.

Zur Bestimmung der Übergangswellenlängen wurden zuerst alle drei Laser auf die Mitte der Resonanzen des jeweiligen Isotops eingestellt. Nacheinander wurden dann die Laser mit einer Schrittweite von $0,5 - 1 \text{ GHz}$ über die Resonanz verstimmt, die Ionenzählrate

aufgenommen und gleichzeitig die Wellenlänge mit dem ATOS-Wavemeter gemessen. Die Laserleistungen betragen dabei $P_1 = 1 \text{ mW}$ im ersten, $P_2 = 50 \text{ mW}$ bzw. 17 mW im zweiten und $P_3 = 600 \text{ mW}$ im dritten Schritt. Sie lagen für alle Anregungsschritte im Bereich der einfachen Sättigung (siehe Abbildung 4.5 auf Seite 50) und stellten somit einen Kompromiß dar zwischen der Vermeidung von Sättigungsverbreiterungen und dem Verlust an Ionisationseffizienz.

Für die Plutoniumisotope mit gerader Massenzahl ist die Vermessung der Übergänge in allen drei Anregungsschritten beispielhaft anhand von ^{244}Pu in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die Fehlerbalken im Plot sind 1σ -Fehler aus der Zählstatistik. An die Zählraten im ersten (a) und zweiten (b) Anregungsschritt wurden Gaußkurven angepaßt:

$$I(\Delta\nu) = I_0 \cdot e^{-2\frac{(\Delta\nu - \Delta\nu_0)^2}{\omega_G^2}} \quad (4.1)$$

Diese stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Die leichte Überschätzung der Zählrate bei $|\Delta\nu| > 4$ bzw. 2 GHz im ersten bzw. zweiten Schritt und die leichte Unterschätzung für $|\Delta\nu| < 4$ bzw. 2 GHz deuten auf erste Anzeichen von Sättigung hin, wie sie ausgeprägt in Abbildung 4.6 auf Seite 51 zu sehen sind.

Die Wellenlänge der Linienmitte liegt für den ersten Übergang bei $\lambda_1 = 23765,76(2) \text{ cm}^{-1}$ und bei $\lambda_2 = 11802,84(1) \text{ cm}^{-1}$ für den zweiten. Die Linienbreiten betragen $\omega_G = 5,3(1) \text{ GHz}$ im ersten und $\omega_G = 3,7(1) \text{ GHz}$ im zweiten Anregungsschritt. Die Fehler sowohl für die Wellenlänge als auch die Linienbreite ergeben sich aus dem Fehler bei der Anpassung der Gaußkurve an die Meßwerte.

Die gemessenen Kurven sind wieder eine Faltung der Laserlinie mit dem atomaren Übergang des Plutoniums. Da die Laserlinienbreite in [Klo97] zu $2 - 3 \text{ GHz}$ gemessen und in Kapitel 3 zu etwa 2 GHz abgeschätzt wurde, stammt der überwiegende Beitrag zu den hier gemessenen Linienbreiten von den Lasern. Ein weiterer Hinweis dafür ist die um den Faktor $\sqrt{2} \approx 5,3/3,7$ größere Linienbreite im ersten Schritt im Vergleich zum zweiten. Da das Laserlicht für den ersten Übergang durch Frequenzverdopplung des Titan-Saphir-Lasers erzeugt wird, ist die Linienbreite der verdoppelten Welle wie in Kapitel 2.3 beschrieben um den Faktor $\sqrt{2}$ größer als die der Grundwelle.

Die Dopplerbreite

$$\omega_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}} \quad (4.2)$$

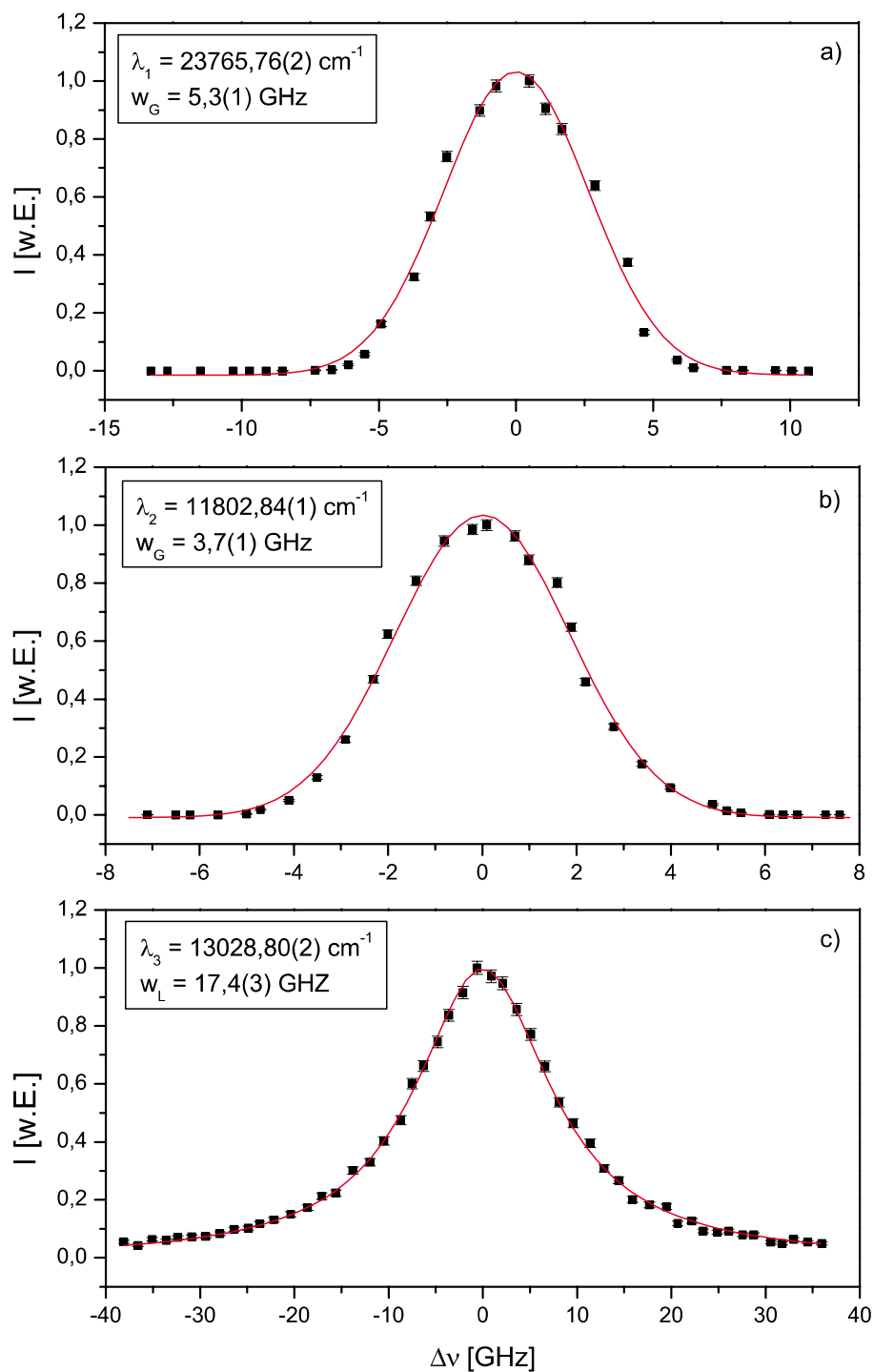


Abbildung 4.2: Scan der Laser über alle drei Anregungsschritte von ^{244}Pu . An die Meßwerte im ersten (a) und zweiten (b) Schritt ist jeweils eine Gauß-Kurve angefitet, im dritten (c) eine Lorentz-Kurve. Die Fehlerbalken sind 1σ -Fehler aus der Zählstatistik.

des ersten Übergangs von ^{244}Pu beträgt bei einer Temperatur von $T \approx 1300\text{ K}$ nur etwa $\omega_D \approx 1\text{ GHz}$.

Für den dritten Anregungsschritt (c) läßt sich sehr gut eine Lorentzkurve mit einer Linienbreite von $\omega_L = 17,4(3)\text{ GHz}$ an die gemessene Kurve anpassen:

$$I(\Delta\nu) = I_0 \cdot \frac{\omega_L}{(\Delta\nu - \Delta\nu_0)^2 + (\omega_L/2)^2} \quad (4.3)$$

Da die Laserlinienbreite mit $2 - 3\text{ GHz}$ deutlich geringer ist, wird diese Breite nicht vom Laser, sondern ausschließlich durch den atomaren Übergang bestimmt.

Für das wichtigste Isotop mit ungerader Massenzahl - ^{239}Pu - sind die Übergänge in Abbildung 4.3 dargestellt. Im ersten Anregungsschritt (a) läßt sich wieder eine Gaußkurve mit einer Breite von $\omega_G = 5,0(1)\text{ GHz}$ sehr gut anpassen. Die Mittenwellenlänge beträgt hier $\lambda_1 = 23766,32(2)\text{ cm}^{-1}$.

Das Isotop ^{239}Pu hat einen Kernspin von $I = 1/2$ und somit eine Hyperfeinstruktur seiner atomaren Niveaus. Der Übergang vom Grundzustand mit $J = 0$, $F = 1/2$ in den ersten angeregten Zustand ($J = 1$, $F = 1/2$ oder $F = 3/2$) spaltet somit in zwei Linien auf mit einem Energieunterschied von $0,129\text{ cm}^{-1} \equiv 3,87\text{ GHz}$ [Ger68, Bla92, Kun01]. Diese Hyperfeinaufspaltung ist im Spektrum in Abbildung 4.3 (a) jedoch nicht zu erkennen. Die Breite des Übergangs wird maßgeblich von der Laserlinienbreite nach Frequenzverdopplung von etwa 4 GHz bestimmt. Deshalb kann die Aufspaltung nicht aufgelöst werden. Die angegebene Mittenwellenlänge des Übergangs bezieht sich hier somit auf den Schwerpunkt des Hyperfeindoublets dieses Übergangs.

Beim zweiten Anregungsschritt (b) hingegen ist deutlich eine Schulter im Spektrum zu erkennen. An diesen Übergang lassen sich zwei Gaußkurven entsprechend zweier Hyperfeinlinien anpassen. Der Abstand der schwächeren zur stärkeren Linie bei $\lambda_2 = 11802,49(2)\text{ cm}^{-1}$ beträgt $\Delta E_{HFS} = 0,15(1)\text{ cm}^{-1} \equiv 4,5(2)\text{ GHz}$. Zu diesem Übergang ist laut [Bla92] keine Hyperfeinaufspaltung bekannt. Die Breiten der einzelnen angepaßten Hyperfeinlinien betragen wiederum etwa $\omega_G \approx 3,5\text{ GHz}$. Bei einem Gesamtdrehimpuls des zweiten angeregten Zustandes von $F = 5/2$ bzw. $F = 3/2$ bei einem $J = 2$ sind eigentlich drei Linien zu erwarten [Kop58]. Die relative Intensität der dritten Linie beträgt jedoch nur etwa 10 % der stärksten und ist bei einer Lage in der Flanke einer Linie mit dem verwendeten Lasersystem nicht mehr aufzulösen. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden angefitzten Linien von $I_1/I_2 \approx 2$ stimmt recht gut mit einem erwarteten Verhältnis von

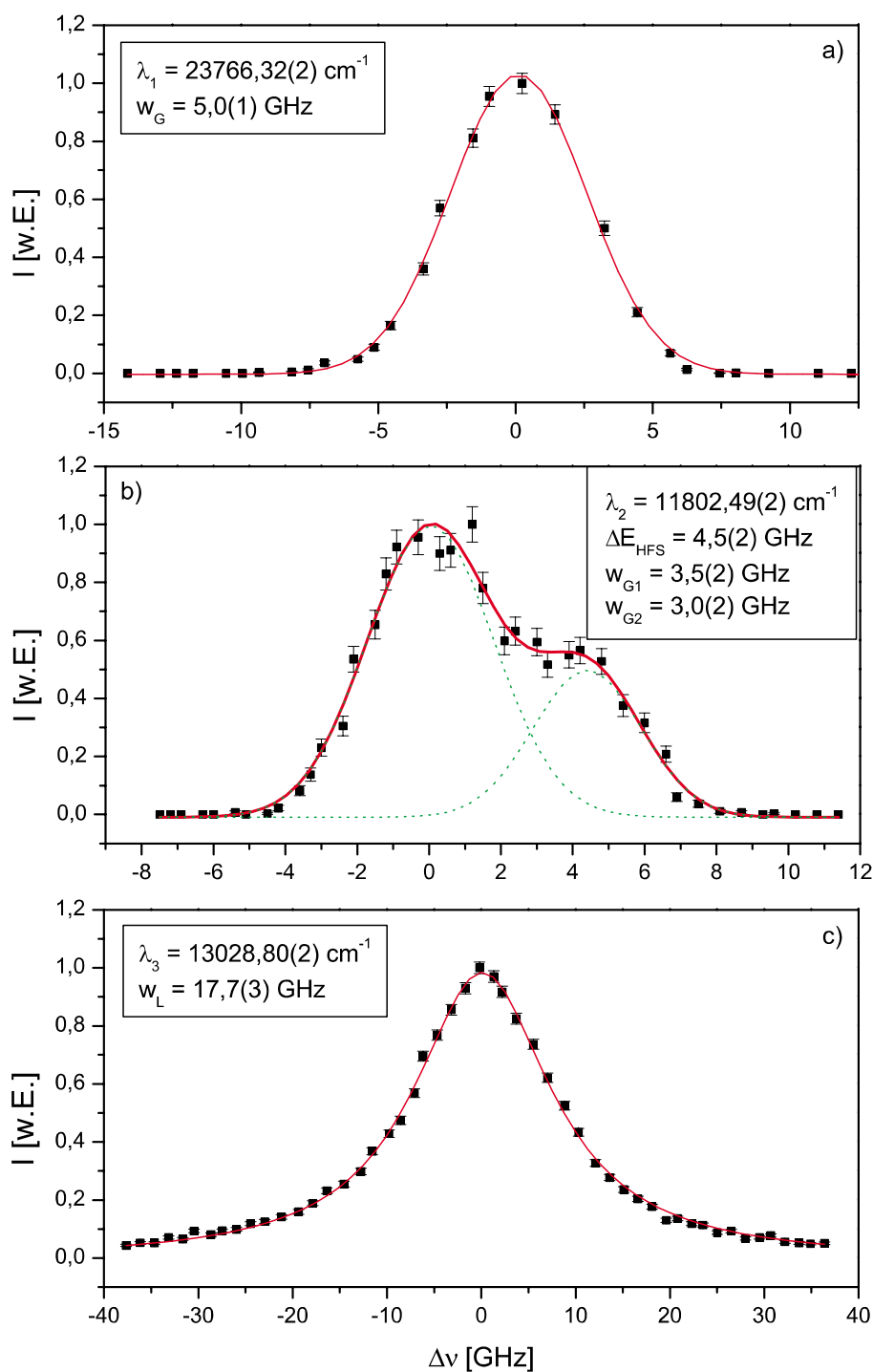


Abbildung 4.3: Scan der Laser über alle drei Anregungsschritte von ^{239}Pu . An die Meßwerte im ersten (a) und zweiten (b) Schritt sind Gauß-Kurven angefüttet, im dritten (c) eine Lorentz-Kurve. Die Fehlerbalken sind 1σ -Fehler aus der Zählstatistik.

$I_1/I_2 = 9 : 5$ [Kop58] überein. Diese Hyperfeinstruktur verschwindet jedoch - wie in Kapitel 4.2 beschrieben wird - bei einer hohen Laserleistung auf Grund der Sättigungsverbreiterung der einzelnen Übergänge und stellt somit kein Problem für Isotopenverhältnismessungen dar.

Der dritte Anregungsschritt (c) mit $\lambda_3 = 13028,80(2) \text{ cm}^{-1}$ hat wieder die Form einer Lorentz-Kurve mit einer vom atomaren Übergang bestimmten Linienbreite von $\omega_L = 17,7(3) \text{ GHz}$.

In Tabelle 4.1 sind die Mittenwellenlängen der drei Übergänge aller interessierenden Plutoniumisotope zusammengefaßt.

Isotop	$\lambda_1 [\text{cm}^{-1}]$	$\lambda_2 [\text{cm}^{-1}]$	$\lambda_3 [\text{cm}^{-1}]$
^{238}Pu	23766,40(2)	11802,45(2)	13028,80(2)
^{239}Pu	23766,32(2)	11802,52(2)	13028,80(2)
^{240}Pu	23766,16(2)	11802,59(2)	13028,81(2)
^{241}Pu	23766,11(4)	11802,64(4)	13028,79(4)
^{242}Pu	23765,98(2)	11802,72(2)	13028,81(2)
^{244}Pu	23765,75(2)	11802,84(2)	13028,81(2)
Linienbreite $[\text{cm}^{-1}]$	$\sim 0,18$	$\sim 0,12$	$\sim 0,57$

Tabelle 4.1: Mit dem Ti:Sa-Lasersystem bestimmte Wellenlängen der Anregungsleiter für alle Plutoniumisotope. Die Fehlerangaben verstehen sich als Fehler in der Bestimmung des Linienmittelpunktes.

Die Laserleistungen betragen bei diesen in Tabelle 4.1 zusammengefaßten Messungen $P_1 \approx 90 \text{ mW}$, $P_2 \approx 720 \text{ mW}$ und $P_3 \approx 700 \text{ mW}$. Durch die hohen Leistungen im ersten und zweiten Anregungsschritt deutlich oberhalb der Sättigung der Übergänge tritt Sättigungsverbreiterung auf, und die Hyperfeinaufspaltung kann nicht mehr aufgelöst werden (siehe Abbildung 4.7 unten auf Seite 53). Die in der Tabelle 4.1 angegebenen Werte beziehen sich deshalb bei den ungeraden Isotopen auf den Schwerpunkt der entsprechenden Hyperfeinmultipletts.

In der Literatur [Ger68, Bla86, Bla92] sind nur die ersten beiden atomaren Niveaus beschrieben. Die mit dem Titan-Saphir-Lasersystem bestimmten Energien stimmen mit den Literaturwerten für ^{240}Pu von $E_1 = 23766,139(5) \text{ cm}^{-1}$ und $E_2 = 35568,75(2) \text{ cm}^{-1}$

[Bla92] exzellent überein. Die gemessenen Linienverschiebungen für ^{239}Pu und ^{240}Pu von $0,16(3) \text{ cm}^{-1}$ für den ersten Übergang und von $0,07(3) \text{ cm}^{-1}$ für den zweiten zeigen ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit den in [Bla92] angegebenen Werten von $0,155 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $0,090 \text{ cm}^{-1}$.

In Abbildung 4.4 sind die Isotopieverschiebungen aller Plutoniumisotope relativ zu ^{244}Pu noch einmal graphisch aufgetragen. Im ersten Anregungsschritt sind sie mit bis zu 20 GHz für ^{238}Pu deutlich größer als im zweiten mit bis zu 12 GHz . Im dritten Schritt konnte keine Isotopieverschiebung beobachtet werden.

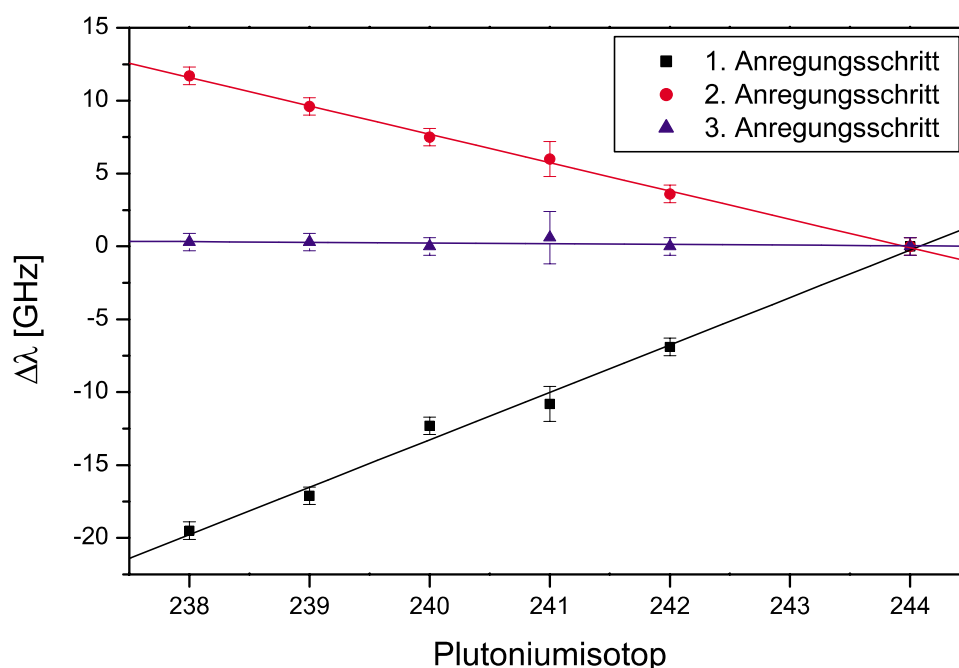


Abbildung 4.4: Isotopieverschiebung der Plutoniumisotope 238 bis 244. Bei den ungeraden Isotopen handelt es sich um die Schwerpunkte der Hyperfeinmultipletts, da diese bei hohen Laserleistungen nicht aufgelöst werden können. Die eingezeichneten Linien sollen nur das Auge führen.

Für Isotopenverhältnismessungen mit der RIMS bedeutet die gemessene Isotopieverschiebung, daß während einer Messung die Laser 1 und 2 abwechselnd für gleiche Zeiten auf die Mitte der Resonanzlinien der interessierenden Isotope eingestellt werden müssen. Nur dann ist sichergestellt, daß die Ionisationseffizienz für alle Isotope gleich ist und die Verhältnisse richtig gemessen werden können. Laser 3 braucht wegen der nicht beobachteten Isotopieverschiebung innerhalb der Linienbreite nicht verstimmt werden.

4.2 Sättigungsleistungen

Die Kenntnis des Sättigungsverhaltens der Übergänge ist wichtig für die Beurteilung

- der Linienformen der Übergänge bei hohen Laserleistungen,
- des Einflusses der Hyperfeinstrukturaufspaltung ungerader Isotope auf die Ionisationseffizienz und
- von Veränderungen in den Leistungen und Wellenlängen der Laser während einer Messung.

Das Sättigungsverhalten der drei Übergänge wurde an ^{240}Pu untersucht. Die wichtigen Laserparameter, die während diesen Messungen konstant gehalten wurden, sind die Repetitionsrate von $f = 6,6 \text{ kHz}$, die Laserpulsdauer von $\Delta T_{FWHM} \approx 70 \text{ ns}$ und der Durchmesser des Laserstrahls in der Wechselwirkungsregion mit dem Atomstrahl von $d_{FWHM} \approx 3 \text{ mm}$. Die jeweils nicht variierten Laser wurden mit maximaler Leistung betrieben.

Die erreichten Ionenzählraten in Abhängigkeit der Laserleistungen in allen drei Anregungsschritten sind in Abbildung 4.5 dargestellt. An die Meßwerte angepaßt ist die folgende Exponentialfunktion, die in Näherung die Abhängigkeit der Übergangsraten der einzelnen Schritte von den Laserleistungsdichten beschreibt [Rus89], folglich also die Ionenzählrate als Funktion der Laserleistung:

$$I(P) = I_0 \cdot (1 - e^{-P/P_s}) \quad (4.4)$$

Die Sättigungsleistung P_s ist demnach diejenige Leistung, bei der 63% der maximal erreichbaren Ionenzählrate erreicht wird. Für den ersten Anregungsschritt (1) beträgt sie $P_{S1} \approx 2 \text{ mW}$, für den zweiten (2) $P_{S2} \approx 30 \text{ mW}$ und für den dritten (3) $P_{S3} \approx 400 \text{ mW}$. An Laserleistungen stehen für Messungen im ersten Schritt bis zu $P_{1max} = 100 \text{ mW}$, $P_{2max} = 700 \text{ mW}$ und $P_{3max} = 900 \text{ mW}$ zur Verfügung. Das bedeutet für die Übergänge, daß die Sättigung dann im ersten in der Größenordnung von $\frac{P_{1max}}{P_{S1}} \approx 50$ liegt und im zweiten in der von $\frac{P_{2max}}{P_{S2}} \approx 20$. Für den dritten Schritt ist maximal $\frac{P_{3max}}{P_{S3}} \approx 2$ -fache Sättigung erreichbar.

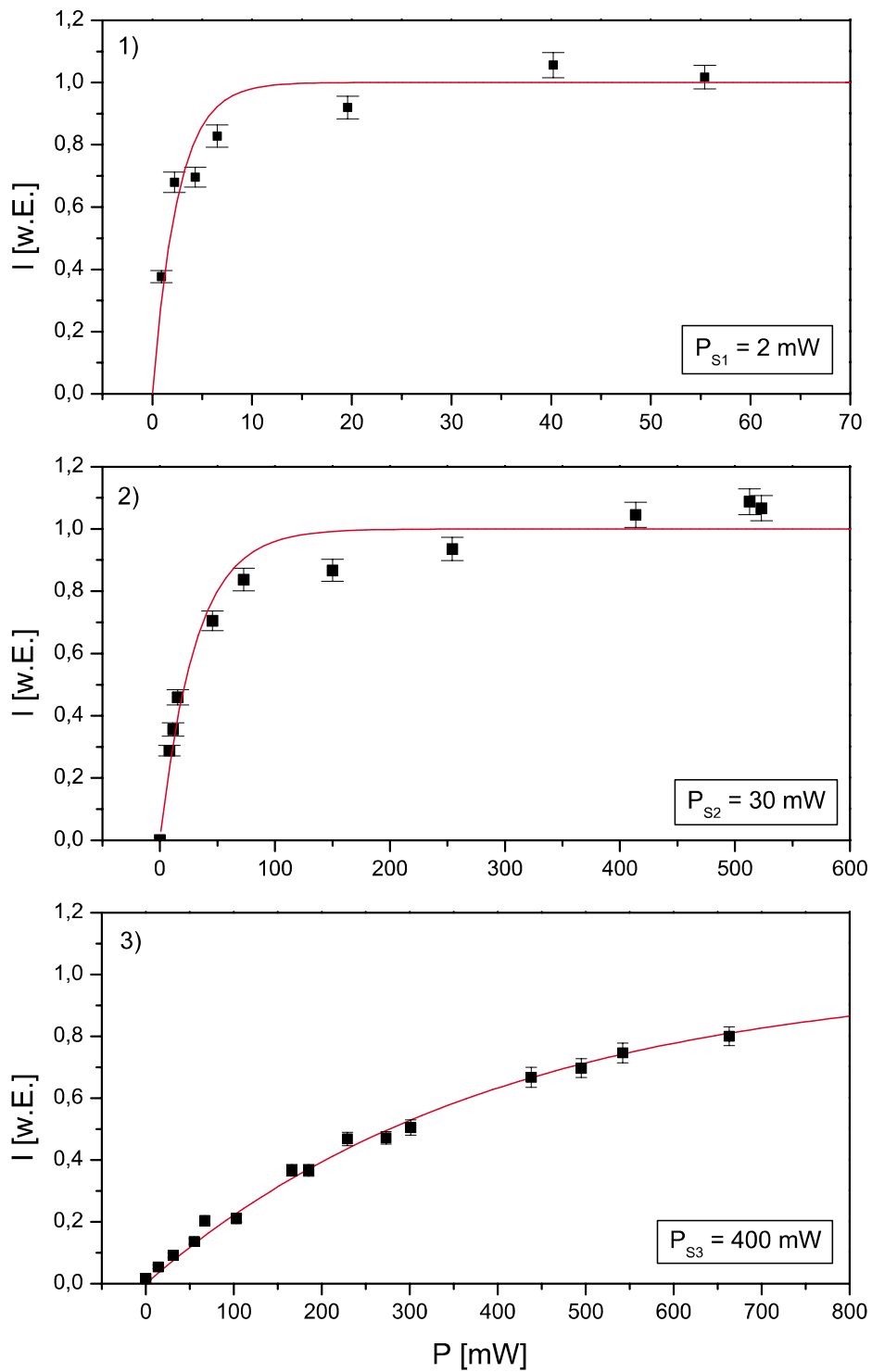


Abbildung 4.5: Sättigungsleistungen in den drei Anregungsschritten mit angepaßter Exponentialfunktion.

Der Einfluß der hohen Laserleistung auf die Linienform ist für den ersten Anregungsschritt in Abbildung 4.6 dargestellt.

Die Daten sind bei einer Laserleistung von $P_1 = 95 \text{ mW}$ aufgenommen. An alle Meßpunkte ist die gepunktete Gaußkurve angepaßt. Man erkennt deutlich, daß die Intensität für $|\Delta\nu| > 7 \text{ GHz}$ deutlich überschätzt und für $2 \text{ GHz} < |\Delta\nu| < 7 \text{ GHz}$ unterschätzt wird. Außerdem ist die Form des Spektrums im Bereich des Maximums viel zu flach. Dies deutet auf eine starke Sättigung des Übergangs hin. Beim Durchstimmen des etwa 4 GHz breiten Lasers über die Resonanzlinie des Plutoniums steht ab einer gewissen Position der Mittenwellenlänge des Laserlichts auf der Plutoniumresonanz mehr Leistung zur Verfügung, als für die Anregung notwendig ist. Dies ist für $|\Delta\nu| \leq 4 \text{ GHz}$ der Fall. Auch bei einem weiteren Verstimmen der Laserwellenlänge auf die Resonanzwellenlänge des Plutoniumübergangs bei $\Delta\nu = 0 \text{ GHz}$ bleibt die Ionenzählrate konstant. Daraus folgt, daß die Wellenlänge des Lasers um bis zu 3 GHz um die Resonanzwellenlänge des Übergangs schwanken darf, ohne daß die Anregungseffizienz kleiner wird.

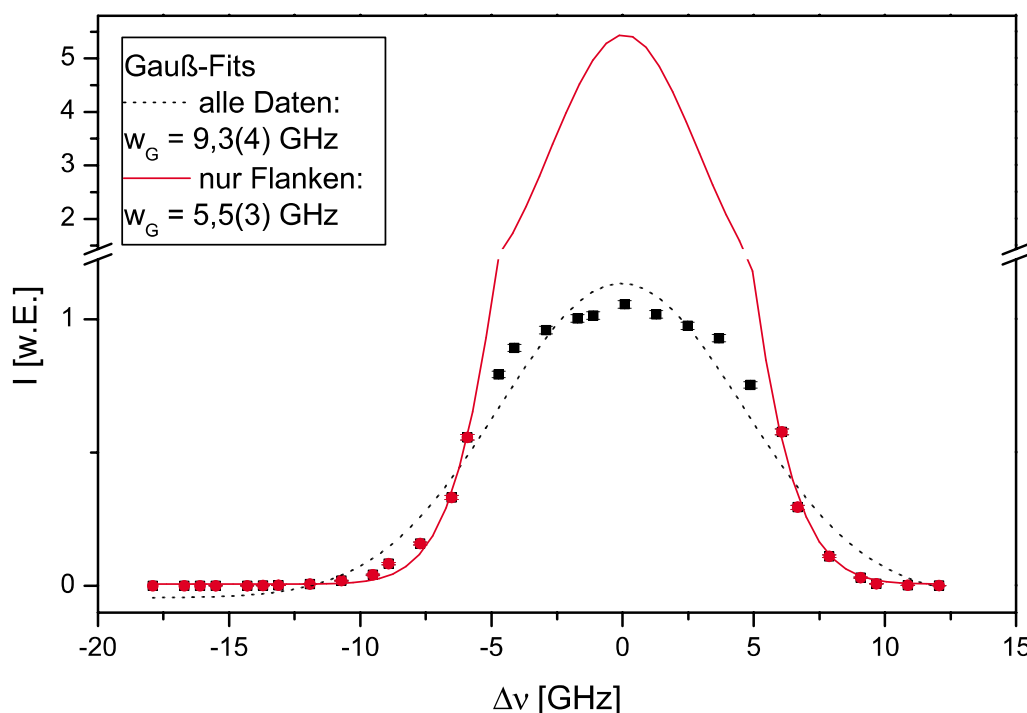


Abbildung 4.6: Laserscan über den ersten Anregungsschritt mit $P_1 = 95 \text{ mW}$. Angepaßt sind Gaußkurven an alle Meßpunkte bzw. an die Flanken.

Wird die Gaußkurve hingegen nur in den Flankenbereichen an die Meßpunkte angepaßt (durchgezogene Kurve), stimmt sie dort gut mit den Meßpunkten überein. Die erwartete Ionenzählrate ist natürlich sehr viel höher als die real gemessene, die Linienbreite von dann $\omega_G = 5,5(3) \text{ GHz}$ stimmt hingegen mit der bei geringer Laserleistung bestimmten überein (siehe Abbildung 4.2 auf Seite 44).

Der Einfluß einer hohen Leistung auf den zweiten Übergang von ^{239}Pu mit seiner Hyperfeinstruktur ist in Abbildung 4.7 zu sehen.

Die Laserleistungen für die anderen Übergänge waren $P_1 \approx 1 \text{ mW}$ im ersten und $P_3 = 500 \text{ mW}$ im dritten. Bei der Abbildung (a) betrug die Laserleistung $P_2 = 17 \text{ mW}$, bei (b) $P_2 = 25 \text{ mW}$ und bei (c) $P_2 = 720 \text{ mW}$. Die beiden mit niedrigen Laserleistungen aufgenommenen Kurven lassen noch deutlich die zwei Hyperfeinkomponenten des Übergangs erkennen. Das Anpassen zweier Gaußkurven (gepunktet) ergibt eine gute Übereinstimmung der Summe der beiden Kurven (durchgezogen) mit den Meßpunkten bei einer Hyperfeinaufspaltung von $\Delta E_{HFS} = 4,5(3) \text{ GHz}$. Bei der hohen Laserleistung im untersten Bild ist an der gemessenen Kurve nur noch eine leichte Asymmetrie auf der Seite der schwächeren Hyperfeinkomponente zu erkennen. Die Anpassung zweier Gaußkurven liefert auch eine deutlich schlechtere Übereinstimmung mit den gemessenen Werten, die Breite der einzelnen Komponenten ist größer. Der Schwerpunkt der beiden Linien liegt bei $\Delta\nu = +1,0 \text{ GHz} \equiv 0,03 \text{ cm}^{-3}$ relativ zur stärkeren Komponente. Somit folgt für den Mittelpunkt des Übergangs eine Wellenlänge von $\lambda_2 = 11802,52 \text{ cm}^{-1}$. Durch die Sättigungsverbreiterung ist die Hyperfeinaufspaltung im zweiten Anregungsschritt nicht mehr zu beobachten. Deshalb kann ^{239}Pu bei Isotopenverhältnismessungen wie ein gerades Isotop behandelt werden.

Mit den von den Titan-Saphir-Lasern zur Verfügung gestellten Leistungen lassen sich die ersten beiden Anregungsschritte vielfach, der dritte maximal zweifach sättigen. Dadurch wird die Ionisationseffizienz insgesamt unempfindlich gegenüber kleinen Schwankungen in den Laserleistungen. Bei den ersten beiden Übergängen führt die Leistungsverbreiterung dazu, daß die Ionisationseffizienz auch unempfindlich wird für kleine Änderungen in den Laserwellenlängen. Außerdem spielt die Hyperfeinstruktur von ^{239}Pu keine Rolle bei der Ionisationseffizienz dieses Isotops im Vergleich zu geraden Isotopen. Insgesamt vereinfachen hohe Leistungen also die Anwendung der Resonanzionisation für Isotopenverhältnismessungen.

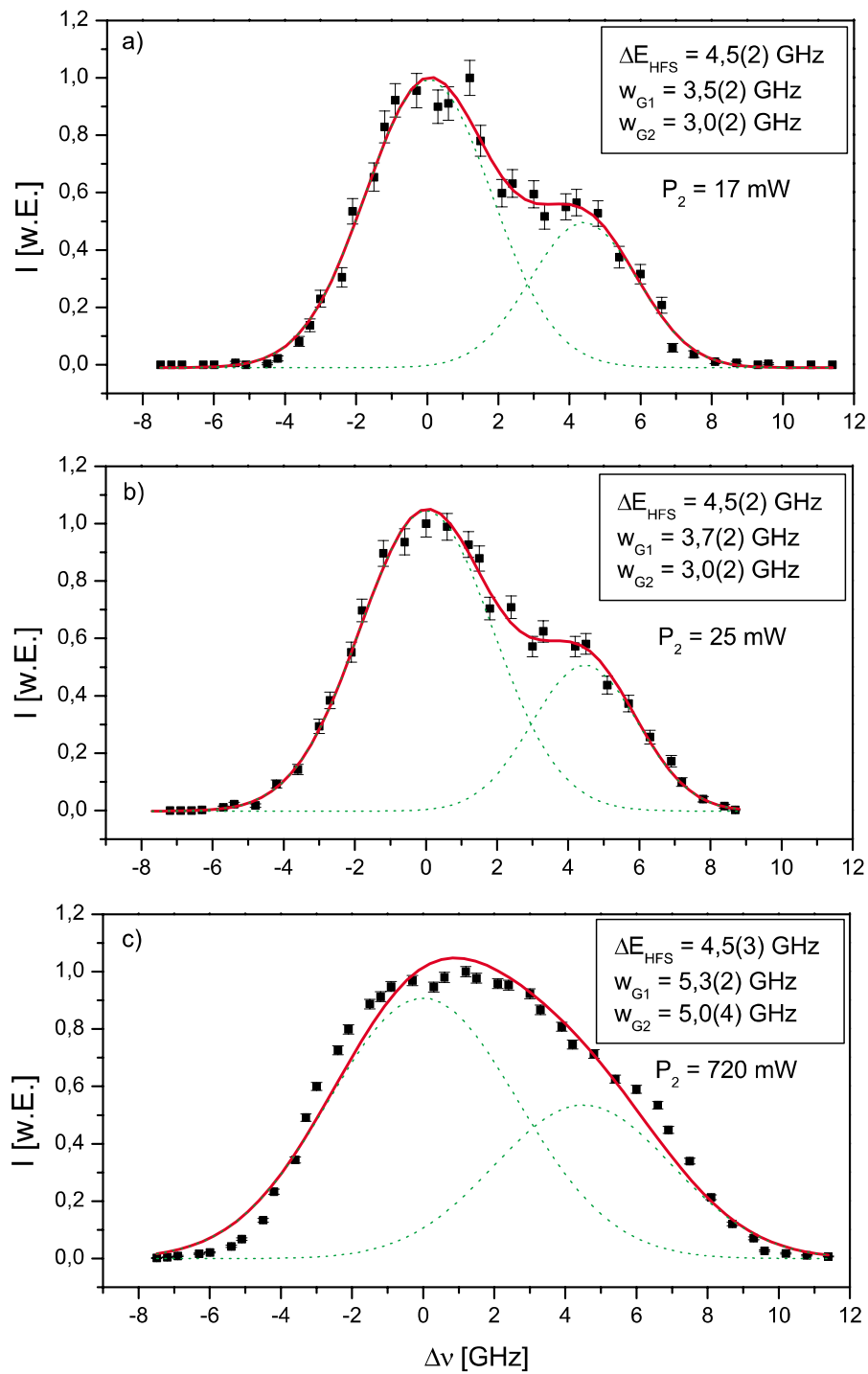


Abbildung 4.7: Laserscan über den zweiten Anregungsschritt von ^{239}Pu mit unterschiedlichen Laserleistungen. Bei geringen Leistungen (a), (b) kann die zweite Hyperfeinkomponente noch als Schulter erkannt werden, bei hoher Leistung (c) nicht mehr.

4.3 Isotopenabhängigkeit der Ionisationsenergien: ^{239}Pu und ^{244}Pu

Mit Hilfe der RIMS wurden die Ionisationsenergien der Aktinoiden vom Actinium ($Z = 89$) bis zu Einsteinium ($Z = 99$) mit Ausnahme des Protactiniums ($Z = 91$) mit einer sehr hohen Genauigkeit von $\delta E = 2 - 3 \text{ cm}^{-1}$ bei einem Materialeinsatz von wenigen 10^{12} Atomen des entsprechenden Elements bestimmt [Koh97, Erd98, Nun99, Wal01]. Theoretische Modelle können die Ionisationsenergie jedoch nur mit einer um 2 – 3 Größenordnungen schlechteren Genauigkeit vorhersagen [Sug74]. Die Differenz der Ionisationsenergien zweier benachbarter Isotope eines Elements läßt sich jedoch deutlich genauer berechnen und soll einige $10^{-5} \text{ eV} \equiv 0,08 \text{ cm}^{-1}$ betragen [Fri95]. Für die beiden Plutoniumisotope 239 und 244 sollte sie also in der Größenordnung von $\Delta E \approx 0,4 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Im folgenden werden die Messungen zur Bestimmung der Isotopenabhängigkeit der Ionisationsenergien von ^{239}Pu und ^{244}Pu beschrieben.

Theoretische Vorbemerkungen

Die Methode der Bestimmung der Photoionisationsschwelle, die zur Bestimmung der Ionisationsenergien verwendet wird, ist detailliert in [Koh95, Erd98, Nun99] dargestellt. Sie basiert auf dem klassischen Sattelpunktmodell [Bra83]. Wird einem Atom ein elektrisches Feld \vec{F} überlagert, so ist die Anregungsenergie $W(\vec{r})$ eines hoch angeregten Elektrons gegeben durch:

$$W(\vec{r}) = IP - \frac{Z_{eff}e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|} - e\vec{F} \cdot \vec{r}, \quad (4.5)$$

mit e : Elementarladung, Z_{eff} : effektive Kernladungszahl, ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante, \vec{r} : Abstand des angeregten Elektrons vom Kern, \vec{F} : elektrische Feldstärke und IP : Ionisationsenergie. Die Ionisationsschwelle wird als Funktion des elektrischen Feldes abgesenkt, und der so entstehende Sattelpunkt W_{sw} läßt sich als lokales Maximum von $W(\vec{r})$ als Funktion des elektrischen Feldes berechnen:

$$W_{sw}(F) = IP - 2 \cdot \sqrt{\frac{Z_{eff}e^3}{4\pi\epsilon_0}} \cdot \sqrt{F} \quad (4.6)$$

$$= IP - a \cdot \sqrt{F}, \quad (4.7)$$

mit $a \approx 6,1 \text{ (Vcm)}^{-1/2}$ bei einer effektiven Kernladung von $Z_{eff} = 1$ für die hochangeregten Rydbergzustände. Die Ionisationsschwelle im elektrischen Feld wird also proportional

zur Wurzel der angelegten Feldstärke abgesenkt, alle oberhalb von $W_{sw}(F)$ liegenden Zustände werden feldionisiert. Bestimmt man nun die Ionisationsschwellen $W_{sw}(F)$ bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken F , so erhält man die Ionisationsenergie IP durch Extrapolation von $W_{sw}(F)$ auf $F = 0$.

Experimentelle Durchführung

Bei der experimentellen Bestimmung der Photoionisationsschwellen mit der RIMS wird das Flugzeit-Massenspektrometer im linearen Modus betrieben. Die Massenauflösung ist in dieser Betriebsart nicht mehr ausreichend, um benachbarte Isotope zu trennen. Bei den beschriebenen Messungen lagen nur ^{239}Pu und ^{244}Pu in einer genügenden Menge und vor allem ausreichenden Isotopenreinheit vor, um einen störenden Einfluß von benachbarten Isotopen auszuschließen. Daher wurden diese für die Bestimmung der Isotopenabhängigkeit der Ionisationsenergien ausgewählt.

Um die Ionisationsschwellen mit einer hohen Genauigkeit bestimmen zu können, wurden - ausgehend vom zweiten angeregten Zustand des in Abbildung 4.1 (Seite 41) dargestellten Anregungsschemas - zuerst hochliegende Rydbergzustände gesucht. Diese können dann durch Anlegen eines entsprechend starken elektrischen Feldes ionisiert werden. Tabelle 4.2 zeigt die mit dem Titan-Saphir Lasersystem gefundenen Rydbergzustände, die mit einer Feldstärke von bis zu $F_{max} = 500 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ noch ionisiert werden können. Anzumerken ist, daß das bei der Ultrapurenalyse von Plutonium verwendete Niveau mit $E = 48597,40 \text{ cm}^{-1}$ den stärksten Übergang zeigt.

Die Ionisationsschwelle im elektrischen Feld kann nun auf zwei Arten bestimmt werden:

1. Bei fest eingestelltem elektrischen Feld wird der Laser des dritten Anregungsschritts über die Ionisationsschwelle durchgestimmt. Das Überschreiten der Schwelle macht sich dann im Idealfall durch ein abruptes Einsetzen des Ionensignals auf der Masse des entsprechenden Isotops bemerkbar. Zur genauen Bestimmung dieser Schwelle wurden die Messungen im Bereich der gefundenen Rydbergzustände durchgeführt. Außerdem wurden jeweils zwei Spektren mit einem Unterschied in der elektrischen Feldstärke von $\Delta F = 2,5 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ aufgenommen und das Differenzspektrum gebildet. Dann zeigt sich das Erreichen der Ionisationsschwelle bei der höheren Feldstärke durch die ansteigende Flanke eines Rechtecksignals. Exemplarisch ist solch eine Mes-

Energie [cm^{-1}]	Linienbreite [GHz]	relative Intensität
48449,97	6,9(3)	0,05
48450,45	9,0(3)	0,06
48461,71	4,2(3)	0,80
48467,49	16,8(3)	0,14
48482,12	13,2(9)	0,04
48496,62	22,0(6)	0,09
48503,13	4,5(3)	0,14
48506,68	9,9(9)	0,11
48517,62	7,5(4)	0,01
48554,32	14,7(6)	0,25
48583,55	14,1(6)	0,07
48597,40	16,8(3)	1,00

Tabelle 4.2: Feldionisierte Rydbergzustände von ^{244}Pu bis zu einer Feldstärke von $F = 500 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$.

sung in Abbildung 4.8 dargestellt. Um die Messungen auszuwerten wurde definiert, daß die Schwelle genau dann erreicht ist, wenn das Ionensignal größer wird als drei mal die Schwankungen in der Untergrundzählrate (rote Linie).

- Die zweite, erstmals in dieser Arbeit praktizierte Vorgehensweise besteht darin, den dritten Laser fest auf die Resonanzlinie eines Rydbergzustandes einzustellen und die elektrische Feldstärke durchzustimmen. Wird nun die Ionisationsschwelle W_{sw} durch das anliegende Feld soweit erniedrigt, daß die Energie des Rydbergzustandes größer ist als W_{sw} , wird das Atom feldionisiert. Dies wird wieder durch ein abruptes Ansteigen der Ionenzählrate auf der Masse des untersuchten Isotops angezeigt. Für zwei Feldstärken und den dazugehörigen Rydbergzuständen mit $E_1 = 48554,32 \text{ cm}^{-1}$ und $E_2 = 48449,97 \text{ cm}^{-1}$ sind solche Messungen in Abbildung 4.9 dargestellt. Das Schwellensignal ist ebenfalls wieder dann erreicht, wenn das Ionensignal größer wird als drei mal die Schwankung des Untergrundes (rote Linie).

Aus Formel 4.7 folgt für die Änderung der Ionisationsschwelle (δW_{sw}) bei kleiner Variation des elektrischen Feldes (δF): $\delta W_{sw} \propto \frac{a}{\sqrt{F}} \cdot \delta F$. Daraus ergibt sich der lang-

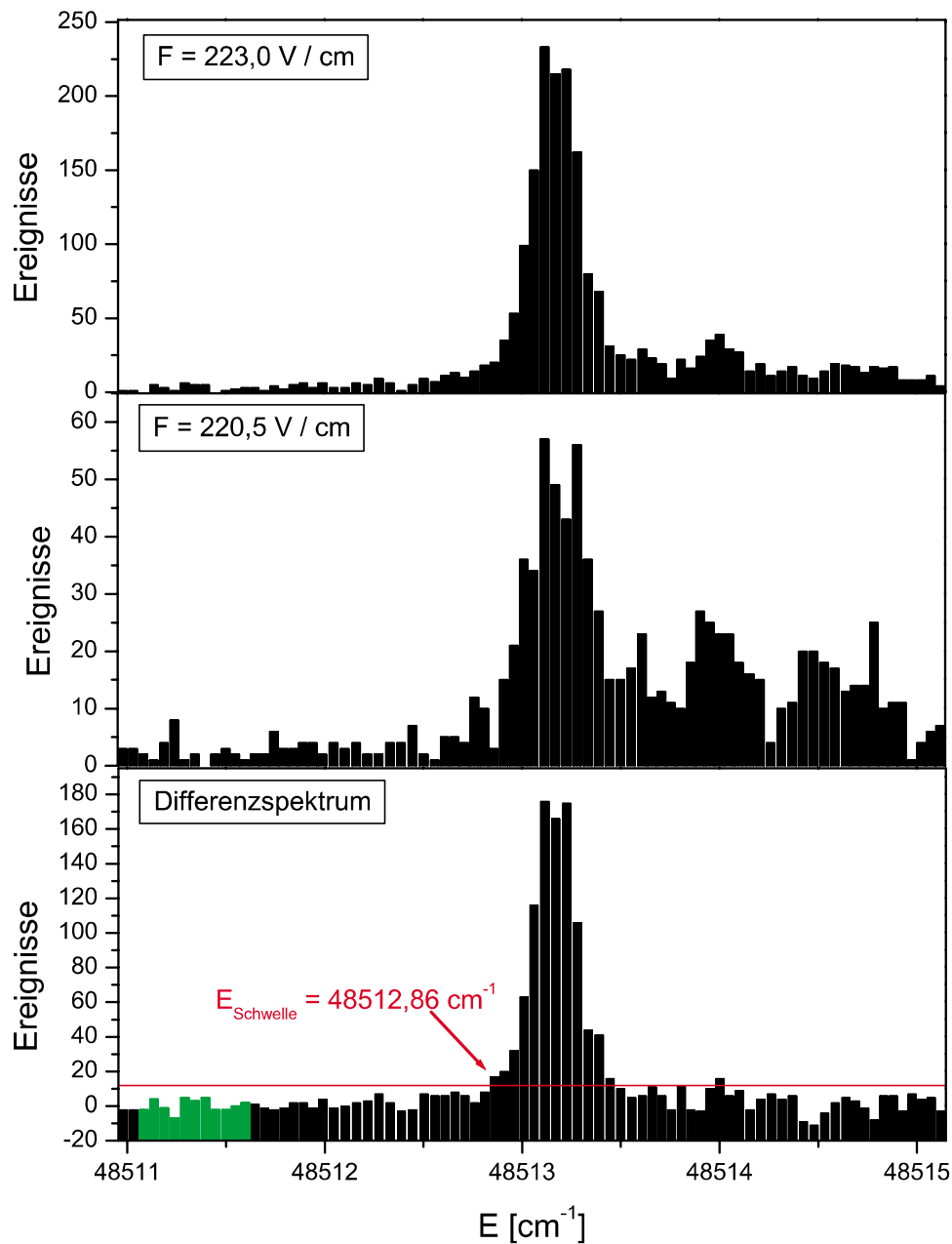


Abbildung 4.8: Durchstimmen des dritten Lasers bei fester Feldstärke über die Ionisationsschwelle von ^{239}Pu . Grüner Bereich: Bestimmung des Untergrundes, rote Linie: minimale Signalhöhe zur Bestimmung der Ionisationsschwelle.

samere Anstieg der Ionenzählrate als Funktion der Feldstärke bei hohen Feldstärken im Vergleich zu niedrigen Feldstärken, wie in Abbildung 4.9 deutlich zu sehen ist.

Folgende Fehler sind für die Bestimmung der Photoionisationsschwelle und der dazu-

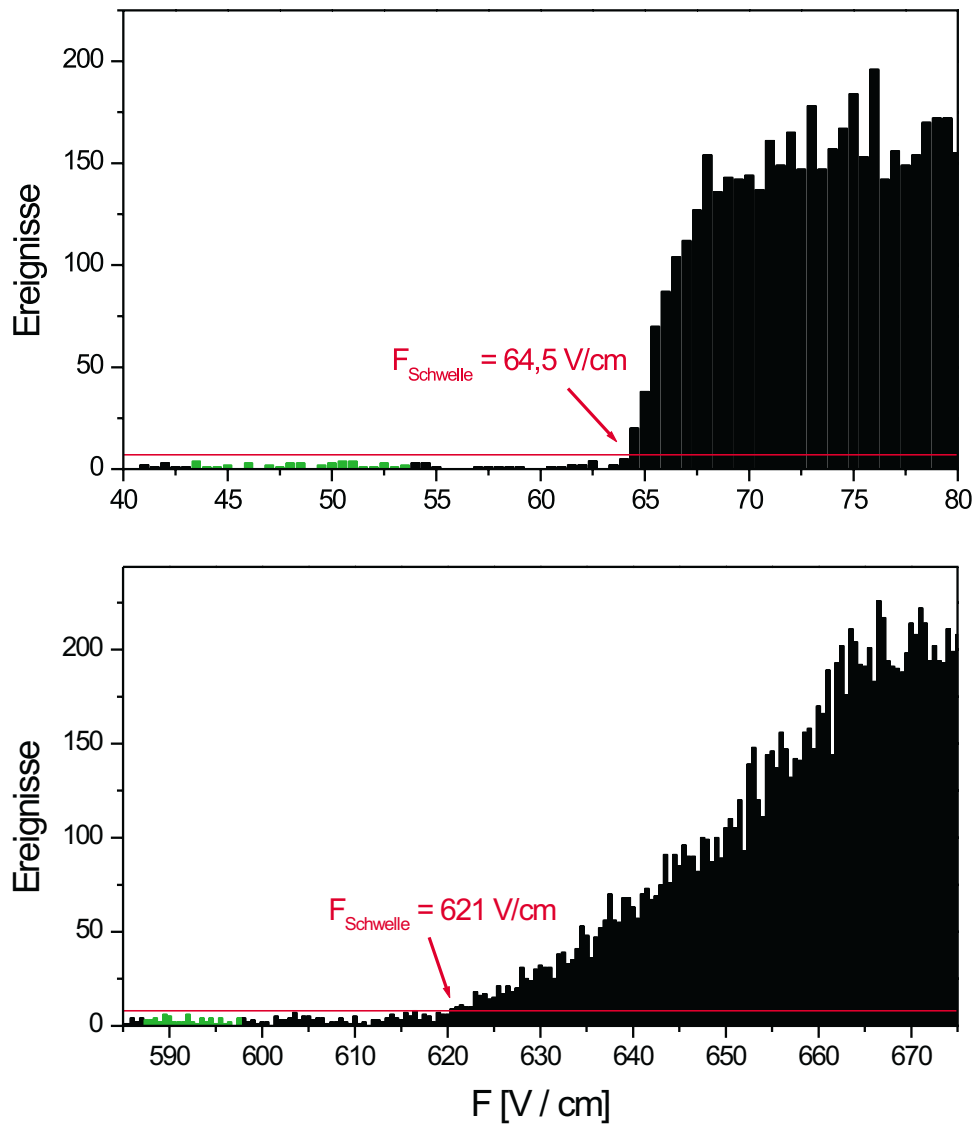


Abbildung 4.9: Durchstimmen der elektrischen Feldstärke bei fest eingestellter Wellenlänge auf einen Rydbergzustand von Plutonium. Grüner Bereich: Bestimmung des Untergrundes, rote Linie: minimale Signalhöhe zur Bestimmung der Ionisationsschwelle.

gehörenden Feldstärke relevant; ihre Größe kann teilweise nur abgeschätzt werden.

- Linienbreite der Laser: $\Delta E \approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$.
- Bestimmung der Laserwellenlänge: $\Delta E \approx 0,02 \text{ cm}^{-1}$.
- Spannungsmessung: $\frac{\Delta U}{U} \approx 0,006$.

- Bestimmung der Ionisationsschwelle: $\frac{\Delta U}{U} \approx 0,008$, $\Delta E \approx 0,25 - 0,5 \text{ cm}^{-1}$.

In [Koh95] wurde mit Hilfe von Simulationsrechnungen der elektrischen Feldverteilung in der Wechselwirkungsregion ein maximaler systematischer Fehler von $2,5 \text{ cm}^{-1}$ in der Bestimmung der Ionisationsenergie abgeschätzt. Als systematischer Fehler spielt dieser jedoch keine Rolle, wenn die Differenz der Ionisationsenergien zweier Isotope mit den gleichen Einstellungen der Apparatur gemessen wird.

Die mit den beiden oben beschriebenen Methoden bestimmten Photoionisationsschwellen mit den abgeschätzten Fehlern für ^{239}Pu und ^{244}Pu für verschiedene Feldstärken sind in Tabelle 4.4 (Seite 61) zusammengefaßt.

Trägt man die Ionisationsschwellen W_{sw} von ^{239}Pu und ^{244}Pu gegen \sqrt{F} wie in Abbildung 4.10 auf, so liegen die Meßpunkte für jedes Isotop nach Gleichung 4.7 auf einer Geraden. Durch Extrapolation nach $F = 0 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ erhält man die Ionisationsenergien für jedes Isotop. Die so erhaltenen Werte sind mit den Literaturwerten in Tabelle 4.3 zusammengefaßt.

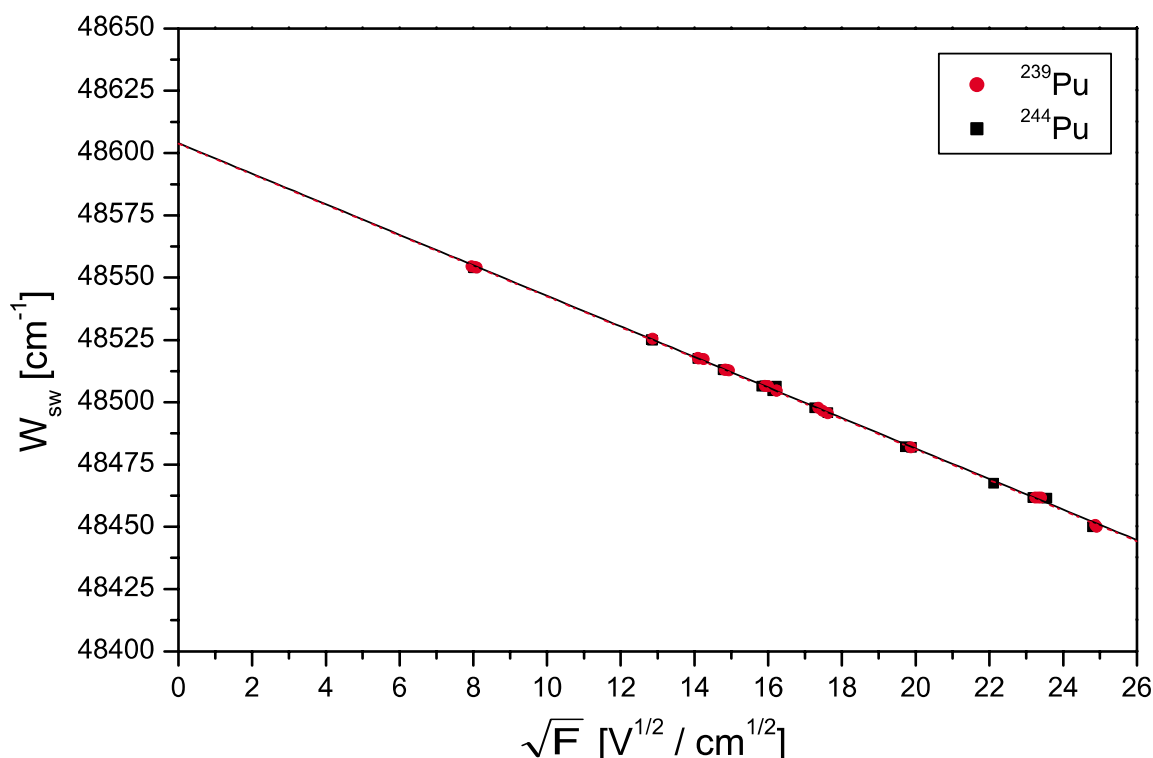


Abbildung 4.10: Ionisationsschwellen von ^{239}Pu und ^{244}Pu . Die Geraden wurden durch lineare Regression unter Berücksichtigung der Fehler in den Einzelmessungen bestimmt.

Die mit der RIMS unter Verwendung des Titan-Saphir-Lasersystems bestimmte Ionisationsenergie des ^{239}Pu von $IP = 48604,00(40) \text{ cm}^{-1}$ stimmt sowohl mit den ebenfalls mit der RIMS gemessenen Werten von [Koh97, Wal01], als auch mit der aus Rydberg-Konvergenzen von [Wor93] gewonnenen überein. Im Vergleich mit ^{244}Pu ergibt sich zwar eine Differenz der Ionisationsenergien von $\Delta IP_{239-244} = 0,24(82) \text{ cm}^{-1}$, im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit sind beide Ionisationsenergien jedoch identisch. Die Steigungen beider Ausgleichsgeraden von jeweils $a \approx 6,1 \text{ (Vcm)}^{-1/2}$ stimmen mit dem aus Gleichung 4.7 erwarteten Wert von $a = 6,1 \text{ (Vcm)}^{-1/2}$ für hochangeregte Atome mit einer effektiven Kernladungszahl von $Z_{eff} = 1$ überein.

Mit der in dieser Arbeit erreichten Genauigkeit lassen sich leider noch keine isotopenselektiven Ionisationsenergien bestimmen. Nach theoretischen Vorhersagen von [Fri95] sollten sie sich für die beiden Isotope um etwa $\Delta IP_{239-244} \approx 5 \cdot 0,08 = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ unterscheiden und das leichtere Isotop die größere Ionisationsenergie haben. Für eine Verringerung der Fehler in der Messung und somit der Aussicht auf die Beobachtung von Isotopieeffekten in der Ionisationsenergie sind apparative Verbesserungen notwendig. Diese liegen vor allem in einer geringeren Laserlinienbreite, in homogenen elektrischen Feldern in der Wechselwirkungsregion, in einer verbesserten Spannungsversorgung und Messung sowie in der Verwendung eines anderen Anregungsschemas mit $W_{sw} < 2E_{\lambda_1} + E_{\lambda_2}$ bzw. $W_{sw} < E_{\lambda_1} + 2E_{\lambda_2}$ zur Reduktion der Untergrundzählrate.

	^{239}Pu	^{244}Pu	Referenz
IP [cm^{-1}]	48604,00(40)	48603,76(72)	diese Arbeit
IP [cm^{-1}]	48604(1)		[Wor93]
IP [cm^{-1}]	48601(2)		[Koh97]
IP [cm^{-1}]	48604(4)		[Wal01]
$a_{exp} \text{ [(Vcm)}^{-1/2}]$	6,13(2)	6,14(4)	
$a_{th} \text{ [(Vcm)}^{-1/2}]$	6,1	6,1	

Tabelle 4.3: Isotopenabhängigkeit der Ionisationsenergien von ^{239}Pu und ^{244}Pu im Vergleich zu Literaturwerten sowie Steigung der Ausgleichsgeraden.

^{239}Pu			^{244}Pu		
Art	Feldstärke [$\frac{V}{cm}$]	Ionisationsschwelle [cm^{-1}]	Art	Feldstärke [$\frac{V}{cm}$]	Ionisationsschwelle [cm^{-1}]
E	63,3(4)	48554,56(41)	U	64,0(6)	48554,11(36)
U	64,5(6)	48554,37(36)	E	64,3(4)	48553,97(37)
U	65,5(6)	48554,11(36)	-	-	-
-	-	-	U	164,5(14)	48525,23(36)
E	165,5(10)	48525,54(37)	E	165,5(10)	48525,00(44)
U	198,5(16)	48517,77(36)	U	198,5(13)	48517,62(36)
U	199,0(13)	48517,62(36)	-	-	-
E	203,0(10)	48517,30(41)	-	-	-
U	219,5(17)	48513,04(36)	U	218,5(14)	48513,04(36)
U	220,5(20)	48513,09(36)	U	219,0(17)	48513,04(36)
E	223,0(13)	48512,86(37)	-	-	-
E	253,0(15)	48506,65(37)	U	250,5(16)	48506,47(36)
U	256,0(16)	48506,47(36)	E	253,0(15)	48506,54(41)
E	263,0(16)	48504,81(47)	U	260,0(25)	48504,66(36)
U	263,5(19)	48504,66(36)	E	263,0(16)	48506,48(44)
U	301,5(23)	48497,76(36)	U	298,0(27)	48497,76(36)
U	305,5(24)	48496,64(36)	-	-	-
E	310,5(19)	48495,64(41)	E	310,5(19)	48495,86(62)
-	-	-	U	389,0(34)	48482,12(36)
E	395,0(24)	48481,96(54)	E	395,5(24)	48481,99(44)
-	-	-	U	489,5(36)	48467,48(36)
U	540,0(38)	48461,80(36)	U	537,5(48)	48461,71(36)
U	544,5(41)	48461,71(36)	U	539,0(44)	48461,71(36)
E	547,5(33)	48461,70(41)	E	555,0(33)	48461,56(37)
U	618,5(42)	48450,78(36)	U	615,0(38)	48449,97(36)
U	621,0(40)	48449,97(36)	U	616,0(51)	48450,45(36)

Tabelle 4.4: Ionisationsschwellen von ^{239}Pu und ^{244}Pu bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken. U bedeutet Durchstimmen der Feldstärke bei fester Laserwellenlänge, E Durchstimmen des dritten Lasers bei fester Feldstärke.

5 Validierung der RIMS für die Ultrapurenalyse

Um die Eignung der Resonanzionisations-Massenspektrometrie und insbesondere des neuen Lasersystems zur isotopenselektiven Ultrapurenalyse von Plutonium zu beurteilen, wurde zuerst die Nachweiseffizienz der Apparatur bestimmt. Über den Untergrund bei diesen Messungen erhält man gleichzeitig die Nachweisgrenze der Apparatur. An Proben mit bekannten Isotopenzusammensetzungen wurde die Richtigkeit von Isotopenverhältnismessungen demonstriert. Dies ist besonders wichtig, weil sowohl die chemische Ausbeute bei der Aufarbeitung von Umweltproben als auch die Effizienz der RIMS-Apparatur schwanken. Somit müssen Plutoniumgehalte in einer Probe über eine Verhältnismessung zu einem Tracerisotop bestimmt werden, das der Probe vor der chemischen Aufarbeitung in einer definierten Menge zugegeben wird.

Auswertung

Zur Auswertung der RIMS-Messungen werden im Flugzeitspektrum die nachgewiesenen Ionen auf der Masse des interessierenden Plutoniumisotops N_b und des Tracerisotops N_T gezählt. Da das Untergrund-Massenspektrum durch thermische Ionen und elektronisches Rauschen im Bereich der Plutoniummassen von $m \approx 230 - 250 \text{ amu}$ keine Struktur aufweist, wird die Anzahl an Untergründereignissen N'_0 bei einer leichteren und einer schwereren Masse auf der jeweils doppelten Breite des Plutonium-Peaks bestimmt. Der Untergrund für das interessierende Isotop berechnet sich dann zu $N_0 = N'_0/4$. Die Gesamteffizienz ϵ des Plutoniumnachweises ergibt sich aus dem Verhältnis der detektierten Tracerionen N_T zur eingesetzten Tracermenge E_T :

$$\epsilon = \frac{N_T}{E_T}. \quad (5.1)$$

Der Gehalt G einer Probe an einem Plutoniumisotop berechnet sich mit der Einwaage m der Probe und den Nettoereignissen $N = N_b - N_0$ zu:

$$G = \frac{N_b - N_0}{m \cdot \epsilon}. \quad (5.2)$$

Da die Anzahl an Untergründereignissen bei allen Messungen mit $N_0 \approx 10$ viel kleiner ist als die Anzahl der interessierenden Ionen ($N_0 \ll N_b$ und $N_0 \ll N_T$), kann der Fehler im

Untergrund vernachlässigt werden. Für den Fehler in der Gehaltsbestimmung auf Grund der Zählstatistik folgt bei der Wahl eines 3σ (99,7%) Vertrauensbereichs:

$$\Delta G = 3 \cdot G \sqrt{1/N + 1/N_T}. \quad (5.3)$$

Die Nachweisgrenze der RIMS wird in Anlehnung an die Norm DIN 32645 [DIN32] bestimmt, in der dieser Begriff für die chemische Analytik festgelegt ist. Nur für auf Kernstrahlungsmessungen beruhende Analysemethoden wäre die Normengruppe DIN 25482, die sich explizit mit solchen Methoden befaßt, für die Bestimmung der Nachweisgrenze relevant [DIN25].

Der kritische Wert der Meßgröße N_b zur Bestimmung der Nachweisgrenze lautet:

$$N_{NG} = N_0 + k \cdot \sigma(N_0) \cdot \sqrt{1/n + 1/n_0}, \quad (5.4)$$

mit $k = 3$: Quantile der Normalverteilung bei Festlegung des Vertrauensbereichs von 99,7 %, $\sigma(N_0) = \sqrt{N_0}$: Statistischer Fehler in der Untergrundbestimmung, $n = 1$: Anzahl der Messungen des interessierenden Isotops und $n_0 = 4$: Anzahl der Untergrundmessungen (bei der RIMS gleichzeitig durchgeführt, siehe oben). Aus Gleichung 5.2 folgt damit die Nachweisgrenze:

$$G_{NG} = \frac{k \cdot \sigma(N_0) \cdot \sqrt{1/n + 1/n_0}}{m \cdot \epsilon}, \quad (5.5)$$

$$G_{NG} = \frac{3 \cdot \sqrt{5/4}}{m \cdot \epsilon} \cdot \sqrt{N_0} \approx 1,12 \cdot \frac{3 \cdot \sqrt{N_0}}{m \cdot \epsilon}. \quad (5.6)$$

Durch die chemische Probenvorbereitung treten möglicherweise Cross-Kontaminationen auf, die bei der Angabe der Nachweisgrenze ebenfalls berücksichtigt werden müssen. Dazu wird der Plutoniumgehalt in Blindproben (Bw) bestimmt, bei denen die gesamte chemische Aufarbeitung ohne Probenmaterial durchgeführt wird. Der Gehalt an Plutonium in einer Probe ergibt sich dann zu

$$G = \frac{N_b - N_0}{m \cdot \epsilon} - Bw = \frac{N_b - \tilde{N}_0}{m \cdot \epsilon}, \quad (5.7)$$

mit $\tilde{N}_0 = N_0 + m \cdot \epsilon \cdot Bw$. Die Nachweisgrenze erhält man dann aus Gleichung 5.6 durch Ersetzen von $N_0 \rightarrow \tilde{N}_0$.

5.1 Effizienzmessungen

Zur Bestimmung der Effizienz der RIMS-Apparatur wurde eine Serie von Filamenten mit einer Belegung von $\sim 10^{10}$ Atomen $^{240}\text{Pu} \equiv 33 \text{ mBq}$ hergestellt. Diese Menge Plutonium läßt sich noch bequem mit α -Spektroskopie messen, so daß vor jeder RIMS-Messung die auf dem Filament vorhandene Menge an Plutonium bestimmt wurde. Während den Effizienzmessungen werden alle drei Laser auf die Resonanzwellenlängen von ^{240}Pu eingestellt und die Temperatur des Filaments langsam von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $\sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, bis das Plutonium quantitativ abgedampft ist. Ein so erhaltenes Massenspektrum ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

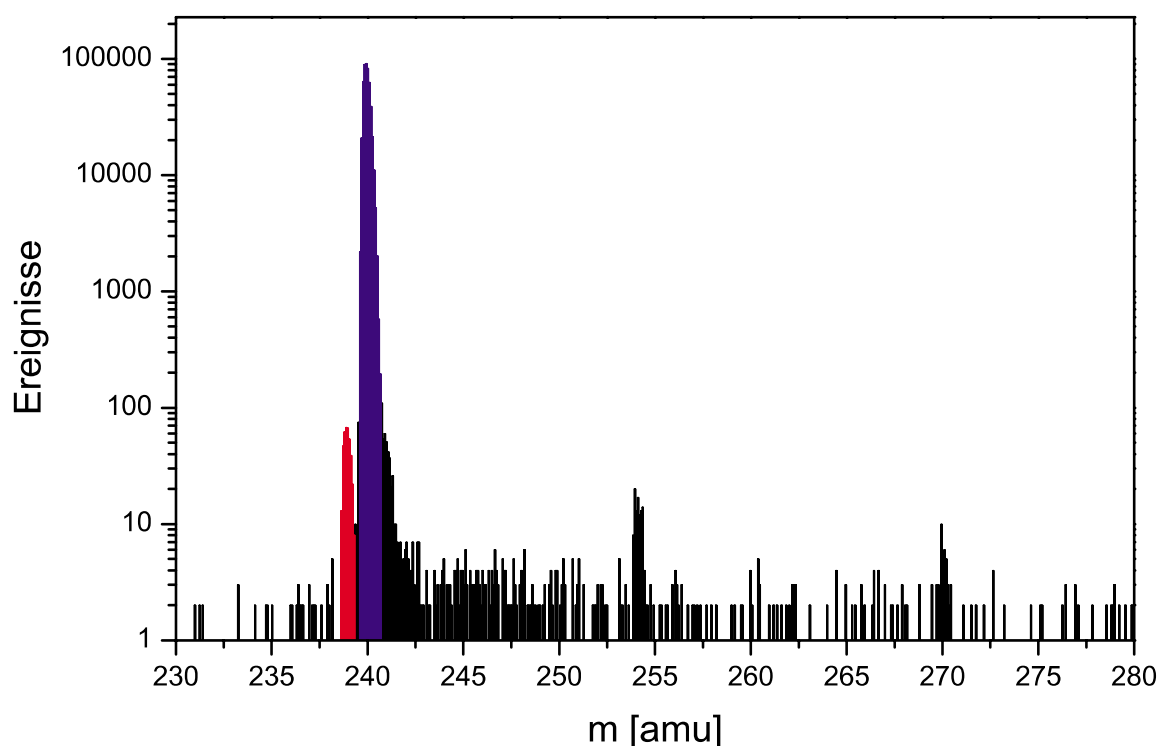


Abbildung 5.1: Typisches Massenspektrum von $\sim 10^{10}$ Atomen ^{240}Pu bei Effizienzmessungen in halblogarithmischer Darstellung.

Neben dem ^{240}Pu -Peak ist noch eine um den Faktor $\sim 10^3$ kleinere Menge an ^{239}Pu im Massenspektrum zu erkennen. Bei den Peaks auf den Massen 254 und 270 handelt es sich um $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$ und $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$. Uran ist in Spurenmengen in den zur Probenvorbereitung verwendeten Chemikalien vorhanden, und seine Oxide werden durch Laserlicht sehr effizient

nicht-resonant ionisiert. Für die Plutoniumanalytik mit der RIMS spielt in den Chemikalien oder der Probe vorhandenes Uran jedoch keine Rolle, da es bei den Laserwellenlängen von Plutonium nicht atomar ionisiert werden kann. Die optische Selektivität von ^{239}Pu gegenüber ^{238}U wurde bei einem anderen dreistufigen Anregungsschema ($\lambda_1 = 17051 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_2 = 15025 \text{ cm}^{-1}$ und $\lambda_3 = 17324 \text{ cm}^{-1}$) zu $S_{opt} > 2 \cdot 10^4$ bestimmt [Rie88]. Auf der Masse 238 konnte auch in dieser Arbeit bei keiner Untersuchung von Blindproben ein Signal über dem Untergrund beobachtet werden, d.h. atomares Uran wird bei den eingesetzten Laserwellenlängen und -leistungen nicht ionisiert. Der leicht erhöhte Untergrund auf den schwereren Massen 241 bis etwa 252 resultiert aus dem Tailing des um mindestens 4 Größenordnungen über dem Untergrund liegenden ^{240}Pu -Peaks. Dieses Tailing limitiert die Nachweisgrenze für ein schweres Isotop relativ zu einem benachbarten leichteren auf ein Verhältnis von etwa 10^{-4} . Die für Umweltproben relevanten Verhältnisse von Nachbarisotopen sind groß genug, um beispielsweise Reaktorplutonium ($^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} > 0,3$) von modernem Waffenplutonium ($^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} \approx 0,05$) zu unterscheiden. Für die Bestimmung der RIMS-Effizienz wurde eine Serie von 9 Filamenten mit ^{240}Pu hergestellt und vermessen. Die Effizienz für den Nachweis eines Isotops beträgt $\epsilon_{RIMS} = 1 \cdot 10^{-5}$ bei einer geringen Schwankungsbreite um den Faktor zwei (siehe Tabelle 5.1). Der Fehler folgt ausschließlich aus der Zählstatistik mit einem 3σ -Vertrauensbereich.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
$\epsilon_{RIMS} [10^{-5}]$	1,6(1)	1,0 (1)	2,1(1)	1,3(1)	1,0(1)	0,9(1)	1,2(1)	2,4(1)
NWG [10^5 Atome]	13	25	7	4	9	12	8	6

Tabelle 5.1: Meßserie zur Bestimmung der Effizienz und Nachweisgrenze der RIMS-Apparatur mit ^{240}Pu .

Bei dem sehr geringen Untergrund von etwa 10 Ereignissen während einer Messung ergibt sich daraus eine durch die RIMS-Apparatur gegebene Nachweisgrenze von $NWG \approx 2 \cdot 10^6$ Atomen Plutonium. Die Schwankungen um einen Faktor 2 sind ebenfalls gering.

Da Umweltproben vor der Messung mit der RIMS noch chemisch aufgearbeitet werden müssen, erniedrigt sich die Gesamteffizienz der Methode noch um die chemische Ausbeute. Messungen von Blindproben, bei denen die gesamte Aufarbeitung ohne Probenmaterial durchgeführt wurde, lieferten Nachweisgrenzen von kleiner als $2 \cdot 10^7$ Atome Plutonium.

5.2 Isotopenverhältnismessungen

Die Energieniveaus der Plutoniumisotope unterscheiden sich wie in Kapitel 4.1 beschrieben im ersten und zweiten Anregungsschritt, nicht jedoch im dritten. Zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen müssen die Laser eins und zwei für gleiche Zeiten auf die Wellenlängen der zu untersuchenden Isotope eingestellt sein, um kein Isotop bei der Ionisation zu bevorzugen. Um dies zu erreichen, bieten sich nun folgende Methoden an:

- Beim 'zweidimensionalen Scan' (2D-Scan) werden die Laser eins und zwei in einer zweidimensionalen Messung über die Resonanzen aller interessierenden Isotope durchgestimmt. Diese Methode hat die Vorteile, daß die Laser für gleiche Zeiten auf den Resonanzen der Plutoniumisotope eingestellt sind und ein Driften der Laserwellenlängen während der Messung keinen Einfluß auf die Ionisationseffizienz hat. Als schwerwiegender Nachteil ergibt sich allerdings eine niedrigere Nachweiseffizienz von eins bis zwei Größenordnungen, da zwei Laser die längste Zeit auf Wellenlängen außerhalb der Resonanzen der interessierenden Isotope eingestellt sind. Da 2D-Scans relativ lange dauern, kann sich die Abdampftrate des Plutoniums vom Filament während eines Scans signifikant ändern. Deshalb müssen mehrere 2D-Scans hintereinander durchgeführt werden, bei denen die Temperatur an jeweils unterschiedlichen Stellen während der Messung erhöht wird.
- Für den 'Sprungscan' werden die Laser eins und zwei gleichzeitig auf die Resonanzwellenlängen jeweils eines Isotops eingestellt und dann synchron auf die Wellenlängen des nächsten Isotops verstimmt. Die Laser werden dafür zuerst für eine Sekunde aus den Resonanzen aller Isotope gefahren, um Hystereseeffekte der Schrittmotorsteuerung zu vermeiden. Dann werden die Laser für jeweils vier Sekunden auf die Resonanzen jedes interessierenden Isotops eingestellt, und dieser Meßzyklus wird dann vielfach wiederholt. Dadurch sind die Laser während der längsten Zeit der Messung auf die Resonanzwellenlängen der Isotope optimiert, und die Nachweiseffizienz ist somit deutlich höher als beim 2D-Scan. Auf Grund der kurzen Dauer eines Meßzyklusses ist diese Methode auch unempfindlich gegenüber Schwankungen in der Abdampftrate von Plutonium vom Filament. Durch das wiederholte Einstellen der Wellenlänge auf einen definierten Wert ergeben sich für exakte Messungen die Voraussetzungen, daß die Resonanzwellenlänge bei jedem Meßzyklus genau getroffen werden muß und die Laser auch nicht driften dürfen.

Isotopenverhältnismessungen wurden sowohl mit dem 2D-Scan als auch mit dem Sprungscan durchgeführt. Die Zusammensetzungen der Proben waren entweder durch Zertifikate der Hersteller bekannt oder wurden vor den RIMS-Messungen mittels α -Spektroskopie bestimmt. Das Isotopenverhältnis ergibt sich bei diesen Messungen einfach aus dem Verhältnis der Nettoereignisse auf den jeweiligen Massen im Flugzeitspektrum zu

$$f = \frac{N_x - UG}{N_y - UG} \quad (5.8)$$

mit N_x, N_y : Anzahl der Bruttoereignisse, UG : Untergrund. Bei Vernachlässigung eines Fehlers im Untergrund und mit $UG \ll N$ folgt als Fehler in den Isotopenverhältnissen auf Grund der Zählstatistik mit einem 3σ -Vertrauensbereich:

$$\Delta f = 3f \sqrt{1/N_x + 1/N_y}. \quad (5.9)$$

Als ein Plutonium-Isotopengemisch, dessen Zusammensetzung sehr genau bekannt ist, stand der NIST (National Institute of Standards and Technology) Standard SRM996 zur Verfügung. Mit diesem Material wurden sowohl 2D-Scans als auch Sprungscans durchgeführt. Das mit einem 2D-Scan erhaltene Massenspektrum von etwa 10^{12} Atomen dieses Standards ist in Abbildung 5.2 dargestellt, der Einsatz zeigt eine Vergrößerung um den Faktor 1500. Es konnten alle in diesem Material vorhandenen Plutoniumisotope nachgewiesen werden, von ^{238}Pu bis zu ^{244}Pu . Der Dynamikbereich bei dieser Messung betrug etwa 4 Größenordnungen, der Untergrund ist bis auf das Tailing des ^{244}Pu -Peaks zu schweren Massen sehr gering. Die gemessene Isotopenzusammensetzung ist zusammen mit den zertifizierten Werten in Tabelle 5.2 angegeben, der Fehler resultiert als 3σ -Vertrauensbereich aus der Zählstatistik. Die gemessenen Isotopenverhältnisse stimmen recht gut mit den zertifizierten Werten überein.

Ebenfalls mit einem 2D-Scan wurde ein 88 %-iger ^{244}Pu -Cocktail mit etwa 10^{12} Atomen vermessen, dessen Zusammensetzung nach [Erd98] in Tabelle 5.2 zusammen mit den Meßwerten wiedergegeben ist. Das dazugehörige Massenspektrum ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Ursache für die deutliche Überschätzung des ^{239}Pu -Anteils läßt sich nicht eindeutig klären, wahrscheinlich sind Cross-Kontaminationen bei der Herstellung der Probe dafür verantwortlich. Bei einem ^{239}Pu -Gehalt von einigen 10^8 Atomen in der Probe lassen sich diese nicht ausschließen, wenn nicht, wie nur bei der Aufarbeitung von Umweltproben geschehen, besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden.

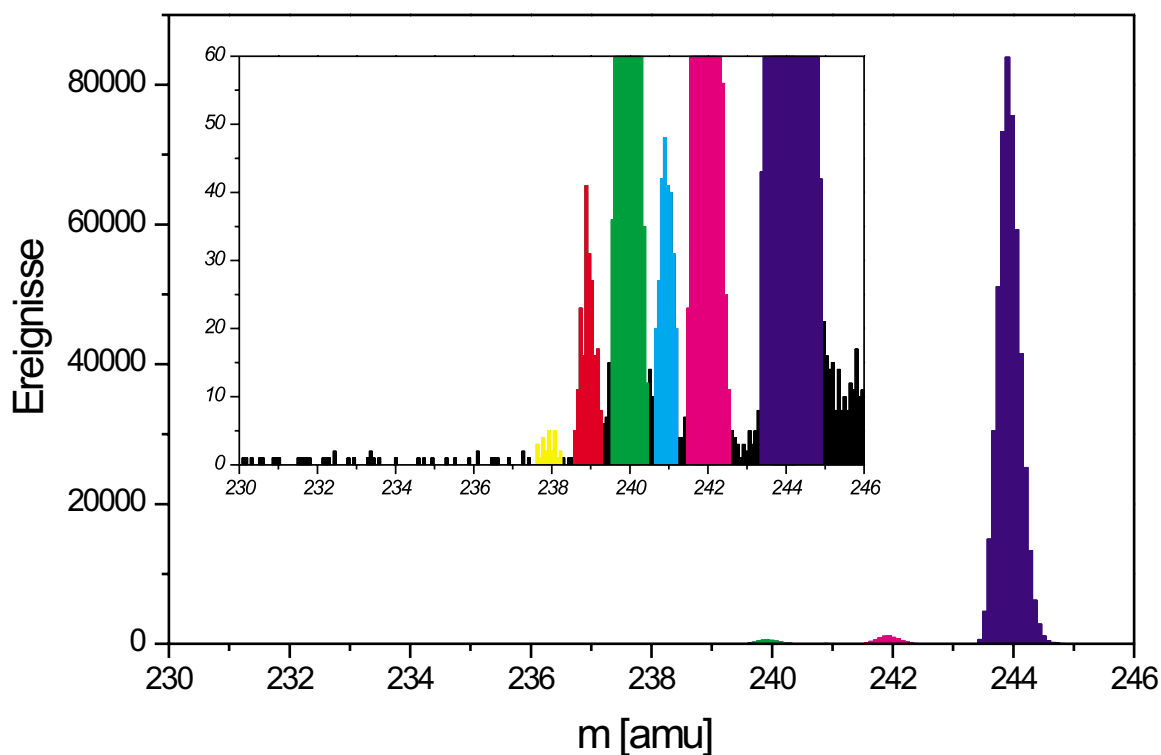


Abbildung 5.2: Massenspektrum des NIST SRM996-Standards; der Einsatz zeigt eine Vergrößerung des Spektrums um den Faktor 1500.

Isotop	NIST-SRM996		^{244}Pu -Cocktail	
	Meßwert	Zertifikat	Meßwert	Zertifikat
238	0,00004(3)	0,00004(1)	0,00010(6)	0,00011
239	0,00039(9)	0,00035(2)	0,00076(16)	0,00046
240	0,0065(4)	0,0069(1)	0,034(1)	0,031
241	0,00054(10)	0,00037(2)	0,0043(4)	0,0046
242	0,0137(5)	0,0135(1)	0,110(2)	0,103

Tabelle 5.2: Isotopenverhältnisse des NIST Standards SRM996 und eines 88%igen ^{244}Pu -Cocktails relativ zu ^{244}Pu . Die Fehler sind als 3σ -Vertrauensbereich angegeben.

Die Richtigkeit von $^{242}\text{Pu} : ^{244}\text{Pu}$ Verhältnismessungen mit Sprungscans wurde am NIST-Standard und dem 88%igen ^{244}Pu -Cocktail demonstriert (Tabelle 5.3). Dieses Isotopenverhältnis wird in den in Kapitel 6.2 beschriebenen Urinproben bestimmt.

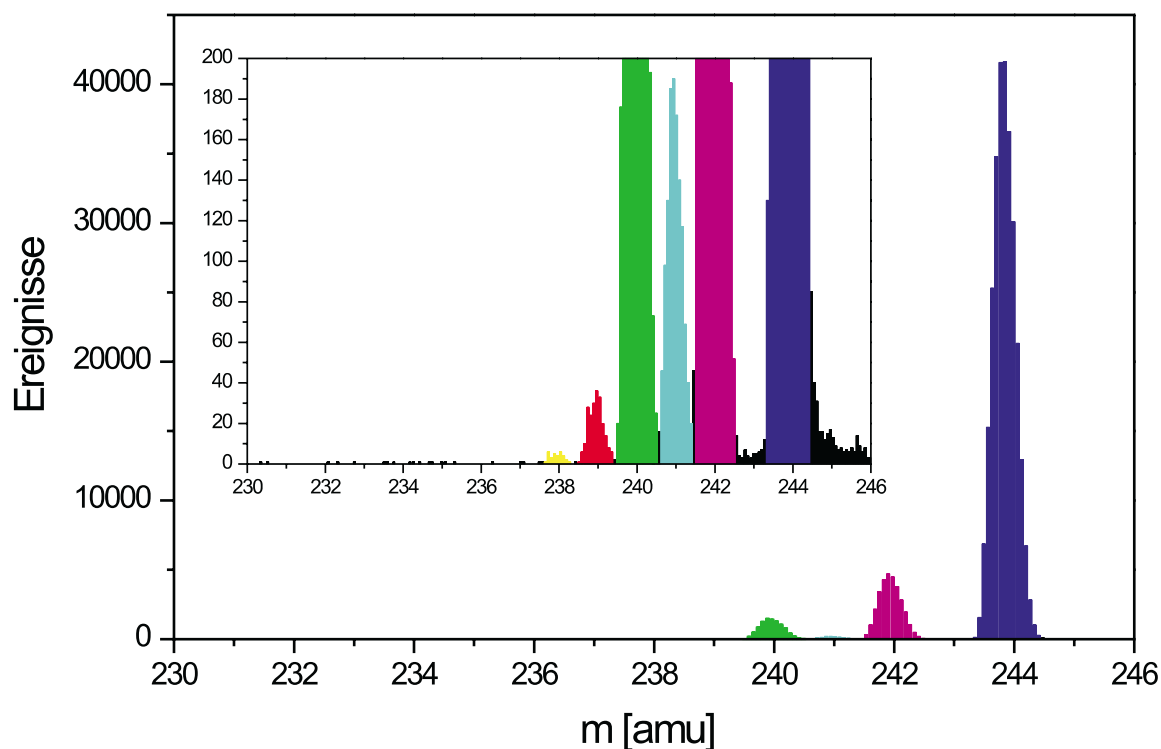


Abbildung 5.3: Massenspektrum eines 88%igen ^{244}Pu -Cocktails, der Einsatz zeigt eine Vergrößerung des Spektrums um den Faktor 250.

Material	SRM996	SRM996	88%ige Pu-Lsg.
Sollwert	0,0135(1)	0,0135(1)	0,103
Meßwert	0,0124(12)	0,0123(13)	0,107(6)

Tabelle 5.3: Isotopenverhältnisse $^{242}\text{Pu} : ^{244}\text{Pu}$, gemessen mit Sprungscan.

In einer weiteren Meßserie wurde die Zusammensetzung eines Cocktails mit ^{238}Pu , ^{239}Pu und ^{240}Pu bestimmt. Das $^{238}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu}$ Verhältnis ist aus dem Zertifikat der Herstellerfirma Monsanto von 1969 bekannt, jedoch ohne Fehlerangabe. Das Verhältnis $^{238}\text{Pu} : (^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu})$ wurde vor der RIMS-Messung α -spektroskopisch bestimmt. Die Meßwerte stimmen gut mit der nominellen Zusammensetzung überein (Tabelle 5.4). Die Effizienzen bei den 2D-Scans sind wie oben beschrieben um eine Größenordnung geringer als beim Sprungscan, die gemessenen Isotopenverhältnisse stimmen auch hier im Rahmen der Fehler überein.

Messart	239 : 238	240 : 238	Effizienz	Nachweisgrenze [Atome]
Sollwert	0,25	0,69(9)	-	-
2D-Scan	0,26(2)	0,61(2)	- [†]	- [†]
2D-Scan	0,23(2)	0,64(2)	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^6$
2D-Scan	0,25(2)	0,61(2)	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^7$
2D-Scan	0,25(2)	0,63(2)	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^6$
Sprungscan	0,30(4)	0,68(4)	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^5$

Tabelle 5.4: Isotopenverhältnisse von Plutoniumcocktails mit bekannter Isotopenzusammensetzung; [†] Werte wurden nicht bestimmt.

Als abschließender Test von Isotopenverhältnismessungen wurde eine Stammlösung mit ^{239}Pu , ^{240}Pu und ^{244}Pu hergestellt und die Zusammensetzung anhand von 5 Filamenten bestimmt. Eingesetzt wurden etwa 10^{10} Atome eines jeden Isotops. Das Isotopenverhältnis von $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} = 0,33$ liegt in der gleichen Größenordnung, wie es für Umweltproben erwartet wird (siehe Kapitel 6.3). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt. Die ersten 4 Filamente wurden mit Sprungscans vermessen, das fünfte mit dem 2D-Scan. Die gemessenen Isotopenverhältnisse stimmen gut mit den Sollwerten von $^{239}\text{Pu} : ^{244}\text{Pu} = 0,55$ und $^{240}\text{Pu} : ^{244}\text{Pu} = 0,18$ überein.

Isotope	Sollwert	Filament 1	Filament 2	Filament 3	Filament 4	Filament 5
239 : 244	0,55	0,51(6)	0,55(4)	0,55(4)	0,54(1)	0,57(2)
240 : 244	0,18	0,19(1)	0,19(1)	0,18(1)	0,16(2)	0,18(1)

Tabelle 5.5: Mit Sprungscan gemessene Isotopenverhältnisse von $^{239}\text{Pu} : ^{244}\text{Pu}$ und $^{240}\text{Pu} : ^{244}\text{Pu}$.

Mit der hohen Effizienz von $\epsilon_{RIMS} = 1 \cdot 10^{-5}$ und der niedrigen Nachweisgrenze von $NWG = 2 \cdot 10^6$ Atomen ist die RIMS-Apparatur sehr gut zur Ultrapurenalyse von Plutonium geeignet. Wie gezeigt wurde, können Isotopenverhältnisse mit einer hohen Genauigkeit und guten Reproduzierbarkeit in einem Dynamikbereich von bis zu 4 Größenordnungen bestimmt werden.

6 Ultrapurenanalyse von Plutonium in Umweltproben

Im Rahmen mehrerer Kooperationen wird die RIMS-Apparatur zur isotopenselektiven Ultrapurenanalyse von Plutonium in Meerwasser, Urin und Hausstaub eingesetzt.

Chemische Probenaufarbeitung

Für die Meerwasser- und Hausstaubproben wurde die chemische Abtrennung des Plutoniums aus der jeweiligen Matrix im Institut für Kernchemie durchgeführt und ist in [Wal01] detailliert beschrieben. Die wichtigsten Schritte dabei sind:

- Für Meerwasser:

Die Meerwasserprobe wird mit einer definierten Menge an hochreinem ^{244}Pu -Tracer (Anreicherungsgrad 99,995 %) zur Bestimmung der Gesamteffizienz der RIMS und $30\text{ mBq }^{236}\text{Pu}$ -Tracer zur Messung der chemischen Ausbeute versetzt. Um die Menge an Eisen, die bei der Aufarbeitung großer Meerwassermengen von bis zu 10 l im nächsten Schritt zugegeben werden müßte, gering zu halten, wird die Probe in Aliquote von etwa 3 l aufgeteilt. Zum ersten Aliquot werden dann konzentrierte HCl und FeCl_3 zugegeben. Durch Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung in der Siedehitze wird das Plutonium durch eine 'Scavenger'-Fällung an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ als Hydroxid mitgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und in konzentrierter HCl gelöst. Diese Lösung wird zum nächsten Aliquot der Meerwasserprobe gegeben und wieder eine Eisenhydroxid-Fällung durchgeführt. Durch diese sukzessiven Fällungen werden alle schwerlöslichen Hydroxide aus dem Meerwasser am Eisenhydroxid angereichert, insbesondere auch das Plutoniumhydroxid $\text{Pu}(\text{OH})_4$. Nach der Aufarbeitung des letzten Meerwasseraliquots wird der abgetrennte Niederschlag in Salpetersäure gelöst.

- Für Hausstaub:

Eine definierte Menge der Staubprobe wird mit den Tracern ^{244}Pu und ^{236}Pu versetzt und bei etwa $800\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Nickeltigel verascht. Dem Rückstand wird NaOH und Na_2O_2 zugegeben, der Aufschluß erfolgt dann bei $600\text{ }^\circ\text{C}$. Nach dem Abkühlen

werden Tigel und Schmelze mit Wasser ausgekocht und filtriert. Der Rückstand aus Nickel, Eisen und den schwer löslichen Hydroxiden aus der Probe wird dann in 8n HCl gelöst. Nach der Verringerung der sehr hohen Eisengehalte in den Proben durch Ausschütteln mit Ether wird die Lösung mit einer geringen Menge an Eisen versetzt. Danach wird das Plutonium in der Siedehitze durch Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung am Eisenhydroxid mitgefällt. Der Rückstand wird dann wieder in Salpetersäure aufgelöst.

Die im letzten Schritt erhaltene Lösung wird auf eine Anionenaustauschersäule mit TEVA Spec SPS als Austauscherharz aufgegeben. Dieses Harz hält vierwertiges Plutonium als Nitratkomplex zurück, andere noch vorhandene Elemente hingegen, insbesondere Eisen, werden direkt eluiert. Das Plutonium wird nach einem Waschschrift mit schwach salzsau-rem Wasser eluiert, eingedampft und mit einer Elektrolyselösung aufgenommen. Daraus wird das Filament wie in Kapitel 2.2 beschrieben fertiggestellt. Vor der RIMS-Messung wird jedes Filament noch α -spektroskopisch vermessen, und die Menge an ^{236}Pu auf dem Filament liefert im Verhältnis zur eingesetzten Tracermenge die chemische Ausbeute. Bei den aufgearbeiteten Meerwasser- und Hausstaubproben schwankte die chemische Ausbeute zwischen 20 % und 60 %.

6.1 Meerwasser

Für das Institut für Fischereiökologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei in Hamburg wurden in einer Reihenuntersuchung insgesamt 11 Meerwasserproben aus der Nordsee auf ihren Plutoniumgehalt hin untersucht. Dazu wurden jeweils 10 l mit $5 \cdot 10^9$ Atomen des ^{244}Pu -Tracers und mit 30 mBq ^{236}Pu versetzt und wie oben beschrieben chemisch aufgearbeitet. Die ^{239}Pu -Menge wurde über eine Verhältnismessung zum Tracerisotop ^{244}Pu mit der Sprungscan-Methode bestimmt. Die Nachweisgrenze bei der Plutoniumanalyse setzt sich aus der Nachweisgrenze der Methode und einem möglichen Blindwert zusammen, der z.B. durch Cross-Kontaminationen bei der Probenaufarbeitung oder durch verunreinigte Chemikalien hervorgerufen wird. Messungen von Blindproben, bei denen die komplette chemische Aufarbeitung anstatt mit Meerwasser mit hochreinem Wasser durchgeführt wurde, lieferten einen Blindwert von $1,0(5) \cdot 10^7$ Atomen ^{239}Pu . Dieser Wert

wird bei der Bestimmung von ^{239}Pu in Meerwasserproben vom Meßwert abgezogen. Alle anderen Plutoniumisotope konnten bei Blindproben nicht nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenzen liegen für diese Isotope bei $3 \cdot 10^6$ Atomen.

Ein für die Meerwasserproben typisches Massenspektrum der Probe St42 zeigt die Abbildung 6.1 in halblogarithmischer Darstellung. Neben dem Tracerisotop ist noch ein deutlicher ^{239}Pu -Peak zu erkennen. Aus dem Verhältnis der Zählraten dieser beiden Isotope und der zugesetzten Tracermenge folgt unter Berücksichtigung des Blindwerts ein Gehalt an ^{239}Pu von $1,7(4) \cdot 10^7$ Atomen in 10 l Meerwasser. Auf der Masse 240 wurden nur wenige Ionen über der Nachweisgrenze registriert, so daß das Isotopenverhältnis von $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} = 0,03(4)$ wenig aussagekräftig ist. Die Anzahl der Ereignisse auf Masse 238 liegt innerhalb des Untergrundes.

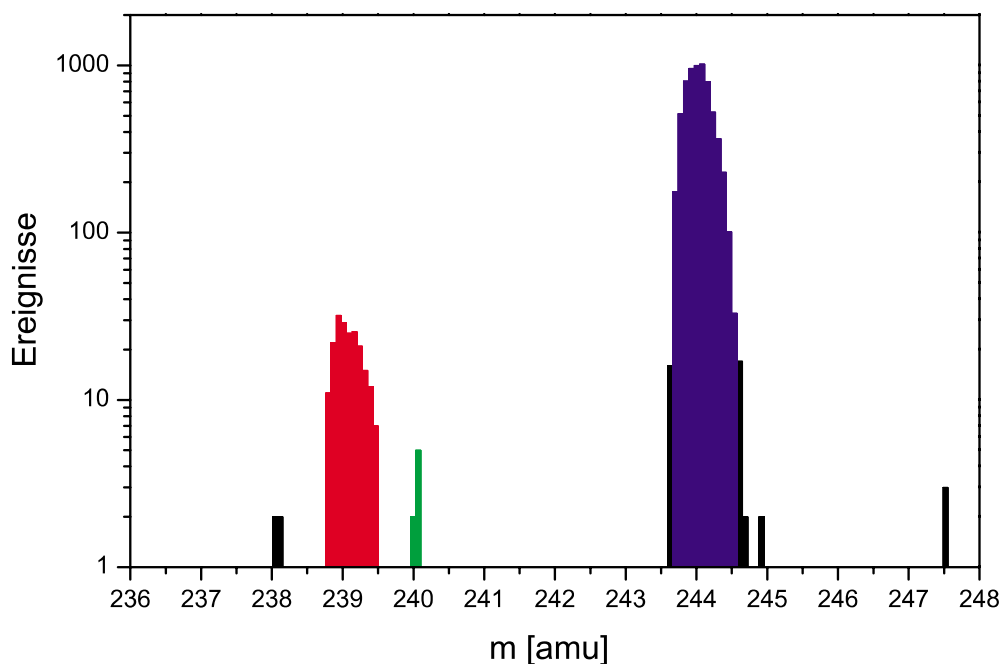


Abbildung 6.1: Massenspektrum der Meerwasserprobe St42 mit ^{244}Pu als Tracer.

In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse für alle Meerwasserproben zusammengefaßt. Der Gehalt an ^{239}Pu schwankt um $6 \cdot 10^7$ Atome/10 l bei einem Minimalwert von $2 \cdot 10^7$ und einem Maximalwert von $2 \cdot 10^8$ Atomen/10 l. Der Mittelwert entspricht einer ^{239}Pu -Aktivität von $5 \mu\text{Bq/l}$. Plutoniumgehalte in Meerwasser wurden in jüngerer Vergangenheit von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. In Gebieten außerhalb des Emissionsbereichs kerntechnischer Anlagen wie Sellafield (Großbritannien) oder La Hague (Frankreich) be-

Probe	^{239}Pu [$\frac{\text{Atome}}{10\text{ l}}$]	NWG (^{239}Pu) [$\frac{\text{Atome}}{10\text{ l}}$]	$^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu}$	^{242}Pu [$\frac{\text{Atome}}{10\text{ l}}$]
St 5	$3,8(21) \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	0,13(16)	i NWG
St 8	$7,0(26) \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^7$	0,08(9)	i NWG
St 8 / 2	$3,6(12) \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$	0,10(9)	i NWG
St 12	$7,3(21) \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^7$	0,05(5)	i NWG
St 20	$5,3(13) \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^7$	0,04(5)	i NWG
St 23	$6,6(9) \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$	0,07(5)	$8,7(12) \cdot 10^7$
St 26	$2,2(17) \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	0,15(19)	i NWG
St 27	$5,4(7) \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$	0,07(4)	$6,1(12) \cdot 10^7$
St 31	$4,6(17) \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^7$	0,08(8)	i NWG
St 42	$16,8(36) \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	0,03(4)	i NWG
St 61	$5,6(25) \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	0,04(7)	i NWG

Tabelle 6.1: Plutoniumgehalte aller Meerwasserproben für die Bundesforschungsanstalt für Fischerei. Die Nachweisgrenze für ^{242}Pu beträgt $3 \cdot 10^6$ *Atome/10 l*, die Fehler sind als 3σ -Vertrauensbereiche angegeben.

trägt das Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} = 0,18$ [Han80, Dai01], hervorgerufen durch den Fallout oberirdischer Kernwaffentests. Für Oberflächenwasser des Atlantiks sind in [Dai01] ^{239}Pu -Aktivitäten von etwa $4 \mu\text{Bq/kg}$ angegeben, im nordwestlichen Pazifik hat [Hir01] Konzentrationen um $2 \mu\text{Bq/l}$ gemessen. Diese Konzentrationen liegen im gleichen Bereich wie die in dieser Arbeit vermessenen Proben aus der Nordsee.

^{240}Pu war in allen Proben nur in so geringen Mengen nachweisbar, daß keine sinnvollen Angaben der Isotopenverhältnisse möglich sind. Die geringen Gehalte deuten jedoch darauf hin, daß es sich im Meerwasser um Fallout-Plutonium mit einem Isotopenverhältnis von $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} = 0,18$ handelt. Plutonium aus Leistungsreaktoren bzw. Wiederaufbereitungsanlagen hätte ein deutlich anderes Isotopenverhältnis; ^{240}Pu wäre mit höheren Zählraten zu beobachten. In zwei Proben konnten in jeweils zwei unabhängigen Messungen eindeutig ^{242}Pu in ähnlichen Konzentrationen wie ^{239}Pu nachgewiesen werden. Plutonium aus Kernwaffentests oder Reaktoren zeigt kein solches Isotopenverhältnis, insbesondere müßte dann ^{240}Pu in größeren Mengen vorhanden sein. Das Institut für Fischereiökologie verwendet ^{242}Pu als Tracer für eigene Messungen und gibt diesen Tracer direkt nach

der Probenentnahme dem Meerwasser hinzu. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß nach der Meerwasserentnahme fälschlicher Weise auch für zwei mit der RIMS zu vermessenden Proben ^{242}Pu hinzugegeben wurde. Die anderen umweltrelevanten Plutoniumisotope 238 und 241 konnten nicht beobachtet werden, die Nachweisgrenzen betragen $3 \cdot 10^6 \text{ Atome}/10 \text{ l}$.

Eine Meerwasserprobe aus der Irischen See wurde ebenfalls für die Bundesforschungsanstalt für Fischerei auf ihre Plutoniumzusammensetzung hin untersucht. Von dieser Probe wurden 10 ml mit $5 \cdot 10^9$ Atomen ^{244}Pu Tracer versetzt und chemisch aufgearbeitet. Alle Plutoniumisotope von 238 bis 242 konnten nachgewiesen werden, die Isotopenverhältnisse wurden mit Hilfe des Sprungscan-Verfahrens bestimmt. Das Massenspektrum der $^{239}\text{Pu} : ^{244}\text{Pu}$ Verhältnismessung ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Neben dem Tracerisotop sind alle Plutoniumisotope von ^{238}Pu bis ^{242}Pu deutlich zu erkennen.

Die Konzentration an ^{239}Pu im Wasser wurde zu $1,0(2) \cdot 10^{10} \text{ Atome}/\text{l}$ bestimmt. Die Probe aus der Irischen See enthält somit die etwa 10^3 -fache Menge an Plutonium im Vergleich zu den anderen Meerwasserproben. Die Isotopenzusammensetzung ist in Tabelle 6.2 wiedergegeben. Sie zeigt mit dem hohen Anteil an anderen Plutoniumisotopen ne-

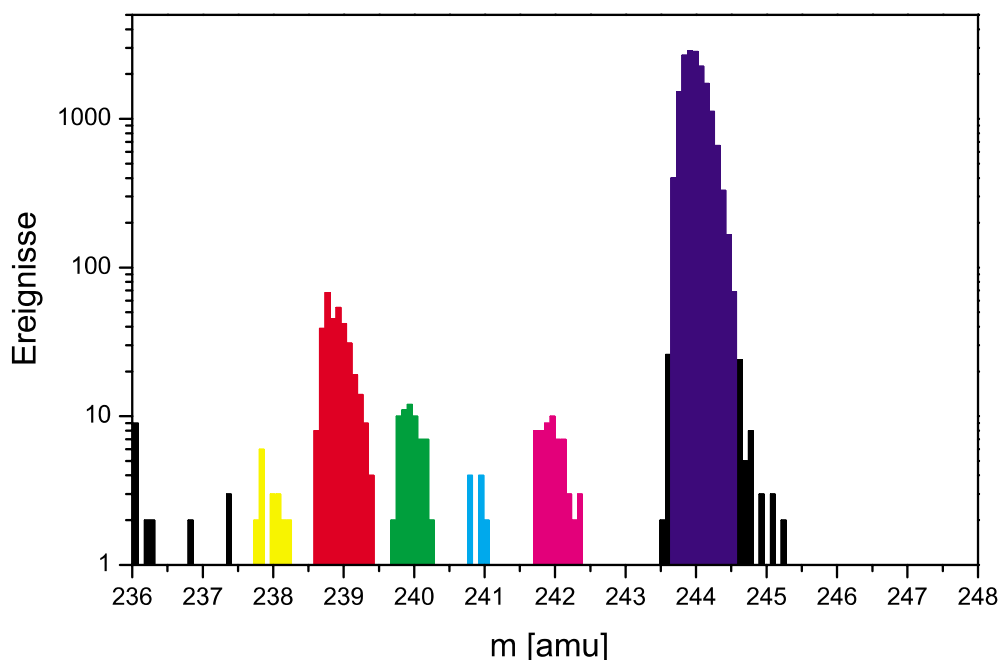


Abbildung 6.2: Massenspektrum einer Meerwasserprobe aus der Irischen See mit ^{244}Pu als Tracer. Zu erkennen sind neben dem Tracer alle Plutoniumisotope von ^{238}Pu bis ^{242}Pu .

ben dem ^{239}Pu eindeutig, daß es sich hierbei nicht um Fallout-Plutonium handeln kann. Vielmehr muß das Plutonium aus Leistungsreaktoren bzw. aus einer Wiederaufarbeitungsanlage stammen. Der Gehalt an ^{242}Pu ist jedoch viel höher, als für Plutonium aus solchen Quellen zu erwarten wäre. Eine Ursache für den hohen Wert dieses Isotops könnte wiederum der ^{242}Pu -Tracer des Instituts für Fischereiökologie sein. Abschließend läßt sich dies jedoch nicht eindeutig klären.

^{239}Pu [$\frac{\text{Atome}}{\text{ml}}$]	^{238}Pu [%]	^{239}Pu [%]	^{240}Pu [%]	^{241}Pu [%]	^{242}Pu [%]
$1,0(2) \cdot 10^7$	3,4(28)	69,1(90)	11,7(41)	3,4(28)	12,4(55)

Tabelle 6.2: Plutoniumgehalt und Isotopenzusammensetzung einer Meerwasserprobe aus der Irischen See.

6.2 Urinproben

Das National Radiological Protection Board (NRPB) in Großbritannien führt Untersuchungen zur Aufnahme von Plutonium im menschlichen Darm und dem Ausscheidverhalten über den Urin durch [Pop94, Ham00]. Daraus erhält man einen Transferfaktor für den Übergang des Plutoniums aus dem Darm ins Blut und eine Ausscheiderate über den Urin. Mit Hilfe dieser beiden Größen läßt sich nach der Bestimmung von Plutonium im Urin kontaminierter Personen abschätzen, wie viel Plutonium aufgenommen wurde und dann die dadurch hervorgerufene Strahlenbelastung berechnen.

Um die Strahlenbelastung der Probanden bei diesen Untersuchungen niedrig zu halten, muß die Menge des verabreichten Plutoniums möglichst klein sein. Zur Minimierung der Aktivität wurde das langlebigste Plutoniumisotop ^{244}Pu verwendet. Den Probanden wurde zuerst oral etwa 10^{14} Atome ^{244}Pu des NIST Standards SRM 996 verabreicht, sechs Monate später wurden ihnen noch einmal $2 \cdot 10^{12}$ Atome ^{244}Pu intravenös injiziert. Zu diesem Zeitpunkt entsprach der Restgehalt an Plutonium im Urin von der oralen Einnahme nur noch etwa 0,1 % der von der Injektion stammenden Menge. Die verabreichte effektive Strahlendosis durch alle im NIST Standard enthaltenen Plutoniumisotope wurde zu $68 \mu\text{S}$ abgeschätzt, ^{244}Pu trägt dazu weniger als 1 % bei [Ham00]. Die Menge an injizier-

tem ^{244}Pu reicht aus, das Plutonium im Urin mit empfindlichen massenspektrometrischen Nachweismethoden wie der RIMS über die ganze Lebenserwartung der Probanden nachzuweisen. Die ersten Proben der NRPB Studie wurden mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse vermessen [Ham00], seit 1996 wird der Plutoniumgehalt in Mainz mit der RIMS bestimmt [Ste97, Erd98].

Die zu untersuchenden Urinproben der Probanden wurden vom NRPB mit ^{242}Pu als Tracer versetzt und chemisch aufgearbeitet. Zwar enthält auch der NIST Standard SRM 996 noch 1,3 % an ^{242}Pu , da aber in den Proben die Menge an ^{242}Pu aus dem Tracer um etwa einen Faktor 1000 größer war als aus dem SRM 996 Standard, braucht dieser Anteil nicht berücksichtigt zu werden.

Die eingedampften Proben mußten in Mainz nur noch in Elektrolyselösung aufgenommen werden. Aus der Hälfte einer jeden Probe wurde wie in Kapitel 2.2 beschrieben ein Filament für die RIMS Messung hergestellt. Das $^{244}\text{Pu} : ^{242}\text{Pu}$ Isotopenverhältnis wurde für jede Probe mittels Sprungscan gemessen und aus der eingesetzten Tracermenge der Gehalt an ^{244}Pu in der Probe bestimmt. Das Massenspektrum der Urinprobe RG 2224 ist in logarithmischer Darstellung in Abbildung 6.3 zu sehen.

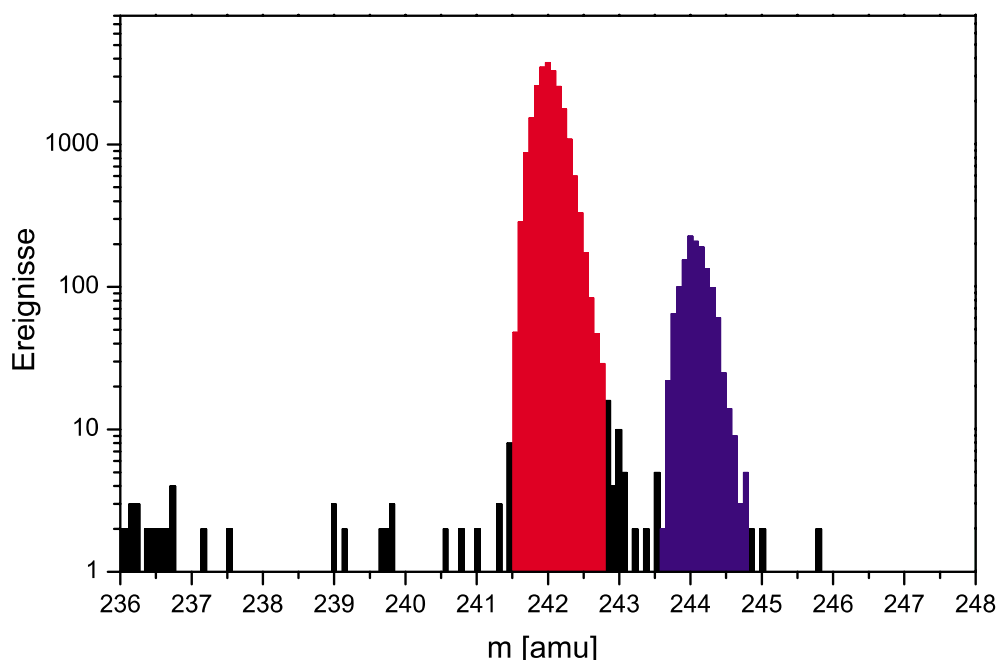


Abbildung 6.3: Massenspektrum der Urinprobe RG 2224 mit ^{244}Pu als Tracer.

Der ^{244}Pu -Peak ist deutlich neben dem Tracerisotop ^{242}Pu zu erkennen, der Untergrund im Massenspektrum ist sehr gering. Bei einer eingesetzten Tracermenge für diese Probe von $2,0 \cdot 10^9$ Atomen folgt mit dem gemessenen Isotopenverhältnis von $^{244}\text{Pu} : ^{242}\text{Pu} = 0,058$ ein Gehalt an ^{244}Pu von $1,18(10) \cdot 10^8$ Atomen. Die Nachweisgrenze betrug bei dieser Messung $4,5 \cdot 10^5$ Atome.

In Tabelle 6.3 sind die gemessenen ^{244}Pu -Gehalte aller in dieser Arbeit gemessenen Urinproben mit den jeweils eingesetzten Tracermengen, den Nachweisgrenzen sowie den Zeiträumen, während derer der Urin gesammelt wurde, zusammengefaßt.

Probe	Urin [Tage]	^{242}Pu -Tracer [Atome]	^{244}Pu [Atome]	NWG [Atome]
DSP 2667	6	$2,527 \cdot 10^9$	$2,73(28) \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^6$
DSP 3190	8	$1,828 \cdot 10^9$	$5,40(60) \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6$
GJH 2459	4	$1,754 \cdot 10^9$	$2,50(36) \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6$
GJH 2743a	5	$1,778 \cdot 10^9$	$< \text{NWG}$	$5 \cdot 10^8$
GJH 2743b	5	$1,778 \cdot 10^9$	$< \text{NWG}$	$2 \cdot 10^8$
GJH 2927	4	$1,870 \cdot 10^9$	$2,88(49) \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6$
RG 2224	6	$2,022 \cdot 10^9$	$1,18(10) \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^5$
RG 2730	4	$2,293 \cdot 10^9$	$1,99(39) \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^6$
BH 1236	5	$2,317 \cdot 10^9$	$2,43(48) \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^6$
MJY 743	3	$2,041 \cdot 10^9$	$1,28(18) \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^6$
MJY 1256	4	$2,690 \cdot 10^9$	$2,56(46) \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6$
GJH 99/26	-	$1,685 \cdot 10^9$	$< \text{NWG}$	$3 \cdot 10^6$
GJH 00/57a	-	$2,049 \cdot 10^9$	$< \text{NWG}$	$4 \cdot 10^6$
GJH 00/57b	-	$2,049 \cdot 10^9$	$< \text{NWG}$	$6 \cdot 10^6$

Tabelle 6.3: ^{244}Pu -Gehalt der Urinproben. Die letzten 3 Proben sind Blindaufarbeitungen. Die Fehler sind als 3σ -Vertrauensbereiche angegeben.

Bei keiner der Blindaufarbeitungen (GJH 99/26, GJH 00/57a und GJH00/57b) konnte ^{244}Pu oberhalb der Nachweisgrenze von durchschnittlich $3 \cdot 10^6$ Atomen beobachtet werden. Von der Probe GJH 2743 wurden zwei unabhängige Messungen durchgeführt, da in der ersten Messung kein ^{244}Pu nachgewiesen werden konnte. Auch die Anzahl an registrierten Tracerionen auf der Masse 242 war beide Male sehr gering, was in der sehr hohen Nachweisgrenze von einigen 10^8 Atomen resultiert. Da dieses Verhalten in zwei

unabhängigen RIMS Messungen auftrat, ist davon auszugehen, daß dem NRPB bei der Probenaufarbeitung eine Panne unterlaufen ist.

Das Ausscheideverhalten von Plutonium über den Urin ist für alle Probanden in doppelt logarithmischer Darstellung in Abbildung 6.4 zu sehen. Aufgetragen ist der prozentuale Anteil der injizierten $2 \cdot 10^{12}$ Atome, der pro Tag ausgeschieden wird, in Abhängigkeit der seit der Injektion verstrichenen Zeit. Die Werte der ausgefüllten Symbole wurden aus Tabelle 6.3 und der Anzahl der injizierten Atome berechnet, die der offenen Symbole aus [Ham00] entnommen. Für einen Teil der offenen Symbole wurden die Messungen von [Ste97, Erd98] durchgeführt. Man erkennt an der Abbildung, daß die Ausscheidungsrate innerhalb der ersten 20 bis 30 Tage stark abnimmt, um dann in einen langsamer fallenden Verlauf überzugehen. Das injizierte Plutonium ist auch mehr als 8 Jahre nach der Einnahme sehr gut mit der RIMS nachzuweisen (z.B. DSP 3190). Extrapoliert man die Änderung der Ausscheidungsrate zu größeren Zeiten, so läßt sich abschätzen, daß sich mit der RIMS noch mindestens 30 Jahre lang Plutonium im Urin der Probanden nachweisen läßt.

6.3 Staub aus der Elbmarsch

In der Umgebung deutscher Kernkraftwerke, insbesondere des Kernkraftwerks Krümmel und des GKSS Forschungszentrums in der Elbmarsch, traten in der Vergangenheit gehäuft Krebserkrankungen bei Kindern auf, die statistisch signifikant über der durchschnittlichen Häufigkeit dieser Krankheitsfälle in Deutschland gelegen haben sollen [Mic92, Str93, Hof97]. Weitergehende epidemiologische Studien der Arbeitsgruppe Michaelis [Mic92] haben ausschließlich für Kinder, die in der Nähe des KKW Krümmel leben, ein erhöhtes relatives Risiko für die Erkrankung an akuter Leukämie als einzige Krebsart ergeben [Kal97, Kaa98]. Von der 'Bürgerinitiative gegen Leukämie in der Elbmarsch' wird die Abgabe von Radioaktivität in die Umwelt durch das KKW Krümmel und das GKSS-Forschungszentrum für das gehäufte Auftreten von Leukämie verantwortlich gemacht [Hof97, Sch98, Sch00]. Insbesondere soll Plutonium emittiert worden sein, das sich in erhöhten Konzentrationen im Hausstaub nachweisen lassen soll [Sch98]. Das Ministerium für Finanzen und Energie des Landes Schleswig-Holstein hat sich deshalb zusammen

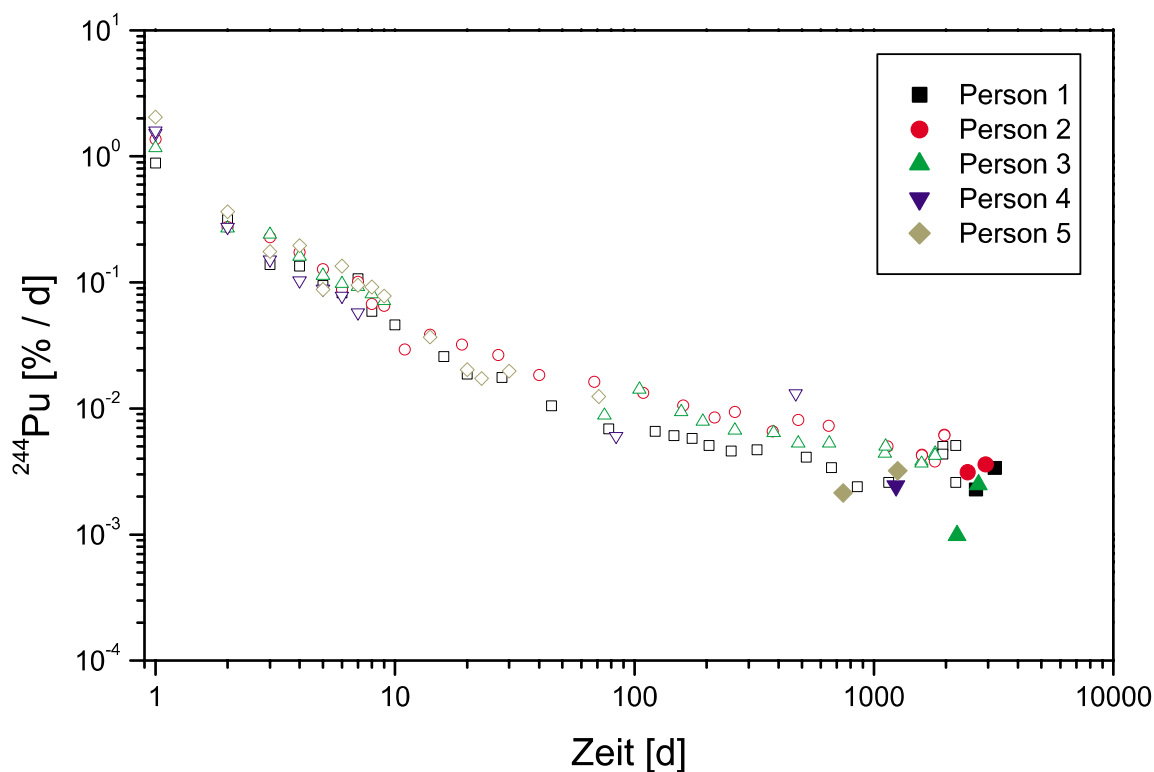


Abbildung 6.4: Ausscheidungsverhalten von Plutonium aus dem menschlichen Körper über den Urin. Die Werte der ausgefüllten Symbole sind in dieser Arbeit bestimmt worden, die der offenen Symbole sind [Ham00] entnommen.

mit dem Niedersächsischen Ministerium für Frauen, Arbeit und Soziales veranlaßt gesehen, selbst radiologische Untersuchungen von Hausstaub durchführen zu lassen [Wol00]. Dazu wurde abgelagerter Hausstaub aus der Umgebung des KKW Krümmel und dem GKSS Forschungszentrum (10 Proben), sowie solcher aus weit entfernten Vergleichsgebieten (14 Proben) auf den Gehalt an Plutonium, Americium-241, Cäsium-134, Cäsium-137, Kobalt-60 und Mangan-54 hin untersucht. Die Emission von Radionukliden aus den Reaktoren sollte durch einen signifikanten Unterschied im Plutonium-Isotopenverhältnis und der Menge der anderen untersuchten Nuklide beim Vergleich der beiden Gebiete erkennbar sein.

Die isotopenselektive Bestimmung von Plutonium im Hausstaub wurde mit Hilfe der RIMS im Rahmen dieser Arbeit an den 24 Proben durchgeführt. Die Proben wurden versiegelt und fortlaufend nummeriert angeliefert. Jeweils ~ 2 g Material wurden, wie in [Wal01] detailliert beschrieben, chemisch aufgearbeitet. Für jede Hausstaubprobe wur-

den mindestens zwei unabhängige Aufarbeitungen und RIMS Messungen durchgeführt. Der Gesamtgehalt an ^{239}Pu in einer jeden Probe wurde wieder durch eine Isotopenverhältnismessung zu dem ^{244}Pu -Tracer mit Hilfe des Sprungscans bestimmt. Nach dem Erreichen einer ausreichend guten Statistik in der Zählrate zur Bestimmung des ^{239}Pu Gehaltes wurde das Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu}$ ebenfalls mit einem Sprungscan bestimmt. Die Nachbarisotope ^{238}Pu und ^{241}Pu werden bei diesem Sprungscan nicht mit der gleichen Effizienz ionisiert, da die Laser ausschließlich auf die Flanken der Resonanzkurven dieser Isotope eingestellt sind. Der Unterdrückungsfaktor läßt sich durch Messungen von Testproben mit einem bekannten Isotopenverhältnis zu etwa 1,5 abschätzen. Der Unterdrückungsfaktor für das Isotop ^{242}Pu liegt bei etwa 3,7. Die Nachweisgrenzen lagen bei diesen Sprungscans für ^{239}Pu und ^{240}Pu bei $3 \cdot 10^6 \text{ Atomen/g}$ Staub, für ^{238}Pu und ^{241}Pu auf Grund des Unterdrückungsfaktors von 1,5 bei $5 \cdot 10^6 \text{ Atomen/g}$ und für ^{242}Pu bei $10 \cdot 10^6 \text{ Atomen/g}$. Proben mit einem hohen Gesamtgehalt an Plutonium wurden außerdem mit einem 2D-Scan über die Wellenlängen der Isotope ^{238}Pu bis ^{242}Pu vermessen. Dabei war zwar die Nachweiswahrscheinlichkeit für alle Isotope gleich groß, lag aber mit etwa $2 \cdot 10^7 \text{ Atomen/g}$ deutlich über der Nachweisgrenze des Sprungscans. Die gemessenen Isotopenverhältnisse zeigten bei den beiden Meßverfahren keine Unterschiede.

Exemplarisch für die Hausstaubproben ist das bei der $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu}$ Isotopenverhältnismessung erhaltene Massenspektrum von Probe 17 in Abbildung 6.5 dargestellt. Eindeutig sind die Plutoniumisotope ^{239}Pu und ^{240}Pu neben dem Tracerisotop zu erkennen. Diese Messung ergab ein Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} = 0,18(3)$. Der Gehalt an ^{239}Pu in dieser Probe betrug $5,7(3) \cdot 10^8 \text{ Atome pro Gramm Staub}$. Die anderen Isotope ^{238}Pu , ^{241}Pu und ^{242}Pu konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse für alle 24 Hausstaubproben sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt. Bei den Werten handelt sich um die gewichteten Mittelwerte von mindestens zwei unabhängigen Einzelmessungen. Die Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu konnten bei allen Proben eindeutig nachgewiesen werden. Die Menge an Plutonium in den Proben schwankte zwischen $1,6(3) \cdot 10^8$ und $25,8(33) \cdot 10^8 \text{ Atomen/g}$ für ^{239}Pu . Da die Staubproben aus verschiedenen Häusern und unterschiedlichen Gebieten stammten, somit insbesondere die Ablagerung des Staubes unterschiedlich erfolgte, war eine breite Schwankung des Gesamtgehaltes an Plutonium in den Proben zu erwarten. In [Han80] ist die durchschnittliche Deposition von Plutonium, hervorgerufen durch den globalen Fallout der oberirdischen Atomwaffentests, für den Bereich $50\text{--}60^\circ$ nördlicher Breite zu $1,3 \text{ mCi/km}^2 \equiv 4,81 \text{ mBq/cm}^2$ für $^{239,240}\text{Pu}$ angegeben.

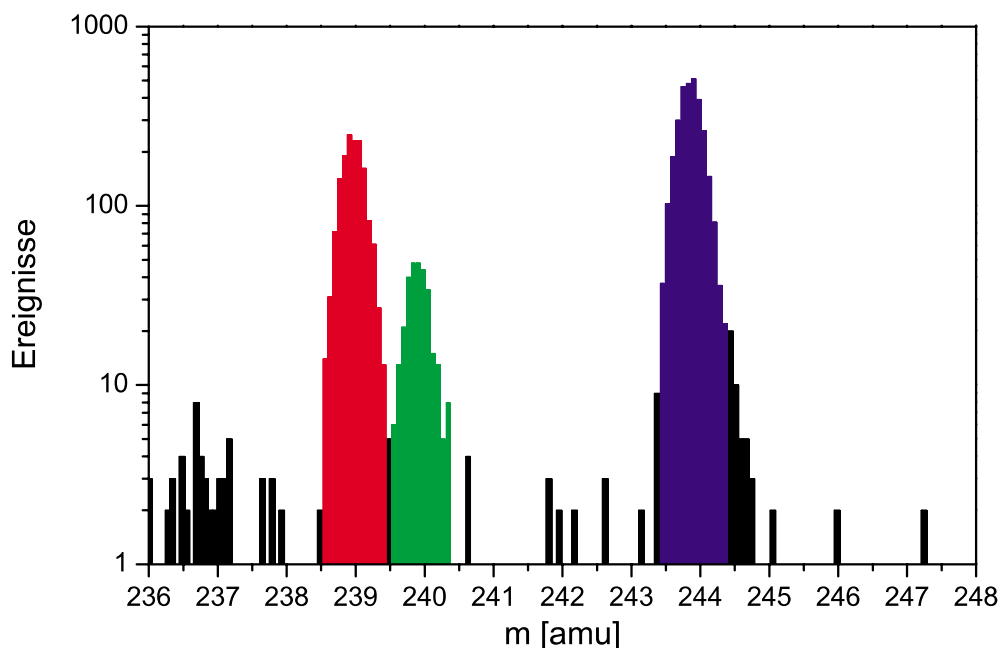


Abbildung 6.5: Massenspektrum der Staubprobe 17 aus der Elbmarsch mit ^{244}Pu als Tracer.

In Atomzahlen ausgedrückt entspricht dies für Falloutplutonium mit $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} = 0,18$ einer Flächenbelegung an ^{239}Pu von etwa $3,2 \cdot 10^9 \text{ Atomen/cm}^2$. Die gemessenen Mengen an ^{239}Pu in den Hausstaubproben bewegen sich also im gleichen Bereich wie die in [Han80] vorgestellten Werte.

^{241}Pu konnte in 11 Proben knapp über der Nachweisgrenze gemessen werden, in 8 Fällen stimmt der Wert jedoch im Rahmen des 3σ -Fehlers mit der Nachweisgrenze überein. Auf Grund der Messung von ^{241}Pu sehr dicht an der Nachweisgrenze und dem damit verbundenen sehr großen Fehler sollte dieser Gehalt beim Interpretieren der Meßwerte nicht überbewertet werden.

Wie bereits in Kapitel 1 ausgeführt, läßt sich die Herkunft von Plutonium durch die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung aufklären. Das Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu}$ ist für alle Hausstaubproben in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Meßwerte schwanken um einen Mittelwert von 0,16. Es gibt keine Probe mit einem signifikant größeren Isotopenverhältnis.

Das gemessene Isotopenverhältnis von 0,16 ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß das Plutonium in den Staubproben aus dem globalen Fallout der oberirdischen Kernwaf-

fentests der 50er und 60er Jahre des letzten Jahrhunderts stammt. Für dieses Fallout-Plutonium wird in der Literatur ein Isotopenverhältnis von $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} = 0,18$ angege-

Probe	^{239}Pu [$\frac{\text{Atome}}{\text{g}}$]	^{240}Pu [$\frac{\text{Atome}}{\text{g}}$]	^{241}Pu [$\frac{\text{Atome}}{\text{g}}$]
NWG	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$
1	$25,8(33) \cdot 10^8$	$42,6(57) \cdot 10^7$	$26(12) \cdot 10^6$
2	$3,2(6) \cdot 10^8$	$6,1(21) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
3	$12,6(21) \cdot 10^8$	$16,3(39) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
4	$10,0(12) \cdot 10^8$	$14,1(24) \cdot 10^7$	$6,5(51) \cdot 10^6$
5	$12,5(12) \cdot 10^8$	$19,3(24) \cdot 10^7$	$10,5(51) \cdot 10^6$
6	$11,8(12) \cdot 10^8$	$16,4(30) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
7	$22,3(36) \cdot 10^8$	$37,0(75) \cdot 10^7$	$22(12) \cdot 10^6$
8	$1,6(3) \cdot 10^8$	$1,4(6) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
9	$1,9(3) \cdot 10^8$	$2,6(9) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
10	$5,7(6) \cdot 10^8$	$9,3(15) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
11	$2,7(3) \cdot 10^8$	$4,7(9) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
12	$3,9(6) \cdot 10^8$	$6,0(15) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
13	$1,8(3) \cdot 10^8$	$2,4(6) \cdot 10^7$	$4,2(33) \cdot 10^6$
14	$13,1(21) \cdot 10^8$	$20,0(39) \cdot 10^7$	$8,1(57) \cdot 10^6$
15	$11,5(18) \cdot 10^8$	$18,3(45) \cdot 10^7$	$8,3(84) \cdot 10^6$
16	$11,5(12) \cdot 10^8$	$17,9(51) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
17	$5,7(3) \cdot 10^8$	$14,2(12) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
18	$4,3(6) \cdot 10^8$	$6,9(18) \cdot 10^7$	$6,3(42) \cdot 10^6$
19	$8,0(12) \cdot 10^8$	$15,6(30) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
20	$4,0(6) \cdot 10^8$	$6,4(18) \cdot 10^7$	$11(11) \cdot 10^6$
21	$8,5(12) \cdot 10^8$	$14,4(27) \cdot 10^7$	$9,1(66) \cdot 10^6$
22	$2,6(3) \cdot 10^8$	$5,1(12) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
23	$3,6(3) \cdot 10^8$	$5,3(12) \cdot 10^7$	$< \text{NWG}$
24	$13,3(18) \cdot 10^8$	$20,6(33) \cdot 10^7$	$9,5(51) \cdot 10^6$

Tabelle 6.4: Plutoniumgehalte der Staubproben aus der Elbmarsch. Die Fehler sind als 3σ -Vertrauensbereiche angegeben. Die Isotope ^{238}Pu und ^{242}Pu konnten in keiner Probe nachgewiesen werden.

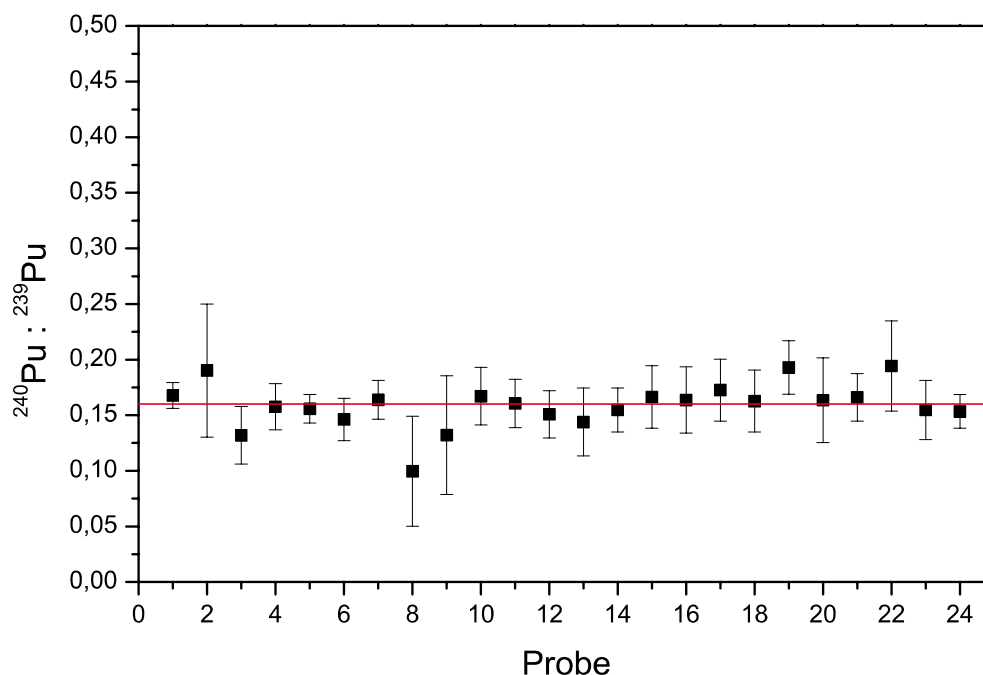


Abbildung 6.6: Isotopenverhältnisse $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu}$ bei allen Staubproben aus der Elbmarsch mit Angabe des 3σ -Fehlers.

ben [Han80, Urb94, Dai01]. Für Plutonium aus Leistungsreaktoren ist der ^{240}Pu -Anteil signifikant größer. Dieser lag zum Beispiel für Plutonium aus dem Kernkraftwerk Tschernobyl bei $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} \approx 0,36$ [Pas97, Erd98], für solches aus der ehemaligen WA Karlsruhe bei $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} \approx 0,41$ (siehe Kapitel 6.4).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei der Bestimmung von Plutonium in den Hausstaubproben keine Hinweise auf das KKW Krümmel oder das GKSS Forschungszentrum als Quelle des Plutoniums zu erkennen ist. Das Isotopenverhältnis betrug im Durchschnitt $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} = 0,16$, die Gesamtmenge an ^{239}Pu ist konsistent mit Literaturdaten für die Deposition von Fallout-Plutonium und insbesondere ist kein Unterschied in den Proben des Nahbereichs um die Kernreaktoren und den Vergleichsgebieten zu beobachten [Wol00, SZ00].

6.4 Staub mit Plutonium aus einer Wiederaufarbeitungsanlage

Bei Routineuntersuchungen von Urinproben eines Arbeiters, der bei der Demontage der ehemaligen Wiederaufbereitungsanlage im Forschungszentrum Karlsruhe (WAK) eingesetzt war, wurden im Frühjahr 2001 sehr hohe Plutoniumkonzentrationen festgestellt. Anfang Juli 2001 wurden dann sowohl in der Wohnung des Arbeiters als auch an anderen Orten seines Umfeldes hohe Kontaminationen an Plutonium, Americium sowie verschiedenen Spaltprodukten gemessen. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß der Arbeiter verschiedene hochkontaminierte Gegenstände aus der WAK entwendet und in seiner Wohnung gelagert hat [MUV01, SZ01a, SZ01b]. Vom Ministerium für Umwelt und Forsten in Rheinland-Pfalz wurde das Institut für Kernchemie beauftragt, umgehend γ -spektroskopische Untersuchungen an verschiedenen Proben durchzuführen und insbesondere die Plutoniumgehalte und Isotopenzusammensetzungen in drei Staubproben aus zwei Wohnungen zu bestimmen. Die Plutoniummessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit der RIMS-Apparatur durchgeführt. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Zeitdauer, nach der die Ergebnisse der ersten Probe vorlagen. Nach Anlieferung der Probe wurden nur zwei Arbeitstage benötigt, um die RIMS-Apparatur nach einer längeren Pause wieder in Betrieb zu nehmen, eine Testmessung durchzuführen, gleichzeitig die erste Probe chemisch aufzuarbeiten und schließlich den Plutoniumgehalt zu bestimmen.

Jeweils etwa 1 g wurden aus den angelieferten Staubbeuteln entnommen und nach Zugabe von $1 \cdot 10^{10}$ Atomen ^{244}Pu Tracer bei Probe 1 bzw. $2 \cdot 10^{10}$ Atomen bei 2, 3a und 3b chemisch aufgearbeitet. Vor der RIMS Messung wurde jede Probe α -spektroskopisch untersucht. Eindeutig nachgewiesen werden konnten die ^{238}Pu -Aktivität sowie die Summenaktivität von $^{239,240}\text{Pu}$. Die Verhältnisse der Aktivitäten von $^{239,240}\text{Pu} : ^{238}\text{Pu}$ ist für alle Proben in Tabelle 6.5 angegeben. Die zwei unabhängigen Messungen der Probe 3 zeigen mit $^{239,240}\text{Pu} : ^{238}\text{Pu} \approx 1$ ein etwa doppelt so großes Verhältnis im Vergleich zu den Proben 1 und 2. Es gibt also zwei unterschiedliche Nuklidvektoren in den Proben.

Die Isotopenverhältnisse wurden bei der RIMS Messung für jede Probe mit Sprungscans bestimmt. Der Gesamtgehalt an Plutonium wurde aus einer Verhältnismessung von ^{240}Pu zur bekannten ^{244}Pu -Tracermenge und dem $^{239}\text{Pu} : ^{240}\text{Pu}$ Verhältnis erhalten. Das für die $^{240}\text{Pu} : ^{242}\text{Pu}$ Verhältnismessung aufgenommene Massenspektrum der Probe 2 ist in Abbildung 6.7 zu sehen. Alle Plutoniumisotope von ^{238}Pu bis ^{242}Pu konnten in der Probe nach-

	1	2	3a	3b
$\frac{^{239,240}\text{Pu}}{^{238}\text{Pu}}$	0,48(3)	0,64(24)	0,88(28)	1,16(32)

Tabelle 6.5: Mit α -Spektroskopie bestimmtes Verhältnis $^{239,240}\text{Pu} : ^{238}\text{Pu}$ der Aktivitäten. Die Fehler sind als 3σ -Vertrauensbereiche angegeben.

gewiesen werden. Der Gesamtgehalt an ^{239}Pu betrug in dieser Probe $2,9(3) \cdot 10^{11} \text{ Atome/g}$.

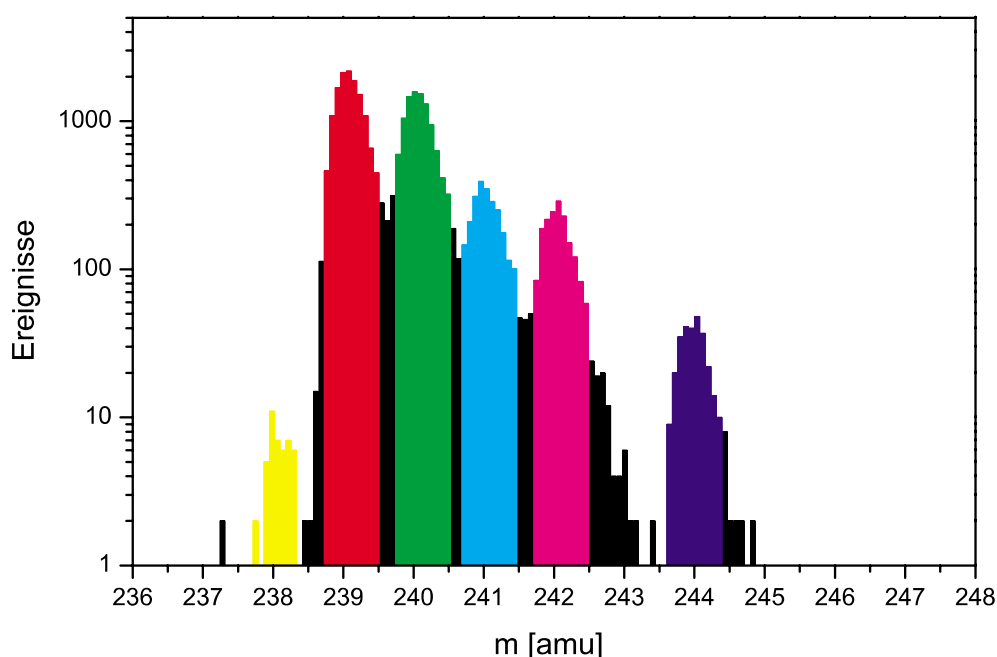


Abbildung 6.7: Massenspektrum der Staubprobe 2 mit Plutonium aus der WAK und ^{244}Pu als Tracer. Bei dieser Messung wurde das Verhältnis $^{240}\text{Pu} : ^{242}\text{Pu}$ mit einem Sprungscan bestimmt.

Die Plutoniummengen aller vermessenen Proben sind zusammen mit den Isotopenverhältnissen in Tabelle 6.6 aufgeführt. Bei Probe 1 konnte die Menge an ^{239}Pu in der Probe nur abgeschätzt werden, da die zugesetzte Tracermenge für den sehr hohen Plutoniumgehalt zu gering war. Mit $2,9(3) \cdot 10^{11}$ bis $7 \cdot 10^{14} \text{ Atome/g}$ sind die Plutoniumgehalte im Staub um 3 – 6 Größenordnungen größer als der durch das Fallout-Plutonium hervorgerufene Untergrund (siehe Kapitel 6.3). Die Isotopenzusammensetzung ist typisch für Plutonium aus Leistungsreaktoren (siehe Tabelle 1.2 auf Seite 6). Solch eine Zusammensetzung ist natürlich auch für Plutonium aus einer Wiederaufarbeitungsanlage zu erwarten, in der

Brennstäbe aus Leistungsreaktoren aufgearbeitet wurden.

Das Plutonium in der Probe 3 unterscheidet sich im ^{238}Pu , ^{241}Pu und ^{242}Pu Anteil deutlich von den anderen beiden Proben und wurde deshalb auch zweimal vermessen. Wie auch bei den beiden α -Messungen dieser Probe ist der Gehalt an ^{238}Pu nur etwa halb so groß, die beiden unabhängigen Meßverfahren liefern also konsistente Ergebnisse. Dies deutet darauf hin, daß aus der WAK mindestens zwei unterschiedliche Quellen für die Plutoniumkontaminationen entwendet wurden. Da in der WAK Brennstäbe aufgearbeitet wurden, die nicht notwendiger Weise dem gleichen Neutronenfluß ausgesetzt waren, können die Zusammensetzungen von Plutoniumproben aus der WAK durchaus variieren.

6.5 Effizienzen bei Umweltprobenmessungen

Zum Abschluß des Kapitels über die Ultrapurenanalyse von Plutonium in Umweltproben sind die erreichten Nachweiseffizienzen aller Messungen in Abbildung 6.8 zusammengefaßt. Dabei handelt es sich um die Effizienzen der RIMS Apparatur multipliziert mit den chemischen Ausbeuten der Probenaufarbeitungen. Im Mittel wurde eine Effizienz von $\epsilon \approx 3 \cdot 10^{-6}$ erreicht, sie konnte jedoch auch bis zu einem Faktor 4 besser oder schlechter sein.

Durch die gute Untergrundunterdrückung der RIMS Apparatur wurde im Durchschnitt eine Nachweisgrenze von $5 \cdot 10^6$ Atomen für alle Plutoniumisotope erreicht (Abbildung 6.9). Anzumerken ist, daß der nur bei der chemischen Aufarbeitung der Meerwasserproben

Probe	^{238}Pu [%]	^{239}Pu [%]	^{240}Pu [%]	^{241}Pu [%]	^{242}Pu [%]	^{239}Pu [$\frac{\text{Atome}}{\text{g}}$]
1	1,1(1)	64,8(42)	25,1(9)	4,4(3)	4,6(2)	$\approx 7 \cdot 10^{14}$
2	1,1(1)	61,6(50)	27,9(12)	4,8(4)	4,7(4)	$2,9(3) \cdot 10^{11}$
3a	0,6(1)	65,2(23)	27,8(5)	3,1(2)	3,4(2)	$3,6(3) \cdot 10^{12}$
3b	0,6(1)	65,6(38)	27,9(9)	3,0(2)	3,0(2)	$3,8(5) \cdot 10^{12}$

Tabelle 6.6: Isotopenverhältnis von Staubproben mit Plutonium aus der WA Karlsruhe. Die Fehler sind als 3σ -Vertrauensbereiche angegeben. Bei Probe 1 konnte auf Grund der geringen zugegebenen Tracermenge und des hohen Plutoniumgehalts in der Probe die Gesamtmenge nur abgeschätzt werden.

aufgetretene Blindwert für ^{239}Pu von $1 \cdot 10^7$ Atomen für diese Zusammenstellung von den Nachweisgrenzen für Meerwasser abgezogen wurde. Für die beste Messung betrug die Nachweisgrenze $5 \cdot 10^5$ Atome, für die schlechteste $2 \cdot 10^7$ Atome.

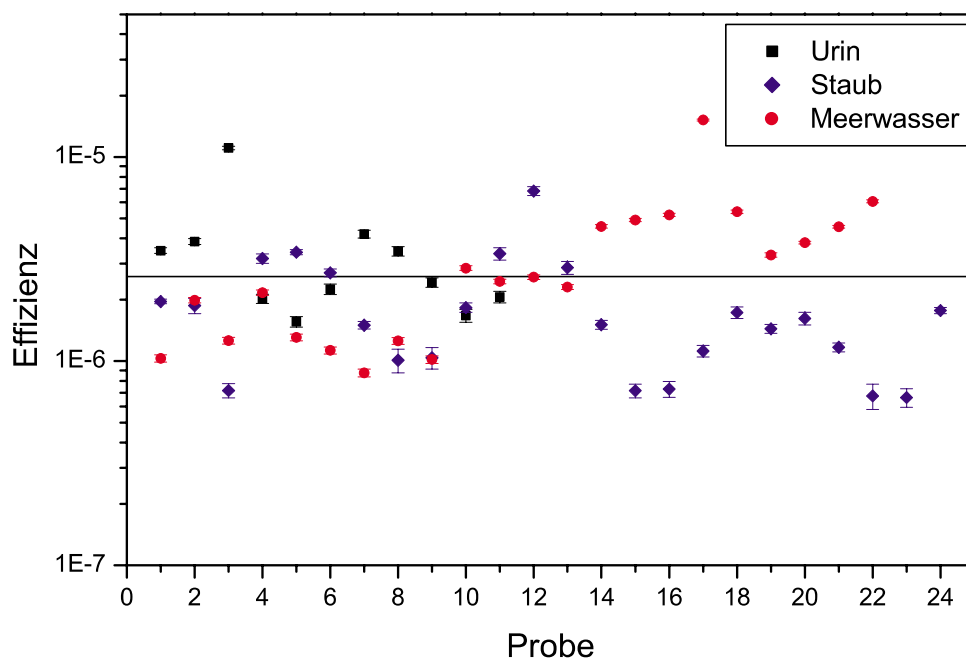


Abbildung 6.8: Gesamteffizienzen der RIMS bei Messungen von Umweltproben, zusammengesetzt aus der Effizienz der Apparatur und der chemischen Ausbeute.

An einer Vielzahl von Proben konnte gezeigt werden, daß die Resonanzionisations-Massenspektrometrie ein empfindliches und isotopenselektives Verfahren für die Ultraspurenanalyse von Plutonium darstellt, dessen Nachweisgrenze für ^{239}Pu etwa zwei Größenordnungen niedriger liegt als die der α -Spektroskopie, der Standardmethode für die Plutoniumanalyse.

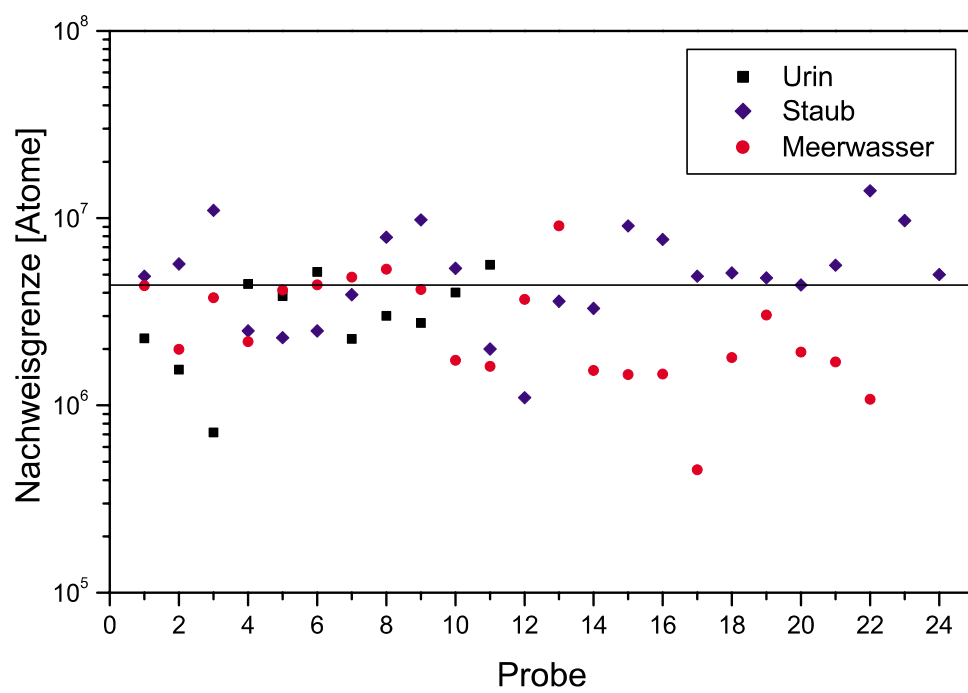


Abbildung 6.9: Nachweisgrenzen der RIMS bei Messungen von Umweltproben. Bei den Meerwasserproben wurde der dort beobachtete Blindwert abgezogen.

7 Ausblick

Für hochauflösende spektroskopische Untersuchungen werden Laser mit einer geringen Linienbreite benötigt. Um beispielsweise die Isotopieeffekte in der Ionisationsenergie genauer messen zu können, muß die Linienbreite der verwendeten Laser deutlich geringer sein als die mit dem vorhandenen System erreichten $2-3\text{ GHz}$. Bei gleichzeitig hoher Ausgangsleistung kann dies dadurch erreicht werden, daß die Titan-Saphir-Laser mit einem leistungsschwachen, gleichzeitig aber schmalbandigen Diodenlaser geseedet werden. Dazu wird das Licht eines Diodenlasers derart in den Resonator des Ti:Sa-Lasers eingekoppelt, daß dieser gezwungen wird, auf der Wellenlänge des Seedlasers mit dessen Linienbreite zu arbeiten. Erste Tests für einen solchen Aufbau wurden erfolgreich durchgeführt.

Auf Grund ihrer guten Handhabbarkeit und Zuverlässigkeit sind Titan-Saphir-Laser auch für den Einsatz an on-line Laserionenquellen wie dem der ISOLDE am CERN (Genf) oder des ISACs am TRIUMF (Vancouver) geeignet, um dort Nuklide mit kurzen Lebensdauern spektroskopisch zu untersuchen. Für einen wechselnden Einsatz der Laser befindet sich ein System von kleineren und insbesondere portablen Titan-Saphir-Lasern im Aufbau [Hor01].

Die Bestimmung der Ionisationsenergie der schwereren Aktiniden nach dem Einsteinium wird in off-line Experimenten auf Grund der kürzer werdenden Halbwertszeiten der Nuklide und der geringen Mengen, in denen diese produziert werden, immer schwieriger bzw. unmöglich. Da für diese Elemente auch keine spektroskopischen Daten zur Verfügung stehen, muß unter viel Material- und Zeiteinsatz zuerst eine geeignete Anregungsleiter gesucht werden. Von ^{255}Fm mit einer Halbwertszeit von $20,1\text{ h}$ wurden im Dezember 2000 etwa 10^{11} Atome vom Oak Ridge National Laboratory für die Bestimmung der Ionisationsenergie zur Verfügung gestellt. Mit Hilfe der Resonanzionisation in einer Puffergaszelle ist es gelungen, zwei optische Übergänge des Fermiums vom Grundzustand aus zu finden [Sew01]. Diese können nun als Ausgangsbasis für eine Anregungsleiter zur Bestimmung der Ionisationsenergie verwendet werden. Falls Fermium in der Zukunft noch einmal zur Verfügung steht, kann die Ionisationsenergie in einem off-line Experiment mit der vorgestellten RIMS-Apparatur bestimmt werden. Anderenfalls können Experimente an einer on-line Apparatur durchgeführt werden, bei denen Fermium an einem Beschleuniger in der $^{249}\text{Cf}(\frac{4}{2}\text{He}, 2\text{n})^{251}_{100}\text{Fm}$ -Reaktion zwar in geringen Mengen, dafür aber kontinuierlich über einen langen Zeitraum erzeugt wird [Bac97].

Das Titan-Saphir-Lasersystem wird weiterhin zusammen mit dem Flugzeit-Massenspektrometer zur isotopenselektiven Ultrapurenanalyse von Plutonium in Umweltproben verwendet. Insbesondere wird die Kooperation mit dem NRPB zur Bestimmung von Plutonium in Urinproben fortgesetzt. Die RIMS-Apparatur steht außerdem für umgehende Messungen von Plutoniumkontaminationen nach außergewöhnlichen Ereignissen zur Verfügung.

In Zukunft soll für die Routineanalytik von Plutonium eine neu aufgebaute cw-RIMS-Apparatur eingesetzt werden. Durch die Verwendung von kommerziell erhältlichen Diodenlasern für die Resonanzionisation zusammen mit einem kompakten Quadrupol-Massenspektrometer wird diese Apparatur deutlich kleiner, einfacher in der Handhabung und der Plutoniumnachweis insgesamt weniger kostenintensiv. Da leistungsstarke Laserdioden für das in dieser Arbeit verwendete Anregungsschema von Plutonium nicht zur Verfügung stehen, wurden mit dem Titan-Saphir-Lasersystem zuerst effiziente, dreistufige Anregungsleitern mit solchen Wellenlängen gesucht, für die Laserdioden erhältlich sind. Für die Steigerung der Effizienz durch eine Verbesserung des geometrischen Überlapps zwischen Laser- und Atomstrahl wird ein Atomstrahlofen eingesetzt, der die Atome gerichteter emittiert als die bisher verwendeten Filamente. Nach dem Aufbau der kompletten cw-RIMS-Apparatur wurde Plutonium dann erstmals ausschließlich mit Diodenlasern resonant ionisiert und massenselektiv im Quadrupol-Massenspektrometer nachgewiesen. Zur Zeit befindet sich diese "Knopfdruckapparatur" in der Evaluierungs- und Optimierungsphase [Kun01].

8 Anhang: Technetiumnachweis mit einer Laserionenquelle

Eine Laserionenquelle für den Nachweis von Technetium wurde von [Bru89, Ame90, Alb94] aufgebaut und getestet. Im folgenden wird das Prinzip der Laserionenquelle (LIQ) kurz erläutert und dann die Ergebnisse der Messungen von ^{99g}Tc in Meerwasserproben vorgestellt.

Prinzip der Laserionenquelle für den Technetiumnachweis

Die Einbußen an Effizienz durch die Kombination einer kontinuierlichen Atomstrahlquelle mit einem gepulsten Lasersystem, wie bei der RIMS-Apparatur zur Plutoniumanalyse verwendet, lassen sich durch den Einsatz einer Laserionenquelle verringern [Pas97]. Der verwendete Aufbau zum Technetiumnachweis ist in Abbildung 8.1 skizziert.

Die Technetiumatome werden dabei in einer Kammer verdampft und können diese nur durch eine kleine Öffnung verlassen. Der Laserstrahl wird ebenfalls durch die kleine Öffnung eingestrahlt und ionisiert die in der Kammer befindlichen Atome. Die Atome sind in der Kammer für eine relativ lange Zeit gefangen und haben dadurch während mehrerer Laserpulse die Möglichkeit, ionisiert zu werden. Die Ionen hingegen werden durch ein

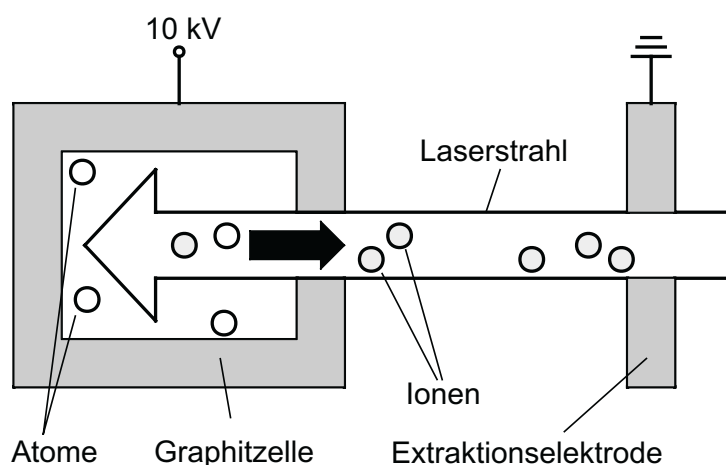


Abbildung 8.1: Schema der Laserionenquelle zum Technetiumnachweis.

elektrisches Feld aus der Kammer extrahiert und auf den Eintrittsspalt eines Massenspektrometers abgebildet. Als Massenfilter schließt sich ein doppelfokussierendes Mattauch-Herzog-Spektrometer an die Extraktionselektrode an.

Das für diese Messungen verwendete Lasersystem besteht aus zwei Kupferdampf-Lasern, die synchron drei Farbstofflaser pumpen. Das Licht eines Farbstofflasers muß frequenzverdoppelt werden, um mit drei Photonen die Ionisationsgrenze von Technetium von $7,28 \text{ eV}$ zu erreichen. Das Lasersystem ist in [Nun99] oder [Alb94] detailliert beschrieben. Angeregt und ionisiert werden die Technetiumatome ausgehend vom Grundzustand mit einem dreistufigen Anregungsschema mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 313,13 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 821,13 \text{ nm}$ und $\lambda_3 = 670,74 \text{ nm}$ (siehe Abbildung 8.2).

Die Photoionisationseffizienz dieser Laserionenquelle wurde zu $\epsilon_{Photo} \approx 0,1$ abgeschätzt. Bedingt durch die schlechte Transmission des zur Verfügung stehenden Massenspektrometers konnten mit dieser Apparatur nur Gesamteffizienzen beim Nachweis eines Technetiumisotops von $\epsilon_{gesamt} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ erreicht werden. Zusammen mit dem Untergrund resultiert dies in einer Nachweisgrenze von $NWG = 10^5$ Atomen [Pas97].

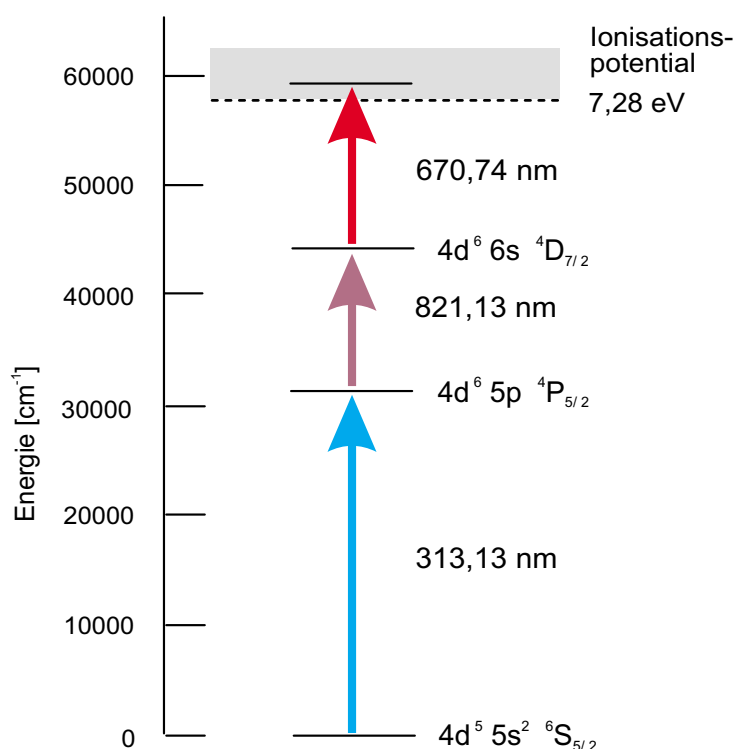


Abbildung 8.2: Effizientes Anregungsschema für Technetium unter Verwendung eines Kupferdampf-Farbstofflasersystems.

Bestimmung von ^{99g}Tc in Meerwasser

Da sowohl die Effizienz der LIQ als auch die chemische Ausbeute bei der Aufarbeitung der Meerwasserproben schwankt, muß die Menge an Technetium über eine Verhältnismessung zu einem Tracerisotop bestimmt werden. Vor der Aufarbeitung wurden deshalb jeweils drei Liter einer Meerwasserprobe mit 10^{10} Atomen des Tracers ^{95m}Tc versetzt. Dann wurde das Technetium mittels Tetraphenylarsoniumchlorid extrahiert und elektrolytisch auf einer Graphitfolie abgeschieden. Die so erhaltene Probe wurde in eine Kammer aus Reinstgraphit eingebracht und in der Laserionenquelle auf $1500\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Über einen Zeitraum von 90 Minuten wurde die Temperatur langsam auf ca. $1800\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, bis das Technetium quantitativ abgedampft war. Während der Messung wurden die Laser und der Magnet des Massenspektrometers abwechselnd auf die Parameter des jeweiligen Isotops eingestellt und der Untergrund auf jeder Masse durch Blockieren des zweiten Lasers bestimmt. Der Gehalt an ^{99g}Tc im Meerwasser (G_{99}) ergibt sich dann mit Hilfe der bekannten Menge an ^{95g}Tc Tracer (T_{95}), den Bruttoereignissen auf den entsprechenden Massen (N_x), sowie dem dazugehörenden Untergrund (UG_x) zu

$$G_{99} = T_{95} \frac{N_{99} - UG_{99}}{N_{95} - UG_{95}} \quad (8.1)$$

Der Fehler ist rein statistischer Art und mit einem 3σ -Vertrauensbereich angegeben. Die Nachweisgrenze (NWG) für ^{99g}Tc ist dann erreicht, wenn die Anzahl der Nettoereignisse größer wird als die dreifache Schwankung des Untergrunds auf der Masse 99:

$$NWG = 3\sqrt{UG_{99}} \left(\frac{T_{95}}{N_{95} - UG_{95}} \right) \quad (8.2)$$

Für das Institut für Fischereiökologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei in Hamburg wurde mit dieser Methode der Gehalt an ^{99g}Tc in 9 Meerwasserproben bestimmt (Tabelle 8.1). Oberhalb der Nachweisgrenze für ^{99g}Tc von durchschnittlich $5 \cdot 10^7$ Atomen/3 Liter konnte Technetium in 6 Proben nachgewiesen werden, wobei der Gehalt zwischen $1,1 \cdot 10^7$ und $2,6 \cdot 10^8$ Atomen/3 Liter schwankte.

Die International Atomic Energy Agency (IAEA) hat an einer Meeresstelle in verschiedenen Tiefen Wasserproben genommen, um ein Tiefenprofil des ^{99g}Tc -Gehalts zu ermitteln. Mit der Laserionenquelle wurden insgesamt 11 Proben vermessen (Tabelle 8.2). In 6 Proben konnte Technetium oberhalb der Nachweisgrenze von $\sim 5 \cdot 10^7$ Atomen/3 Liter

Probe	^{99g}Tc [$\frac{\text{Atome}}{3 \text{ l}}$]	Nachweisgrenze [$\frac{\text{Atome}}{3 \text{ l}}$]
St 13	$1,5(6) \cdot 10^8$	$4,4 \cdot 10^7$
St 20-23	$1,0(6) \cdot 10^8$	$4,1 \cdot 10^7$
St 40	$2,6(14) \cdot 10^8$	$9,5 \cdot 10^7$
St 46	$1,2(2) \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^7$
St 56	$1,2(5) \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^7$
St 64	$1,6(25) \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$
St 72	$< \text{NWG}$	$1,1 \cdot 10^8$
St 79	$1,1(12) \cdot 10^8$	$8,1 \cdot 10^7$
St 93	$1,1(6) \cdot 10^7$	$0,4 \cdot 10^7$

Tabelle 8.1: ^{99g}Tc -Gehalte in Meerwasser, gemessen für die Bundesforschungsanstalt für Fischerei in Hamburg. Grau unterlegt sind die Proben, bei denen der Technetiumgehalt nicht signifikant über der Nachweisgrenze liegt.

eindeutig nachgewiesen werden. Der Gehalt an ^{99g}Tc schwankte zwischen $8,5 \cdot 10^7$ und $1,4 \cdot 10^7$ Atomen / 3 Liter. Die Meßwerte lassen keinen Zusammenhang zwischen Technetiumkonzentration und Meerestiefe erkennen, sie sind innerhalb der Meßfehler konstant.

Position [m]	^{99g}Tc [$\frac{\text{Atome}}{3\text{ l}}$]	Nachweisgrenze [$\frac{\text{Atome}}{3\text{ l}}$]
Oberfläche	$1,3(14) \cdot 10^8$	$9,4 \cdot 10^7$
4000	$< \text{NWG}$	$4,6 \cdot 10^7$
3000	$1,2(3) \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^7$
2000	$< \text{NWG}$	$5,6 \cdot 10^7$
1500	$8,5(46) \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^7$
1250	$1,1(9) \cdot 10^8$	$6,0 \cdot 10^7$
1000	$< \text{NWG}$	$1,3 \cdot 10^8$
750	$1,1(10) \cdot 10^8$	$6,9 \cdot 10^7$
500	$1,4(10) \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^7$
250	$1,2(4) \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^7$
Meeresboden	$1,0(3) \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^7$

Tabelle 8.2: Bestimmung eines Tiefenprofils von ^{99g}Tc in Meerwasser für die IAEA. Grau unterlegt sind die Proben, bei denen der Technetiumgehalt nicht signifikant über der Nachweisgrenze liegt.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zeitlicher Verlauf der Radiotoxizität eines Kernbrennstoffs	3
2.1	Verschiedene Anregungsschemata für die Resonanzionisation.	11
2.2	Filament	14
2.3	Abdampfverhalten des Plutoniums von einem Tantal-Titan Filament . . .	15
2.4	Aufbau des Lasersystems	17
2.5	Messung der Wellenlängen und des zeitlichen Verhaltens der Laser	18
2.6	Detaildarstellung der Quellenregion	20
2.7	Aufbau des Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers	22
2.8	Blockschaltbild der Meßelektronik	25
3.1	Aufbau der Titan-Saphir-Laser	28
3.2	Ansteuerung der Ti:Sa-Laser	29
3.3	Statistik der mechanischen Birefringent-Positionierung	30
3.4	Etalon-Positionierung zur Überprüfung von Hystereseeffekten.	31
3.5	Schaltverhalten der Pockelszelle	32
3.6	Ti:Sa-Pulsenergie als Funktion der Pumpulsenergie	34
3.7	Durchstimmbereich der Ti:Sa-Laser mit BRF-Filter	35
3.8	Linienbreite der Ti:Sa-Laser	36
3.9	Durchstimmverhalten der Ti:Sa-Laser mit dem Etalon	37
3.10	Zeitliche Verschiebung der Ti:Sa-Pulse	38
3.11	Verzögerungsabhängige Laserleistung	39
4.1	Anregungsschema für Plutonium	41
4.2	Scan über die Anregungsschritte von ^{244}Pu	44

4.3	Scan über die Anregungsschritte von ^{239}Pu	46
4.4	Isotopieverschiebung der Plutoniumisotope 238 bis 244	48
4.5	Sättigungsleistungen in den drei Anregungsschritten	50
4.6	Sättigungsverbreiterung im ersten Anregungsschritt	51
4.7	HFS von ^{239}Pu bei unterschiedlichen Laserleistungen	53
4.8	Durchstimmen des dritten Lasers über die Photoionisationsschwelle	57
4.9	Durchstimmen des elektrischen Feldes über die Feldionisationsschwelle	58
4.10	Ionisationsschwellen von ^{239}Pu und ^{244}Pu	59
5.1	Typisches Massenspektrum von ^{240}Pu bei Effizienzmessungen	64
5.2	Massenspektrum des NIST SRM996-Standards	68
5.3	Massenspektrum eines 88%igen ^{244}Pu -Cocktails	69
6.1	Massenspektrum einer Meerwasserprobe	73
6.2	Massenspektrum einer Probe aus der Irischen See	75
6.3	Typisches Massenspektrum der Urinproben	77
6.4	Ausscheideverhalten von Plutonium über den Urin	80
6.5	Typisches Massenspektrum von Hausstaubproben aus der Elbmarsch	82
6.6	Isotopenverhältnisse $^{240}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu}$ bei allen Staubproben	84
6.7	Massenspektrum einer Staubprobe mit Reaktor-Plutonium	86
6.8	Gesamteffizienzen der RIMS bei Umweltproben	88
6.9	Nachweisgrenzen der RIMS bei Umweltproben	89
8.1	Schema der Laserionenquelle zum Technetiumnachweis	92
8.2	Anregungsschema für Technetium	93

Tabellenverzeichnis

1.1	Eigenschaften der wichtigsten Plutoniumisotope	4
1.2	Isotopenzusammensetzung verschiedener Plutoniumquellen	6
2.1	Ionisationsschritte der RIMS	12
2.2	Spannungen an der Quellenregion der TOF	21
2.3	Betriebsparameter der TOF	24
4.1	Wellenlängen aller Plutoniumisotope	47
4.2	Feldionisierte Rydbergzustände	56
4.3	Isotopenabhängigkeit der Ionisationsenergien von ^{239}Pu und ^{244}Pu	60
4.4	Ionisationsschwellen von ^{239}Pu und ^{244}Pu	61
5.1	Effizienz und Nachweisgrenze der RIMS-Apparatur für Plutonium	65
5.2	Isotopenzusammensetzung verschiedener Standards	68
5.3	Isotopenzusammensetzung: ^{242}Pu und ^{244}Pu	69
5.4	Isotopenzusammensetzung: ^{238}Pu , ^{239}Pu und ^{240}Pu	70
5.5	Isotopenzusammensetzung: ^{239}Pu , ^{240}Pu und ^{244}Pu	70
6.1	Plutoniummengen in Meerwasserproben	74
6.2	Isotopenzusammensetzung einer Probe aus der Irischen See	76
6.3	Plutoniumgehalte der Urinproben	78
6.4	Plutoniumgehalte der Staubproben aus der Elbmarsch	83
6.5	Mit α -Spektroskopie bestimmtes Verhältnis $^{239,240}\text{Pu}:^{238}\text{Pu}$	86
6.6	Isotopenverhältnisse von Staubproben mit Reaktor-Plutonium	87
8.1	^{99g}Tc in Meerwasser	95
8.2	Tiefenprofil von ^{99g}Tc in Meerwasser	96

Literaturverzeichnis

- [Alb94] F. Albus, *Resonanzionisationsmassenspektroskopie an Technetium und Plutonium mit einer Laserionenquelle*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1994)
- [Ame90] F. Ames, *Eine Laserionenquelle für das Element Technetium, ein Beitrag zur Lösung des solaren Neutrinoproblems*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1990)
- [Bac97] H. Backe, K. Eberhardt, R. Feldmann, M. Hies, H. Kunz, W. Lauth, R. Martin, H. Schöpe, P. Schwamb, M. Sewtz, P. Thörle, N. Trautmann und S. Zauner, *A Compact Apparatus for Mass Selective Resonance Ionization Spectroscopy in a Buffer Gas Cell*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **126** (1997) 406
- [Ben81] M. Benedict, *Nuclear Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York (1981)
- [Bla86] J. Blaise, M. Fred und R.G. Gutmacher, *Term Analysis of the Spectrum of Neutral Plutonium, Pu I*, Journal of the Optical Society of America B Vol. **3** No. 3 (1986) 403
- [Bla92] J. Blaise und J.-F. Wyart, *Selected Constants, Energy Levels and Atomic Spectra of Actinides*, Tables Internationales de Constantes, Université P. et M. Curie, Vol. **20**, Paris (1992)
- [Boe92] U. Boesl, *Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer and Laser Excitation for the Analysis of Neutrals, Ionized Molecules and Secondary Fragments*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **112** (1992) 122
- [Boy92] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York (1992)
- [Bra83] B.H. Bransden und C.J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, London (1983)

- [Bru89] T. Brumm, *Aufbau eines Mattauch-Herzog-Spektrometers zum Test einer Laserionenquelle für Technetium*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1989)
- [Dai01] M. H. Dai, K.O. Buessler, J.M. Kelley, J.E. Andrews, S. Pike und J.F. Wacker, *Size-Fractionated Plutonium Isotopes in a Coastal Environment*, Journal of Environmental Radioactivity **53** (2001) 9
- [Dem00] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Springer, Berlin (2000)
- [DIN25] Deutsches Institut für Normung, DIN 25482-1 bis 13: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen, Beuth, Berlin (1989-2000)
- [DIN32] Deutsches Institut für Normung, DIN 32645: Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Beuth, Berlin (1994)
- [Eic96] B. Eichler, S. Hübener, N. Erdmann, K. Eberhardt, H. Funk, G. Herrmann, S. Köhler, N. Trautmann, G. Passler und F.-J. Urban, *Eine Atomstrahlquelle für Actinoide, Konzeption, Aufbau und Wirkungsweise*, PSI Bericht **96-03** (1996)
- [Eic97] B. Eichler, S. Hübener, N. Erdmann, K. Eberhardt, H. Funk, G. Herrmann, S. Köhler, N. Trautmann, G. Passler und F.-J. Urban, *An Atomic Beam Source for Actinide Elements: Concept and Realization*, Radiochimica Acta **79** (1997) 221
- [Erd94] N. Erdmann, *Resonanzionisationsmassenspektrometrie an Plutonium mit verschiedenen Atomdampfquellen*, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1994)
- [Erd98] N. Erdmann, *Resonanzionisationsmassenspektrometrie zur Bestimmung der Ionisationsenergie von Berkelium und Californium und zur Spurenanalytik von Plutonium*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1998)
- [Erd98b] N. Erdmann, M. Nunnemann, K. Eberhardt, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J.V. Kratz, G. Passler, J.R. Peterson, N. Trautmann und A. Waldek, *Determination of the First Ionization Potential of Nine Actinide Elements by Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS)*, Journal of Alloys and Compounds **271-273** (1998) 837

- [Fif96] L.K. Fifield, R.G. Cresswell, M.L. Di Tada, T.R. Orphel, J.P. Day, A.P. Clacher, S.J. King und N.D. Priest, *Accelerator Mass Spectrometry of Plutonium Isotopes*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **117** (1996) 295
- [Fir96] R.B. Firestone und V.S. Shirley, Editoren, *Table of Isotopes*, Vol. 2 John Wiley & Sons, New York (1996)
- [Fri95] B. Fricke, *Private Mitteilungen* (1995)
- [Ger68] S. Gerstenkorn und F.S. Tomkins, *Moment Magnetique de Pu 241*, Physica **42** (1969) 581
- [Gom01] K.Gompper, *Actinide Separation: A Key step in the P&T Strategy*, 8th Int. Conf. on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 01), Bregenz, Austria, Sept.16.-18. 2001
- [Ham00] G.J. Ham und J.D. Harrison, *The Gastrointestinal Absorption and Urinary Excretion of Plutonium in Male Volunteers*, Radiation Protection Dosimetry **87** No. 4 (2000) 267
- [Han80] W.C. Hanson, Herausgeber, *Transuranic Elements in the Environment*, Technical Information Center / U.S. Department of Energy, DOE/TIC-22800 (1980)
- [Hir01] K. Hirose, M Aoyama, T. Miyao und Y. Igarashi, *Plutonium in Sea Water of the Western North Pacific*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **248** No. 3 (2001) 771
- [Hod78] I.J. Hodgkinson und J.I Vukusic, *Birefringent Filters for Tuning Flashlamp-Pumped Dye Lasers: Simplified Theory and Design*, Applied Optics **17:12** (1978) 1944
- [Hof71] D.C. Hoffman, F.O. Lawrence, J.L. Mewherter und F.M. Rourke, *Detection of Plutonium-244 in Nature*, Nature **234** (1971) 132
- [Hof97] W. Hoffmann, *A Cluster of Childhood Leukemia near a Nuclear Reactor in Northern Germany*, Archives of Environmental Health **52** (1997) 275
- [Hor01] R. Horn, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, in Bearbeitung

- [Kaa98] P. Kaatsch, U. Kaletsch, R. Meinert und J. Michaelis, *An Extended Study on Childhood Malignancies in the Vicinity of German Nuclear Power Plants*, *Cancer Causes & Control* **9** (1998) 529
- [Kal97] U. Kaletsch, R. Meinert, A. Miesner, M. Hoisl, P. Kaatsch und J. Michaelis, *Epidemiologische Studien zum Auftreten von Leukämieerkrankungen bei Kindern in Deutschland*, Schriftenreihe Reaktorsicherheit und Strahlenschutz, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, GFM Dossenheim (1997)
- [Kel79] C. Keller und I.B. de Alleluia, *Plutonium und andere schwere Radioelemente in der Natur*, *Chemiker-Zeitung* **103** Nr. 4 (1979) 139
- [Ker99] P.J. Kershaw, D.C. Denoon und D.S. Woodhead, *Observations on the Redistribution of Plutonium and Americium in the Irish Sea Sediments, 1978 to 1996: Concentrations and Inventories*, *Journal of Environmental Radioactivity* **44** (1999) 191
- [Klo97] P. Klopp, *Aufbau eines Festkörper-Lasersystems für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie am Plutonium*, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1997)
- [Koe96] W. Koechner, *Solid State Laser Engineering*, Springer, Berlin (1996)
- [Koh95] S. Köhler, *Bestimmung der Ionisationsenergien von Curium und Plutonium*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1995)
- [Koh97] S. Köhler, R. Deißberger, K. Eberhardt, N. Erdmann, G. Herrmann, G. Huber, J.V. Kratz, M. Nunnemann, G. Passler, P.M. Rao, J. Riegel, N. Trautmann und K. Wendt, *Determination of the First Ionization Potential of Actinide Elements by Resonance Ionization Mass Spectrometry*, *Spectrochimica Acta B* **52** (1997) 717
- [Kop58] H. Kopfermann, *Nuclear Moments*, Academic Press, New York (1958)
- [Kun01] P. Kunz, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz, in Bearbeitung

- [Lee01] S.H. Lee, J. Gastaud, J.J. La Rosa, L. Liong Wee Kwong, P.P. Povinec, E. Wyse, L.K. Fifield, P.A. Hausladen, L.M. Di Tada und G.M. Santos, *Analysis of Plutonium Isotopes in Marine Samples by Radiometric, ICP-MS and AMS Techniques*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Vol. **248** (2001) 757
- [Let83] V.S. Letokhov, *Nonlinear Laser Chemistry*, Springer Series in Chemical Physics **22** (1983)
- [Lif96] B. Lifka, *Ein hochrepetierender Festkörperlaser zur Resonanzionisationsspektroskopie an Plutonium*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1996)
- [McA99] J.E. McAninch und T.F. Hamilton, *Measurement of Plutonium and other Actinide Elements at the Center for Accelerator Mass Spectrometry: A Comparative Assessment of Competing Techniques*, Lawrence Livermore National Laboratory, Report: UCRL-ID-133118
- [McA00] J.E. McAninch, T.F. Hamilton, T.A. Brown, T.A. Jokela, J.P. Knezovich, T.J. Ognibene, I.D. Proctor, M.L. Roberts, E. Sideras-Haddad, J.R. Southon und J.S. Vogel, *Plutonium Measurements by Accelerator Mass Spectrometry*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **172** (2000) 711
- [Mic92] J. Michaelis, B. Keller, G. Haaf und P. Kaatsch, *Incidence of Childhood Malignancies in the Vicinity of West German Nuclear Power Plants*, Cancer Causes & Control **3** (1992) 255
- [Mou86] P. Moulton, *Spectroscopic and Laser Characteristics of $Ti:Al_2O_3$* , Journal of the Optical Society of America B Vol. **3** No. 1 (1986) 125
- [MUV01] Pressemitteilung, *Umwelt- und Verkehrsministerium zum Missbrauch kontaminierter Gegenstände aus der Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe durch einen Beschäftigten der WAK*, Pressestelle Ministerium für Umwelt und Verkehr, Baden-Württemberg, Stuttgart, 17.07.2001
- [Nor99] W. Nörtershäuser, *Theoretische Beschreibung und Realisation der mehrstufigen Resonanzionisation von Calcium für die hochselektive Spurenanalyse*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1999)

- [Nun98] M. Nunnemann, N. Erdmann, H.-U. Hasse, G. Huber, J.V. Kratz, P. Kunz, A. Mansel, G. Passler, O. Stetzer, N. Trautmann und A. Waldek, *Trace Analysis of Plutonium in Environmental Samples by Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS)*, Journal of Alloys and Compounds **271-273** (1998) 45
- [Nun99] M. Nunnemann, *Bestimmung der Ionisationsenergie von Einsteinium und Uran mittels Resonanzionisationsmassenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1999)
- [Pas97] G. Passler, N. Erdmann, H.-U. Hasse, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J.V. Kratz, A. Mansel, M. Nunnemann, N. Trautmann und A. Waldek, *Application of Laser Mass Spectrometry for Trace Analysis of Plutonium and Technetium*, Kerntechnik **62** (1997) 85
- [Pet98] J.R. Peterson, N. Erdmann, M. Nunnemann, K. Eberhardt, G. Huber, J.V. Kratz, G. Passler, O. Stetzer, P. Thorle, N. Trautmann und A. Waldek, *Determination of the First Ionization Potential of Einsteinium by Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS)*, Journal of Alloys and Compounds **271-273** (1998) 837
- [Peu81] P. Peuser, H. Gabelmann, B. Sohnius, N. Trautmann, M. Weber, G. Herrmann, H.O. Denschlag, W. Ruster und J. Bonn, *Methods in Low Level Counting*, IAEA-Report (1981) 17
- [Pop94] D.S. Poplewell, G.J. Ham, W. McCarthy und C. Lands, *Transfer of Plutonium across the Human Gut and its Urinary Excretion*, Radiation Protection Dosimetry **53** (1994) 241
- [Pre80] D.R. Preuss und J.L. Gole, *Three-Stage Birefringent Filter Tuning Smoothly Over the Visible Region: Theoretical Treatment and Experimental Design*, Applied Optics **19:5** (1980) 702
- [Rie88] J. Riegel, *Laserresonante Ionisations-Massenspektrometrie an Plutonium*, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1988)
- [Rap88] W. Rapoport und C.P. Khattak, *Titanium Sapphire Laser Characteristics*, Appl. Opt. Vol. **27** No. 13 (1988) 2677

- [Rus89] W. Ruster, F. Ames, H.-J. Kluge, E.W. Otten, D. Rehklaue, F. Scheerer, G. Herrmann, C. Mühleck, J. Riegel, H. Rimke, P. Sattelberger und N. Trautmann, *A Resonance Ionization Mass Spectrometer as an Analytical Instrument for Trace Analysis*, Nuclear Instruments and Methods A **281** (1989) 547
- [Sch89] F. Scheerer, *Resonanz-Ionisation an Plutonium*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1989)
- [Sch98] I. Schmitz-Feuerhake, *Bericht über Plutoniumbestimmungen in der Elbmarsch vom 20.11.1998*, Strahlentelex mit ElektrosmogReport **286-287** (1998) 2
- [Sch00] I. Schmitz-Feuerhake, *Die Kieler Hausstaubuntersuchung: versäumte Aufklärung*, Strahlentelex mit ElektrosmogReport **332-333** (2000) 2
- [Sew01] M. Sewtz, H. Backe, A. Dretzke, K. Eberhardt, S. Fritzsche, C. Grüning, R.G. Haire, J.V. Kratz, P. Kunz, G. Kube, W. Lauth, P. Schwamb, N. Trautmann, *First Observation of Atomic Levels for the Element Fermium (Z=100)*, Physical Review Letters, to be published (2001)
- [Sho90] B.W. Shore, *The Theory of Coherent Atomic Excitation*, John Wiley & Sons, New York (1991)
- [Ste97] O. Stetzer, *Aufbau einer Referenzapparatur für die Resonanzionisationsmassenspektroskopie und Messungen an Plutonium*, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1997)
- [Str93] Strahlenschutzkommission der Bundesrepublik Deutschland, *Zur Leukämie bei Kindern in der Elbmarsch*, Bundesanzeiger **32** (1993)
- [Sug74] J. Sugar, *Revised Ionization Energies of the Neutral Actinides*, Journal of Chemical Physics Vol. **60** No. 10 (1974) 4103
- [SZ00] R. Klüver, *Studie: Plutonium in Hausstaub stammt nicht aus Atommeiler*, Süddeutsche Zeitung, Politik, 20.10.2000
- [SZ01a] W. Reimer, *Abbrucharbeiter schmuggelte radioaktives Material aus der ehemaligen Aufarbeitungsanlage*, Süddeutsche Zeitung, Politik, 17.07.2001

- [SZ01b] C. Schrader, *Mit so einem Fall mussten wir nicht rechnen, sagen Betreiber und Aufsichtsbehörde nach dem Karlsruher Atomdiebstahl*, Süddeutsche Zeitung, Politik, 31.07.2001
- [Tay95] D.M. Taylor, *Environmental Plutonium in Humans*, Applied Radiation and Isotopes Vol. **46** No. 11 (1995) 1245
- [Urb94] F.-J. Urban, *Resonanzionisationsmassenspektrometrie an Plutonium mit einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1994)
- [Wal00] C. Wallner, T. Faestermann, U. Gerstmann, W. Hillebrandt, K. Knie, G. Korschinek, C. Lierse, C. Pomar und G. Rugel, *Resonant Laser Ionization Mass Spectrometry: An Alternative to AMS?*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **172** (2000) 162
- [Wal01] A. Waldek, *Bestimmung der Ionisationsenergie von Actinium und Ultraspurenanalyse von Plutonium mit resonanter Ionisationsmassenspektrometrie (RIMS)*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (2001)
- [Wen99] K. Wendt, K. Blaum, B.A. Bushaw, C. Grüning, R. Horn, G. Huber, J.V. Kratz, P. Kunz, P. Müller, W. Nörtershäuser, M. Nunnemann, G. Passler, A. Schmitt, N. Trautmann und A. Waldek, *Recent Developments in and Applications of Resonance Ionization Mass Spectrometry*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry **364** (1999) 471
- [Wen00] K. Wendt, N. Trautmann und B.A. Bushaw, *Resonant Laser Ionization Mass Spectrometry: An Alternative to AMS?*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **172** (2000) 162
- [Wol00] W. Wolter, *Zur Leukämie bei Kindern in der Elbmarsch*, Ministerium für Finanzen und Energie des Landes Schleswig-Holstein, Kiel (2000)
- [Wor93] E.F. Worden, L.R. Carlson, S.A. Johnson, J.A. Paisner und R.W. Solarz, *Ionization Potential of Neutral Atomic Plutonium Determined by Laser Spectroscopy*, Journal of the Optical Society of America B Vol. **10** (1993) 1998