

Meinen Eltern

Spaltspuranalyse von Uranoxidpartikeln

Dissertation

zur Erlangung des Grades

”Doktor der Naturwissenschaften”

am Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

vorgelegt von

Bernd Olaf Stetzer

geboren in Frankfurt am Main



Mainz 2001

Tag der Prüfung: 14.05.2001

Zusammenfassung

Zur Überwachung von kerntechnischen Anlagen nehmen Kontrolleure der Internationalen Atomenergiebehörde sogenannte Wischtestproben. Diese werden mit verschiedenen Analysemethoden untersucht. Ziel ist die Identifikation von spezifischen Signaturen, die Rückschlüsse auf die in der Anlage stattfindenden Prozesse zulassen. Eine sehr wichtige Signatur stellt dabei der Anreicherungsgrad des Isotops ^{235}U in Uranproben dar, weil dieser darüber Aufschluß gibt, ob in der Anlage Kernbrennstoff mit niedrigen Anreicherungsgraden um ca 4 % (LEU, low enriched uranium) oder hochangereichertes, waffenfähiges Uran ($> 20\%$ U-235, HEU, high enriched uranium) verarbeitet wurde.

Ein Schwerpunkt bei der oben beschriebenen Analytik stellt die Analyse einzelner Partikel dar, weil diese die Signaturen aus den Prozessen unverändert mit sich tragen. Um "verdächtige" Partikel mit höheren Anreicherungsgraden in einer Probe aus einem Meer von Staubpartikeln zu lokalisieren und sie dann anderen Analysemethoden, wie z.B. der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), zuzuführen, wurde die Spaltspuranalyse eingesetzt.

Die Spaltfragmente, die bei der Bestrahlung von uranhaltigen Partikeln mit thermischen Neutronen im Reaktor entstehen, hinterlassen in geeigneten Detektormaterialien wie z.B. Polycarbonatfolie entlang ihrer Trajektorien Gitterschäden, die sich durch Ätzen mit Natronlauge "entwickeln" und unter einem Mikroskop auszählen lassen. Handelt es sich bei den Proben um Partikel, so erhält man Spaltspursterne; die Anzahl der Spaltspuren (engl. fission tracks) eines solchen Sternes ist direkt proportional zur Anzahl der ^{235}U -Atome in dem Partikel. Kennt man zusätzlich die Dichte und Größe des Partikels, so kann daraus dessen Anreicherungsgrad abgeschätzt werden.

Für die Entwicklung und Evaluierung der Spaltspuranalyse sowie als Referenzmaterial für andere Analysemethoden (z.B. SIMS) wurden Uranoxidpartikel verschiedener Größen (0.6 - 1 μm Durchmesser) und Anreicherungsgrade (0.5 % U-235 bis 90 % U-235) durch Spraypyrolyse von Uranylнитratlösungen hergestellt. Zur Charakterisierung wurden diese Partikel mittels Rasterelektronmikroskopie und Bildanalyse (Größenverteilungen) sowie SIMS (Isotopenzusammensetzung) untersucht.

Zur Spaltspuranalyse wurden die hergestellten Uranoxidpartikel nach geeigneter Probenvorbereitung für die Bestrahlung im Reaktor mit einem Stück Polycarbonatfolie als Spaltspurdetektor in Kontakt gebracht. Nach der Bestrahlung wurde der Detektor vorsichtig abgelöst, geätzt und unter dem Mikroskop analysiert. Die Spaltspuren wurden für jedes gefundene Partikel ausgezählt und die Ergebnisse in Form von Histogrammen dargestellt.

An die Daten ließen sich Gaußfunktionen anfitzen, aus denen die wahrscheinlichste Anzahl an Spaltspuren je Partikel ermittelt wurde. Trägt man diese Zahl an Spaltspuren gegen die erwarteten Werte, die sich aus der Größe und dem Anreicherungsgrad der Partikel berechnen lassen, auf, so erhält man die Nachweiseffizienz für die Spaltspurmethode. Diese weicht von einem linearen Zusammenhang ab, da sich die Spaltspuren bei höherer Spaltspurdichte überlagern und analog zur Totzeit bei einem herkömmlichen Detektorsystem teilweise unterdrückt werden. Weil die Anzahl der Spaltspuren pro Partikel von der Masse des Partikels abhängt, muß zur Abschätzung eines Anreicherungsgrades bei unbekanntem Proben die Größe der Partikel zuvor mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt werden. Die Analyse von realen Wischtestproben ergab für die Spaltspurmethode eine höhere Empfindlichkeit gegenüber der Sekundärionenmassenspektrometrie. Die dabei aus den Ergebnissen berechneten Anreicherungsgrade waren für beide Methoden vergleichbar.

Für den zukünftigen Einsatz der Spaltspurmethode bei realen Proben (Wischtestproben) wird folgende Vorgehensweise vorgeschlagen: (1) Ablösen der Partikel von den Wischtüchern im Ultraschallbad, (2) Auftropfen der erhaltenen Suspension auf Probenträger aus Graphit, (3) Bedampfen der Probe mit einer Graphitschicht, anschließend Größenmessung der Uranpartikel mit einer GSR-Software (gun shot residue), (4) Auflegen des Spaltspurdetektors und Bestrahlung im Reaktor, (5) Ablösen und Entwickeln des Detektors, (6) Auszählen der Spaltspuren und Auswertung der Ergebnisse.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
Liste der verwendeten Symbole und Akronyme	xi
1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Spaltspuranalyse	5
2.1. Detektion von Kernspuren in Festkörpern	5
2.2. Zur Entstehung von Spaltspuren	6
2.3. Der Mechanismus beim Ätzen von Kernspuren	7
2.4. Detektormaterialien	8
2.5. Bestrahlungen im TRIGA-Reaktor der Universität Mainz	9
2.6. Überlegungen zur Spaltspuranalyse von Partikeln	10
I. Experimenteller Teil	13
3. Herstellung von monodispersen Uranoxidpartikeln	15
3.1. Grundlagen	16
3.2. Experimenteller Aufbau	16
3.2.1. Aerosolgenerator	16
3.2.2. Gesamtaufbau	17
3.3. Experimentelle Durchführung	19
3.3.1. Präparation der Uranstammlösungen	19
3.3.2. Berechnung der benötigten Urankonzentrationen	20
3.3.3. Herstellung der Verdünnungen	23
3.3.4. Herstellung der Partikel	25
3.3.5. Kontrolle der Partikel mittels SEM	26
3.3.6. Bestimmung der Ausbeute durch α -Spektroskopie	26
4. Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Uranoxidpartikel	29
4.1. Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM)	29

4.1.1.	Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops	30
4.1.2.	Probenvorbereitung	30
4.1.3.	Messung der Größenverteilungen mittels Analyse von SEM-Bildern	32
4.1.4.	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	34
4.2.	Messungen mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)	35
4.2.1.	Aufbau eines Sekundärionenmassenspektrometers	35
4.2.2.	Probenvorbereitung	36
4.2.3.	Messung der Isotopenverhältnisse	37
5.	Spaltspuranalyse von Uranoxidpartikeln	39
5.1.	Anforderungen an die Probenpräparation für die Partikelanalytik	39
5.2.	Analyse der hergestellten Uranoxidpartikel	40
5.2.1.	Probenvorbereitung	41
5.2.2.	Bestrahlung der Proben im Reaktor	42
5.2.3.	Entwicklung der Detektoren	42
5.2.4.	Auswertung der Detektoren	43
5.2.5.	Flußkontrolle mit Goldfolie	44
5.2.6.	Berechnung der Bestrahlungszeiten	44
5.3.	Ermittlung der Verlustrate nach einer Bestrahlung	46
5.4.	Analyse von Mischproben	47
5.5.	Präparation für die Analyse von Wischtestproben	48
II.	Ergebnisse	51
6.	Ergebnisse der Herstellung von Uranoxidpartikeln	53
6.1.	Bestimmung der Ausbeute durch α -Spektroskopie	53
6.2.	Kontrolle der Partikel mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)	55
6.3.	Messung der Größenverteilungen	56
6.4.	Messung der Isotopenverhältnisse	63
7.	Ergebnisse der Spaltspuranalyse von Uranoxidpartikeln	69
7.1.	Vergleich der Bestrahlungspositionen mit einem Flußmonitor	69
7.2.	Ergebnisse der Analyse von monodispersen Uranoxidpartikeln	70
7.2.1.	Statistische Auswertung der Spaltspurverteilungen	70
7.2.2.	Bestimmung der Nachweiseffizienz für Spaltspuren	75
7.3.	Ergebnisse der Analyse von Mischproben	77
7.4.	Ergebnisse der Messungen zur Verlustrate von Partikeln	80
7.5.	Ergebnisse der Analyse von Wischtestproben	82

8. Diskussion und Ausblick	87
8.1. Herstellung von Referenzpartikeln aus Uranoxid	87
8.2. Spaltspuranalyse der Referenzpartikel	88
8.3. Spaltspuranalyse von Wischtestproben	88
8.4. Ausblick	89
8.5. Vorschlag für die künftige Vorgehensweise bei der Analyse realer Proben	91
Anhang	97
A. KS400-Makro zur Analyse von SEM-Bildern	97
B. Größenverteilungen	99
B.1. Partikel mit abgereichertem Uran	99
B.2. Partikel mit 1% angereichertem Uran	100
B.3. Partikel mit 3% angereichertem Uran	101
B.4. Partikel mit 10% angereichertem Uran	103
B.5. Partikel mit 50% angereichertem Uran	105
B.6. Partikel mit 90% angereichertem Uran	106
C. Spaltspurverteilungen	107
C.1. Partikel mit abgereichertem Uran	107
C.2. Partikel mit 1% angereichertem Uran	108
C.3. Partikel mit 2% angereichertem Uran	110
C.4. Partikel mit 3% angereichertem Uran	115
C.5. Partikel mit 10% angereichertem Uran	118
C.6. Partikel mit 50% angereichertem Uran	119
C.7. Partikel mit 90% angereichertem Uran	120
Literaturverzeichnis	121

Liste der verwendeten Symbole und Akronyme

Symbole:

$\Phi_{n_{\text{therm.}}}$	Neutronenfluß (thermische Neutronen)
Φ_i	integraler Neutronenfluß (Produkt aus $\Phi_{n_{\text{therm.}}} \cdot t$)
ϵ	Nachweiseffizienz
λ	Wellenlänge
σ	Oberflächenspannung bzw. Standardabweichung (Statistik)
σ_f	Spaltquerschnitt
ρ	Dichte
b	Fitparameter (Analogon zur Totzeit)
c_U	Urankonzentration
d	Partikeldurchmesser
f	Frequenz (Schwingblende Aerosolgenerator)
m	Masse bzw. Fitparameter (analog Geradensteigung)
t	Zeit
$t_{\frac{1}{2}}$	Halbwertszeit
x_c	1. statistisches Moment (häufigster Wert einer Verteilung)
A	Fläche (einer Verteilung)
$A_{(i)}$	Aktivität (für Komponente i)
A_{234} bzw. A_{235}	Aktivitäten der Isotope U-234 bzw. U-235 (α -Spektroskopie)
A_{235}	Anreicherungsgrad des Isotopes U-235 in %
C	Volumenkonzentration
D_d	Durchmesser Flüssigkeitströpfchen (Aerosolgenerator)
D_j	Durchmesser Flüssigkeitsjet (Aerosolgenerator)
D_p	Durchmesser Partikel (Aerosolgenerator)
I	Gehalt an nichtflüchtigen Verunreinigungen (Aerosolgenerator)
M	Molmasse
N_{235}	Anzahl U-235-Atome je Partikel
N_L	Loschmidtsche Konstante
N_P	Anzahl Uranatome je Partikel
N_T	Anzahl Spaltspuren je Partikel
U_{125}	Uranlösung mit einer (nominellen) Konzentration von 125 mg/L
[U]	effektive Urankonzentration
V_j	Geschwindigkeit Flüssigkeitsjet (Aerosolgenerator)
V_B	Bulk-Ätzgeschwindigkeit
V_T	Track-Ätzgeschwindigkeit
V_{xy}	Verlustrate (%) zwischen Versuchen x und y

Akronyme:

AFTAC	Air Force Technical Applications Center
EDX	energie-dispersive Röntgenanalyse (energy dispersive X-ray analysis)
FT	Spaltspuren/Spaltspuranalyse (fission tracks)
GSR	Schmauchspuranalyse (gun shot residue)
HEU	hochangereichertes Uran (high enriched uranium, > 20 % U-235)
IAEA	interantionale Atomenergiebehörde (international atomic energy agency)
ICP-MS	(inductively coupled plasma mass spectrometry)
LEU	niedrigangereichertes Uran (low enriched uranium, < % U-235)
LWR	Leichtwasserreaktor
NPT	internationaler Vertrag zur Nichtverbreitung von Kernwaffen (non proliferation treaty)
NWAL	Labornetzwerk der IAEA (network of analytical laboratories)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy)
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie (secondary ion mass spectrometry)
SSNTD	Kernspurdetektoren (solid state nuclear track detectors)
TIMS	Thermionenmassenspektrometrie (thermal ionisation mass spectrometry)
TRIGA	Forschungsreaktortyp (Training, Research, Isotope Production, General Atomic)

1. Einleitung

Die nach dem 2. Weltkrieg aufkommenden Diskussionen zur friedlichen Nutzung der Kernenergie hatten zum Ziel, die Entwicklung und den Bau von Kernwaffen zu limitieren, ohne dabei auf nicht-militärische Anwendungen der Kerntechnik zur Energieerzeugung oder in der Medizin zu verzichten. Das Resultat dieser Diskussionen war die Gründung der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) im Jahre 1957. Ein Jahr später begann die Unterzeichnung des Internationalen Vertrags zur Nichtverbreitung von Atomwaffen (NPT) [1], der 1970 in Kraft trat.

Auf der Grundlage dieses Vertrages begann die IAEA im Rahmen ihres Safeguards-Programms die nuklearen Aktivitäten der Mitgliedsstaaten zu kontrollieren und zu überwachen. Die von den Safeguards der IAEA durchgeführten Kontrollen bestanden hauptsächlich aus folgenden Maßnahmen:

Buchhaltung des nuklearen Materials Die Mengen an ein- und ausgeführtem Material sowie des verarbeiteten Materials werden für jede Anlage registriert, um Unstimmigkeiten durch illegal entwendetes Material zu entdecken.

Vor-Ort Überwachungen Die Inspektoren der IAEA kontrollieren die Anlagen vor Ort und nehmen dabei Proben des verarbeiteten Materials zur späteren Untersuchung in den Labors der IAEA.

Nach dem Golfkrieg (1991) und dem Bekanntwerden eines geheimen Atomwaffenprogramms des Irak wurde offensichtlich, daß diese Kontrollen nicht ausreichen, um die Verbreitung von Kernwaffen zu verhindern [2]. Die Notwendigkeit für eine Ausweitung der Kontrollen zur Entdeckung nicht deklarerter nuklearer Aktivitäten und

nicht deklarierten nuklearen Materials führte zu dem Programm 93+2 im (1993). Darin werden weitergehende Überwachungen (Environmental Monitoring) als Ergänzung zu den bisherigen Kontrollen vorgeschlagen [3]. 1994 wurde dieses Programm durch das HPTA-Programm (High Performance Trace Analysis) der europäischen Atomenergiebehörde EURATOM erweitert. Beide Programme konzentrierten ihre Forschungsaktivitäten auf die Messung der Isotopenzusammensetzung in Uranpartikeln, die im Rahmen der erweiterten Safeguardskontrollen in Form von Wischtests in nuklearen Anlagen gesammelt werden.

Hintergrund für diese Messungen ist die Tatsache, daß aus industriellen Prozessen immer kleinste Spuren der darin verarbeiteten Substanzen entweichen. Wird in einer nuklearen Anlage unerlaubt waffenfähiges hochangereichertes Uran (HEU = high enriched uranium, > 20 % U-235) verarbeitet oder hergestellt, so lassen sich damit auch uranhaltige Partikel in oder in der Nähe dieser Anlage nachweisen, die den Anreicherungsgrade des dort verarbeiteten Urans aufweisen. Wenn die Anlage zur "Tarnung" routinemäßig das in Kernreaktoren als Brennstoff verwendete LEU (low enriched uranium) produziert, dann werden die HEU-Partikel mit einer großen Zahl an LEU-Partikeln "verdünnt".

Für die Entdeckung nicht deklarerter Aktivitäten ist daher die Extraktion der Staubpartikel aus den Wischtüchern und die Suche nach Partikeln mit hochangereichertem Uran neben den in der Probe vorhandenen LEU-Partikeln von entscheidender Bedeutung.

Um die von den Safeguards genommenen Proben zu untersuchen, gründete die IAEA ein Netzwerk aus analytischen Laboratorien (Network of Analytical Laboratories, NWAL), zu dem auch das europäische Institut für Transurane in Karlsruhe gehört. Die Wischtestproben werden von der IAEA anonymisiert und zur Analyse an die Laboratorien des NWAL verschickt.

Generell sind für die Untersuchung der Wischtestproben Methoden notwendig, mit denen eine genaue Bestimmung der Isotopenanteile eines Partikels möglich ist. Vor allem die Massenspektrometrie erlaubt solche Messungen, allerdings sind diese in der Regel für einzelne Partikel nur nach entsprechend aufwendigen Probenvorbereitungen möglich.

Eine gängige Methode, die bei der Partikelanalytik zum Einsatz kommt (z.B. bei AFTAC), ist die Kombination aus Spaltspuranalyse (engl. fission tracks, FT, siehe auch Kapitel 2) und Thermionenmassenspektrometrie (TIMS), wobei die Spaltspuranalyse zum Lokalisieren der Partikel und die TIMS zur Bestimmung des Anreicherungsgrades der gefundenen Uranpartikel herangezogen werden.

Die Spaltspuranalyse, als Spezialfall der Kernspuranalyse, ist ein seit langem bekanntes Verfahren zur Sichtbarmachung und Registrierung von hochenergetischen Ionen sowie Neutronen in dielektrischen Festkörpern. Bekannte Anwendungen dieser Methode sind u.a. die Geochronologie (engl. fission track dating) sowie die Dosimetrie.

Für die Spaltspuranalyse, wie sie bei der Kombination FT/TIMS zum Einsatz kommt, werden die Staubproben aus den Wischtesten in Collodionfilme eingebettet und auf einen Spaltspurdetektor gegeben. Nach der Bestrahlung im Reaktor und der Entwicklung des Detektors können die von den in Uranpartikeln stattfindenden Kernspaltungen herrührenden Spaltspursterne zu den entsprechenden Partikeln in der Probe zugeordnet werden. Diese werden einzeln, zusammen mit einem kleinen Stück des Collodionfilms, ausgeschnitten, und für die Messung der Isotopenzusammensetzung auf TIMS-Filamente aufgebracht. Ein Nachteil der FT/TIMS-Methode ist der hohe Kosten- und Zeitaufwand.

Die Sekundärionenmassenspektrometrie (engl. secondary ion mass spectrometry, SIMS) ist ein ideales Werkzeug zur Partikelanalytik [4], weil sie gleichzeitig die Suche nach uranhaltigen Partikeln sowie die Messung deren Isotopenzusammensetzung ermöglicht. Zur Untersuchung von Wischtestproben wurde im Institut für Transurane ein SIMS-Spektrometer installiert und erfolgreich eingesetzt [5, 6, 7, 8, 9]. Daneben stehen im Institut weitere Methoden zur Partikelanalytik, wie beispielsweise die Rasterelektronenmikroskopie (eng. scanning electron microscopy, SEM) [10, 11], zur Verfügung.

Der Nachteil von SIMS ist die geringere Genauigkeit gegenüber TIMS, besonders bei der Bestimmung der selteneren Uranisotope U-234 und U-236. Daneben ist die Suche der Partikel in der Probe nach wie vor sehr zeitaufwendig. Als Screeningverfahren für die SIMS kann die für die TIMS verwendete Spaltspurmethode allerdings

nicht direkt eingesetzt werden, da die im Collodionfilm eingebetteten Partikel einer Untersuchung mit der SIMS nicht zugänglich sind. Um die Spaltspurmethode auch als Screeningmethode für die SIMS nutzbar zu machen, waren deshalb weitergehende Untersuchungen über diese Methode notwendig.

Die Entwicklung und Anpassung der Spaltspurmethode an die Anforderungen der SIMS ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Dabei sollte — neben der Vermeidung der Collodionfilmtechnik — die Probenpräparation so erfolgen, daß eine weitgehende Kompatibilität zu den anderen in der Partikelanalytik verwendeten Methoden, wie z.B. SEM besteht. Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob die quantitative Auswertung der Spaltspuren einen Rückschluß auf den Anreicherungsgrad der Partikel zuläßt. In [12] sind dazu bereits Vorschläge formuliert, die sich allerdings nach den Ergebnissen dieser Arbeit nur sehr eingeschränkt umsetzen lassen.

Für eine systematische Durchführung dieser Studien wurden Referenzpartikel mit bekanntem Urangehalt und bekannter Isotopenzusammensetzung benötigt, die nicht kommerziell erhältlich waren. Deshalb war ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Herstellung von entsprechenden Referenzpartikeln aus Uranoxid. Aufbauend auf den in [13] beschriebenen Arbeiten wurde dazu eine Apparatur für die Herstellung von Uranpartikeln aus Uranlösungen bekannter Zusammensetzung aufgebaut. Das zugrundeliegende Prinzip ist die Spraypyrolyse von Uranlithratlösungen, die durch Auflösen von zertifizierten Isotopenstandards erhalten wurden (Kapitel 3) [14].

2. Grundlagen der Spaltspuranalyse

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Fragestellungen beschäftigen sich mit der Analyse von Aerosolpartikeln, deren Durchmesser ca. $1 \mu\text{m}$ beträgt. Zur Untersuchung dieser Partikel sind besondere Methoden notwendig, zum einen wegen der sehr kleinen Probenmenge, die diese Teilchen darstellen, zum anderen wegen der Notwendigkeit, ihre physikalischen Eigenschaften punktuell mit einer sehr hohen Ortsauflösung zu bestimmen. Interessant ist dabei vor allem die Partikelgröße und dessen Zusammensetzung. Bei Uranpartikeln ist insbesondere die Isotopenzusammensetzung und damit der Anreicherungsgrad an ^{235}U von Interesse.

Neben der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), die im experimentellen Teil näher beschrieben werden, kann auch die Spaltspuranalyse für die Partikelanalyse genutzt werden. Die Grundlagen dieser Technik werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

2.1. Detektion von Kernspuren in Festkörpern

Bei radioaktiven Probensubstanzen kann die von der Probe emittierte Strahlung gemessen werden, um etwas über deren Zusammensetzung zu erfahren. Bei Partikeln kann diese Strahlung zusätzlich dazu genutzt werden, um diese zu lokalisieren, was in vielen Fällen der schwierigste Teil der gestellten Aufgabe ist, weil diese meistens in einem Meer aus "uninteressanten" Staubpartikeln versteckt sind.

Für die Analyse von Partikeln kommt neben der Autoradiographie (α, β) auch die Spaltspuranalyse zum Einsatz. Beide Methoden bedienen sich sogenannter Kernspur-

detektoren¹ (engl. solid state nuclear track detectors SSNTD), um die interessierende Strahlung zu registrieren. Diese hinterläßt im Detektormaterial submikroskopische Schäden, die durch geeignete chemische Behandlung sichtbar gemacht werden können. Diese Kernspuren sind dann unter einem optischen Mikroskop sichtbar. Partikel, die spaltbare Atome enthalten, lassen sich dann anhand der sternförmigen Struktur der Spaltspuren identifizieren, die radialsymmetrisch vom Ursprung des Partikels ausgehen.

Für die vorliegende Arbeit ist vor allem die Spaltspurmethode von Interesse, weil sie für Uranpartikel bei bekannter Größe eine Aussage über den Anreicherungsgrad erlaubt. Die α -Autoradiographie kann in Einzelfällen zwar zur Partikelanalyse eingesetzt werden, bei der Untersuchung von Uranoxidpartikeln mit Durchmessern um 1 μm ergeben sich jedoch sehr lange Expositionszeiten (mehrere Wochen bis Monate). Für den geplanten Routineeinsatz ist dies sehr unpraktikabel, die folgenden Erläuterungen beziehen sich deshalb ausschließlich auf die Spaltspuranalyse, wenngleich das Prinzip bei der α -Autoradiographie sehr ähnlich ist.

2.2. Zur Entstehung von Spaltspuren

Bei der Kernspaltung entstehen im allgemeinen zwei Bruchstücke, die, angetrieben von der Coulombkraft, mit sehr hoher Geschwindigkeit in entgegengesetzten Richtungen davonfliegen. Sie haben dabei typischerweise eine kinetische Energie von ca. 200 MeV. Treffen diese Bruchstücke auf Materie, so hinterlassen sie entlang ihrer Trajektorien submikroskopische Schäden, die als latente Kernspuren bezeichnet werden. Ähnlich wie bei der Fotografie lassen sich diese Gitterschäden durch Entwicklung mit geeigneten Chemikalien sichtbar machen. Erstmals wurde dieses Phänomen durch Young [15] im Jahre 1958 mit Spaltfragmenten in Lithiumfluorid beobachtet. Erste Theorien für die Entstehung von latenten Kernspuren machten direkte Stöße des hochenergetischen Ions mit den Atomen bzw. Ionen eines Festkörpers für die Gitterschäden verantwortlich. Diesem sehr qualitativen Modell folgten weitere verfeinerte Modelle, die auch die Tatsache zu erklären versuchten, daß Kernspuren nicht in Metallen und anderen leitfähigen Materialien auftreten [16, 17].

¹ Bei der Autoradiographie kommen auch fotografische Filme zum Einsatz.

Die gängigsten Modelle sind das Thermal-Spike-Modell und das Ion-Explosion-Spike-Modell. Das Thermal-Spike-Modell erklärt die Bildung von latenten Kernspuren durch die schnelle Aufheizung des Detektors entlang der Trajektorie, gefolgt von einer raschen Abkühlung durch die Ableitung der Wärme an das umgebende Material. Die Folge ist eine "Unordnung" des Kristallgitters an den aufgeheizten Stellen [18, 19, 20] bzw. die Bildung von Spannungen durch unterschiedliche thermische Ausdehnung des Detektormaterials [21]. Nach dem Ion-Explosion-Spike [22] ist die Bildung der Gitterschäden eine Folge von elektrostatischen Instabilitäten, die zu Verschiebungen der Ionen aus ihren normalen Gitterplätzen führen. Hervorgerufen werden diese Instabilitäten durch eine Kettenreaktion von Ionisationen als Folge der Wechselwirkungen des geladenen "Projektils" mit den Elektronen des Detektormaterials.

Neueste Beiträge zur Diskussion um die Entstehung der latenten Kernspuren versuchen die zuvor beschriebenen Modelle (Thermal Spike und Ion-Explosion Spike) zu einer schlüssigen Theorie zu vereinen [23].

2.3. Der Mechanismus beim Ätzen von Kernspuren

Als notwendige Grundlage für die analytische Exploration der im vorigen Abschnitt diskutierten Effekte müssen die Veränderungen im Festkörper, die durch die Wechselwirkung der hochenergetischen Ionen mit dem Detektormaterial hervorgerufen werden, durch geeignete chemische Reaktionen in physikalisch leicht meßbare Strukturen umgewandelt werden.

Dies geschieht in der Regel durch Ätzen mit einem auf das Detektormaterial abgestimmten Ätzmittel (z.B. konz. Natronlauge für Polymere, Flußsäure für Gläser und Glimmer). Dieses greift mit zwei unterschiedlichen Geschwindigkeiten die Detektoroberfläche bzw. die latenten Spuren an. Generell lassen sich latente Kernspuren nur dann "entwickeln", wenn die Ätzgeschwindigkeit V_T für die latenten Spuren größer ist, als die Ätzgeschwindigkeit für die restliche Detektoroberfläche V_B . Das Ätzmittel kriecht dann durch Kapillarkräfte beschleunigt in die sich entlang der latenten Spuren bildenden Löcher ein. Wenn das gesamte durch die Wechselwirkung mit den geladenen Kernen geschädigte Volumen aufgelöst ist, gilt für die gesamte Detektoroberfläche die

konstante Ätzrate V_B [24]. Die Kernspuren werden dann nicht mehr tiefer, sondern nur noch breiter, weil das Ätzmittel auch die Wände der gebildeten Hohlräume mit V_B abträgt. Das Fortschreiten des Ätzprozesses für eine Spaltspur ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

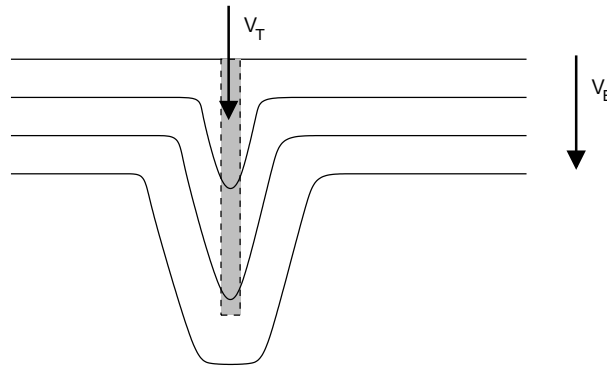


Abbildung 2.1.: Fortschreiten des Ätzprozesses bei der Entwicklung von latenten Kernspuren. Das Volumen der latenten Spuren (grau markierter Bereich) wird mit der Geschwindigkeit V_T abgetragen, während der Rest der Detektoroberfläche mit der geringeren Geschwindigkeit V_B geätzt wird.

Experimentelle Befunde deuten darauf hin, daß die Ätzgeschwindigkeit V_T nicht konstant ist, sondern im Laufe des Ätzprozesses variiert. In Modellrechnungen wurde V_T als Funktion des Energieverlusts $-\frac{dE}{dx}$ der Ionen angenommen [25]. Dieses Modell stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen [26] überein und läßt sich auch auf Spaltprodukte anwenden.

2.4. Detektormaterialien

Eine Vielzahl von Materialien, die meisten davon organische Polymere, anorganische Minerale oder Gläser, lassen sich als Detektoren für Kernspuren einsetzen. Es handelt sich dabei generell um schlechte Leiter mit einem Widerstand $> 2000 \Omega\text{cm}$ [16].

Detektoren, die sich besonders für den Nachweis von Spaltfragmenten eignen, sind Polymere wie Lexan und CR-39 sowie die Minerale Quarz und Glimmer. Wegen der einfacheren Handhabbarkeit wurde ein Polymer als Detektormaterial gewählt. Da CR-39 neben Spaltfragmenten auch die für die gewünschte Anwendung störenden α -Partikel

registriert, wurde das unter dem Handelsnamen Lexan[®] bekannte Polycarbonat verwendet (Polycarbonat CT301325, Goodfellow). Es handelt sich dabei um ein Copolymer der Komponenten Bisphenol und Kohlensäure und hat die in Abbildung 2.2 dargestellte Struktur.

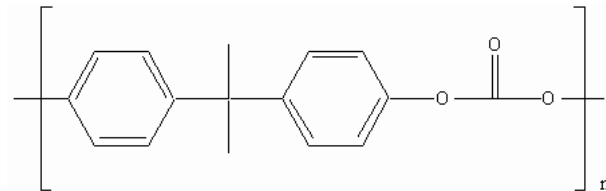
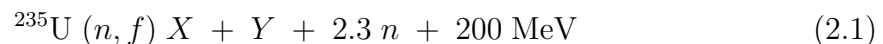


Abbildung 2.2.: Chemische Struktur des als Detektormaterial verwendeten Polycarbonats.

2.5. Bestrahlungen im TRIGA-Reaktor der Universität Mainz

Bei der Spaltspuranalyse werden Spaltfragmente (X, Y) detektiert, die in der Probe durch Reaktion von thermischen Neutronen mit spaltbaren Atomkernen entstehen:



Damit in einer vertretbaren Zeit genügend Spaltspuren erzeugt werden, wird ein hoher Neutronenfluß benötigt, wie er z.B. in Kernreaktoren erzeugt wird.

Mit dem Forschungsreaktor TRIGA Mark II des Institutes für Kernchemie der Universität Mainz steht eine universelle Neutronenquelle für verschiedenste Anwendungen zur Verfügung. Der Reaktor verfügt über mehrere Bestrahlungspositionen, von denen in der vorliegenden Arbeit zwei genutzt wurden. Mit der Rohrpostanlage² können bestrahlte Proben in wenigen Sekunden in ein Labor transportiert werden, wo sie sofort weiterverarbeitet werden können. Der Neutronenfluß an dieser Position beträgt $1.7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Für Langzeitbestrahlungen kann darüber hinaus das Bestrahlungskarussell genutzt werden, welches gleichzeitig 80 Proben aufnehmen kann. Der Neutronenfluß ist hier etwas geringer und beträgt $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

² Der Reaktor verfügt über insgesamt drei Rohrpostanlagen. In dieser Arbeit wurde das Rohrpostsystem mit der Bezeichnung RP2 benutzt.

Der Neutronenfluß muß nicht für das gesamte Volumen der Bestrahlungskapseln gleich sein. Wenn zwei Proben in einer Rohrpostkapsel gleichzeitig bestrahlt werden, wie dies für die vorliegende Arbeit der Fall ist, dann muß der Neutronenfluß für beide Positionen bestimmt werden, um die Fehler für diese Positionen abschätzen zu können.

2.6. Überlegungen zur Spaltspuranalyse von Partikeln

Da es sich bei den zu untersuchenden Proben um Partikel handelt, die Spaltstoffe (z.B.: ^{235}U , ^{239}Pu) enthalten, lassen sich diese durch die Kernspaltungen nachweisen, die bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen stattfinden. Neben der Lokalisation der Partikel durch die sternförmigen Spaltspuren kann durch Auszählen dieser Spaltspuren auch eine grobe Abschätzung der Anzahl spaltbarer Atome im jeweiligen Partikel durchgeführt werden. Im Falle von reinen Uranoxidpartikeln kann man bei bekannter Größe (\sim Gesamtzahl der Uranatome) auf den Gehalt an ^{235}U und damit den Anreicherungsgrad schließen. Den Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser (d), Anreicherungsgrad (A_{235}) und dem Gehalt an ^{235}U (N_{235}) beschreibt folgende Gleichung:

$$A_{235} = 100 \cdot \frac{N_{235}}{N_L} \cdot \frac{6 \cdot M}{\pi \cdot d^3 \cdot \varrho} \quad (2.2)$$

Darin steht ϱ für die Dichte der Partikel, M für die Molmasse und N_L für die Loschmidtsche Konstante. Zur Veranschaulichung dieser Beziehung sind in Abbildung 2.3 die berechneten Kurven für Uranoxidpartikel mit gleicher Anzahl an ^{235}U -Atomen eingetragen. Für die Berechnung wurde eine Dichte von 8 g/cm^2 angenommen, als Molmasse wurde 286 g/mol für das in dieser Arbeit verwendete UO_3 eingesetzt³. Zwischen benachbarten Kurven verdoppelt sich die Anzahl der Uranatome. Da sich die Spaltspuren bei steigender Anzahl an Tracks/Partikel vermehrt überlappen, muß mit einem Abfallen der Nachweiseffizienz gerechnet werden, wie dies auch bei Detektorsystemen

³ In Kapitel 8.5 wird die Abhängigkeit von Dichte und Molmasse für verschiedene Uranoxide ausführlich diskutiert.

mit steigender Totzeit der Fall ist (siehe Kapitel 7.2.2). Daraus läßt sich auch schließen, daß der nutzbare Meßbereich begrenzt ist. Dieser liegt etwa zwischen 5 und 30 Tracks/Partikel, was zur Folge hat, daß der Bereich zwischen zwei fettgedruckten bzw. gestrichelten Linien mit einer Bestrahlung erfaßbar ist. Die Konsequenz daraus ist, daß bei einer gegebenen Partikelgröße in der Regel 4 Bestrahlungen nötig sind, um die Anreicherungsgrade von 0.5 % (abgereichertes Uran) bis 90 % U-235-Anreicherung durch Spaltspuranalyse zu bestimmen. Für eine einfache Trennung zwischen HEU- und LEU-Partikeln hingegen ist eine einzige Bestrahlung ausreichend, vorausgesetzt, die Partikelgrößen liegen in einem engen Bereich.

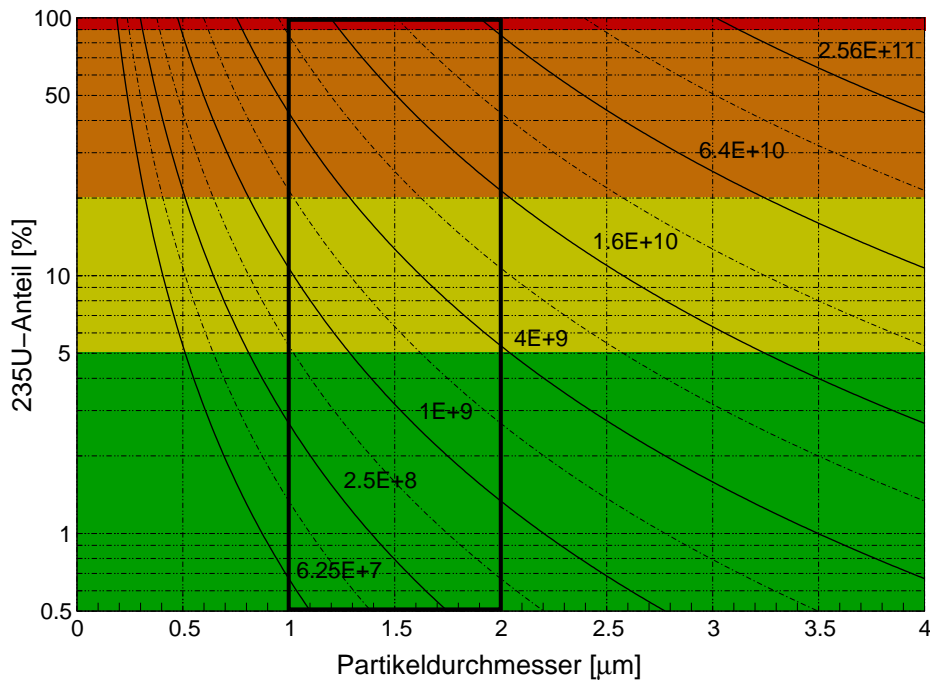


Abbildung 2.3.: Kurven für Uranoxidpartikel (UO_3 , $\rho = 8 \text{ g/cm}^2$) mit gleicher Anzahl an ^{235}U -Atomen. Zwischen benachbarten Linien verdoppelt sich die Anzahl, zwischen zwei fettgedruckten Linien vervierfacht sich die Anzahl der ^{235}U -Atome. Der Bereich zwischen zwei gestrichelten bzw. fettgedruckten Linien ist in etwa der Bereich, der bei einer Bestrahlung quantitativ erfaßbar ist. Partikel rechts von diesem Bereich sind zwar sichtbar, die Anzahl an Tracks ist aber zu hoch für eine quantitative Auswertung. Die farblich hinterlegten Flächen markieren die Bereiche für waffenfähiges Uran (rot), HEU (orange), LEU (gelb) und die LWR-Genehmigungsgrenze (grün). Fett umrandet ist der Größenbereich, der in Wischtestproben am häufigsten auftritt.

2. Grundlagen der Spaltspuranalyse

Teil I.

Experimenteller Teil

3. Herstellung von monodispersen Uranoxidpartikeln

Die Grundlage einiger von der IAEA eingesetzten Analysemethoden zur Untersuchung der von den Safeguards-Inspektoren genommenen Proben basiert auf der Untersuchung von Partikeln und deren Zusammensetzung. Für die Evaluierung und Kalibration dieser Methoden werden Partikel benötigt, die in Größe und Zusammensetzung den in der Probe zu erwartenden Partikeln entsprechen.

Die in Safeguardsanwendungen dominierenden Partikel sind uranhaltige Partikel, wie sie vielfach in Uranaufarbeitungs-, Anreicherungs-, und Wiederaufarbeitungsanlagen auftreten [27]. Die Größe dieser Partikel liegt bei $0.5 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$. Für die Kalibration und Evaluierung der verwendeten Methoden werden also Uranoxidpartikel benötigt, die ca. $1 \mu\text{m}$ Durchmesser haben. Eine Aufgabe dieser Arbeit war es, entsprechende Partikel als In-House-Standard für das Institut für Transurane herzustellen. Da sich Partikel, die kleiner als $1 \mu\text{m}$ sind, nur noch schwer mit der SIMS messen lassen, gilt diesen Partikeln ein besonderes Interesse, da sie mit der Spaltspurmethode gegebenenfalls noch erfaßt werden können. Partikel mit einem Durchmesser von ca. $0.6 \mu\text{m}$ können mit der SIMS zwar noch identifiziert werden, die Messung der Isotopenzusammensetzung scheitert allerdings an der zu geringen Masse. Es läßt sich damit kein über längere Zeit stabiles Signal erzeugen, wie es für eine genaue Bestimmung der Isotopenanteile nötig wäre.

3.1. Grundlagen

Die Herstellung von festen Aerosolpartikeln geschieht in der Regel in einem zweistufigen Prozeß. Generell wird dabei von einer Lösung ausgegangen, in der das Material für die Herstellung der Partikel gelöst ist. Diese wird je nach gewünschter Größe mit geeigneten Methoden in Form von kleinen Tröpfchen versprüht und in einem weiteren Schritt getrocknet, so daß die in der Lösung befindlichen nichtflüchtigen Bestandteile zurückbleiben. Das Versprühen der Lösung kann z.B. durch Elektrospraying [28], einen Spinning-disk-Generator oder einen Schwingblendengenerator erfolgen. Letzterer wurde für die vorliegende Arbeit verwendet.

3.2. Experimenteller Aufbau

Zur Herstellung der Aerosolpartikel wird eine entsprechend hergestellte Lösung aus Uranylнитrat in einer Mischung aus Wasser und Isopropanol in einem Schwingblendenaerosolgenerator (Modell 3450 Vibrating Orifice Aerosol Generator, TSI Inc.) versprüht. Die Durchmesser der so hergestellten Flüssigkeitströpfchen liegen in sehr engen Grenzen und können als "monodispers" bezeichnet werden. Die Tröpfchen werden von einem Druckluftstrom mitgerissen, in dem sie zusätzlich getrocknet werden. Die nach dem Trocknen zurückbleibenden Partikel bestehen aus festem Uranylнитrat. Diese werden mit dem Preßluftstrom durch drei aufeinanderfolgende Öfen geleitet, in denen sie sukzessive auf etwa 800 °C erhitzt werden. Dabei wandelt sich das Uranylнитrat in Uranoxid um (3.2.2). Nach der Ofenstrecke wird der Luftstrom abgekühlt und durch einen Membranfilter (Nucleoporefilter) geleitet, auf dem die hergestellten Uranoxidpartikel gesammelt werden.

3.2.1. Aerosolgenerator

Der Aerosolgenerator ist das Kernstück der Anlage. In ihm wird die Uranylнитratlösung sehr gleichmäßig in kleine Tröpfchen versprüht. Dazu wird die Lösung in eine handelsübliche Spritze gefüllt. Diese wird über Luer-Lock-Verbindungen mit einem Partikelfilter (0.5 µm) verbunden, der verhindert, daß eventuell in der Lösung befindliche

Staubpartikel in den Aerosolgenerator gelangen und dort die Schwingblende verstopfen. Der Filter ist über eine Kapillare mit dem Schwingblendengenerator verbunden.

Durch einen schrittmotorgetriebenen Antrieb wird die Lösung aus der Spritze mit konstanter Geschwindigkeit in den Schwingblendengenerator gepreßt. Die Schwingblende ist mit einem Piezokristall verbunden, der über einen Frequenzgenerator zum Schwingen angeregt wird. Die regelbare Frequenz liegt üblicherweise im Ultraschallbereich und führt zu einer erzwungenen Schwingung der Blende. Durch diese Schwingung wird der durch die Blende gepreßte Flüssigkeitsstrom in wohldefinierte Tröpfchen "zerhackt", die unmittelbar hinter der Schwingblende mit einem schwachen Preßluftstrom (Dispersionsstrom: 1,5 L/min) durch die Öffnung einer Stahldüse geblasen werden. Durch die von der Düse hervorgerufene turbulente Strömung werden die Tröpfchen räumlich verteilt, wodurch eine Wiedervereinigung mehrerer Tröpfchen zu größeren Aggregaten weitgehend unterdrückt wird. Ein weiterer Preßluftstrom (≈ 55 L/min), der von unten kommend an der Düse vorbeigeleitet wird, verwirbelt die Tröpfchen weiter und reißt sie mit nach oben in die Trockensäule. Dort trocknen sie, und es bleiben Uranylнитratpartikel übrig, die mit dem Preßluftstrom weitertransportiert werden.

3.2.2. Gesamtaufbau

Da der Luftstrom von ca. 55 Litern pro Minute die Teilchen viel zu schnell durch die nun folgende Ofenstrecke leiten würde, wird vor den Öfen ein Großteil des Stroms in einem T-Stück abgezweigt, nur ein kleiner Teil gelangt mit geringer Strömungsgeschwindigkeit in die Ofenstrecke. Das T-Stück ist dabei so konstruiert, daß es in Anlehnung an das Prinzip eines virtuellen Impaktors [29] die Teilchen in dem durch die Öfen führenden Luftstrom anreichert.

Die Abtrennung von Aerosolpartikeln aus einem Luftstrom mit einem Impaktor nutzt die Tatsache aus, daß Partikel aufgrund ihrer Trägheit den Krümmungen eines schnellen Luftstroms nicht folgen können. Im vorliegenden Fall können die Partikel den stark gekrümmten grünen Stromlinien nicht folgen und reichern sich dadurch in dem geradausführenden Luftstrom, der zu den Öfen führt, an (rote Linien in Abbildung 3.1).

3. Herstellung von monodispersen Uranoxidpartikeln

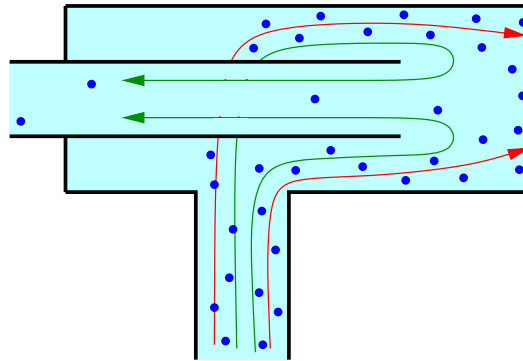


Abbildung 3.1.: Aufbau des T-Stücks zum Teilen des Preßluftstroms. In Anlehnung an das Prinzip eines virtuellen Impaktors folgen die Aerosolpartikel durch ihre Trägheit bevorzugt den roten Stromlinien und reichern sich in dem nach rechts führenden Luftstrom an.

Der Hauptstrom wird von einer entsprechend dimensionierten Pumpe (N 0135.3 ANE, KNF-Neuberger) durch einen Schutzfilter abgesaugt, eine weitere Pumpe saugt die Partikel mit einem schwächeren Strom von etwa 6-8 Litern/Minute durch 3 Öfen (150°C , 300°C , 800°C), in denen sie stufenweise auf 800°C erhitzt werden¹. Dabei findet eine Umwandlung vom Uranylнитrat in Uranoxid statt. Laut [30] sollte unter diesen Bedingungen UO_3 entstehen, aufgrund der geringen Probenmengen ließ sich dies jedoch nicht überprüfen.

Hinter den Öfen befindet sich eine Kühlstrecke, die den Luftstrom soweit abkühlt, daß der darauffolgende Sammel­filter nicht beschädigt wird. Dieser befindet sich in einem leicht auswechselbaren Filterhalter, der auf das Ende des Kühlers aufgesteckt wird. Auf der Rückseite wird der Filterhalter an einen Schlauch angeschlossen, der über einen weiteren Schutzfilter, ein Strömungsmeßgerät und ein Regulierventil mit der zweiten Pumpe (N 026.1.2 AN.18, KNF-Neuberger) verbunden ist. Zur Veranschaulichung ist der gesamte Versuchsaufbau in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

¹ Eine direkte Aufheizung auf 800°C führt zu Bruchstücken von Partikeln. Diese Partikelfragmente entstehen bei zu schnellem Aufheizen durch Verdampfen von Lösemittelresten im Inneren des Partikels.

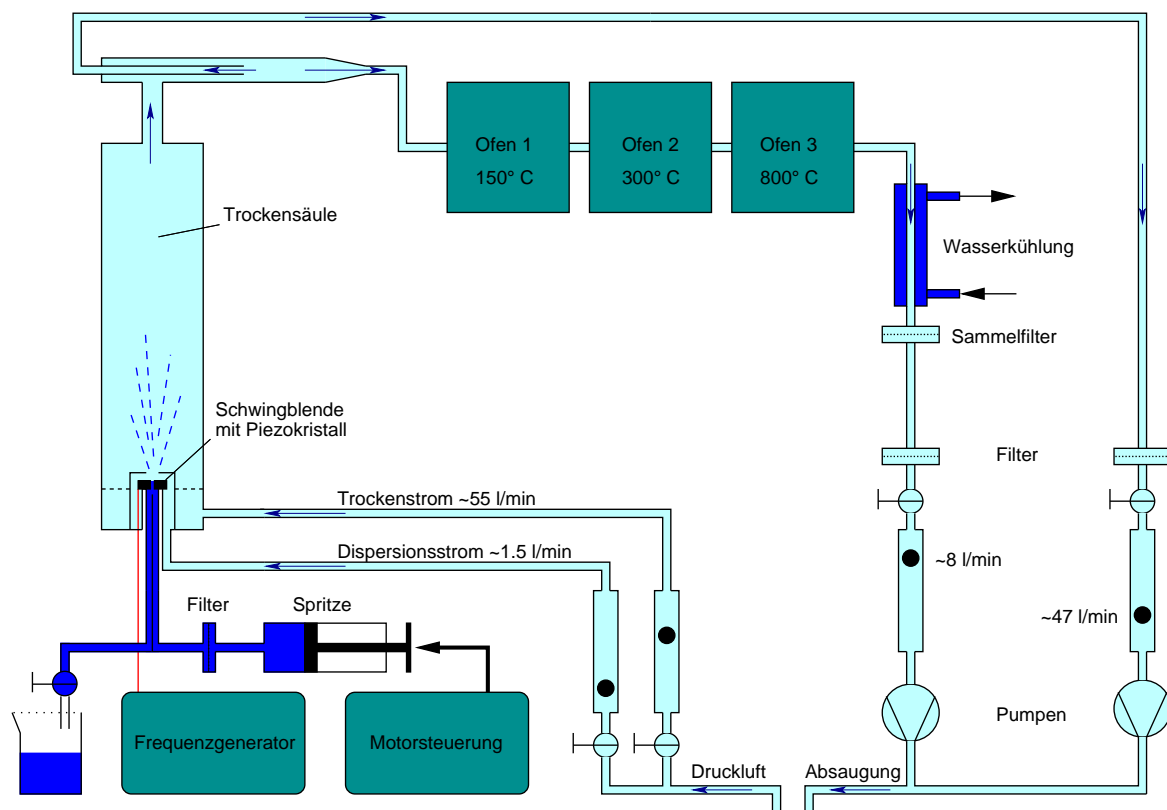


Abbildung 3.2.: Versuchsaufbau des Aerosolgenerators zur Erzeugung von Uranoxidpartikeln.

3.3. Experimentelle Durchführung

Mit dem beschriebenen Aufbau wurde eine Vielzahl verschiedener Partikel hergestellt. Der Anreicherungsgrad an ^{235}U variierte dabei zwischen 0.5 % (abgereichertes Uran) und 90 %, die Partikelgrößen lagen zwischen $0.6\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$. Als Ausgangssubstanz wurde zertifiziertes Uranoxid eingesetzt.

3.3.1. Präparation der Uranstammlösungen

Für die Herstellung der Uranstammlösungen wurde ein Isotopenstandard vom New Brunswick Laboratory des US Department of Energy (USA) verwendet. Dabei handelt es sich um Uranoxidpulver (U_3O_8) mit genau definierter Isotopenzusammensetzung.

3. Herstellung von monodispersen Uranoxidpartikeln

Tabelle 3.1.: Zertifizierte Isotopenanteile der verwendeten Ausgangsmaterialien. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Atomprozent. Für das Material mit 3 % Anreicherung waren nur die Isotopenverhältnisse ohne Fehlerangabe bekannt, die Isotopenanteile wurden daraus berechnet.

Material	$\frac{^{234}\text{U}}{\%}$	$\frac{^{235}\text{U}}{\%}$	$\frac{^{236}\text{U}}{\%}$	$\frac{^{238}\text{U}}{\%}$
CRM U005-A (abger.)	0.00340(7)	0.5064(3)	0.00118(1)	99.4890(3)
CRM U010 (1 %)	0.00541(5)	1.0037(10)	0.00681(7)	98.984(1)
CRM U020-A (2 %)	0.01732(3)	2.0262(11)	0.01179(7)	97.9447(11)
CRM 3 %	0.019	3.046	0.0204	96.9146
CRM U100 (10 %)	0.0676(2)	10.190(10)	0.0379(1)	89.704(10)
CRM U500 (50 %)	0.5181(8)	49.696(50)	0.0755(3)	49.711(50)
CRM U900 (90 %)	0.7777(15)	90.196(11)	0.3327(10)	8.693(8)

Die zertifizierten Isotopenanteile sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Für die Partikelherstellung wurde das Uranoxidpulver in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst, die Lösung eingedampft und in 1 molarer Salpetersäure wieder aufgenommen und dabei auf 40 g/L Uran eingestellt. Dadurch wird eine definierte Nitratkonzentration erhalten². Auf diese Weise wurden Stammlösungen für alle relevanten Anreicherungsgrade hergestellt. Die Wäge- und Meßfehler bei der Herstellung dieser Lösungen waren wegen der geringen Mengen (jeweils etwa 1 mL Uranstammlösung) relativ hoch, daraus resultierte ein signifikanter Fehler für die Konzentrationen dieser Stammlösungen. Die Konzentrationen sind aber ein wichtiges Element bei der Berechnung der Anzahl der Uranatome in den hergestellten Partikeln und damit eine wichtige Grundlage für die Ermittlung der Nachweiseffizienz der Spaltspurdetektoren. Um die genauen Urankonzentrationen zu ermitteln, wurden die Lösungen deshalb noch mit der ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) vermessen.

3.3.2. Berechnung der benötigten Urankonzentrationen

Die für die Partikelherstellung benötigten Urankonzentrationen hängen von der geforderten Partikelgröße und den Parametern des Aerosolgenerators ab; für Partikel mit

² Bei Vorversuchen stellte sich heraus, daß bei zu hohen Nitratkonzentrationen statt runder Partikel lose Kristallhaufen entstehen. Vermutlich beeinflußt die Nitratkonzentration den Zeitpunkt der Keimbildung in den Tröpfchen und dadurch auch indirekt die Anzahl an Kristallisationskeimen.

Größen um $1 \mu\text{m}$ Durchmesser sind entsprechend starke Verdünnungen erforderlich.

Der Aerosolgenerator kann — abhängig vom Durchmesser der Schwingblende und der eingestellten Ultraschallfrequenz — verschieden große Tröpfchen erzeugen. Diese Methode basiert auf der Instabilität eines zylindrischen Flüssigkeitsstroms, die zum Zerreißen des Stroms in kleine Tröpfchen führt. Falls dieser Prozeß sich selbst überlassen wird, entstehen Tröpfchen verschiedener Größen. Bringt man die Öffnung, durch welche der Flüssigkeitsstrom gepreßt wird, jedoch in Schwingung, können unter bestimmten Bedingungen Tröpfchen wohldefinierter Größe entstehen. Wenn bei jeder Schwingungsperiode genau ein Tröpfchen entsteht, kann darüber hinaus das Volumen der Tröpfchen berechnet werden. Aus den Literaturangaben [31, 32] lassen sich folgende Bedingungen für den Betrieb eines solchen Aerosolgenerators ableiten:

$$3.5D_j < \lambda < 7D_j \quad (3.1)$$

$$V_j > \left(\frac{8\sigma}{\varrho D_j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

Dabei ist D_j der Durchmesser und V_j die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstroms, σ die Oberflächenspannung und ϱ die Dichte der verwendeten Flüssigkeit. Setzt man für die Wellenlänge λ den Ausdruck V_j/f ein, so erhält man folgende Bedingung:

$$3.5D_j < \frac{V_j}{f} < 7D_j \quad (3.3)$$

f gibt dabei die Frequenz der Schwingung wieder.

Die Schwingblenden des verwendeten Gerätes können Durchmesser von $10\text{--}40 \mu\text{m}$ haben, die Frequenz wird an die Schwingblendenöffnung angepaßt und liegt typischerweise im Bereich von $5\text{--}160$ Kilohertz. Für die Versuche wurde ein Durchmesser von $20 \mu\text{m}$ gewählt³.

Die gewünschten Partikeldurchmesser von $\approx 1 \mu\text{m}$ liegen am unteren Ende des Arbeitsbereichs des verwendeten Gerätes und erfordern die kleinsten damit herstellbaren

³ Nach den Angaben des Herstellers sollten kleinere Düsen nur in Sonderfällen eingesetzt werden, weil sie im Betrieb sehr problematisch sind (Verstopfungen der Schwingblende).

3. Herstellung von monodispersen Uranoxidpartikeln

Flüssigkeitströpfchen. Das erfordert entsprechend verdünnte Ausgangslösungen⁴.

Die kleinsten mit der verwendeten Schwingblende herstellbaren Flüssigkeitströpfchen haben einen Durchmesser (D_d) von etwa 40 μm . Die Urankonzentration in diesen Tröpfchen muß nun so gewählt werden, daß nach dem Verdunsten des Lösemittels und der thermischen Umwandlung des Nitrats in das Oxid genau 1 μm große Partikel übrigbleiben.

Die Dichte von UO_3 kann zwischen 5.5 und 8.6 g/cm^3 schwanken [33] und wurde für die Berechnungen mit $\varrho = 8 \text{ g}/\text{cm}^3$ angenommen. Mit einer Molmasse von $M = 286 \text{ g}/\text{mol}$ ⁵ für UO_3 enthält ein Partikel von einem Mikrometer Durchmesser (D_p) damit

$$N_P = \frac{\varrho \cdot N_L}{M} \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot D_p^3 \quad (3.4)$$

$$= \frac{8 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}}{0.286 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot (1 \cdot 10^{-6} \text{m})^3 \quad (3.5)$$

$$= 8.8 \cdot 10^9 \quad (3.6)$$

Atome Uran. Wenn diese in einem Tröpfchen von 40 μm Durchmesser gelöst sind, ergibt das eine Konzentration von

$$c_U = \frac{N_P}{N_L \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot D_d^3} \quad (3.7)$$

$$= \frac{8.8 \cdot 10^9}{6.023 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1} \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot (40 \cdot 10^{-6} \text{m})^3} \quad (3.8)$$

$$= 0.43 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = 103 \frac{\text{mg}}{\text{L}} . \quad (3.9)$$

Nun muß noch berücksichtigt werden, daß die Lösemittel nichtflüchtige Verunrei-

⁴ Eine Folge der starken Verdünnungen ist ein entsprechend großer Einfluß der Verunreinigungen auf den Partikeldurchmesser (siehe Gleichung 3.10).

⁵ Als Atommasse für Uran wurde 238 angenommen, der Fehler für verschiedene Anreicherungsgrade wurde vernachlässigt.

nigungen (I) enthalten, die zum Endvolumen des Partikels beitragen. Die Partikel werden entsprechend größer, auch wenn dadurch die Masse des Ausgangsmaterials (in diesem Fall Uran) je Partikel gleich bleibt. Der erhaltene Partikeldurchmesser D_p korrigiert sich nach folgender Formel:

$$D_p = D_d \cdot \sqrt[3]{C + I} \quad (3.10)$$

Dabei ist C die Volumenkonzentration des gelösten Materials, in diesem Fall Uranylнитrat. Laut Herstellerangabe enthält der verwendete Isopropylalkohol (Merck, 2-Propanol, p.a.) einen Verdampfungsrückstand von maximal 0.001 %. Um Partikel mit einem Durchmesser von 1.0 μm zu erhalten, reduziert sich die benötigte Urankonzentration dementsprechend. Für die im nächsten Abschnitt beschriebene Vorgehensweise zur Herstellung der benötigten Lösungen bedeutet das, daß die Urankonzentration der wässrigen Phase ca. 125 mg/L (bzw. 62.5 mg/L für die mit Isopropanol verdünnte Mischung) betragen muß. Dabei ist zu berücksichtigen, daß diese Partikel — bedingt durch die Verunreinigungen der Lösemittel — weniger Uran enthalten als solche, die aus reinem Uranoxid bestehen. Solange man für weitere Berechnungen mit der tatsächlichen Menge an Uran rechnet, die man aus der Urankonzentration und Tröpfchengröße erhält, sind diese Abweichungen vertretbar.

3.3.3. Herstellung der Verdünnungen

Der Aerosolgenerator ist für Lösemittel mit einer bestimmten Viskosität vorgesehen. Deshalb wird vom Hersteller [34] eine 1:1-Mischung aus Wasser und Isopropanol als Lösemittel empfohlen. Es hat sich gezeigt, daß die Uranlösungen in dieser Mischung instabil sind und sich nach einiger Zeit (nach ca. einem Monat) ein weißer Niederschlag (vermutlich polymeres UO_2) bildet. Aus diesem Grund wurden diese Lösungen direkt vor den Versuchen frisch hergestellt und nicht länger als zwei Wochen nach der Herstellung verwendet. Dazu wurden die weiter oben beschriebenen Stammlösungen mit 40 g/L Uran auf 125 mg/L Uran verdünnt (156 μL auf 50 mL). Diese Lösungen waren die Basis für die zur Partikelherstellung benötigten Lösungen. Diese Lösungen $[\text{U}]_{125}$ wurden für die Messung der Urankonzentration mittels ICP-MS durch Verdünnen auf ca.

3. Herstellung von monodispersen Uranoxidpartikeln

50 ppb (40 μL auf 100 mL 1 %ige Salpetersäure) gebracht. Die genauen Verdünnungsverhältnisse wurden durch Wägung bestimmt. In Tabelle 3.2 sind die Verdünnungen und die Ergebnisse aus den ICP-MS-Messungen dargestellt.

Tabelle 3.2.: Bestimmung der genauen Urankonzentrationen für die zur Partikelherstellung verwendeten Lösungen U_{125} mit den Anreicherungsgraden A_{235} . Die für die Messungen mit ICP-MS benötigten Verdünnungen wurden durch Wägung bestimmt.

$\frac{A_{235}}{\%}$	$\frac{m(U_{125})}{\text{mg}}$	$\frac{m(\text{HNO}_3)}{\text{g}}$	$\frac{\text{Verdünnung}}{10^{-3}}$	$\frac{\text{Meßwert ICPMS}}{\text{ppb}}$	$\frac{[U]_{125}}{\text{mg/L}}$
0.5	41.9	97.0812	0.431	54(2)	125.3
1	39.6	98.3110	0.403	61(5)	151.5
2	42.0	99.6731	0.421	48(3)	113.9
3	41.8	109.5453	0.381	54(3)	140.8
10	39.7	99.5377	0.399	55(3)	137.2
50	41.9	99.1984	0.422	46(4)	109.4
90	39.4	99.4058	0.396	47(3)	118.6

Die in der Tabelle aufgeführten Werte für die tatsächliche Urankonzentration $[U]_{125}$ schwanken — wie erwartet — erheblich um den gewünschten Wert von 125 mg/L und wurden für die exakte Berechnung der Anzahl der Uranatome je Partikel nach Gleichung 3.4 verwendet. Da neben Partikeln mit einem Durchmesser von 1 μm auch kleinere Partikel von Interesse waren, wurden die in Tabelle 3.2 aufgeführten Lösungen für Partikel mit einem nominellen Durchmesser von 0.8 bzw. 0.6 μm um den Faktor 2 bzw. 5 verdünnt. Auf diese Weise wurden für alle Anreicherungsgrade⁶ 3 Lösungen erhalten, die die ungefähren Konzentrationen von 125, 62.5 und 25 mg/L Uran für die nominellen Partikeldurchmesser 1.0, 0.8 und 0.6 μm aufwiesen. Diese Lösungen wurden vor den jeweiligen Experimenten im Verhältnis 1:1 mit Isopropanol versetzt, was zu den in Tabelle 3.3 aufgelisteten effektiven Konzentrationen führte. Daneben ist jeweils die Anzahl an Uran-Atomen je Partikel (N_P) angegeben, die sich aus Gleichung 3.4 berechnet und als Grundlage für die Bestimmung der Nachweiseffizienz für die Spaltspuranalyse (Kapitel 7.2) dient.

⁶ Mit der Einschränkung, daß für niedrige Anreicherungsgrade die kleinen Partikel weggelassen wurden und für 50 und 90 % Anreicherung auf Partikel mit 0.8 μm verzichtet wurde.

Tabelle 3.3.: Effektive Konzentrationen der eingesetzten Uranlösungen nach der Verdünnung mit Isopropanol, berechnet aus den Verdünnungsfaktoren und den in Tabelle 3.2 aufgeführten Konzentrationen für die Ausgangslösungen. Daneben sind die nach Gleichung 3.4 berechneten Werte für die Anzahl an Uran-Atomen pro Partikel (N_P) angegeben.

Anreicherungsgrad	$\frac{[U]_{1\mu\text{m}}}{\text{mg/L}}$	$\frac{N_{P,1\mu\text{m}}}{10^9}$	$\frac{[U]_{0.8\mu\text{m}}}{\text{mg/L}}$	$\frac{N_{P,0.8\mu\text{m}}}{10^9}$	$\frac{[U]_{0.6\mu\text{m}}}{\text{mg/L}}$	$\frac{N_{P,0.6\mu\text{m}}}{10^9}$
0.5	62.7	6.12	31.3	3.06	12.5	1.22
1	75.8	7.40	37.9	3.70	15.2	1.48
2	56.9	5.56	28.5	2.78	11.4	1.11
3	70.4	6.88	35.2	3.44	14.1	1.38
10	68.6	6.70	34.3	3.35	13.7	1.34
50	54.7	5.35	27.4	2.67	10.9	1.07
90	59.3	5.80	29.7	2.90	11.9	1.16

3.3.4. Herstellung der Partikel

Etwa zwei Stunden vor Versuchsbeginn wurden die Öfen und die Wasserkühlung eingeschaltet. Vor dem Versuch wurden alle weiteren Anlagenkomponenten wie Flußmesser und vor allem der Aerosolgenerator (und damit der Frequenzgenerator für die Schwingblende) eingeschaltet. Nachdem die für den jeweiligen Versuch benötigte Lösung hergestellt war, wurde sie in eine Plastikspritze (60 mL) aufgezogen und diese in die Antriebseinheit des Aerosolgenerators eingesetzt. Die Spritze wurde über Luer-Lock-Verbindungen mit einem Partikelfilter ($0.5 \mu\text{m}$) verbunden. Die filtrierte Uranlösung gelangt durch eine Kapillare zur Schwingblende. Bei offenem Abblauventil wurden etwa 20 mL der Lösung durch die Kapillare gepreßt, um den Generator mit der neuen Lösung zu spülen und zu konditionieren. Danach wurde das Abblauventil geschlossen. Zunächst wurde ein Druck von ca. 30 psi im Flüssigkeitssystem aufgebaut. Nachdem ein stabiler Strom durch die Schwingblende floß,⁷ wurde der Antrieb auf den im Handbuch [34] angegebenen Vorschub⁸ eingestellt und die Dispersionsdüse auf den Generator aufgesetzt. Danach wurde die Trockensäule auf den Generator aufgesetzt und die beiden Preßluftströme auf 1.5 bzw. 55 L/min eingestellt. Anschliessend

⁷ Zur besseren Beobachtung der aus der Schwingblende fliegenden Tröpfchen läßt sich eine Halogenlampe auf die Düse richten.

⁸ Der Vorschub richtet sich nach dem Durchmesser der Schwingblende und dem Querschnitt der verwendeten Spritze. Da diese Parameter in allen Fällen gleich waren, gilt für alle in dieser Arbeit beschriebenen Versuche ein Wert von $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$.

wurde der in einem Filterhalter aus leitfähigem Polypropylen befindliche Sammelfilter (Millipore: Nucleopore 0.6 μm), der auf der Rückseite bereits über einen Schlauch mit der Sammelpumpe verbunden war, auf das Ende des Kühlers aufgesetzt. Nach einer Sammelzeit von etwa einer Stunde (bzw. einer Minute für die in Kapitel 5.2.1 beschriebenen direkten Spaltspuranalysen) wurde der Filter samt Filterhalter entfernt und zum Schutz der Probe vor Kontamination mit Deckeln versehen.

3.3.5. Kontrolle der Partikel mittels SEM

Bei den zahlreichen Vorversuchen, die zur Bestimmung der richtigen Anlagenparameter dienten, war eine direkte Kontrolle der hergestellten Partikel nötig. Dazu wurden die Filter, wie in Abschnitt 4.1.2 ausführlich beschrieben, für die Untersuchung im Elektronenmikroskop vorbereitet. Unter dem Rasterelektronenmikroskop wurde dann bei einzelnen Partikeln der Durchmesser gemessen, außerdem wurde die Form⁹ und Morphologie der Partikel bestimmt. Als weiteres Instrument zur Kontrolle der Partikel wurde der Elektronenstrahl auf einzelne Partikel gerichtet und das resultierende Röntgenspektrum (EDX) gemessen.

3.3.6. Bestimmung der Ausbeute durch α -Spektroskopie

Zur Bestimmung der Ausbeute bei der Partikelproduktion wurde der Filter einer Probe mit 1 μm -großen Partikeln und 90 % Anreicherung¹⁰ mittels α -Spektroskopie vermessen. Aus den Aktivitäten für ^{234}U und ^{235}U wurde die Gesamtmenge Uran auf dem Filter bestimmt und mit der für die Versuchsdauer von einer Stunde verbrauchten Uranlösung verglichen (Ergebnis: Kapitel 6.1).

Die Meßanordnung bestand aus einem α -Spektrometer der Firma EG&G Ortec (Oc-tete PC) welches mit ULTRA-Silikon-Detektoren ausgestattet war. Die aktive Fläche des Detektors betrug 450 mm^2 . Für die Kalibrierung wurde eine zertifizierte α -Quelle verwendet (QCRB4021, AEA Technology QSA). Es handelt sich dabei um ein Flächen-

⁹ Zum Beispiel wurde festgestellt, daß zu hohe Nitratkonzentrationen zu "Kristallhaufen" anstelle der erwarteten Partikel führen.

¹⁰ Um ein möglichst kurze Meßzeit zu erreichen, wurde die Probe mit der höchsten Aktivität für diese Messung verwendet.

präparat mit einer Geometrie, die der des vermessenen Partikelfilters entspricht. Die Quelle enthält definierte Anteile der Isotope ^{241}Am , ^{244}Cm und ^{237}Np . Die Nachweisefizienz des α -Detektors in der für die Probe verwendeten Geometrie wurde damit zu 16.6(3) % ermittelt.

3. *Herstellung von monodispersen Uranoxidpartikeln*

4. Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Uranoxidpartikel

Zur Charakterisierung der hergestellten Partikel wurden diese mit der Rasterelektronenmikroskopie und der Sekundärionenmassenspektrometrie untersucht. Als Parameter zur Beschreibung der hergestellten Partikel wurden dabei deren Durchmesser und das Verhältnis der Uranisotope gemessen. Durch statistische Analyse der Einzelwerte für den Durchmesser wurden darüber hinaus Größenverteilungen ermittelt, die eine Aussage über die Eignung der Partikel als Referenzmaterial für die Spaltspuranalyse erlauben. Die Vorgehensweise bei diesen Messungen wird in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben.

4.1. Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM)

Partikel mit einem ungefähren Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ liegen im Größenbereich der Wellenlängen von sichtbarem Licht. Die optische Mikroskopie stößt hier an ihre Grenzen, insbesondere wenn anhand der aufgenommenen Bilder genaue Messungen der Partikelgröße durchgeführt werden sollen. Aus diesem Grund wurden Bilder von den Sammelfiltern mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Bei einigen Proben wurde zusätzlich die Zusammensetzung der Partikel durch Messung eines EDX-Spektrums kontrolliert.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie [35] handelt es sich um ein bildgebendes Verfahren, welches durch Verwendung von hochenergetischen Elektronen anstelle von sichtbarem Licht eine höhere Vergrößerung erlaubt, als sie mit der optischen Mikro-

skopie erreicht wird. Begrenzt durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes kann mit dieser eine Vergrößerung von etwa 1000x erreicht werden, bei der Rasterelektronenmikroskopie kann diese 10 000x erreichen.

Darüber hinaus können, wie bei der verwandten Röntgenmikroanalyse, auch die von der Probe emittierten Röntgenstrahlen analysiert werden, um zusätzliche Informationen, wie z.B. die Elementzusammensetzung einer Probe, zu erhalten. Dabei kommt die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zum Einsatz.

4.1.1. Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

Wie in einer Brown'schen Röhre im Fernsehgerät wird im Elektronenmikroskop ein Elektronenstrahl in einer Glühkathode erzeugt und über Magnetspulen abgelenkt. Im Elektronenmikroskop wird der Elektronenstrahl auf eine Größe von 20 – 100 nm fokussiert und zeilenweise über die Probe geführt. In einem Ablenkgenerator werden dazu Ablenkspannungen erzeugt, die synchron an den Ablenkspulen einer Bildröhre und den Spulen des Mikroskops anliegen. Die von der Probe zurückgestreuten Elektronen und Sekundärelektronen können von geeigneten Halbleiterdetektoren erfaßt werden. Das verstärkte Detektorsignal dient zur Helligkeitsmodulation des Strahls in der Bildröhre oder kann über Analog-Digital-Wandler zur digitalen Verarbeitung mit einem Computer verwendet werden.

Die Vergrößerung kann durch Variation der Verstärkung der Ablenkspannungen für das Mikroskop gewählt werden. Dabei ändert sich die vom Elektronenstrahl abgerasterte Probenfläche. Abbildung 4.1 zeigt die wichtigsten Elemente eines Rasterelektronenmikroskops.

4.1.2. Probenvorbereitung

Für Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop sind — wie für die Analyse mittels SIMS — elektrisch leitende Proben erforderlich, damit durch den Beschuß mit dem Elektronenstrahl keine elektrostatische Aufladung der Probe entstehen kann. Diese würde den Elektronenstrahl beeinflussen, was sich negativ auf den Kontrast der aufgenommenen Bilder auswirken würde und in seltenen Fällen auch den Verlust von

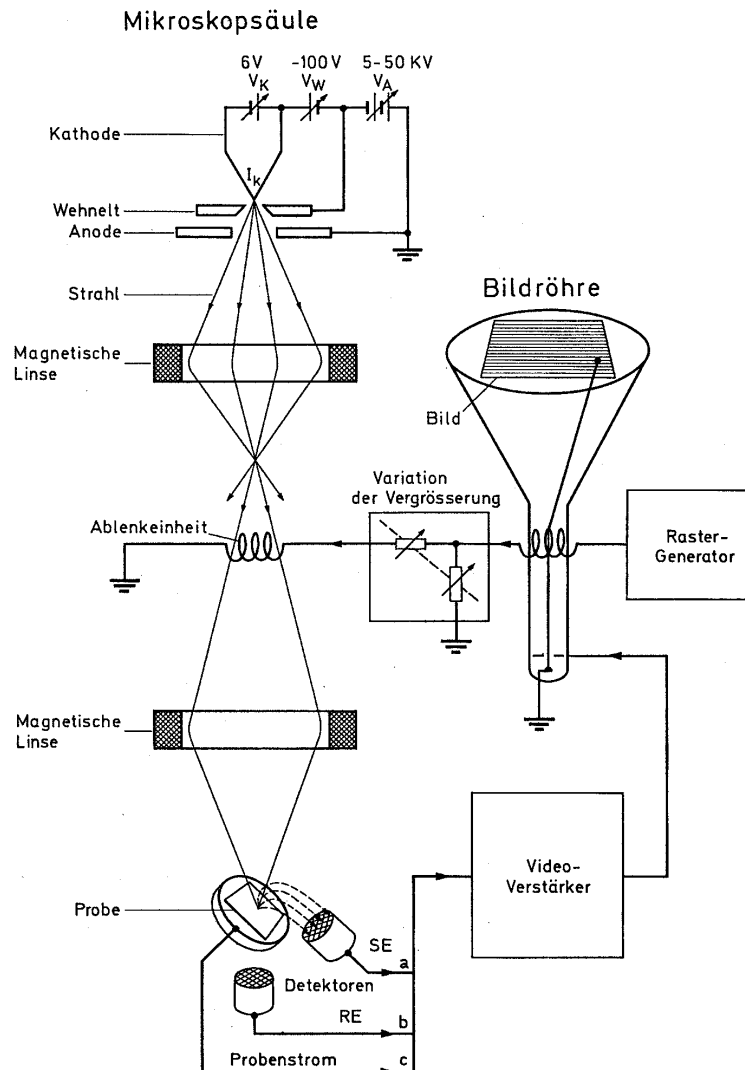


Abbildung 4.1.: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops aus [35].

Partikeln zur Folge haben kann. Eine gängige Vorgehensweise zur Verhinderung dieser unerwünschten Effekte ist die Bedampfung der Probe mit einer dünnen Goldschicht.

Zur Vorbereitung der Partikelproben wurde jeweils ein Teil des entsprechenden Sammelfilters mit einer Keramikscherer ausgeschnitten und mit leitfähigen Klebepunkten auf einen handelsüblichen SEM-Probenhalter geklebt. Die so vorbereiteten Proben wurden anschließend für ca. 80 Sekunden bei einem Strom von 20 mA mit Gold besputtert (SEM Autocoating Unit E5200, Polaron Equipment Ltd.). Die auf diese Weise erhaltene Goldschicht hat eine Dicke von etwa 10 nm [36].

4.1.3. Messung der Größenverteilungen mittels Analyse von SEM-Bildern

Von den so vorbereiteten Proben wurden für die Messung der Größenverteilungen SEM-Bilder mit einer konstanten Vergrößerung (2620-fach) aufgenommen und anschließend mit einer Bildanalysesoftware (KS 400, Carl Zeiss Vision) analysiert.

Für die effiziente Auswertung der jeweils 20 Bilder einer Probe¹ wurden zunächst die relevanten Schritte bei der Bildverarbeitung durch ein selbstgeschriebenes Makro automatisiert (Quelltext im Anhang A). Der Eingriff des Benutzers war somit nur noch an kritischen Stellen erforderlich.

Die Einzelschritte bei der Verarbeitung eines solchen Bildes bestehen aus Algorithmen zur Bildverbesserung, zu Grauwertsegmentierung und zur Binärbildbearbeitung. Anhand eines Ausschnittes aus einem Bild sollen diese Schritte kurz erläutert werden. Die Bilder in Abbildung 4.2 geben die im Makro realisierte Verarbeitungssequenz wieder.

Bevor die eigentliche Messung durchgeführt werden kann, müssen die Grauwertbilder zunächst überarbeitet werden. Im vorliegenden Fall ist eine automatische Kontrastanpassung (Befehl: `normalize`) ausreichend und liefert das erste Bild (A) in Abbildung 4.2.

Danach folgt der wichtigste Schritt, die Grauwertsegmentierung (Befehl: `disaut`). Dabei wird das Graustufenbild in ein Binärbild umgewandelt (Bild B), der Schwel-

¹ Insgesamt wurden 140 SEM-Bilder ausgewertet.

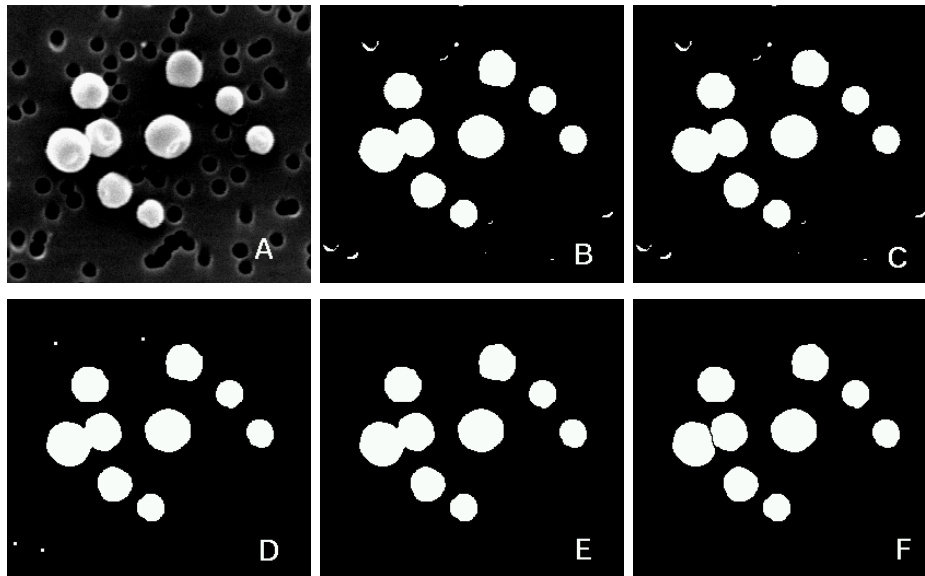


Abbildung 4.2.: Verarbeitungssequenz bei der Bildverarbeitung: Kontrastverbesserung (A), Grauwertsegmentierung (B), Auffüllen von Löchern (C), Opening (D), Rauschunterdrückung (E), Separation von sich berührenden Objekten (F).

lenwert für die Unterscheidung schwarz/weiß wird dabei automatisch ermittelt. Im nächsten Schritt werden eventuell vorhandene "Löcher" in Objekten gefüllt (Befehl: `binfill`). Da im vorliegenden Beispiel keine solchen Löcher existieren, bleibt das Bild (C) hier unverändert. Der nächste Schritt wird in der Bildanalyse als Opening bezeichnet (Befehl: `binopen`) und ist eine Kombination aus der Erosions- und Dilatationsfunktion. Dabei werden kleinere Bereiche gelöscht und größere Bereiche unter Erhalt der Objektflächen modifiziert (Auffüllen von konvexen Ausbuchtungen). Das Ergebnis zeigt Bild D. Bild E gibt das Ergebnis der nun folgenden Rauschunterdrückung wieder (Befehl: `binscrap`). Dabei werden Objekte, deren Fläche kleiner als ein gewählter Schwellenwert (hier 50 Pixel) ist, verworfen. Im letzten Schritt werden Objekte, die sich berühren oder überlappen, voneinander getrennt (Befehl: `separate`, Bild F). Der zugrundeliegende Algorithmus ist eine Wasserscheidenfunktion (ebenfalls ein Kombination aus Erosions- und Dilatationsfunktionen). In manchen Fällen führt dieser Schritt dazu, daß einzelne Objekte "halbiert" werden und manuell aus der Messung entfernt werden müssen, im allgemeinen werden die Objekte aber korrekt getrennt und führen dadurch zu keinen Fehlmessungen (zu große Fläche).

Nach der Bildverarbeitung folgt die eigentliche Analyse der Bilder. Dabei kann eine Vielzahl von Parametern wie Fläche, Durchmesser, Umfang, Formfaktor etc. gemessen

werden. Zur Charakterisierung der Uranpartikel ist vor allem der Durchmesser interessant, weil sich daraus das Volumen und bei gegebener Dichte folglich auch die Anzahl an (Uran-)Atomen berechnen läßt. Die zu messenden Parameter sind zusammen mit der Kalibrierung in einer externen Datei definiert (Dateiname: 2620x_neu), die vor der ersten Messung geladen wird. Vor der eigentlichen Messung kann der Benutzer einzelne Objekte von der Messung ausschließen, zum Beispiel Partikel, die durch die Bildränder abgeschnitten werden, von der Software als Objekte erkannte Filterporen (bei Bildern mit schlechtem Kontrast) oder durch den Befehl separate "halbierte" Partikel. Die Meßwerte werden schließlich in eine Datenbank geschrieben, die nach der letzten Messung als Histogramm dargestellt wird. Von Hand können die Histogrammdateien dann in eine Textdatei exportiert werden und stehen so zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung.

Die weitere Verarbeitung bestand in einer statistischen Analyse, wobei mit dem Programm Origin (Microcal) Gauß'sche Verteilungsfunktionen an die Histogramme angefitet wurden.

4.1.4. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Durch Elektronenstoßionisation können in der Probe angeregte Ionen entstehen, die ihre Anregungsenergie durch Emission von charakteristischen Röntgenquanten oder Auger-Elektronen abgeben. Beide Prozesse lassen sich mit geeigneten Detektoren nachweisen und liefern zusätzliche Informationen über die Probe. Bei der energiedispersiven Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung (vor allem L_1 , L_2 und M-Linien) wird die von der Probe emittierte Strahlung durch Halbleiterdetektoren (Si(Li)) registriert. Die computergestützte Analyse der so erhaltenen Spektren liefert die Elementzusammensetzung der durch den Elektronenstrahl beschossenen Stelle der Probe. Für diesen Zweck kann die Ablenkeinheit des Elektronenmikroskops den Strahl statisch auf einen Punkt der Probe gerichtet werden. Dadurch kann z.B. die Zusammensetzung einzelner Staubpartikel bestimmt werden.

Bei der Aufnahme der Bilder mit dem Elektronenmikroskop wurden stichprobenartig EDX-Spektren von einzelnen Partikeln aufgenommen. Dazu wurde der Elektronenstrahl des Mikroskops statisch auf das zu untersuchende Partikel fokussiert. Mit dem

in der Probenkammer eingebauten Röntgendetektor (Micro-Z II, Noran) wurde die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung gemessen und mit einem angeschlossenen Computer ausgewertet.

4.2. Messungen mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Ein wichtiger Parameter, um die Verwendbarkeit der hergestellten Partikel als Referenzmaterial zu definieren, ist das Isotopenverhältnis individueller Partikel und seine Varianz in Bezug auf die zertifizierten Werte der Ausgangsmaterialien. Die Messungen der Isotopenverhältnisse von jeweils einigen Partikeln einer Probe wurden mit der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) durchgeführt. Diese Methode erlaubt die orts aufgelöste Messung von Isotopenverhältnissen einzelner Partikel.

4.2.1. Aufbau eines Sekundärionenmassenspektrometers

Bei der SIMS wird eine Probe mit einem hochenergetischen Ionenstrahl beschossen, um die Probe zu ionisieren. Bei dem als Sputtern bezeichneten Prozeß schlagen die Primärionen einzelne Atome, Moleküle, Ionen bzw. Molekülionen und Elektronen aus der Probe heraus. Die Ionen werden durch elektrische Felder beschleunigt und in ein herkömmliches Massenspektrometer extrahiert. Dort werden die Ionen, nach ihrer Masse (genauer: m/z) aufgelöst, registriert.

Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, daß die Probe durch entsprechende Ablenkung und Fokussierung des Primärionenstrahls (z.B. O_2^+) sehr selektiv untersucht werden kann. Mit dem im Institut für Transurane vorhandenen Gerät (IMS 6f, Cameca) wird eine Orstauflösung im sub- μm -Bereich erreicht. Das Massenspektrometer ist doppelfokussierend und hat eine maximale Massenauflösung von 15 000. Abbildung 4.3 zeigt den Aufbau des Gerätes.

Wie bei einem Rasterelektronenmikroskop kann der Ionenstrahl über einen kleinen Bereich der Probe gerastert werden. Dabei ist das Massenspektrometer auf die zu untersuchende Masse eingestellt. Auf diese Weise lassen sich Massen- bzw. Isotopen-

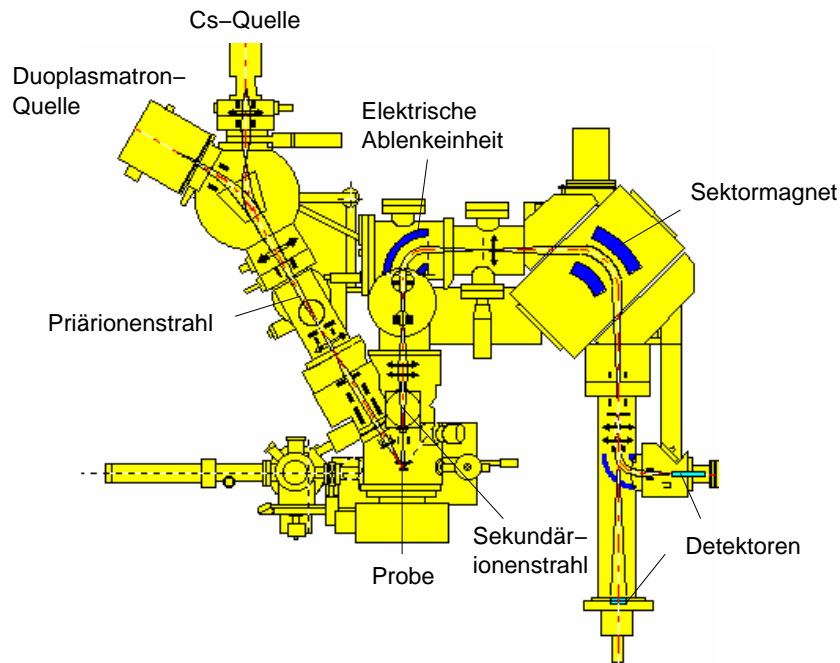


Abbildung 4.3.: Aufbau des für die Messungen verwendeten Sekundärionenmassenspektrometers.

karten der Probe erstellen, aus denen man beispielsweise die Lage einzelner Partikel ablesen kann. Allerdings ist dieses "bildgebende" Verfahren sehr zeitaufwendig und eignet sich daher nicht für die routinemäßige Analyse von größeren Proben. Auch hier ergeben sich jedoch durch den Einsatz von Bildanalysesoftware neue Möglichkeiten [37].

4.2.2. Probenvorbereitung

Zur Vorbereitung der Proben wurde jeweils ein Stück eines Sammelfilters in ein kleines Glasgefäß gegeben und mit 5 mL Ethanol versetzt. Die Partikel wurden durch zehnmütige Behandlung im Ultraschallbad (Sonorex RK 52, Bandelin) von den Filtern abgelöst. Eine kleine Menge (20 μ L) dieser Suspension wurde auf ein Graphitplanchet (Durchmesser: 25 mm) aufgebracht und verdunstet. Es blieben durchschnittlich einige Tausend Partikel auf dem Planchet zurück.

4.2.3. Messung der Isotopenverhältnisse

Für die Messung von Isotopenverhältnissen an Referenzpartikeln wurde mit einem O_2^+ -Ionenstrahl gesputtert. Der Strahl hatte einen Strom von ca. 1-8 nA. Zwischen der Ionenquelle und der Probe lag eine Potentialdifferenz von 10 kV. Zur Lokalisierung der Partikel wurde zunächst mit einer groben Auflösung eine Fläche von 250 mal 250 μm abgescannt. Nach der Lokalisierung eines Partikels wurde die Intensität des Ionenstrahls soweit wie möglich heruntergeregt, um das Partikel nicht zu schnell abzutragen.

Bei der Messung kann jeweils nur ein Isotop gleichzeitig gemessen werden. Für die Messung der Isotopenverhältnisse müssen die einzelnen Isotope nacheinander gemessen werden, was ein zeitlich möglichst konstantes Ionensignal erfordert. Diese Bedingung war nur bei Partikeln mit 1 μm erfüllt, kleinere Partikel lieferten kein stabiles Signal. Eine genaue Messung der Isotopenverhältnisse war in diesen Fällen nicht möglich.

Aus diesem Grund wurden die im Ergebnisteil diskutierten Messungen der Isotopenverhältnisse ausschließlich an Partikeln mit einem Durchmesser von $\geq 1 \mu\text{m}$ durchgeführt.

4. *Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Uranoxidpartikel*

5. Spaltspuranalyse von Uranoxidpartikeln

Ein zentrales Thema dieser Arbeit ist die Analyse von Uranpartikeln mittels Spaltspuranalyse. Dabei sollen neben der Anwendbarkeit dieser Methode für Proben verschiedenartiger Herkunft, z.B. Wischtests, Bodenproben etc. auch die Vorteile und Nachteile der Methode aufgezeigt werden, um Entscheidungen über den Einsatz dieser Methode bereits früh treffen zu können.

Bei diesem Verfahren ist auch die Probenpräparation von elementarer Bedeutung, vor allem, wenn die Spaltspuranalyse als Screeningverfahren für andere Methoden (z.B.: Thermionenmassenspektrometrie, Sekundärionenmassenspektrometrie, Rasterelektronenmikroskopie) dienen soll. Die Herausforderung hierbei war, die Probenpräparation so zu gestalten, daß die Probe unverändert mit beiden Methoden analysierbar ist.

5.1. Anforderungen an die Probenpräparation für die Partikelanalytik

Die Sekundärionenmassenspektrometrie setzt hohe Anforderungen an die Beschaffenheit der Probe. Diese muß elektrisch leitend sein, damit beim Beschuß mit dem Primärionenstrahl keine elektrischen Aufladungen stattfinden, welche die Strahlgeometrie negativ beeinflussen würden und außerdem dazu führen würden, daß einzelne Partikel durch Coulombkräfte von der Probenoberfläche abgestoßen werden und verloren gehen. Weiterhin muß die Oberfläche sehr glatt sein, damit beim Scannen der Probe die Probenoberfläche immer im Fokus des Primärionenstrahls liegt.

Für die Spaltspuranalyse müssen die Proben in engem Kontakt mit dem Detektor stehen und in einer geeigneten Halterung in die Bestrahlungskapseln passen. Für größere Proben besteht neben den Bestrahlungen mit der Rohrpost bzw. der Bestrahlung im Karussell auch die Möglichkeit, diese in einem wasserdichten Gefäß direkt auf den Reaktorkern zu plazieren und dort zu bestrahlen. Allerdings ist bei dieser Art der Bestrahlung der Neutronenfluß nicht genau definiert, was eine Flußkontrolle mit Hilfe eines Flußmonitors (z. B. Goldfolie) bei jeder Bestrahlung nötig macht.

In Anlehnung an bereits existierende Methoden [38] wurde zunächst versucht, die Uranpartikel in Polymerfilme (Collodion, Polycarbonat) einzubetten. Leider ließen sich diese Proben nicht mit der SIMS untersuchen. Teilweise lag das an Aufladungseffekten, allerdings passierte es auch, daß der Polymerfilm durch den Primärionenstrahl so weit aufgeheizt wurde, daß er zu schmelzen begann. Ein weiteres Problem liegt in der Tatsache begründet, daß der Primärionenstrahl nur wenige μm tief in die Probe eindringt und somit Teilchen, die tiefer im Film eingebettet sind, nicht erfaßt werden können.

Als für beide Methoden geeignet haben sich schließlich Probenhalter aus Graphit erwiesen. Die Partikel werden dabei in Ethanol suspendiert und auf die Graphitoberfläche getropft. Nach Verdunsten des Alkohols bleiben die Partikel auf der Graphitoberfläche zurück und können durch Bedampfen mit einer dünnen Schicht Graphit "festgeklebt" werden¹. Dies erhöht die mechanische Beständigkeit und ist vor allem bei der Spaltspuranalyse von Bedeutung, damit die Partikel nach der Bestrahlung nicht am Detektor haften bleiben und somit für weitere Analysen verloren gehen.

5.2. Analyse der hergestellten Uranoxidpartikel

Um die Eignung der Spaltspuranalyse für reale Proben zu untersuchen, wurden die zuvor hergestellten Uranpartikel als Referenzmaterial verwendet. Wichtige Fragen an die Experimente waren dabei:

Wie hoch ist die Nachweiseffizienz für Kernspaltungen mit dem verwendeten De-

¹ Diese Vorgehensweise fand nur bei den Proben Verwendung, die für die Ermittlung der Wiederfindungsrate dienten, um eine größtmögliche Übereinstimmung mit realen Proben zu erzielen.

tektor? Ist diese konstant oder abhängig von der Anzahl der Tracks/Partikel? Wie ist die statistische Verteilung der Ergebnisse unter Berücksichtigung der zuvor gemessenen Größenverteilungen? Wie hoch ist die Verlustrate, d.h., wie viele Partikel gehen durch den direkten Kontakt der Probe mit dem Detektor verloren? Welche Anreicherungsgrade lassen sich bei gegebener Partikelgröße noch unterscheiden? Können wenige HEU-Partikel neben einer großen Menge an LEU-Partikeln noch entdeckt werden?

5.2.1. Probenvorbereitung

Die Referenzpartikel wurden auf zweierlei Weise für die Spaltspuranalyse präpariert. Zum einen wurden von jeder Partikelsorte Filter mit einer sehr kurzen Sammelzeit (1 Minute) hergestellt. Dabei sollten die Partikel in genügender Verdünnung vorliegen, um eine Spaltspuranalyse direkt von den Filtern zu erlauben. Bei einer zu großen Partikeldichte auf den Filtern ist dies nicht mehr möglich, weil die sternförmigen Spaltspuren eines Partikels mit denen benachbarter Partikel überlappen und so eine genaue Auszählung unmöglich machen würden. Bei den Analysen stellte sich heraus, daß bei einigen dieser Filter die Partikeldichte tatsächlich so hoch war, daß sich die Spaltspuren nicht mehr sicher einem bestimmten Partikel zuordnen ließen und nur kleine Bereiche des Filters auswertbar waren. Aus diesem Grund wurden für alle Partikelsorten zusätzlich Graphitfolien präpariert, auf denen die Partikel in genügender Verdünnung vorliegen, um dieses Problem zu vermeiden. Für letzteren Fall wurde die Präparation analog zu der für Wischtestproben vorgenommen:

Jeweils ein Viertel eines Filters (Sammelzeit: ≈ 60 Minuten) wurde in einem Glasfläschchen mit 5 mL Ethanol versetzt und für ca. 5 Minuten im Ultraschallbad (Sonorex RK 52, Bandelin) behandelt, um die Partikel im Ethanol zu suspendieren. 20 μL dieser Suspension wurden dann langsam auf ein 10x20 mm großes Stück Graphitfolie (Sigraflexfolie F03510Z-TH, WIBO Kunststofftechnik GmbH, Meltingen) getropft. Nach jedem Tropfen wurde gewartet, bis die Graphitfolie wieder vollständig getrocknet war, um zu vermeiden, daß ein Teil der Suspension von den kleinen Graphitstücken herunterfließt.

Nach dem völligen Trocknen der Folien wurden passend zugeschnittene und be-

schriftete² Polycarbonatfolien in Kontakt mit der Probe gebracht und der so erhaltene Stapel mit Andruckplatten aus Polyethylen umschlossen. Dieses Ensemble wurde durch Umwickeln mit Tesafilm gesichert und in Polycarbonathülsen (13x25 mm) gesteckt, die für die Bestrahlung im TRIGA-Reaktor des Institutes für Kernchemie der Universität Mainz geeignet sind. Der Aufbau einer solchen Probe ist in Abbildung 5.1 wiedergegeben.

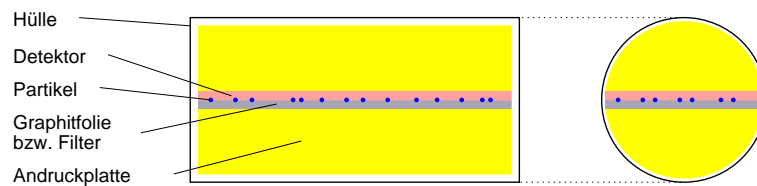


Abbildung 5.1.: Aufbau einer Probe zur Bestrahlung mit der Rohrpost. Der Sandwich aus Probenträger (Graphitfolie) und Detektor (Polycarbonatfolie) wird durch zwei Andruckplatten zusammengepreßt.

5.2.2. Bestrahlung der Proben im Reaktor

Jeweils zwei Probenhülsen fanden für die Bestrahlung Platz in einer Rohrpostkapsel. Diese wurden für die Bestrahlung in den Reaktorkern geschossen. An einer mit der Rohrpoststeuerung verbundenen Zeitschaltuhr wurde die Bestrahlungszeit eingestellt. Nach Ende der Bestrahlung wurden die Kapseln automatisch zurück ins Labor befördert, wo sie zum Abklingen der erzeugten kurzlebigen Aktivität für 2 Tage in einer Bleiburg verwahrt wurden.

5.2.3. Entwicklung der Detektoren

Nach der Bestrahlung im TRIGA-Reaktor der Universität Mainz und dem Rücktransport ins Institut für Transurane wurden die Bestrahlungskapseln geöffnet und die

² Das Detektormaterial ist vom Hersteller beidseitig mit einer Schutzfolie versehen. Für die Bestrahlung wurde nur die Schutzfolie auf der zur Probe weisenden Seite abgelöst, die andere wurde mit einem beschrifteten Etikett versehen.

Detektorfolien vorsichtig von der Probe abgelöst. Die Detektoren wurden dann mit Zwei-Komponentenkleber auf Objektträger aufgeklebt und diese beschriftet³.

Dieses Vorgehen hat zwei Vorteile: Zum einen lassen sich die Detektoren nur sehr schlecht beschriften. Ritzt man die Probennummer mit einem scharfen Gegenstand auf der Rückseite ein, so erhält man an diesen Stellen unter dem Mikroskop störendes Streulicht. Zum anderen würden die losen Detektoren bei der Entwicklung in der Natronlauge aufschwimmen und miteinander verkleben. Das würde eine gleichmäßige Entwicklung der Filme verhindern.

Nach dem Trocknen des Klebers wurden die Objektträger in einem Metallgestell⁴ für 15 Minuten bei 70° C in einem Bad aus 6.5 M Natronlauge geätzt. Anschließend wurden die Detektoren 2 mal mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

5.2.4. Auswertung der Detektoren

Nach dem Entwickeln waren einige Detektoren etwas milchig und erzeugten unter dem Mikroskop, besonders bei der Betrachtung im Dunkelfeld, erhebliches Streulicht. Deshalb wurden alle Detektoren vor der Auszählung mit einem Baumwolltuch poliert, was den Kontrast erheblich verbesserte.

Die nach dem Bestrahlen durch Ätzen in Natronlauge entwickelten Filme wurden mit Hilfe eines optischen Mikroskops ausgewertet. Dabei wurden zunächst Bilder mit der an das Mikroskop angeschlossenen Videokamera aufgenommen und für die weitere Verarbeitung am Computer über eine Framegrabberkarte digitalisiert. Auf diese Weise wurden von jedem Detektorfilm 10 – 30 Bilder aufgenommen. Dabei richtete sich die Zahl der Bilder nach der vorgefundenen Partikeldichte. Bei Proben, die wenige Partikel pro Bild enthielten, wurden entsprechend mehr Bilder aufgenommen. Bei einigen Versuchen war allerdings die Partikeldichte so hoch, daß die Spaltspursterne der Partikel überlappten und nur in wenigen Randbereichen eine sinnvolle Auswertung möglich war. In diesen Fällen konnten nur wenige Bilder ausgewertet werden. Letzteres

³ Bei diesem Schritt wurde die zweite Schutzfolie entfernt und die Beschriftung auf den Objektträger übertragen.

⁴ Das Gestell wurde speziell für diesen Zweck aus Edelstahl angefertigt. Darin finden gleichzeitig etwa 10 Objektträger Platz.

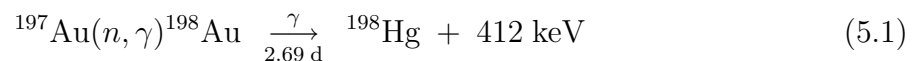
galt vor allem für die Versuche, bei denen der Detektor direkt mit einem Sammelfilter in Kontakt gebracht wurde. Einige dieser Versuche ließen sich überhaupt nicht auswerten, weshalb eine zweite Versuchsreihe nach der auch für Wischtestproben verwendeten Probenvorbereitungsmethode durchgeführt wurde (Abschnitt 5.1).

Als Kontrastmethode wurde generell die Dunkelfeldtechnik mit Auflicht verwendet. Versuche mit Durchlicht bzw. der Hellfeldtechnik lieferten keine befriedigenden Ergebnisse.

Die digitalisierten Bilder wurden am Bildschirm durch Auszählen der einzelnen Spaltspuren pro Partikel ausgewertet.

5.2.5. Flußkontrolle mit Goldfolie

Um sicherzustellen, daß die beiden Bestrahlungspositionen innerhalb einer Rohrpostkapsel in Bezug auf den während der Bestrahlung herrschenden Neutronenfluß äquivalent sind, wurden in beiden Positionen Goldfolien als Flußmonitor bestrahlt und durch Messung der 412 keV-Linie des nach Gleichung 5.1 entstandenen Aktivierungsproduktes ^{198}Au mittels γ -Spektroskopie ausgewertet.



Dazu wurde jeweils ca. 1 mg Goldfolie eingewogen und in die für die Spaltspuranalyse verwendeten Probenhülsen gegeben. Zwei so präparierte Flußmonitore wurden gleichzeitig in einer Rohrpostkapsel für 5 Minuten bestrahlt. Auf eine absolute Kalibrierung des Detektors für die zur Messung verwendete Geometrie wurde verzichtet, da nur der Unterschied zwischen den beiden Positionen von Bedeutung war.

5.2.6. Berechnung der Bestrahlungszeiten

In Vorversuchen stellte sich heraus, daß der optimale Bereich für das Auszählen der Tracks bei ca. 5 – 30 Tracks/Partikel liegt. Bei weniger Tracks steigt die Gefahr, daß man die Tracks nicht mehr eindeutig einem Partikel zuordnen kann, ab einer Zahl von

30 Tracks/Partikel liegen die Tracks so nahe beieinander, daß es schwierig wird, diese noch einzeln aufzulösen.

Für die Bestrahlung der Uranpartikel wurden die Bestrahlungszeiten deshalb so gewählt, daß mit der ebenfalls in Vorversuchen abgeschätzten Nachweiswahrscheinlichkeit von ca. 0.4 im Mittel 10 – 20 Tracks/Partikel zu erwarten waren. Für die Berechnung der zu erwartenden Anzahl an detektierten Tracks/Partikel (N_T) wurde folgende Formel verwendet:

$$N_T = \epsilon t \Phi_{n_{\text{therm.}}} \sigma_f N_{235} \quad (5.2)$$

mit

$$N_{235} = \frac{1}{6} \pi d^3 \frac{N_L}{M_{\text{UO}_3}} \rho_{\text{UO}_3} \quad (5.3)$$

Dabei steht Φ_n für den Fluß an thermischen Neutronen, ϵ für die Nachweiswahrscheinlichkeit einer Spaltung, t für die Bestrahlungszeit und σ_f für den Spaltquerschnitt des ^{235}U . Die Formel für die Anzahl an spaltbaren Atomen (N_{235}) ist aus Gleichung 2.2 (Seite 10) abgeleitet. Für die Berechnung der Bestrahlungszeiten lagen die Werte aus den ICP-MS-Messungen noch nicht vor, stattdessen wurden zu diesem Zweck die geplanten Urankonzentrationen⁵ herangezogen.

In Tabelle 5.1 sind die berechneten Bestrahlungszeiten⁶ aufgeführt. Für die Berechnung der zu erwartenden Werte für N_T wurde die jeweilige Anzahl der Uranatome pro Partikel aus Tabelle 3.3 verwendet.

Die Partikel mit 2 % Anreicherung und 0.8 μm Durchmesser wurden mit 3 verschiedenen Zeiten bestrahlt, um die Abhängigkeit der Nachweiseffizienz von der Anzahl der Tracks über einen größeren Bereich zu bestimmen, da angenommen wurde, daß eine nichtlineare Abhängigkeit besteht, die Ähnlichkeit mit dem Totzeiteffekt bei einem Detektorsystem (z.B.: Geiger Müller-Zähler) hat (siehe Abschnitt 7.2.2).

⁵ Für die bereits mit Isopropanol verdünnten Lösungen waren das: 62.5, 31.25 und 12.5 mg/L.

⁶ Als Bestrahlungszeiten wurden folgende Werte an der Zeitschaltuhr eingestellt: 30 s, 40 s, 90 s, 3 min, 5 min, 10 min und 15 min. Die in der Tabelle angegebenen Bestrahlungszeiten ergeben sich, wenn man jeweils 5 Sekunden für die Transportzeit der Rohrpost abzieht. Nur für die Bestrahlungen mit 5 Sekunden wurde die Handsteuerung verwendet.

Tabelle 5.1.: Bestrahlungszeiten (t) für die Proben und die vorausberechnete Anzahl an registrierbaren Spaltspuren pro Partikel (N_T). Neben den nominellen Durchmessern sind die für die Berechnung von N_T benötigten Werte für die Anzahl der U-235-Atome je Partikel N_{235} aus Tabelle 3.3 aufgeführt.

Anreicherungsgrad %	$D_{p,nom.}$ μm	N_{235} 10^8	t s	N_T
0.5	1.0	0.31	595	18.0
1	1.0	0.74	295	24.4
1	0.8	0.37	595	24.6
2	1.0	1.13	175	19.5
2	0.8	0.56	175	9.8
2	0.8	0.56	295	16.4
2	0.8	0.56	595	33.2
2	0.6	0.22	895	19.9
3	1.0	2.10	175	36.3
3	0.8	1.05	295	30.6
3	0.6	0.42	595	24.8
10	1.0	6.83	35	23.7
10	0.8	3.41	85	28.7
10	0.6	1.37	175	23.7
50	1.0	26.59	5	13.1
50	0.6	5.32	35	18.4
90	1.0	52.31	5	25.9
90	0.6	10.46	25	25.9

5.3. Ermittlung der Verlustrate nach einer Bestrahlung

Bei der Spaltspuranalyse kommen die Proben in direkten Kontakt mit den Detektoren. Es liegt daher nahe, daß durch die dabei auftretenden mechanischen Belastungen einzelne Partikel am Detektor hängen bleiben und für weitere Untersuchungen verloren gehen. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden mehrere Proben nach der beschriebenen Methode mit den hergestellten Standardpartikeln präpariert. Es wurden insgesamt sechs Proben mit drei verschiedenen Partikelsorten hergestellt, von jeder Sorte jeweils eine Probe mit einem Graphitplanchet bzw. einer Graphitfolie⁷.

⁷ Die Oberflächen der zwei Graphitunterlagen unterscheiden sich wesentlich in ihrer Beschaffenheit, ein Unterschied zwischen den Wiederfindungsraten für die beiden Materialien wurde deshalb erwartet. Die Graphitfolie zeigt unter dem Mikroskop eine starke Strukturierung, bei den polierten

Um der Vorgehensweise bei realen Proben zu entsprechen, wurden diese mit Graphit bedampft. Dadurch wurden die Partikel mechanisch mit der Probenunterlage verbunden, um etwaige Verluste durch den Kontakt mit der Detektorfolie während der Bestrahlung so niedrig wie möglich zu halten. Die so vorbereiteten Proben wurden mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Zeiten bestrahlt, anschließend wurden die Detektoren von den Proben entfernt und die Proben mit neuen Detektoren versehen. Nach einer weiteren Bestrahlung wurde dieser Prozeß wiederholt, so daß jede Probe nacheinander insgesamt dreimal bestrahlt wurde. Um den Effekt, den die Beschleunigungen in der Rohrpostanlage des Reaktors auf die Verlustrate haben, abschätzen zu können, wurden zwei der Proben im Karussell bestrahlt. Bei dieser Bestrahlungsposition werden die Proben von Hand in den Reaktor gelassen und erfahren dabei nur mäßige Beschleunigungen. Bei den im Karussell bestrahlten Proben wurden die Detektoren direkt nach der Bestrahlung gewechselt und erneut bestrahlt, um eventuelle Effekte durch die längere Lagerung der Proben zwischen den Bestrahlungen, die bei den anderen Proben möglich waren, auszuschließen.

Nach dem Entwickeln wurde die Gesamtzahl an Partikeln auf der jeweiligen Probe durch Zählen der Spaltspursterne auf den Detektoren ermittelt. Aus der Auftragung gegen die Versuchsnummern wurden daraus die Verluste bestimmt.

5.4. Analyse von Mischproben

Ein wichtiges Kriterium für den Einsatz der Spaltspuranalyse in Safeguardsanwendungen ist die Unterscheidbarkeit zwischen Partikeln aus normalem Kernbrennstoff (LEU) und hochangereichertem Uran (HEU). Als Simulation für einen Wischtest, der Partikel beider Kategorien enthält, wurden zwei Mischproben hergestellt die jeweils LEU- und HEU-Partikel zu etwa gleichen Anteilen enthielten. Diese wurden anschließend mit der Spaltspuranalyse untersucht. Die Zusammensetzung der Proben sowie die Bestrahlungszeiten sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Die Zusammensetzung der Probe Mix 2 ist bewußt so gewählt, daß beide Partikelarten — ausgehend von den nominellen Werten — die gleiche Menge an ^{235}U -Atomen

Planchets ist dies nicht der Fall.

Tabelle 5.2.: Zusammensetzung der in den Mischproben verwendeten Referenzpartikel und die Bestrahlungszeiten im Reaktor t . Die Proben enthielten etwa gleiche Mengen an LEU- und HEU-Partikeln.

Bezeichnung	LEU-Partikel	HEU-Partikel	$\frac{t}{s}$
Mix 1	3 %, 1 μm	90 %, 0.6 μm	35
Mix 2	10 %, 1 μm	50 %, 0.6 μm	35

enthalten und damit die gleiche Anzahl an Spaltspuren pro Partikel ergeben sollten. Der tatsächliche U-235-Gehalt der Partikel weicht — bedingt durch die Schwankungen der Urankonzentrationen der Lösungen für die Partikelherstellung — geringfügig von diesen Sollwerten ab.

5.5. Präparation für die Analyse von Wischtestproben

Da die Vorgehensweise für die Spaltspuranalyse von Wischtestproben bis auf die Probenvorbereitung identisch mit der für die Referenzpartikel verwendeten Methodik ist, soll hier nur die Probenpräparation diskutiert werden.

Die Proben werden in der Regel von IAEA- oder EURATOM-Inspektoren durch "Abwischen" von Anlagenteilen mit Baumwolltüchern erhalten. Diese Tücher werden vor Ort versiegelt und an die IAEA-Zentrale in Wien bzw. das ESO (EURATOM Safeguards Office, Luxemburg) geschickt. Dort werden die Proben anonymisiert und an die Labors zur Untersuchung verschickt.

Im Reinraumlabor des ITU wurden die Wischtücher noch in den zum Versand verwendeten Kunststoffbeuteln in etwa 1 cm breite Streifen geschnitten, in ein Polyethylenbecherglas gegeben und mit ca. 20 mL Ethanol versetzt. Zum mechanischen Lösen der Partikel wurde die Suspension für 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden die Baumwollstreifen mit einer Pinzette entfernt und die Lösung gleichmäßig auf zwei Zentrifugengläser aus Polypropylen aufgeteilt. Nach dem Zentrifugieren wurde ein Großteil des Lösemittels vorsichtig von oben abpipettiert, so daß in jedem Gefäß etwa 5 mL zurückblieben. Diese Teile wurden in einem Gefäß vereinigt und ein weiteres Mal zentrifugiert. Etwa 1 mL wurde vorsichtig vom Boden des

Gefäßes abpipettiert und tröpfchenweise auf einen Graphitträger aufgetropft. Dieser befand sich zum schnelleren Trocknen des Lösemittels auf einer etwa 100° C heißen Heizplatte. Bei Bedarf wurden die so erhaltenen Proben mit Graphit bedampft, um die Verluste durch den Kontakt mit dem Detektor zu minimieren.

Die hier beschriebene Vorgehensweise entspricht derjenigen für die bereits zum Einsatz kommende Sekundärionenmassenspektrometrie. Die Partikelausbeute beträgt dabei mittlerweile ca. 40 % (früher um 3 %) nachdem entsprechende Versuche zur Verbesserung der Probenvorbereitung erfolgreich durchgeführt wurden⁸.

⁸ Die Ausbeute wurde folgendermaßen bestimmt: Es wurde ein Wischtest durch "Abwischen" einer definierten Anzahl an Referenzpartikeln simuliert. Das Baumwolltuch wurde der üblichen Probenvorbereitung unterzogen. Die Ausbeute ergab sich durch erneutes Zählen der auf dem Graphitprobenträger vorhandenen Uranoxidpartikel.

Teil II.

Ergebnisse

6. Ergebnisse der Herstellung von Uranoxidpartikeln

Die bei der Herstellung erhaltenen Partikel wurden — wie im experimentellen Teil beschrieben — durch Messungen mit dem Elektronenmikroskop und mit der Sekundärionenmassenspektrometrie charakterisiert. Daneben wurde die Ausbeute bei der Herstellung der monodispersen Uranoxidpartikel mit Hilfe der α -Spektroskopie bestimmt.

6.1. Bestimmung der Ausbeute durch α -Spektroskopie

Das α -Spektrum des gemessenen Partikelfilters (1 μm , 90 % Anreicherung) ist in Abbildung 6.1 wiedergegeben. Im Spektrum sind die Peaks für ^{234}U und ^{235}U bei 4.775 bzw. 4.398 MeV zu sehen. Die Partikel haben eine Dicke von bis zu 1.5 μm und stellen damit kein ideales Präparat zur α -Spektroskopie dar. Aus diesem Grund sind die Linien gegenüber den natürlichen Linienbreiten durch Selbstabsorption (Energieverlust) zu kleineren Energien deutlich verbreitert. Bei einer Meßzeit von 2643 Sekunden und einer Detektoreffizienz von $\epsilon = 0.166$ ergeben sich für die Aktivitäten der Isotope folgende Werte:

Tabelle 6.1.: Gemessene α -Aktivität des Sammelfilters (90% Anreicherung).

Isotop	<u>gemessene Aktivität</u> Bq	<u>berechnete Aktivität</u> Bq	<u>Ausbeute</u> %
^{234}U	106.2 ± 2.0	827.89	12.8
^{235}U	4.3 ± 0.4	33.42	12.9

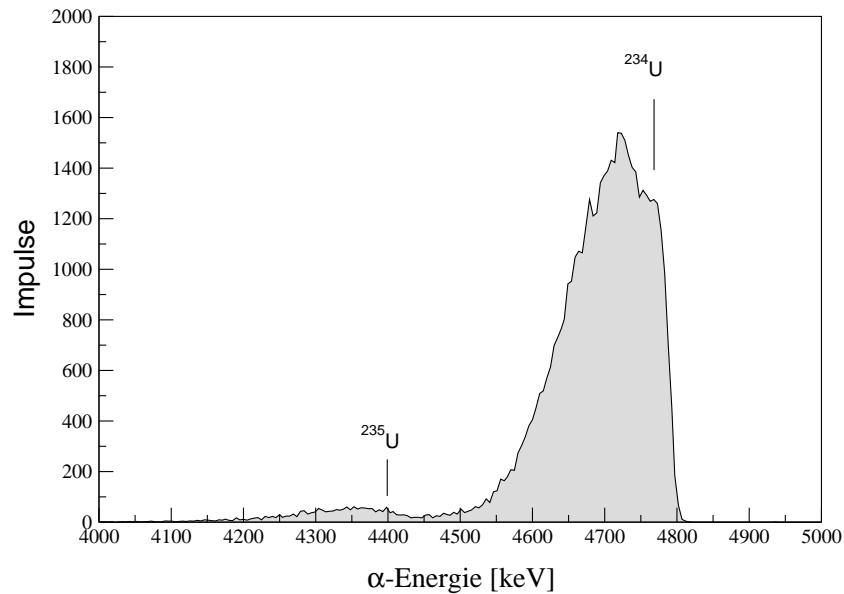


Abbildung 6.1.: α -Spektrum eines Sammelilters ($1 \mu\text{m}$, 90 % Anreicherung). Die Linien markieren die Literaturwerte für die stärksten α -Linien der Isotope ^{234}U und ^{235}U .

Die berechneten Werte folgen aus der Formel

$$A_i = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}i}} \frac{N_L}{M} m_i. \quad (6.1)$$

Die Massen m_i wurden aus dem Verbrauch der Lösung für den Versuch (8.34 mL) und den zertifizierten Isotopenanteilen (Tabelle 3.1) des Ausgangsmaterials berechnet. Die Ausbeute beträgt demnach 12.8 %, die restlichen Anteile gehen wahrscheinlich in der Trockensäule (Ablagerungen) und dem Hauptvolumenstrom im Stromteiler (virtueller Impaktor, siehe Abb. 3.1) verloren. Vermutlich ließe sich eine höhere Ausbeute erzielen, wenn man ausgehend von Partikelgrößen im Bereich $0.5 - 2 \mu\text{m}$ einen virtuellen Impaktor für die verwendeten Luftströme nach [39, 29] bzw. [40] berechnen und konstruieren würde¹.

Das Isotopenverhältnis der Probe kann durch folgende Gleichung aus den Akti-

¹ Dieser Aufwand würde sich aber vermutlich nur beim Einsatz von sehr aktiven Materialien lohnen, um möglichst wenig Aktivität in der Anlage (z.B. Filter) zu verlieren.

vitäten der beiden Isotope (A_{234} bzw. A_{235}) berechnet werden

$$\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} = \frac{A_{234} t_{\frac{1}{2};234}}{A_{235} t_{\frac{1}{2};235}} \quad (6.2)$$

und ergibt nach Einsetzen der Meßwerte den Wert $8.5 \cdot 10^{-3}$ ($8.6 \cdot 10^{-3}$ aus dem Zertifikat).

6.2. Kontrolle der Partikel mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

Die zur Kontrolle der hergestellten Partikel durchgeführten EDX-Messungen waren ein hervorragendes Werkzeug bei der Bestimmung der in den Partikeln enthaltenen Elemente. Ein typisches EDX-Spektrum für Uranoxidpartikel zeigt Abbildung 6.2.

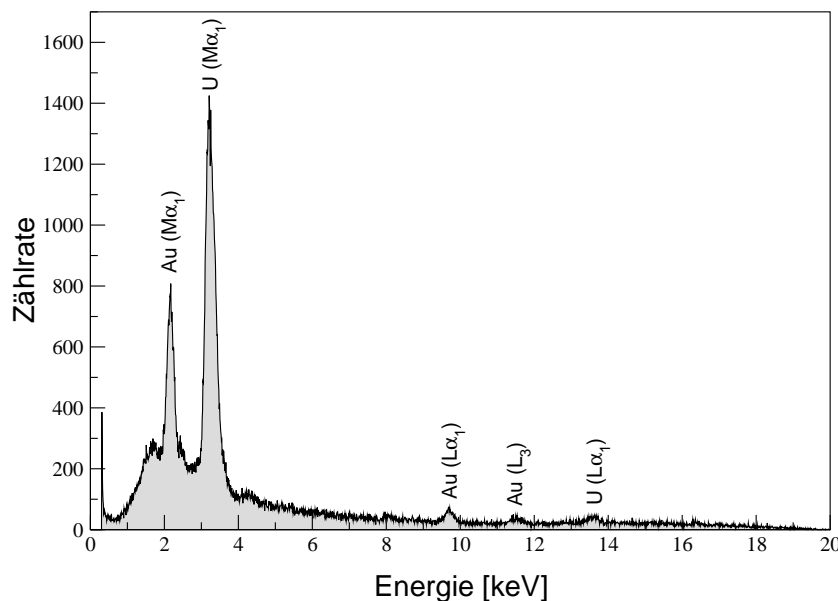


Abbildung 6.2.: EDX-Spektrum von Uranoxidpartikeln unter einem Elektronenmikroskop. Neben den charakteristischen Röntgenlinien für Uran sind auch solche für Gold zu erkennen. Letztere sind bei allen Proben zu beobachten, die zuvor mit Gold bedampft wurden.

In dieser Abbildung sind die charakteristischen Röntgenlinien [41] für Uran ($M\alpha_1$: 3.17 keV und $L\alpha_1$: 13.61 keV) gut zu erkennen. Daneben sind stets auch die Linien für

Gold vertreten, da die Proben für die Untersuchungen im Elektronenmikroskop mit Gold bedampft wurden. Weitere Elemente lassen sich nicht identifizieren².

6.3. Messung der Größenverteilungen

Für die Messung der Größenverteilungen mittels Bildanalyse wurde zunächst von jeder Partikelprobe, die mit der Spaltspuranalyse untersucht werden sollte, eine Reihe von Bildern mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Einige Beispiele dieser im folgenden als SEM-Bilder bezeichneten Aufnahmen sind in den Abbildungen 6.3, 6.5 und 6.7 auf den folgenden Seiten wiedergegeben. Als Beispiel dienen hier Partikel mit 2 % Anreicherung mit den nominellen Durchmessern 0.6, 0.8 und 1 μm . Bei den Größenverteilungen sind zusätzlich die Versuchsnummern angegeben³.

Die aus der Bildanalyse der SEM-Bilder erhaltenen Rohdaten (jeweils ca. 2000 Einzelwerte für den Partikeldurchmesser) wurden in 400 Größenklassen zwischen 0 und 2 μm (Breite: 0.005 μm) eingeordnet und diese als Histogramm dargestellt. Für die als Beispiel herangezogenen Versuche mit 2 % angereichertem Uran sind diese Histogramme in Abbildungen 6.4, 6.6 und 6.8 (jeweils unter den jeweiligen SEM-Bildern) dargestellt⁴.

Zunächst fällt in allen Abbildungen auf, daß die Partikel deutlich größer sind, als man nach den Berechnungen in Kapitel 3.3.2 erwarten würde. Verantwortlich sind dafür vermutlich folgende Gründe:

Dichteschwankungen Laut Benutzerhandbuch [34] für den Aerosolgenerator ist nur die Masse je Partikel genau definiert, die Dichte und damit auch die Größe der Partikel kann bedingt durch den Herstellungsprozeß und nachfolgende Prozesse (thermische Umwandlung) gewissen Schwankungen unterliegen⁵.

2 Die in den Partikeln vorhandenen leichten Elemente wie Sauerstoff bzw. Stickstoff lassen sich mit dem vorhandenen Gerät nicht nachweisen.

3 In Klammern sind die Versuchsnummern für die direkt davor oder danach gesammelten Filter angegeben, die für eine direkte Spaltspuranalyse verwendet wurden. Diese konnten wegen der geringen Partikeldichte nicht separat gemessen werden. Siehe auch Kapitel 5.2.1

4 Histogramme für Versuche mit anderen Anreicherungsgraden sind, soweit sie nicht im folgenden Abschnitt explizit aufgeführt sind, der Übersicht halber im Anhang B zusammengefaßt.

5 Die Varianz der Dichte sollte durch die aus der Literatur bekannten Dichten für das Zielmaterial

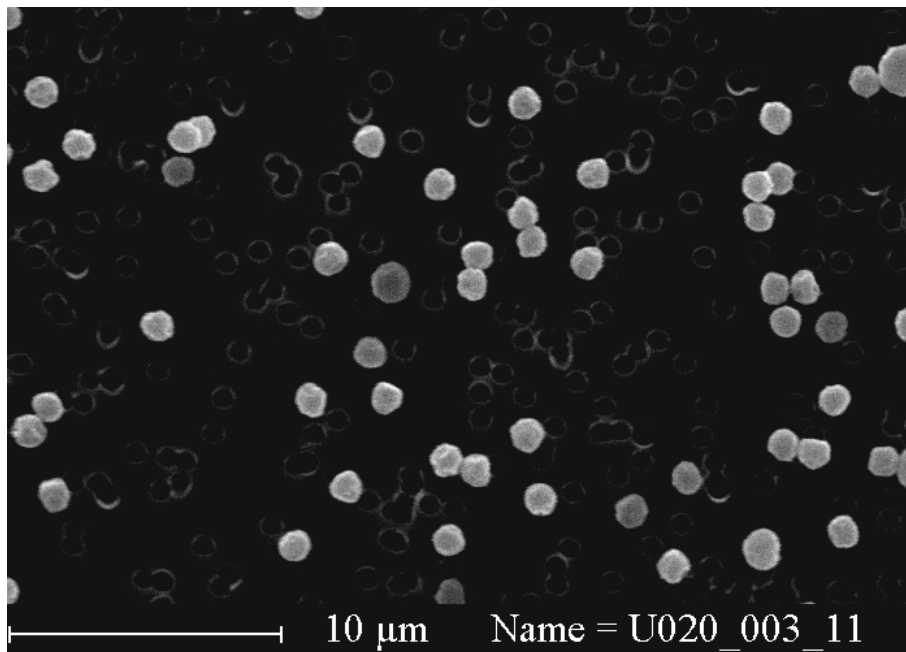


Abbildung 6.3.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Uranoxidpartikeln.
 $d = 1 \mu\text{m}$, 2 % Anreicherung, Vergrößerung: 2620-fach.

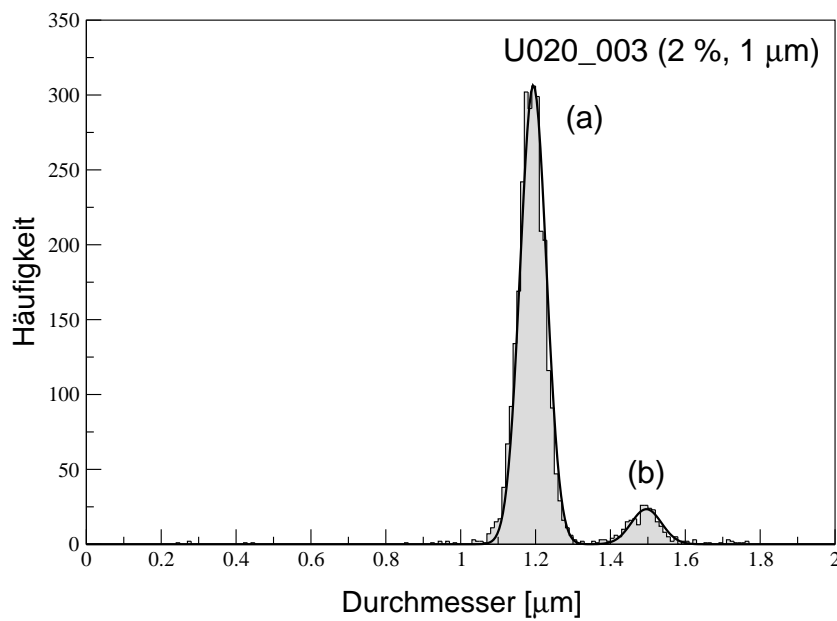


Abbildung 6.4.: Größenverteilung von Uranoxidpartikeln, Versuch U020-003.
 $d = 1 \mu\text{m}$, 2 % Anreicherung.

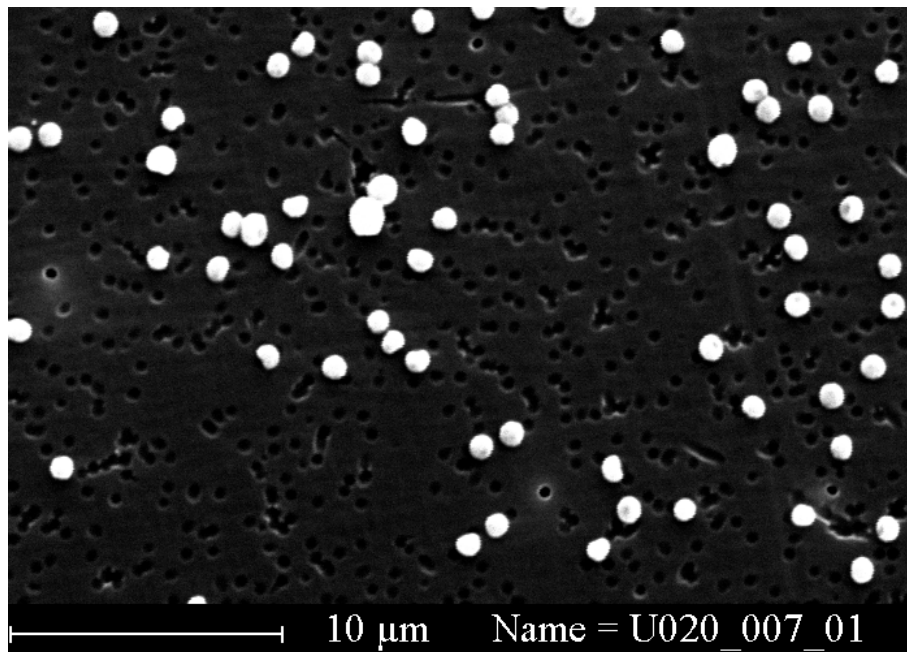


Abbildung 6.5.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Uranoxidpartikeln. $d = 0.8 \mu\text{m}$, 2 % Anreicherung, Vergrößerung: 2620-fach.

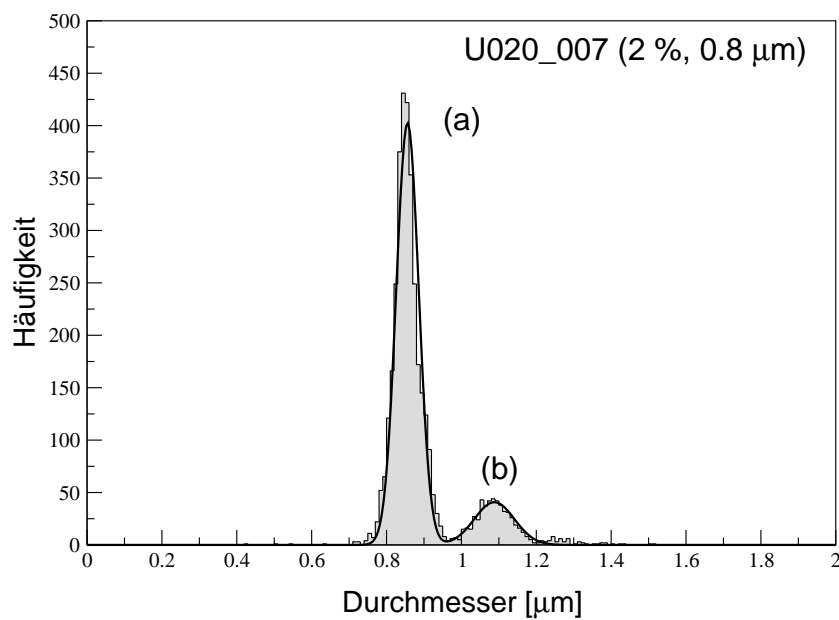


Abbildung 6.6.: Größenverteilung von Uranoxidpartikeln, Versuch U020-007 (U020-006). $d = 0.8 \mu\text{m}$, 2 % Anreicherung.

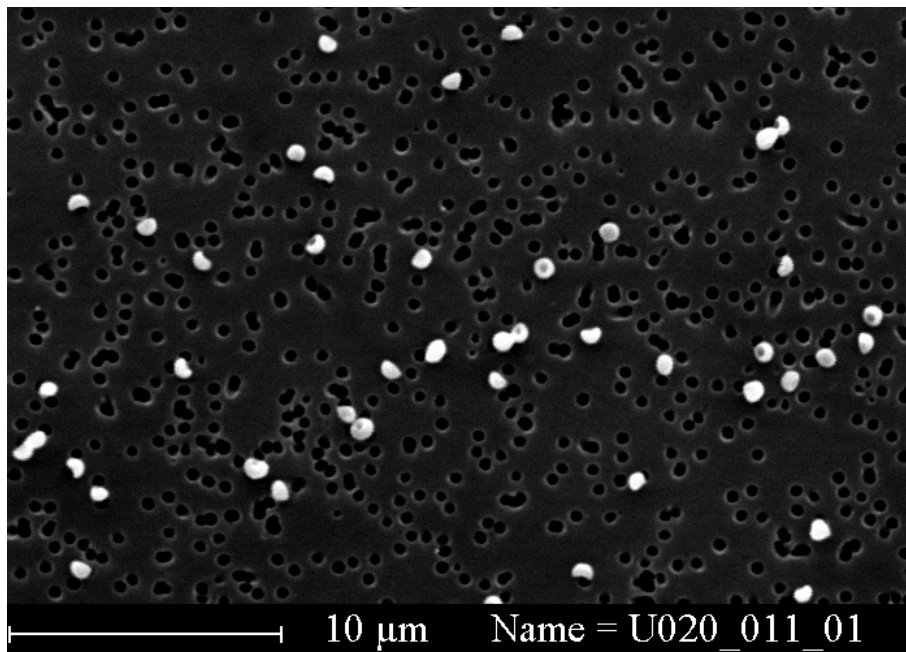


Abbildung 6.7.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Uranoxidpartikeln. $d = 0.6 \mu\text{m}$, 2 % Anreicherung, Vergrößerung: 2620-fach.

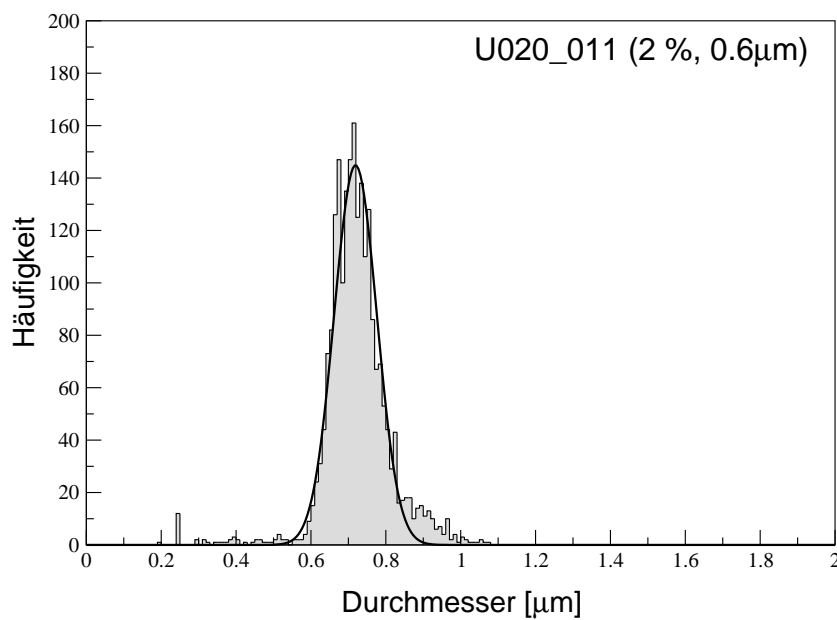


Abbildung 6.8.: Größenverteilung von Uranoxidpartikeln, Versuch U020-011 (U020-010). $d = 0.6 \mu\text{m}$, 2 % Anreicherung.

Verunreinigungen Trotz sauberen Arbeitens und der Verwendung von hochreinem Wasser für die Herstellung der Lösungen kann der Anteil an nichtflüchtigen Verunreinigungen höher sein als angenommen und dementsprechend stärker zum Durchmesser des Partikels (Gleichung 3.10) beitragen.

Hohlräume Die Partikel können auch kleinste Hohlräume enthalten, die zum Volumen, nicht aber zur Masse des Partikels beitragen.

In den Abbildungen ist neben dem Hauptmaximum (a) für den häufigsten Partikeldurchmesser ein Nebenmaximum (b) zu erkennen. Dieses wird durch Partikel hervorgerufen, die durch Vereinigung zweier Tröpfchen vor der vollständigen Trocknung entstehen. Deren Masse und Volumen entsprechen dem Doppelten der "normalen" Partikel, das Verhältnis der Durchmesser ist demzufolge

$$\frac{d_b}{d_a} = \frac{\sqrt[3]{V_b}}{\sqrt[3]{V_a}} = \frac{\sqrt[3]{2 \cdot V_a}}{\sqrt[3]{V_a}} = \sqrt[3]{2} = 1.26. \quad (6.3)$$

Um diese Vermutung zu bestätigen und einen genaueren Vergleich der berechneten mit den vorgefundenen Partikeldurchmessern zu erlauben, wurden die Histogramme mit dem Programm Origin (Microcal) einer statistischen Analyse unterzogen. Mit Hilfe der Multippeakfit-Funktion wurden an die Größenverteilungen Gaußfunktionen angefitet. Aus der Analyse wurden die Werte für das 1. statistische Moment x_c , die zweifache Standardabweichung der Verteilungen⁶⁾ 2σ und die Peakfläche A erhalten. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Neben den jeweiligen Werten für das Haupt- und das Nebenmaximum sind auch deren Verhältnisse angegeben.

Der in Gleichung 6.3 berechnete Wert für das Verhältnis der Durchmesser bestätigt sich sehr gut in den in der Tabelle aufgeführten Verhältnissen $\frac{x_{c;b}}{x_{c;a}}$. Das Verhältnis $\frac{A_b}{A_a}$ gibt die Häufigkeit der jeweiligen Partikel wieder. Die Standardabweichung scheint nicht von der Partikelgröße abzuhängen. Da bei einigen Versuchen die Partikel teilweise stark von der Kugelform (wie z.B. in Abbildungen 6.7 und 6.8) abwichen, sind die entsprechenden Histogramme zu kleineren Durchmessern hin abgeflacht (z.B. Abbil-

nach oben hin begrenzt sein.

⁶⁾ Origin liefert statt der Standardabweichung den doppelten Wert 2σ . In den Tabellen ist deshalb dieser Wert angegeben.

Tabelle 6.2.: Ergebnisse aus der statistischen Analyse der Größenverteilungen von Uranoxidpartikeln. Bis auf zwei Versuche mit 0.6 μm großen Partikeln konnte für jeden Versuch ein Hauptmaximum (a) und ein Nebenmaximum (b) ausgewertet werden (siehe Text). Neben dem 1. statistischen Moment (x_c), der zweifachen Standardabweichung (2σ) und der Peakfläche (A) sind auch die Verhältnisse zwischen Haupt- und Nebenmaximum angegeben.

$\frac{A_{235}}{\%}$	$\frac{d_{\text{nom.}}}{\mu\text{m}}$	Abbildung	Peak	$\frac{d_{\text{ber.}}}{\mu\text{m}}$	$\frac{x_c}{\mu\text{m}}$	2σ	A	$\frac{x_{c;b}}{x_{c;a}}$	$\frac{A_b}{A_a}$
0.5	1.0	B.1	a	1.01	1.16	0.13	25.11	1.23	0.09
			b	1.28	1.43	0.12	2.29		
1	1.0	B.2	a	1.05	1.36	0.07	23.89	1.25	0.14
			b	1.33	1.70	0.10	3.29		
1	0.8	B.3	a	0.92	1.06	0.11	25.70	1.25	0.16
			b	1.16	1.32	0.14	4.15		
2	1.0	6.4	a	0.99	1.19	0.07	26.88	1.26	0.09
			b	1.25	1.50	0.08	2.38		
2	0.8	6.6	a	0.89	0.86	0.06	30.28	1.27	0.18
			b	1.12	1.09	0.11	5.46		
2	0.6	6.8	a	0.81	0.72	0.11	20.70	-	-
3	1.0	B.4	a	1.04	1.32	0.08	17.47	1.23	0.09
			b	1.31	1.62	0.14	1.49		
3	0.8	B.5	a	0.91	1.09	0.09	22.23	1.28	0.17
			b	1.15	1.40	0.16	3.71		
3	0.6	B.6	a	0.82	0.78	0.14	18.88	1.30	0.14
			b	1.03	1.01	0.11	2.68		
10	0.8	B.8	a	0.91	1.10	0.14	20.40	1.25	0.09
			b	1.15	1.37	0.11	1.86		
10	0.6	B.9	a	0.82	0.73	0.05	33.10	1.23	0.07
			b	1.03	0.90	0.07	2.26		
50	0.6	B.11	a	0.80	0.82	0.09	29.28	1.24	0.06
			b	1.01	1.02	0.08	1.86		
90	0.6	B.13	a	0.81	0.78	0.11	25.31	-	-

dung B.4 im Anhang). Das liegt daran, daß die Durchmesser von der Bildanalysesoftware aus den Objektflächen unter Annahme einer Kreisform berechnet werden. Die Flächen dieser deformierten Partikel variieren aber auch mit ihrer Orientierung zum "Betrachter".

Für alle in Tabelle 6.2 aufgeführten Versuche ist die Bildung von Agglomeraten stark unterdrückt. Der Anteil für Partikel mit doppelter Masse liegt bei etwa 10-20 %. Bei einigen Versuchen war der Anteil der Agglomerate jedoch deutlich höher. Die Ergebnisse für diese Versuche sind in Tabelle 6.3 separat aufgelistet. Ein Beispiel für ein entsprechendes Histogramm ist in Abbildung 6.9 wiedergegeben.

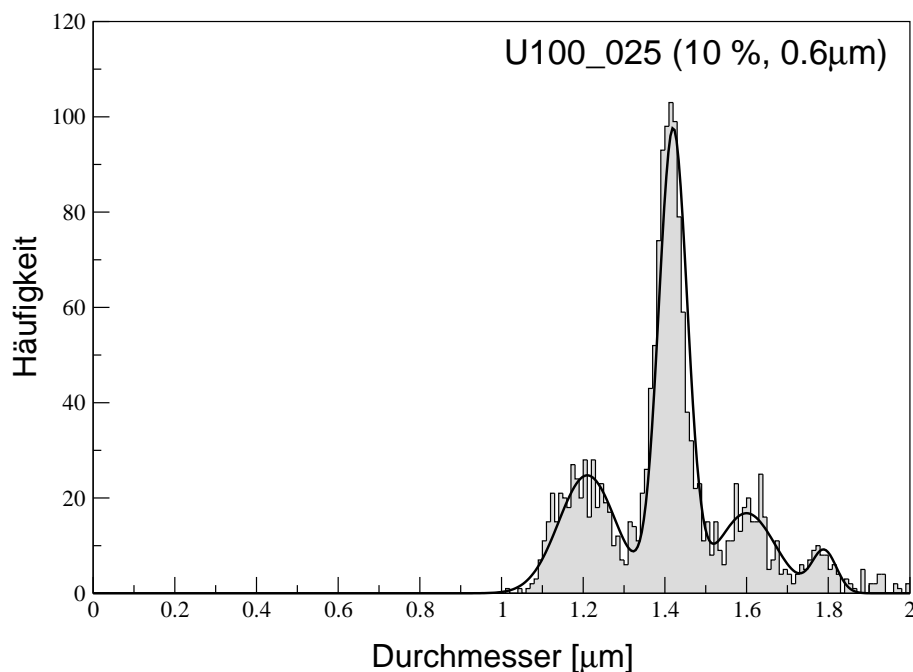


Abbildung 6.9.: Größenverteilung für den Versuch U100-025 (10% Anreicherung, 1µm nomineller Durchmesser) mit erhöhtem Anteil an Agglomeraten.

In diesen Versuchen sind neben Partikeln mit doppelter Masse (b) teilweise auch Agglomerate höherer Ordnung (c und d für Partikel mit 3-facher bzw. 4-facher Masse) zu erkennen. Die Bildung höherer Agglomerate deutet darauf hin, daß der zur Dispersion der erzeugten Partikel dienende Preßluftstrom zu gering war. Diese Tatsache schränkt die Verwendbarkeit der Partikel als Referenzmaterial für die Spaltspuranalyse allerdings in keiner Weise ein, da sich die Agglomerate in den Spaltspurverteilungen gut von den eigentlich gewünschten Partikeln separieren lassen.

Tabelle 6.3.: Ergebnisse der statistischen Analyse der Größenverteilungen von Uranoxidpartikeln. Aufgeführt sind die Versuche, bei denen der Anteil an Agglomeraten deutlich höher ist als bei den in Tabelle 6.2 aufgelisteten Versuchen. Neben Partikeln mit doppelter Masse (b) konnten teilweise Agglomerate höherer Ordnung identifiziert werden (c,d).

$\frac{A_{235}}{\%}$	$\frac{d_{\text{nom.}}}{\mu\text{m}}$	Abbildung	Peak	$\frac{x_c}{\mu\text{m}}$	2σ	A
10	1.0	B.7	a	1.32	0.07	8.51
			b	1.66	0.08	6.80
			c	1.89	0.10	0.87
10	1.0	6.9	a	1.20	0.14	4.34
			b	1.41	0.07	8.49
			c	1.60	0.14	2.95
			d	1.79	0.06	0.66
50	1.0	B.10	a	1.22	0.06	7.39
			b	1.55	0.10	8.61
90	1.0	B.12	a	1.18	0.13	11.82
			b	1.46	0.16	6.89
			c	1.70	0.06	0.37

6.4. Messung der Isotopenverhältnisse

Die SIMS-Messungen der hergestellten Partikel liefern neben der Isotopenzusammensetzung auch Anhaltspunkte für die chemische Charakterisierung. Ein typisches Massenspektrum für den Bereich der Uranisotope und deren Oxidionen zeigt Abbildung 6.10.

Das Spektrum wurde an einem Partikel mit 50 % Anreicherungsgrad aufgenommen. Darin sind neben den Signalen für Uranionen (U^+) auch die Ionen UO^+ und UO_2^+ vertreten. Wegen des Anreicherungsgrades von 50 % sind für alle Ionen sowohl die Signale für ^{235}U als auch für ^{238}U mit gleicher Signalintensität vorhanden. Mit deutlich geringerer Intensität sind darüber hinaus die Isotope ^{234}U und ^{236}U zu erkennen.

Bedingt durch die Ionisierungsprozesse beim Sputtern können neben den erwarteten Metallionen auch Hydridionen UH^+ auftreten. Diese sind z.B. für den Peak bei 239 amu verantwortlich⁷. Dasselbe gilt für die Signale bei 252 und 255 bzw. 268 und 271

⁷ Das Signal für $^{236}\text{U}^+$ enthält ebenfalls einen Beitrag durch $^{235}\text{UH}^+$

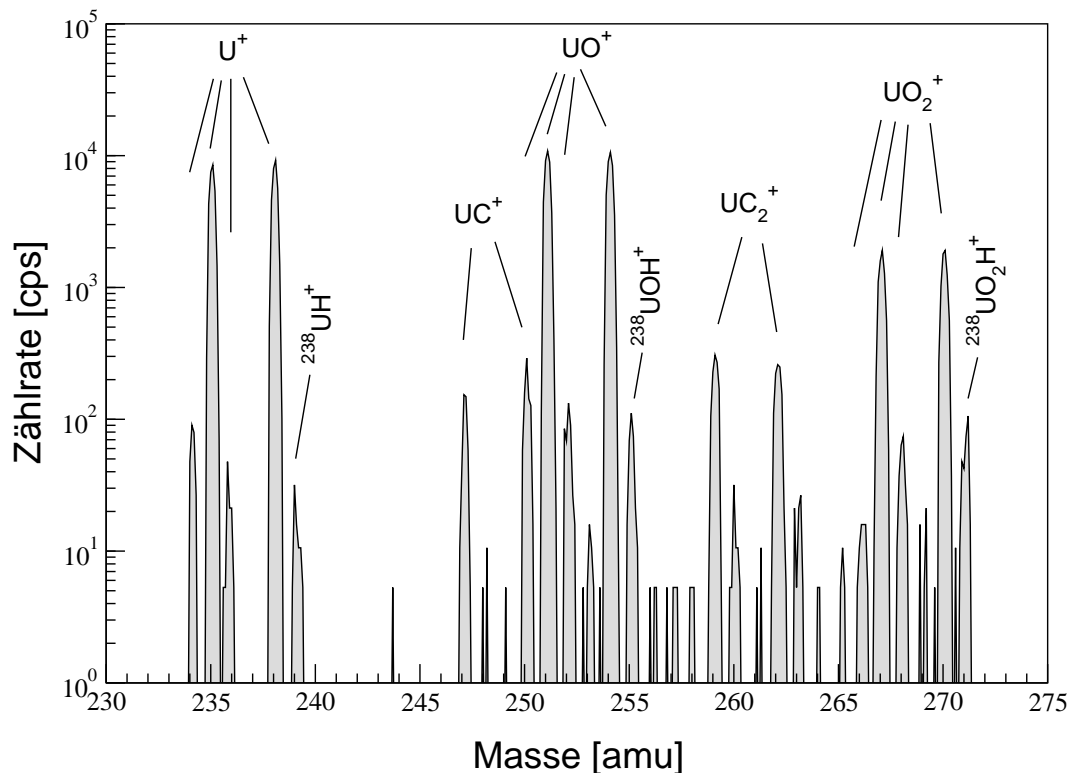


Abbildung 6.10.: SIMS-Massenspektrum eines Uranoxidpartikels mit 50 % U-235-Anreicherungsgrad.

amu (UOH^+ bzw. UO_2H^+). Die Signale bei 247 und 250 bzw. 259 und 262 lassen sich den Massen für die Ionen $^{235}UC^+$ und $^{238}UC^+$ bzw. $^{235}UC_2^+$ und $^{238}UC_2^+$ zuordnen, die sich vermutlich durch Reaktionen von Uranionen mit dem Probenträgermaterial (Graphit) bilden.

Für die Messung der Isotopenverhältnisse wurde der Meßbereich auf den Bereich für Metallionen (U^+) eingeschränkt. Nacheinander wurden dann jeweils 10 Partikel pro Anreicherungsgrad vermessen und deren Isotopenverhältnisse aus den Rohdaten berechnet. Die Ergebnisse für die Verhältnisse der Isotope $^{235}U/^{238}U$ sind in Abbildung 6.11 graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind die für die Ausgangsmaterialien zertifizierten Werte als schwarze horizontale Linien eingetragen, die Mittelwerte (durchgezogen) und deren Standardabweichungen (gestrichelt) sind als rote Linien dargestellt.

Aus den Auftragungen läßt sich eine relativ gute Übereinstimmung der Isotopenverhältnisse mit den zertifizierten Werten ablesen. Die Messungen der Partikel mit

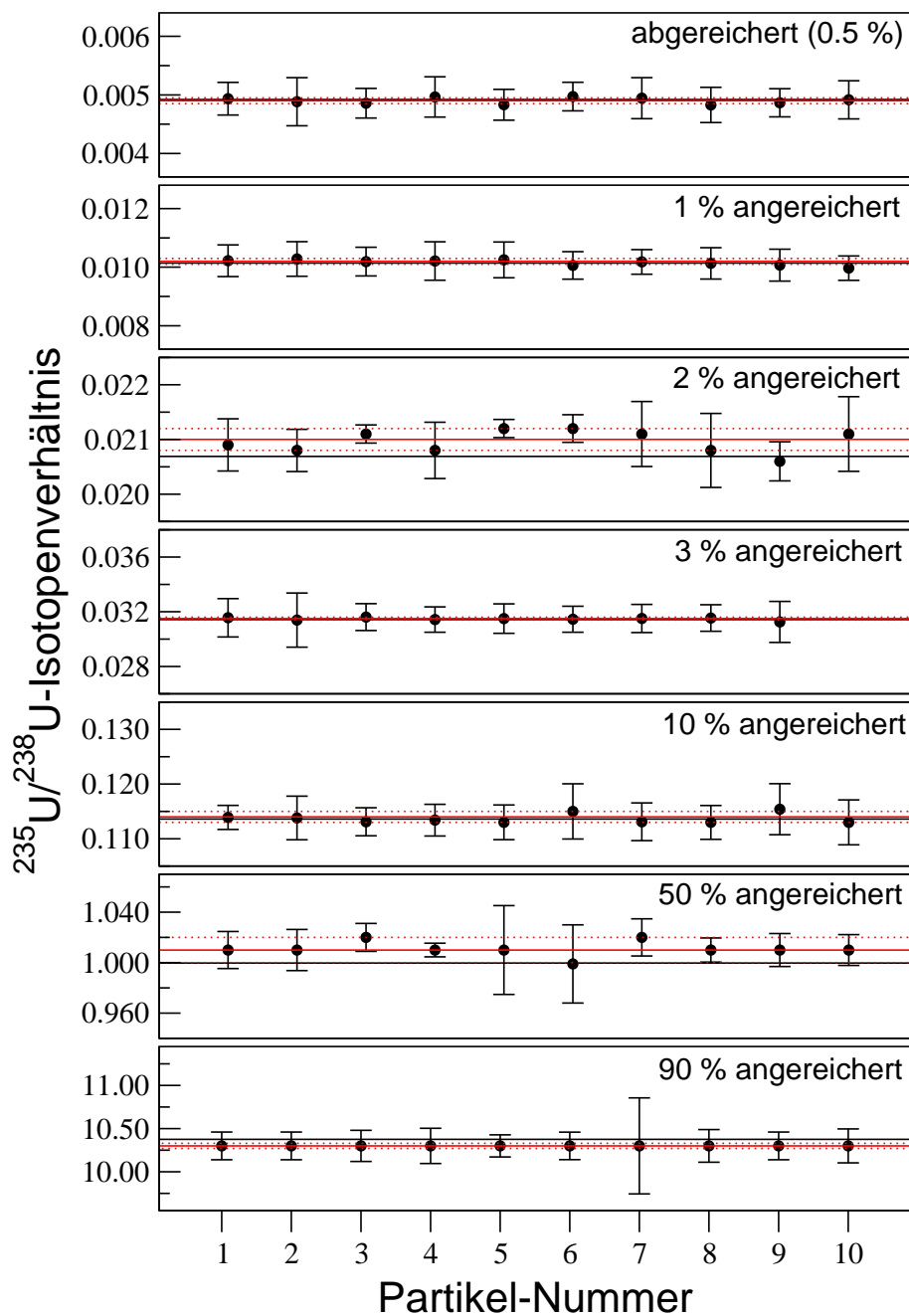


Abbildung 6.11.: Zusammenstellung der Ergebnisse aus den SIMS-Messungen der Isotopenzusammensetzung von Uranoxidpartikeln. Dargestellt sind die Isotopenverhältnisse ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) für alle Uranoxidpartikel, die in dieser Arbeit verwendeten wurden. Neben den Anreicherungsgraden sind deren Standardabweichungen σ als Fehlerbalken angegeben. Die durchgezogenen schwarzen Linien geben die für die verwendeten Ausgangsmaterialien zertifizierten Werte wieder, die durchgezogenen roten Linien markieren die Mittelwerte aus den Meßwerten, die gestrichelten roten Linien geben die Standardabweichung über den Mittelwert wieder.

6. Ergebnisse der Herstellung von Uranoxidpartikeln

2 %, 50 % und 90 % streuen etwas stärker, liegen aber noch im Vertrauensintervall ($\sigma = 66.8\% \equiv \text{ca. } 7$ von 10 Messungen). Berücksichtigt man, daß Partikel mit etwa 1 μm Durchmesser bereits das untere Limit für Messungen der Isotopenverhältnisse mit SIMS darstellt, so ist die Übereinstimmung der Meßwerte mit den Zertifikaten als gut zu bewerten.

Neben den in Abbildung 6.11 dargestellten Werten wurden weiterhin die Isotopenverhältnisse $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ gemessen. Für letzteres mußte ein Korrektur wegen der Bildung von $^{235}\text{UH}^+$ -Ionen durchgeführt werden. Dazu wurde der Anteil an UH^+ -Ionen aus dem Verhältnis der Massen 238/239 berechnet. Die jeweiligen Mittelwerte über die Partikel eines Anreicherungsgrades sind in den Tabellen 6.4, 6.5 und 6.6 den zertifizierten Werten gegenübergestellt.

Die dargestellten Ergebnisse legen nahe, daß es bei den Experimenten zur Herstellung von monodispersen Uranoxidartikeln zu keinen bzw. sehr geringen Crosskontaminationen kam, auch wenn verschiedene Anreicherungsgrade hintereinander mit derselben Apparatur erzeugt wurden.

Es ist zu erwarten, daß Durchschnittlich 4.76 von 7 (68 %) der errechneten Mittelwerte im 1σ -Vertrauensintervall liegen. Tatsächlich ist das für 4 der Meßwerte erfüllt. 100 % der Meßwerte liegen im 3σ -Vertrauensintervall.

Tabelle 6.4.: Gemessene (SIMS; Index m) und zertifizierte Werte (c) für das Isotopenverhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Bei den Meßwerten handelt es sich um den Mittelwert über die 10 gemessenen Partikel.

<u>Anreicherungsgrad</u> %	$\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right]_{\text{m}}$	$\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right]_{\text{c}}$
0.5	$2.62(95) \cdot 10^{-5}$	$2.19 \cdot 10^{-5}$
1	$5.84(57) \cdot 10^{-5}$	$5.46 \cdot 10^{-5}$
2	$1.78(7) \cdot 10^{-4}$	$1.768 \cdot 10^{-4}$
3	$1.96(7) \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-4}$
10	$7.54(12) \cdot 10^{-4}$	$7.535 \cdot 10^{-4}$
50	$1.05(1) \cdot 10^{-2}$	$1.042 \cdot 10^{-2}$
90	$8.92(7) \cdot 10^{-2}$	$8.946 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 6.5.: Gemessene (SIMS; Index m) und zertifizierte Werte (c) für das Isotopenverhältnis $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Bei den Meßwerten handelt es sich um den Mittelwert über die 10 gemessenen Partikel.

<u>Anreicherungsgrad</u> %	$\left[\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right]_{\text{m}}$	$\left[\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right]_{\text{c}}$
0.5	$4.90(5) \cdot 10^{-3}$	$4.9194 \cdot 10^{-3}$
1	$1.02(1) \cdot 10^{-2}$	$1.014 \cdot 10^{-2}$
2	$2.10(2) \cdot 10^{-2}$	$2.069 \cdot 10^{-2}$
3	$3.15(1) \cdot 10^{-2}$	$3.143 \cdot 10^{-2}$
10	$1.14(1) \cdot 10^{-1}$	$1.136 \cdot 10^{-1}$
50	$1.01(1) \cdot 10^0$	$9.997 \cdot 10^{-1}$
90	$1.030(3) \cdot 10^1$	$1.038 \cdot 10^1$

Tabelle 6.6.: Gemessene (SIMS; Index m) und zertifizierte Werte (c) für das Isotopenverhältnis $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$. Bei den Meßwerten handelt es sich um den Mittelwert über die 10 gemessenen Partikel. Die Meßwerte wurden unter Verwendung des Signals bei Masse 239 um den Beitrag der $^{235}\text{UH}^+$ -Ionen korrigiert (siehe Text).

<u>Anreicherungsgrad</u> %	$\left[\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right]_{\text{m}}$	$\left[\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right]_{\text{c}}$
0.5	$2.8(11) \cdot 10^{-5}$	$4.68 \cdot 10^{-5}$
1	$6.5(5) \cdot 10^{-5}$	$6.87 \cdot 10^{-5}$
2	$1.17(11) \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$
3	$2.17(20) \cdot 10^{-4}$	$2.104 \cdot 10^{-4}$
10	$4.25(27) \cdot 10^{-4}$	$4.225 \cdot 10^{-4}$
50	$1.60(10) \cdot 10^{-3}$	$1.52 \cdot 10^{-3}$
90	$3.81(10) \cdot 10^{-2}$	$3.82 \cdot 10^{-2}$

7. Ergebnisse der Spaltspuranalyse von Uranoxidpartikeln

Die folgenden Abschnitte diskutieren die Ergebnisse der für diese Arbeit durchgeführten Spaltspuranalysen sowie die zur Flußkontrolle durchgeführte Neutronenaktivierungsanalyse. Neben Einzelproben der hergestellten Referenzpartikel werden auch zwei Mischproben diskutiert. Es schließen sich Untersuchungen zur Verlustrate von Partikeln und an realen Proben (Wischtestproben) an.

7.1. Vergleich der Bestrahlungspositionen mit einem Flußmonitor

Zur Abschätzung des systematischen Fehlers, der aus Inhomogenitäten des Neutronenflusses rührt, wurden zwei Goldfolien in den für die Spaltspuranalyse verwendeten Bestrahlungspositionen bestrahlt. Aus den nach der Bestrahlung erhaltenen γ -Spektren wurden der Peak bei 412 keV für ^{198}Au quantitativ ausgewertet. Anschließend wurde die spezifische Zählrate mittels Division durch die eingewogene Masse der Goldfolien ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt:

Tabelle 7.1.: Ergebnisse aus der Bestrahlung von Goldfolien mit thermischen Neutronen.

Position	Masse [mg]	Peakfläche	spez. Aktivität [mg] ⁻¹
1	1.4	71140	50814
2	1.3	73208	56314

Als Mittelwert ergibt sich daraus eine Zählrate von 53564 mg⁻¹. Die Einzelwerte

weichen um 5 % vom Mittelwert ab, daraus kann ein Fehler von 5 % für den Neutronenfluß bei unbekannter Bestrahlungsposition angenommen werden. Da die sonstigen Fehler, die bei der Spaltspuranalyse in das Endergebnis einfließen, deutlich größer sind, ist der Fehler durch die Unterschiede im Neutronenfluß für die beiden Bestrahlungspositionen als Unsicherheit vertretbar.

7.2. Ergebnisse der Analyse von monodispersen Uranoxidpartikeln

Für eine als Beispiel herausgegriffene Probe (Nr.: U100-027; 10 %, 0.8 μm) sind zwei Dunkelfeldaufnahmen, wie sie nach dem Digitalisieren des Videobildes vorlagen, in Abbildung 7.1 dargestellt. Die Auszählung der Tracks erfolgte per Hand. Bereits gezählte Partikel wurden durch Umrahmen markiert, um ein versehentliches erneutes Zählen zu vermeiden. Um dieses Verfahren anschaulicher zu machen, sind die Markierungen und die gezählten Tracks ebenfalls in Abbildung 7.1 eingetragen.

Da bei der Auszählung auch subjektive Faktoren¹ eine Rolle spielten, wurden etwa 5–10 % als Fehler für eine einzelne Zählung angenommen. Partikel, deren Tracks mit denen anderer Partikel überlappen, wurden von der Messung ganz ausgeschlossen, in diesen Fällen wäre der Zählfehler ansonsten noch größer. Auch der Kontrast der ausgewerteten Filme variierte zum Teil erheblich, was sich ebenfalls auf die Genauigkeit des Auszählens auswirkte.

7.2.1. Statistische Auswertung der Spaltspurverteilungen

Analog zur Auswertung der Größenverteilungen wurden die Einzelwerte in Klassen einsortiert (Breite: 1 Track/Partikel) und das auf diese Weise erhaltene Histogramm statistisch ausgewertet. Als Beispiel ist in Abbildung 7.2 die für die Bilder in Abbildung 7.1 ermittelte Spaltspurverteilung wiedergegeben.

An die Histogramme ließen sich Gaußverteilungen anfitzen, in den meisten Fällen

¹ Besonders bei Partikeln mit vielen Tracks kommt es häufig zur Überlappung benachbarter Tracks. Diese lassen sich nicht genau zählen, es muß in vielen Fällen geschätzt werden. Dabei ist nicht auszuschließen, daß verschiedene Personen zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen.

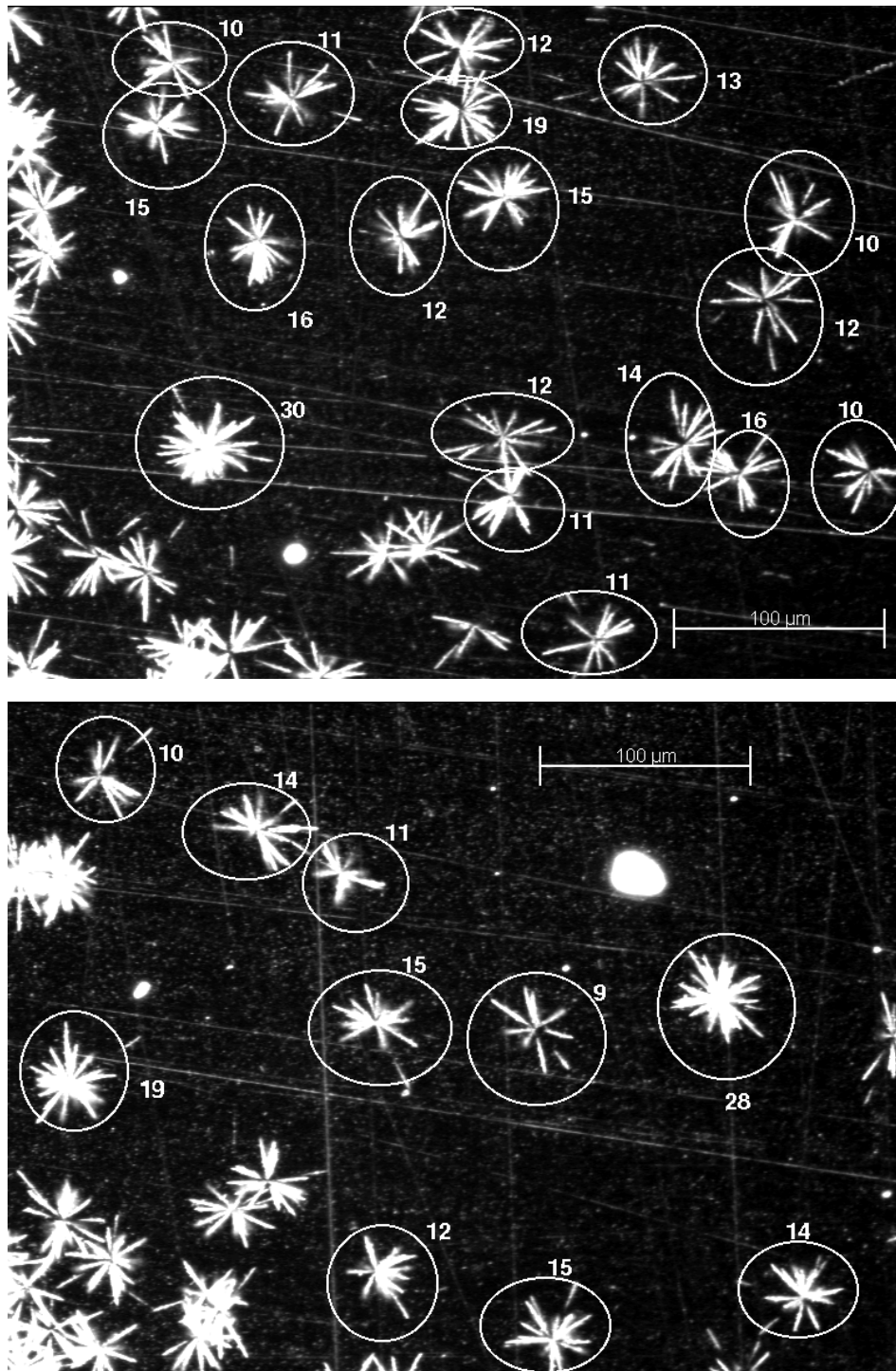


Abbildung 7.1.: Dunkelfeldbilder eines Spaltspurdetektors unter dem optischen Mikroskop (Objektiv: 20x). Bei der Probe handelt es sich um Uranoxidpartikel (10 % U-235, 0.8 µm Durchmesser). Die Spaltspuren für jedes Partikel wurden ausgezählt und die entsprechenden Partikel durch Umrahmen markiert.

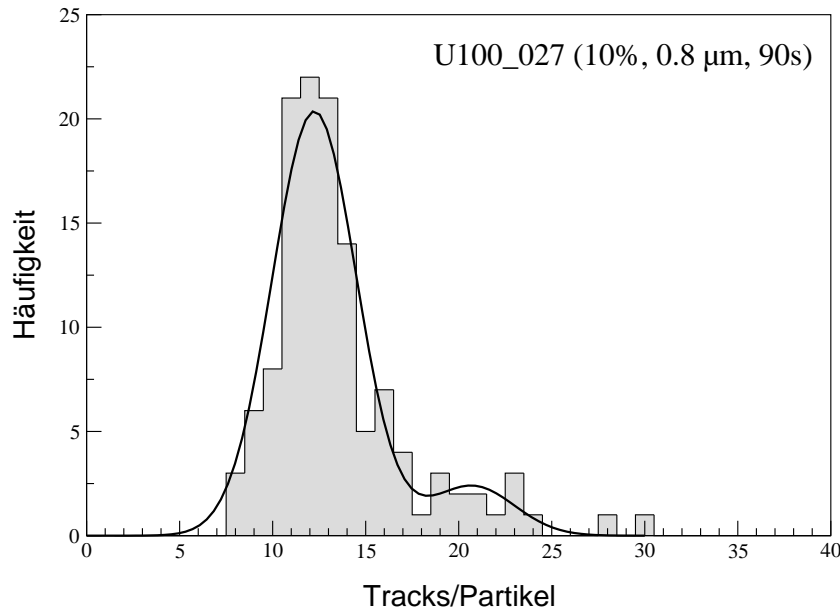


Abbildung 7.2.: Histogramm der Spaltspurverteilung, Probe: U100-027

konnte hier wie bei den Größenverteilungen (Abschnitt 6.3) zusätzlich ein Nebenmaximum ausgewertet werden, welches Partikeln mit doppeltem Volumen entspricht.

Die Histogramme weiterer Trackverteilungen befinden sich der Übersichtlichkeit halber im Anhang C. Analog zu den in Tabelle 6.2 (Seite 61) aufgeführten Partikelproben sind in Tabelle 7.2 die Ergebnisse der korrespondierenden Spaltspurverteilungen zusammengestellt. Darin sind neben den nominellen Durchmessern d_{nom} , die Bestrahlungszeiten t und die berechneten Werte für $N_{T;\text{ber.}}$ aufgeführt. Die statistische Analyse der Histogramme mit dem Programm Origin lieferte die 1. statistischen Momente der Spaltspurverteilungen x_c , deren zweifache Standardabweichungen 2σ und Flächen A . Es wurde neben der Nachweiseffizienz ϵ zusätzlich das Verhältnis $\frac{A_2}{A_1}$ als Maß für die Agglomeratanteile berechnet, um diese mit den Verhältnissen der Größenverteilungen vergleichen zu können.

Bei einigen Histogrammen konnte die statistische Analyse keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern, ohne zuvor einen oder mehrere Fitparameter auf bestimmte Bereiche einzuschränken bzw. auf bestimmte Werte festzusetzen. In diesen Fällen ist eine Fehlerangabe unmöglich, die jeweiligen Werte sind mit (-) gekennzeichnet.

Die gemessenen Werte für $N_T(x_c)$ liegen um einen Faktor von ca. 0.27 – 0.64 (\equiv

7.2. Ergebnisse der Analyse von monodispersen Uranoxidpartikeln

Tabelle 7.2.: Ergebnisse aus der statistischen Analyse der Spaltspurverteilungen. Die Erläuterungen zu den einzelnen Spalten befinden sich im Text.

$\frac{A_{235}}{\%}$	$\frac{d_{\text{nom.}}}{\mu\text{m}}$	Abb.	Peak	$\frac{t}{\text{s}}$	$\frac{N_{T;\text{ber.}}}{T/P}$	$\frac{x_c}{T/P}$	2σ	A	ϵ	$\frac{A_2}{A_1}$
0.5	1.0	C.1	a	595	18.0	7.96(9)	3.97	83.47	0.44	0.06
			b	595	36.0	13.0(3)	1.19	5.00	0.36	
1	1.0	C.2	a	295	24.4	8.8(3)	3.70	72.98	0.36	0.23
			b	295	48.8	13.3(15)	3.70	16.88	0.27	
1	0.8	C.3	a	595	24.6	11.1(2)	5.28	146.74	0.45	0.29
			b	595	49.2	19.1(8)	5.30	43.38	0.39	
1	0.6	C.4	a	595	24.6	10.7(2)	6.13	164.94	0.43	-
2	1.0	C.5	a	175	19.5	8.3(3)	3.42	90.70	0.43	0.19
			b	175	39.0	13.1(15)	3.42	17.15	0.34	
2	0.8	C.6	a	175	9.8	6.3(1)	3.55	129.92	0.64	0.15
			b	175	19.5	11.1(4)	2.31	20.00	0.57	
2	0.8	C.7	a	295	16.4	7.8(2)	3.63	122.09	0.48	0.32
			b	295	32.9	13.5(-)	4.40	38.92	0.41	
2	0.8	C.8	a	595	33.2	12.8(5)	4.87	143.85	0.39	0.69
			b	595	66.3	20(3)	9.24	99.86	0.31	
2	0.8	C.9	a	175	9.8	6.0(2)	4.12	97.24	0.61	0.18
			b	175	19.5	11.3(13)	4.14	17.43	0.58	
2	0.8	C.10	a	295	16.4	8.64(14)	4.01	73.61	0.53	0.20
			b	295	32.9	15.3(5)	2.91	14.61	0.46	
2	0.8	C.11	a	595	33.2	13.1(2)	6.22	147.84	0.40	-
2	0.6	C.12	a	895	19.9	8.9(1)	4.12	100.79	0.45	
2	0.6	C.13	a	895	19.9	8.1(2)	3.69	91.64	0.41	0.34
			b	895	39.8	13.3(5)	3.69	31.19	0.33	
3	1.0	C.14	a	175	36.3	12.7(3)	4.93	100.06	0.35	0.25
			b	175	72.7	19.9(9)	4.67	24.90	0.27	
3	1.0	C.15	a	175	36.3	11.5(2)	5.95	111.74	0.32	-
3	0.8	C.16	a	175	18.2	8.6(1)	3.94	111.12	0.47	0.21
			b	175	36.3	15.3(-)	4.89	23.57	0.42	
3	0.8	C.17	a	295	30.6	12.0(1)	4.51	165.15	0.39	0.15
			b	295	61.2	21.8(-)	4.14	25.03	0.36	
3	0.6	C.18	a	595	24.8	10.5(10)	5.60	45.20	0.42	0.70
			b	595	49.6	17.2(15)	5.60	31.42	0.35	
10	0.8	7.2	a	85	28.7	12.24(13)	4.53	115.57	0.43	0.12
			b	85	57.5	20.7(11)	4.53	13.55	0.36	
10	0.6	C.20	a	175	23.7	10.33(8)	4.34	144.82	0.44	-
50	0.6	C.22	a	35	18.4	10.6(2)	6.18	93.81	0.58	0.08
			b	35	36.8	22.3(5)	2.02	7.19	0.60	
90	0.6	C.24	a	25	25.9	10.5(2)	5.61	93.18	0.40	-

7. Ergebnisse der Spaltspuranalyse von Uranoxidpartikeln

Effizienz ϵ , siehe nächster Abschnitt) unter den berechneten Werten.

Die Verhältnisse $\frac{A_2}{A_1}$ als Maß für den Anteil der Agglomerate liegen im Bereich 0.1 – 0.7 und sind damit etwas höher als aus den Größenverteilungen zu erwarten wäre. Allerdings ist bei den Spaltspurverteilungen die Gesamtzahl an ausgewerteten Partikeln deutlich niedriger und somit kann der geringere Anteil durch statistische Schwankungen erklärt werden. Zusätzlich besteht eine geringe Wahrscheinlichkeit, daß zwei benachbarte Partikel so nahe beieinander liegen, daß der resultierende Spaltspurstern nicht von dem eines Agglomerates unterschieden werden kann.

Für Referenzpartikel mit "anormaler" Größenverteilung (Tabelle 6.3) sind die Ergebnisse aus der statistischen Analyse der Histogramme in einer separaten Tabelle (7.3) aufgeführt.

Tabelle 7.3.: Ergebnisse aus der statistischen Analyse der Spaltspurverteilungen. Die Erläuterungen zu den einzelnen Spalten befinden sich im Text.

$\frac{A_{235}}{\%}$	$\frac{d_{nom.}}{\mu m}$	Abb.	Peak	$\frac{t}{s}$	$\frac{N_{T;ber.}}{T/P}$	$\frac{x_c}{T/P}$	2σ	A	ϵ	$\frac{A_2}{A_1}$
10	1.0	C.19	a	35	23.7	11.8(3)	4.93	57.59	0.50	0.80
			b	35	47.3	19.8(4)	5.00	46.34	0.42	
50	1.0	C.21	a	5	13.1	7.7(2)	3.29	28.16	0.59	0.98
			b	5	26.3	12.6(2)	3.29	27.52	0.48	
90	1.0	C.23	a	5	25.9	12.9(3)	4.53	49.56	0.50	0.88
			b	5	51.8	19.6(4)	4.53	43.67	0.38	

Trotz des höheren Anteils an Agglomeraten konnte auch hier eine eindeutige Zuordnung der Partikel bzw. Agglomerate durchgeführt werden und die Werte den berechneten Werten für N_T gegenübergestellt werden. Aus den Verhältnisse $\frac{A_2}{A_1}$ läßt sich ablesen, daß Partikel und Agglomerate zu etwa gleichen Teilen vorliegen, wie dies auch aus den Größenverteilungen für diese Proben abzulesen ist.

7.2.2. Bestimmung der Nachweiseffizienz für Spaltspuren

Trägt man die gemessenen Werte für N_T (x_c aus der statistischen Analyse der Histogramme) gegen die berechneten Werte $N_{T;\text{ber.}}$ auf, so erhält man das in Abbildung 7.3 wiedergegebene Bild.

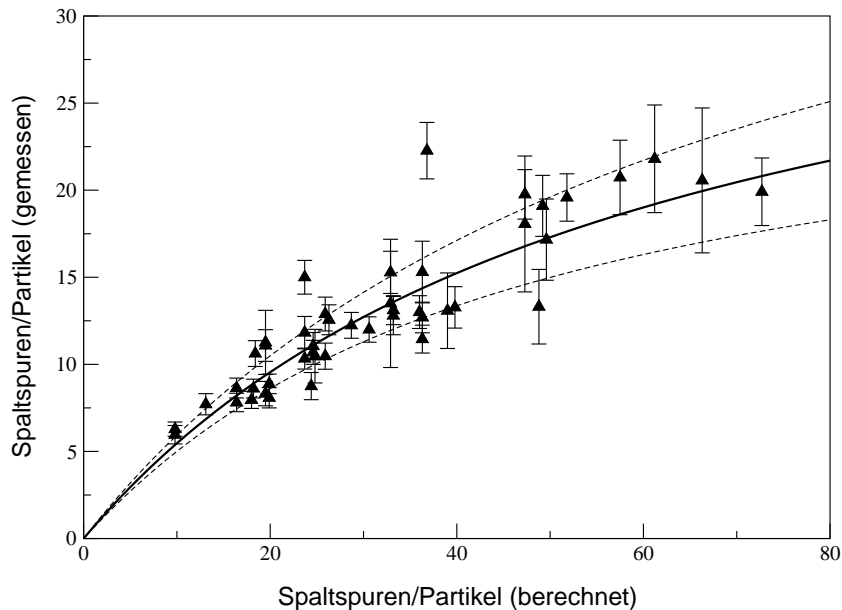


Abbildung 7.3.: Auftragung der berechneten gegen die gemessenen Werte für N_T . Die an die Daten angefittete Funktion gibt die Effizienz in Abhängigkeit zur Anzahl der Spaltspuren je Partikel wieder. Ähnlich wie bei der Totzeit eines Geiger-Müller-Zählers sinkt die Nachweiseffizienz für höhere Werte von N_T , weil sich Spaltspuren vermehrt gegenseitig überdecken.

Im Idealfall sollte die Nachweiseffizienz für Spaltspuren einen konstanten Wert haben, die Punkte sollten dann im Rahmen der Fehler auf einer Geraden liegen. Betrachtet man zunächst nur die Meßwerte in der Auftragung, so stellt man fest, daß dies nicht der Fall ist. Die Kurve wird zu größeren Werten von N_T flacher.

Eine Erklärung für die Abweichungen von einem linearen Zusammenhang liefern die besonderen geometrischen Verhältnisse bei Messungen an einzelnen Partikeln. Beachtet man, daß die zum Nachweis von Spaltspuren einzelner Partikel zur Verfügung stehende Detektorfläche begrenzt ist, so ist zu erwarten, daß insbesondere bei der optischen Auszählung der Spaltspuren eine Art Sättigung für höhere Werte von N_T auftritt, analog zur Totzeit bei einem Detektorsystem für radioaktive Strahlung [42].

7. Ergebnisse der Spaltspuranalyse von Uranoxidpartikeln

Folgt man dieser Analogie, so sollte für die Nachweiseffizienz folgende Formel gelten:

$$N_{T;\text{mess.}} = \frac{m \cdot N_{T;\text{ber.}}}{N_{T;\text{ber.}} \cdot b + 1} \quad (7.1)$$

Dabei ist m die Steigung der Tangente, die durch den Term $N_{T;\text{ber.}} \cdot b + 1$ im Nenner korrigiert wird. b ist dabei der zur Totzeit analoge Parameter, der wie m durch Fitten an die Meßwerte bestimmt wird.

Zieht man für den Fit alle Meßwerte (Alle Wertepaare für N_T aus Tabellen 7.2 und 7.3) heran, so ergibt sich die in Abbildung 7.3 eingezeichnete Kurve. Die Parameter aus Gleichung 7.1 ergeben sich damit zu:

$$\begin{aligned} m &= 0.64(5) \\ b &= 0.017(4) \quad (\text{T/P})^{-1} \end{aligned}$$

Zusätzliche Kurven (gestrichelt) geben die nach der Fehlerfortpflanzung [43] berechneten Funktionswerte wieder.

Durch Umformen von Gleichung 7.1 und einsetzen der Parameter erhält man:

$$N_T = \frac{N_{T;\text{meß}}}{m - b N_{T;\text{meß}}} \quad (7.2)$$

$$N_T = \frac{N_{T;\text{meß}}}{0.64 - 0.017 N_{T;\text{meß}}} \quad (7.3)$$

Damit läßt sich bei unbekanntem Proben die tatsächliche Anzahl an Spaltspuren pro Partikel (N_T) aus dem Meßwert $N_{T;\text{meß}}$ berechnen.

7.3. Ergebnisse der Analyse von Mischproben

Die Auswertung der Mischproben erfolgte analog zu den Proben mit Referenzpartikeln. Die erhaltenen Histogramme sind in den Abbildungen 7.5 und 7.7 dargestellt.

Durch Berechnen der Spaltungen pro Partikel und Einsetzen in Formel 7.1 für die Nachweiseffizienz lassen sich die Erwartungswerte für die in den Mischproben befindlichen Partikel berechnen. Diese sind in Tabelle 7.4 zusammengefaßt.

Tabelle 7.4.: Ergebnisse aus der statistischen Analyse der Spaltspurverteilungen. Die Erläuterungen zu den einzelnen Spalten befinden sich im Text.

Probe	$\frac{d_{\text{nom.}}}{\mu\text{m}}$	$\frac{A_{235}}{\%}$	Peak	$\frac{N_{T;\text{ber.}}}{T/P}$	Erwartungswert für $N_{T;\text{meß}}$ T/P	$\frac{N_{T;\text{meß}}}{T/P}$
Mix 1	1.0	3	a	7.3	4.1(3)	4.3
	0.6	90	a	36.2	13.4(6)	15.5
Mix 2	1.0	10	a	23.7	10.8(5)	-
	1.0	10	b	47.3	16.8(8)	-
	0.6	50	a	36.8	14.5(7)	-

Da für die Partikel mit 10 % Anreicherung in Probe Mix 2 die in Kapitel 6.3 diskutierten Referenzpartikel mit erhöhtem Agglomeratanteil (Größenverteilung: Abb. 6.9 auf Seite 62) verwendet wurden, sind für diese auch die Werte für Agglomerate (1.0 b) angegeben. Vergleicht man die Erwartungswerte mit den experimentellen Daten in Abbildungen 7.5 und 7.7, so ist eine gute Übereinstimmung festzustellen. In Probe Mix 1 sind Partikel mit 90 % Anreicherung noch deutlich von denen mit 3 % Anreicherung zu unterscheiden, obwohl letztere aufgrund ihres Durchmessers etwa fünfmal soviel Uran enthalten.

Obwohl der tatsächliche Gehalt an U-235 für die in Probe Mix 2 enthaltenen Partikel nicht exakt übereinstimmt, ist eine Unterscheidung zwischen LEU- und HEU-Partikeln im Rahmen der statistischen Schwankungen nicht möglich, besonders wenn man berücksichtigt, daß die verwendeten Partikel mit 10 % Anreicherung einen erhöhten Agglomeratanteil aufweisen (Größenverteilung in Abb. 6.9).

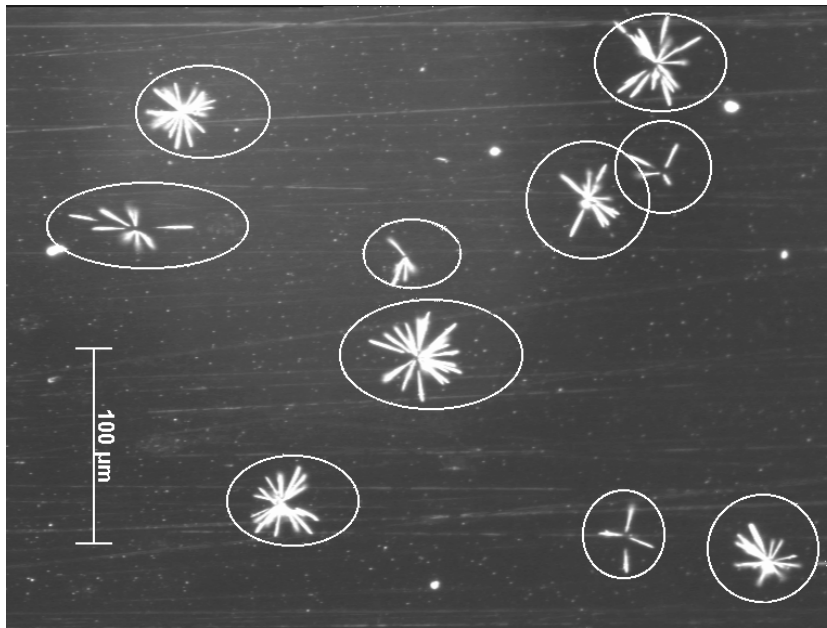


Abbildung 7.4.: Dunkelfeldbild des Spaltspurdetektors für die Probe Mix 1 (Uranoxidpartikel: 3 %, 1 μm und 90 %, 0.6 μm).

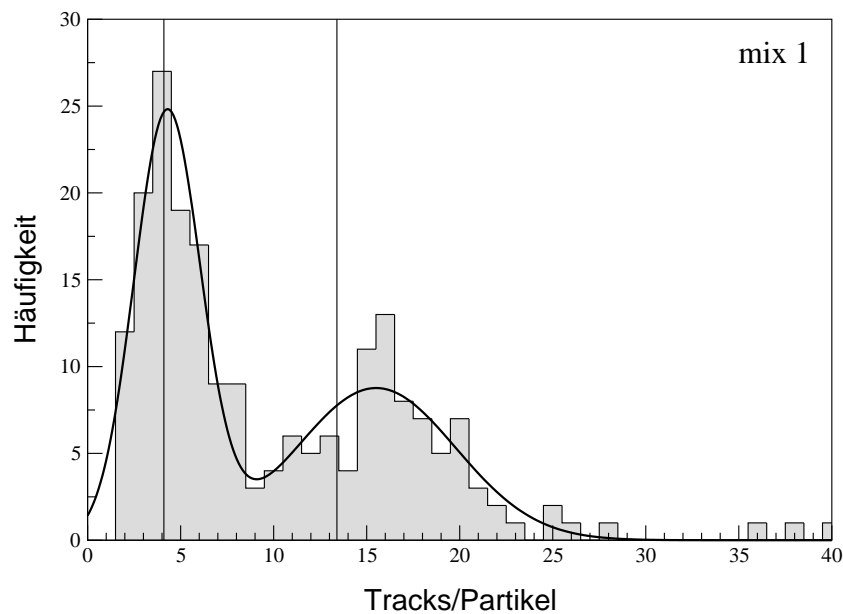


Abbildung 7.5.: Histogramm der Spaltspurverteilung, Probe: Mix 1 (Uranoxidpartikel: 3 %, 1 μm und 90 %, 0.6 μm). Die vertikalen Linien markieren die Erwartungswerte für N_T .

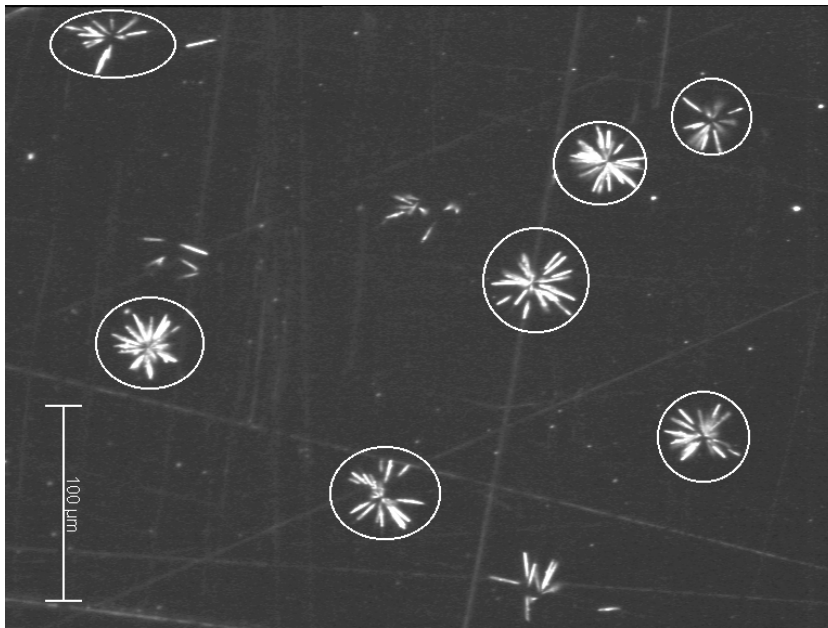


Abbildung 7.6.: Dunkelfeldbild des Spaltspurdetektors für die Probe Mix 2 (Uranoxidpartikel: 10 %, 1 μm und 50 %, 0.6 μm).

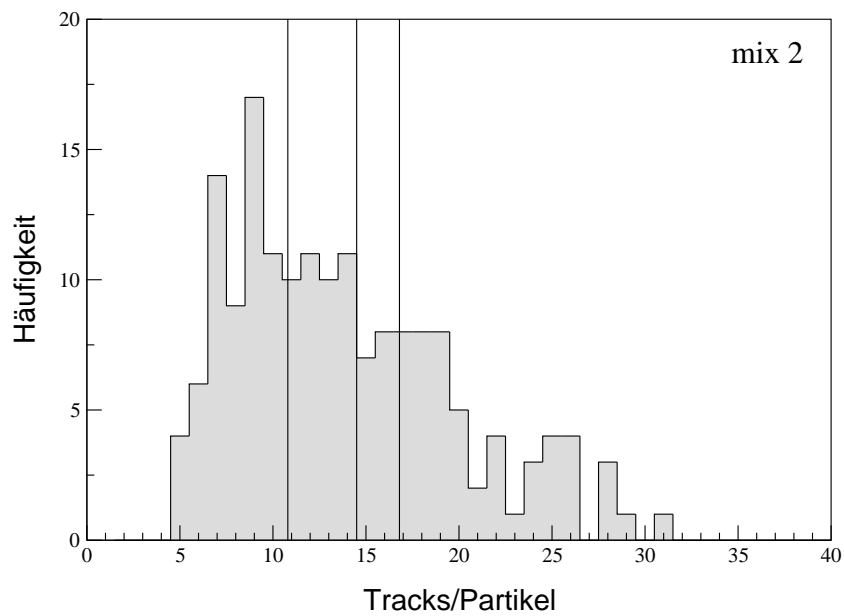


Abbildung 7.7.: Histogramm der Spaltspurverteilung, Probe: Mix 2 (Uranoxidpartikel: 10 %, 1 μm und 50 %, 0.6 μm). Die vertikalen Linien markieren die Erwartungswerte für N_T .

7.4. Ergebnisse der Messungen zur Verlustrate von Partikeln

In einigen Bereichen der Detektoren waren die Spaltspursterne sehr stark aufgeweitet und überlappten dadurch stark mit denen benachbarter Partikel. Das Auszählen wurde dadurch erschwert und führte zu einem entsprechend hohen Zählfehler. Dieser konnte daher nur abgeschätzt werden und wurde mit 10 % angenommen. Bei der Öffnung der Proben aus der Rohrpost mußte in einem Fall (2p, 3. Bestrahlung) festgestellt werden, daß das Graphitplanchet verrutscht war und ein Teil nicht mehr vom Detektor bedeckt war. Auf dem Detektor dieser Probe war ein entsprechend breiter Rand ohne Partikel vorhanden, was darauf schließen läßt, daß die Verschiebung vor der Bestrahlung² stattfand und somit ein Teil der Partikel bei dieser Bestrahlung nicht erfaßt wurde.

Die ermittelten Werte für die Anzahl der Partikel (x_p) sowie die Verlustrate V_{xy} zwischen den Versuchen x und y nach

$$V_{xy} = 100 \cdot \frac{x_{p;x} - x_{p;y}}{x_{p;x}} \quad (7.4)$$

sind in Tabelle 7.5 zusammengestellt:

Tabelle 7.5.: Zusammenstellung der Ergebnisse für die zur Bestimmung der Verlustrate durchgeführten Bestrahlungen. Es ist jeweils die Anzahl an Partikeln (x_p) und die Verlustrate (V_{xy} in %) zwischen zwei Bestrahlungen angegeben. Die Proben 3p und 3f wurden im Karussell bestrahlt, p entspricht jeweils den Graphitplanchets und f den Graphitfolien.

Probe	x_p , 1. Bestrahlung	$\frac{V_{12}}{\%}$	x_p , 2. Bestrahlung	$\frac{V_{23}}{\%}$	x_p , 3. Bestrahlung
1p	66	27	48	21	38
1f	132	22	103	9	94
2p	1193	21	944	55	425
2f	1292	35	842	31	583
3p	1903	28	1369	52	660
3f	1384	9	1256	23	970

² Vermutlich geschah dies durch den Aufprall der Rohrpostkapsel auf dem Boden der Bestrahlungsposition nach dem Transport in der Rohrpost.

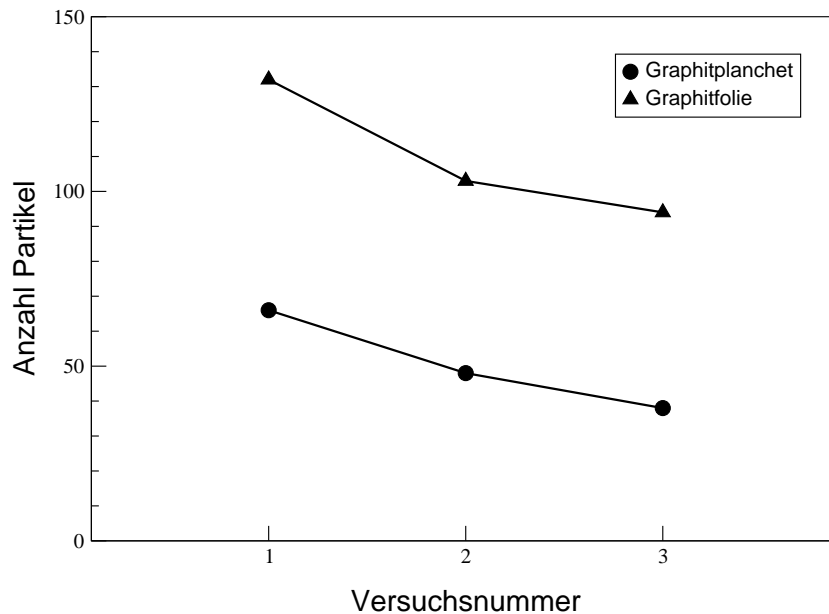


Abbildung 7.8.: Bestimmung der Verlustrate durch wiederholte Bestrahlung derselben Probe (U010-016; 1%, 1.0 μm) in der Rohrpost.

Die gefundenen Partikelzahlen sind in den Abbildungen auf Seite 81 gegen die Versuchsnummern (Bestrahlungen) aufgetragen.

Es ist festzustellen, daß eine erhebliche Anzahl an Partikeln durch den Kontakt der Probe mit dem Detektor und den Beschleunigungen in der Rohrpost vom Probenträger abgelöst werden und vermutlich beim Ablösen des Detektors von der Probe an diesem hängenbleiben.

Ein systematischer Trend ist aus den Ergebnissen nicht abzuleiten. Die Verluste sind weitgehend unabhängig vom Trägermaterial (Graphitfolie bzw. Graphitplanchet) und auch die Vermeidung von größeren mechanischen Belastungen durch die Bestrahlung im Karussell führt zu keiner Verbesserung. Die Konsequenz ist, daß beim Screening von realen Proben mit der Spaltspurmethode ein Verlust von 20-30 % der Partikel in Kauf genommen werden muß, bevor die Proben mit der SIMS untersucht werden können.

7.5. Ergebnisse der Analyse von Wischtestproben

Es wurden einige Wischtestproben mit der Spaltspuranalyse untersucht, um die Praxistauglichkeit der Methode zu überprüfen. Die Bestrahlungszeit war in allen Fällen 5 Minuten. Zum Vergleich wurden Aliquote der Proben mit der SIMS untersucht. Dies erlaubt einen ersten Vergleich der beiden Methoden. Tabelle 7.6 zeigt eine Aufstellung der erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 7.6.: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus der Spaltspuranalyse und der SIMS an realen Wischtestproben. Angegeben ist die Anzahl der gefundenen Partikel für jeweils vier Klassen (Spaltspuranalyse: Partikel mit 3-10, 11-30, 31-50 und >50 Spaltspuren pro Partikel; SIMS: Partikel mit Anreicherungsgraden von 0.5, 0.5-0.7, 0.7-5 und ≥ 10 % ^{235}U).

Probe	Spaltspuranalyse (T/P)				SIMS (% ^{235}U)			
	3-10	11-30	31-50	>50	0.5	0.5-0.7	0.7-5	≥ 10
A	11	7	0	0	0	0	0	0
B	34	14	0	1	4	20	5	0
C	30	11	1	1	5	20	5	0
D	22	19	6	2	5	10	2	1
E	6	4	0	0	0	0	0	0
F	30	14	0	1	0	30	0	0
G	34	10	6	3	0	35	4	1
H	48	78	1	9	5	40	0	2
I	39	11	2	0	5	20	1	0
K	43	30	5	1	2	30	2	0

Die Proben enthielten hauptsächlich Partikel mit 3-10 bzw. 11-30 Spaltspuren, es konnten jedoch auch einige Partikel mit 31-50 oder > 50 Spaltspuren identifiziert werden. Bei letzteren könnte es sich entweder um große Partikel mit einem niedrigen U-235-Gehalt oder kleinere Partikel mit einem höheren U-235-Gehalt handeln. Die Ergebnisse der SIMS liefern für nahezu alle Proben eine Vielzahl an Partikeln mit Anreicherungsgraden, die in der Nähe des Natururans (0.7 % U-235) liegen. Daneben wurden einige Partikel mit abgereichertem Uran (0.5 % U-235) sowie wenige Partikel mit 0.7-5 % U-235 identifiziert. 4 Partikel enthielten ≥ 10 % U-235, die zwei Partikel in Probe H wiesen beispielsweise 25 und 30 % U-235 auf.

Vergleicht man die Ergebnisse der Spaltspurmethode mit denen der SIMS, so stellt

man zunächst fest, daß sich auch ohne Größeninformationen über die Partikel bereits gute Übereinstimmungen für einzelne Partikelklassen ergeben. So stimmt die Klasse 0.5-0.7 % U-235 relativ gut mit den Klassen 3-10 und 11-30 T/P überein. Rechnet man mit Formel 8.2 auf die möglichen Partikelgrößen zurück, so ergibt sich ein Bereich von ca. 1 – 1.5 μm . Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich mit der FT in allen Proben mehr Partikel identifizieren ließen, als mit der SIMS. In den Proben A und E konnten mit der FT 18 bzw. 10 Partikel gefunden werden obwohl in diesen Proben mit SIMS keine Partikel gefunden werden konnten.

Weitere Proben enthielten so viele Partikel, daß ein Auszählen unmöglich war. Eine Abschätzung ergab, daß diese Proben ca. 10000 Partikel enthielten. Sollen entsprechende Proben zukünftig mit der FT untersucht werden, so ist in diesen Fällen ein Verdünnen der Probe erforderlich (siehe Kapitel 8.4).

Als weiterer Praxistest wurden 2 Proben untersucht, die zuvor mit SIMS vermessen wurden. Vor der Spaltspuranalyse wurden die Proben zusätzlich unter einem Rasterelektronenmikroskop untersucht, welches mit einem GSR-Programm (engl. gun shot residue, Schmauchspuranalyse) ausgerüstet war. Dieses Programm ermöglicht die automatisierte Suche nach Partikeln bestimmter Zusammensetzung. Es handelt sich dabei um eine Kombination aus Bildanalyse und schneller Röntgenspektroskopie. Das Programm kann gezielt nach uranhaltigen Partikeln suchen und deren Größe und Position in einer Datei speichern. Später sollten diese Daten eine Zuordnung zu den mit der Spaltspuranalyse erhaltenen Werten erlauben, um einen Anreicherungsgrad für die gefundenen Partikel zu berechnen. Abbildung 7.9 zeigt die für eine Probe gefundene Größenverteilung.

Bei der ersten zu untersuchenden Probe (XA) ergab die SEM-Analyse eine Anzahl von über 8000 uranhaltigen Partikeln. Eine Zuordnung zu den Ergebnissen der Spaltspuranalyse war unter diesen Voraussetzungen nicht möglich. Bei der Analyse des Spaltspurdetektors mußte schließlich festgestellt werden, daß die Identifikation einzelner Partikel bereits schwierig war, weil die gesamte Detektoroberfläche mit einem Meer aus Spaltspuren bedeckt war. Die weitere Auswertung dieser Probe wurde deshalb abgebrochen, eine Verdünnung könnte auch hier die Untersuchung erleichtern.

Für die Wischtestprobe mit der Bezeichnung XB wurde aufgrund der gefundenen

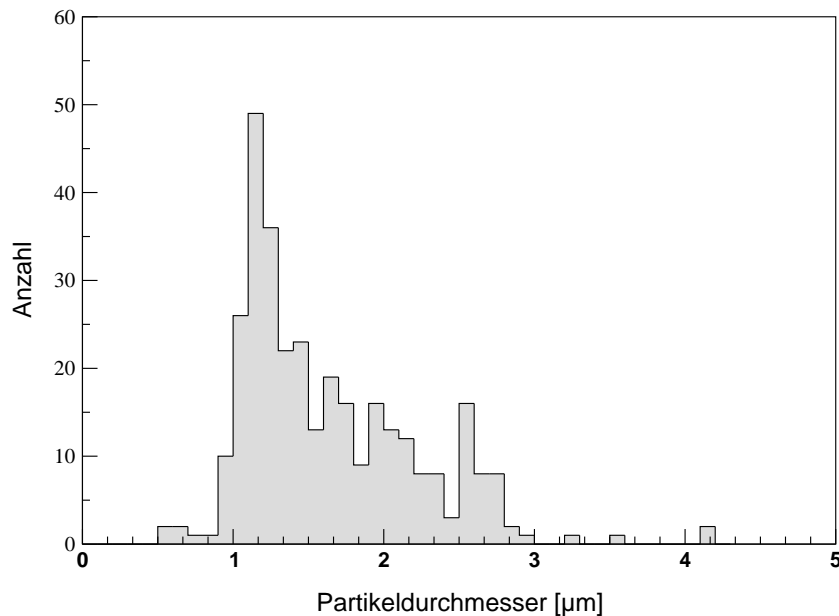


Abbildung 7.9.: Größenverteilung der in der Wischtestprobe XB gefundenen uranhaltigen Partikel.

Partikelgrößen (1-2 μm) eine Bestrahlungszeit von 85 s gewählt.

Die Untersuchung des Detektors ergab eine auszählbare Anzahl an Partikeln mit 20 oder mehr Spaltspuren. Daneben wurde eine erheblich größere Anzahl an Partikeln mit bis zu 10 Spaltspuren pro Partikel gefunden. Die Koordinaten und Meßwerte ($N_{T;\text{meß}}$) wurden für erstere registriert und daraus eine "Karte" der Probe auf Folie ausgedruckt. Mit dem gleichen Maßstab wurde eine zweite Karte für die mit dem SEM gefundenen Partikel erstellt. Da die Probe zuvor bereits mit SIMS untersucht wurden, befand diese sich auf einem runden SIMS-Probenträger aus Graphit. Weil dieser keine Markierungen aufwies, wurde für die Zuordnung der SEM-Ergebnisse zu den Spaltspursternen versucht, die "Sternbilder" der zwei Karten durch Drehen und Verschieben der Folie zur Deckung zu bringen. Dies stellte sich als unmöglich heraus, es konnte deshalb nur eine statistische Zuordnung der beiden Ergebnisse erfolgen. Zu diesem Zweck wurde anhand der im folgenden Kapitel beschriebenen Formel (8.2 auf Seite 93) der Anreicherungsgrad der Partikel für verschiedene Kombinationen aus Partikelgröße und $N_{T;\text{meß}}$ berechnet.

Für den häufigsten Durchmesser von 1.2 μm (siehe Abb. 7.9) ergibt sich daraus ein

Tabelle 7.7.: Aufstellung der Ergebnisse aus der Spaltspuranalyse der Wischtestproben XB. Die Partikel sind in 4 Klassen mit $10(\pm 5)$ T/P, $20(\pm 5)$ T/P, $30(\pm 5)$ T/P und >40 T/P eingeteilt. Für jede Klasse ist der Anreicherungsgrad bei Annahme verschiedener Partikelgrößen angegeben.

Partikeldurchmesser μm	10 T/P	20 T/P	30 T/P	>40 T/P
1.0	≤ 3 %	8 %	29 %	-
1.2	≤ 2 %	5 %	17 %	≥ 74 %
1.4	≤ 1 %	3 %	11 %	≥ 46 %
1.6	≤ 1 %	2 %	7 %	≥ 31 %
1.8	-	1 %	5 %	≥ 22 %
2.0	-	1 %	4 %	≥ 16 %

”Untergrund” an Partikeln mit einem Anreicherungsgrad von ≤ 2 %, eine Anzahl an Partikeln mit Anreicherungsgraden zwischen 5 und 17 % sowie einige hochangereicherte Partikel. Das Ergebnis mit SIMS für diese Probe ergab eine Vielzahl von Partikeln mit ca. 0.7 % ^{235}U , einige mit 3.7 % und wenige mit rund 50 % ^{235}U . Zum Vergleich sind die Ergebnisse von SIMS und FT (Annahme: $d=1.2 \mu\text{m}$) in Tabelle 7.8 einander gegenübergestellt.

Tabelle 7.8.: Gegenüberstellung der SIMS- und FT-Ergebnisse für die Wischtestprobe XB. Es ist jeweils die Häufigkeit der Partikel für die jeweilige Klasse (0-3 %, 3-10 %, 10-20 % und ≥ 20 %) angegeben. Die Angaben für die Spaltspuranalyse beziehen sich auf den häufigsten Durchmesser der Probe: $d = 1.2 \mu\text{m}$.

A_{235} :	0-3 %	3-10 %	10-20 %	≥ 20 %
FT:	≥ 100	17	16	14
SIMS:	65	11	0	3

Auch für die Probe XB konnten mit der FT mehr Partikel entdeckt werden als mit der SIMS, die Übereinstimmung für die Anreicherungsgrade ist gut, wenn man berücksichtigt, daß die Bestimmung der Größe individueller Partikel wegen der fehlenden Markierungen auf dem Probenträger nicht möglich war.

7. *Ergebnisse der Spaltspuranalyse von Uranoxidpartikeln*

8. Diskussion und Ausblick

In den folgenden Abschnitten werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefaßt und unter Berücksichtigung der in der Einleitung aufgestellten Anforderungen diskutiert.

8.1. Herstellung von Referenzpartikeln aus Uranoxid

Es konnte gezeigt werden, daß Uranoxidpartikel mit Größen um $1\ \mu\text{m}$ durch Spraypyrolyse von Uranylнитratlösungen hergestellt werden können. Bei der Verwendung von zertifizierten Ausgangsmaterialien lassen sich auf diese Weise Partikel mit definierter Isotopenzusammensetzung erzeugen (Kapitel 6.4), die sich als Referenz- und Kalibrierstandard für verschiedene analytische Methoden wie die Sekundärionenmassenspektrometrie oder die Spaltspuranalyse einsetzen lassen. Trotz der durch den Herstellungsprozeß bedingten Unsicherheit bei der Dichte der Partikel haben diese eine sehr schmale Größenverteilung. Die Bildung von Agglomeraten läßt sich durch Verändern experimenteller Parameter (Dispersionsstrom) gut unterdrücken (Kapitel 6.3).

Bei Bedarf sollte auch die Herstellung von Partikeln anderer Zusammensetzung (z.B. Plutoniumoxid) auf gleichem Wege möglich sein, bei Materialien mit einer höheren spezifischen Radioaktivität sind jedoch Modifikationen beim experimentellen Aufbau notwendig. So kann durch die Konstruktion eines an die experimentellen Parameter (Partikelgröße, Luftströme) angepaßten virtuellen Impaktors die Ausbeute verbessert werden, um den Verlust von hochaktiven Materialien zu verringern.

8.2. Spaltspuranalyse der Referenzpartikel

Bei der Spaltspuranalyse konnten neben den Referenzpartikeln häufig auch Agglomerate identifiziert werden, die ungefähr doppelt so viele Spaltspuren erzeugten. Die Nachweiseffizienz für Spaltspuren folgt einem nichtlinearen Zusammenhang, da sich Spaltspuren gegenseitig überdecken können und so ein zu niedriger Wert gemessen wird. Ein analoges Phänomen ist die Totzeit bei Detektorsystemen, aus diesem Grund wurde für die Modellierung einer Effizienzkurve die Funktion für die Totzeitkorrektur nach entsprechender Modifikation eingesetzt. Die Kurve wurde an die experimentellen Daten angefitet und ergab Nachweiseffizienzen von 0.27-0.64 für den kalibrierten Meßbereich (Kapitel 7.2.2):

$$N_T = \frac{N_{T;\text{meß}}}{0.64 - 0.017 N_{T;\text{meß}}} \quad (8.1)$$

Die nichtlineare Nachweiseffizienz hat zur Folge, daß sich die Ergebnisse für verschiedene Bestrahlungszeiten, Anreicherungsgrade und Partikelgrößen nicht direkt miteinander vergleichen lassen. So erhöht sich zum Beispiel die Anzahl an gemessenen Spaltspuren pro Partikel nur von 10 auf 16, wenn man die Bestrahlungszeit verdoppelt. Will man eine leicht anwendbare Tabelle zur schnellen Bestimmung des Anreicherungsgrades eines Partikels ohne Anwendung von Formeln erstellen (wie in [12] vorgeschlagen), so kann diese Tabelle nur einen kleinen Bereich der möglichen Durchmesser/Anreicherungsgrad-Kombinationen bei vorgegebenem Neutronenfluß wiedergeben. Auf diese Weise können aber "Erkennungstafeln" für die am häufigsten auftretenden Versuchsbedingungen angefertigt werden. Wie in Abschnitt 8.5 diskutiert, läßt sich darüber hinaus ein "Alarm" für hochangereicherte Partikel festlegen, der beim Überschreiten eines bestimmten Wertes für N_T ausgelöst wird.

8.3. Spaltspuranalyse von Wischtestproben

Die Ergebnisse der Spaltspuranalysen an Wischtestproben zeigen, daß damit eine Lokalisierung von uranhaltigen Partikeln und eine Abschätzung des Anreicherungsgrades bei bekannter Partikelgröße möglich ist. Es hat sich aber gezeigt, daß die Zuordnung

der Ergebnisse zu den mittels SEM erhaltenen Partikelgrößen ohne die Anbringung von Markierungen auf der Probe nicht möglich ist (siehe nächster Abschnitt). Im Vergleich mit der SIMS findet man mit der Spaltspuranalyse rund doppelt so viele Partikel in identischen oder aliquoten Proben eines Wischtuchs. In wenigen Fällen findet man mit der FT sogar Partikel in Proben, bei denen mit der SIMS keine Partikel gefunden wurden. Die gefundenen Anreicherungsgrade sind – unter Berücksichtigung des statistischen Charakters für die in dieser Arbeit erhaltenen FT-Ergebnisse – für beide Methoden vergleichbar. Ein besserer Vergleich der Methoden kann durch weitere Experimente, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden, aufgestellt werden.

8.4. Ausblick

Diese Arbeit hat gezeigt, daß die Spaltspuranalyse nicht nur zum Screening von Wischttestproben eingesetzt werden kann, sondern darüber hinaus die Abschätzung des Anreicherungsgrades einzelner Partikel und damit eine Klassifizierung in LEU/HEU-Partikel möglich ist. Vor einem routinemäßigen Einsatz der Methode sollten jedoch noch einige Versuche durchgeführt werden, die im folgenden kurz diskutiert werden:

Verdünnungen

Bei Proben, die eine sehr große Anzahl an Partikeln enthalten, muß vor der Spaltspuranalyse eine Verdünnung vorgenommen werden, damit der mittlere Abstand zwischen benachbarten Partikel größer ist als der durchschnittliche Radius eines Spaltspursterne ($\approx 20 \mu\text{m}$). Durch einige Versuche an entsprechenden Proben sollte sich eine standardisierte Vorgehensweise für diese Fälle entwickeln lassen.

Markierungen

Für eine größtmögliche Kompatibilität der verschiedenen in der Partikelanalytik zum Einsatz kommenden Methoden, müssen die Proben Markierungen aufweisen, die als Koordinatenursprung für die Lokalisierung der Partikel benötigt werden. Hier sind verschiedene Möglichkeiten denkbar, z.B. könnte man die Markierungen mit einem Laser auf dem Graphitträger anbringen. Nach dem Auflegen des (transparenten) Spaltspurdetektors könnte eine weitere Markierung, die positionsgleich mit der ersten Markie-

rung ist, auf dem Detektor angebracht werden. Auch hier sind einige Experimente erforderlich, um eine standardisierte Methode zu entwickeln.

Bildanalyse

In dieser Arbeit wurde die Bildanalyse ausschließlich zur Bestimmung der Größenverteilungen von Partikeln aus SEM-Bildern verwendet. Ein weiteres mögliches Einsatzgebiet wäre die (halb)-automatische Aufnahme und Analyse von Spaltspurdetektoren mit einem entsprechend ausgestatteten optischen Mikroskop (Mikroskop mit Scanningtisch, beide durch einen Computer ansteuerbar). Für diese Anwendung wäre die Entwicklung von speziellen Programmen oder Makros (z.B. für das im Institut vorhandenen KS400-System) und deren Praxistest nötig. In der Literatur sind bereits Ansätze für die automatische Analyse von Kernspuren publiziert, die sich eventuell an die speziellen Anforderungen der Partikelanalytik anpassen lassen [44, 45].

Bestimmung des Anreicherungsgrades

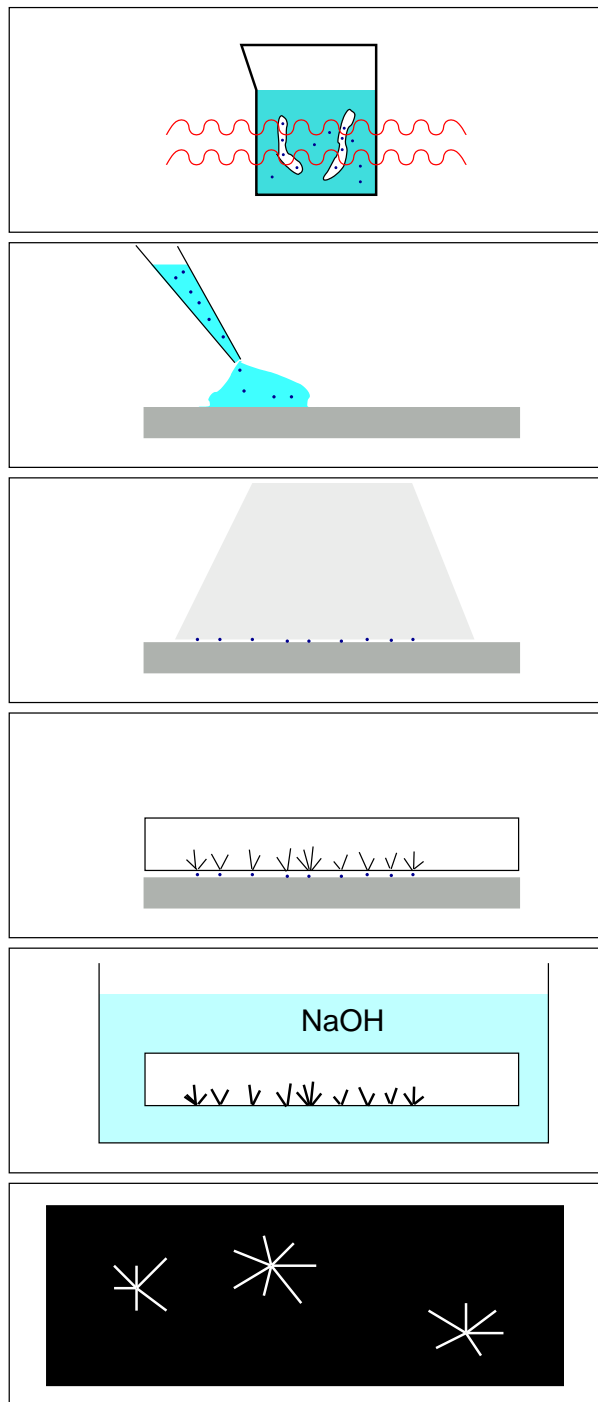
Um einen besseren Vergleich zwischen FT- und SIMS-Ergebnissen hinsichtlich der ermittelten Anreicherungsgrade anzustellen, sollten weitere Mischproben analysiert werden, die beispielsweise eine kleine Anzahl hochangereicherter Partikel neben einer Vielzahl an Partikeln niedriger Anreicherungsgrade (z.B. einer entsprechenden realen Wischtestprobe) enthalten. Zuvor sollte jedoch die weiter oben besprochene Markierungstechnik entwickelt sein, damit direkte Aussagen über einzelne Partikel (durch Kombination der FT- und SEM-Ergebnisse) möglich sind.

8.5. **Vorschlag für die künftige Vorgehensweise bei der Analyse realer Proben**

Aus den experimentellen Befunden dieser Arbeit sowie den im vorigen Abschnitt vorgeschlagenen weiteren Experimenten läßt sich ein Schema für die Analyse unbekannter Proben (Wischttestproben) mit der Spaltspuranalyse aufstellen. Hauptziel soll dabei die Identifikation von Partikeln aus hochangereichertem Uran (HEU) sein. Abbildung 8.1 gibt dieses Schema wieder.

Zunächst wird die Probe mit Ethanol im Ultraschallbad behandelt, um die Partikel in Suspension zu bringen (1). Alternativ kann hier auch eine modifizierte Probenvorbereitung, wie z.B. das Veraschen der Wischtücher mit einem Plasmaasher, zum Einsatz kommen. Die Suspension wird auf die Probenträger aufgebracht und das Lösemittel verdampft (2). Für eine eindeutige Zuordnung der Ergebnisse zu den Partikeln auf der Probe sollte der Probenträger eine oder mehrere Markierungen enthalten, die als Koordinatenursprung für die verschiedenen zum Einsatz kommenden Methoden dienen sollen. Nach dem Bedampfen mit einer dünnen Graphitschicht (3) schließt sich die Größenmessung der in der Probe befindlichen Uranpartikel an. Dies kann automatisiert mit einem Rasterelektronenmikroskop erfolgen, welches mit einer GSR-Software ausgestattet ist. Die Probe wird daraufhin mit einem Spaltspurdetektor versehen (4) und in einem Reaktor mit thermischen Neutronen bestrahlt. Die Probenhalterungen sollten dabei so beschaffen sein, daß ein Verrutschen des Detektors gegen die Probe nicht möglich ist. Weiterhin sollte die Positionierung des Detektors so erfolgen, daß sich die auf dem Probenträger befindlichen Markierungen auf den Detektor übertragen lassen. Das Ablösen und Entwickeln der Detektoren (5) erfolgt nach der in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Methode durch Aufkleben der Detektoren auf Objektträger und anschließendes Ätzen mit Natronlauge. Das Auszählen der Spaltspuren (6) erfolgt unter einem optischen Mikroskop mit einem 20x-Objektiv. Hier kann eine Automatisierung durch den Einsatz von Bildanalysesoftware die Analyse der Detektoren erheblich vereinfachen.

Die Bestrahlungszeit bzw. der Neutronenfluß richtet sich nach den gefundenen Partikelgrößen, die aus der Messung mit dem Elektronenmikroskop bekannt sind. Durch Kombinieren der Formeln 2.2, 5.2 und 7.2 (Seiten: 10, 45 und 76) kann folgende Formel



1. Ablösen der Partikel von den Baumwolltüchern im Ultraschallbad. (evtl. Veraschen im Plasmaasher).

2. Auftropfen der Suspension auf Probenträger aus Graphit. Anbringen von Markierungen als Koordinatenursprung.

3. Bedampfen der Proben mit einer dünnen Graphitschicht. Anschließend Größenmessung im SEM mit einem GSR-Programm.

4. Auflegen des Spaltspurdetektors und Bestrahlung im Reaktor.

5. Ablösen und Entwickeln des Detektors.

6. Auszählen der Spaltspuren (evtl. computergestützt) und Zuordnung zu den Größenmessungen.

Abbildung 8.1.: Vorgeschlagene Vorgehensweise für die Spaltspuranalyse von realen Proben (z.B. Wischtests).

Tabelle 8.1.: Integraler Neutronenfluß Φ_i für die Bestrahlung von Partikeln verschiedener Durchmesser d in unbekanntenen Proben. Daneben sind die Ergebnisse aus der Berechnung des Anreicherungsgrades A_{235} für verschiedene Meßwerte $N_{T;\text{meß}}$ angegeben.

$\frac{d}{\mu\text{m}}$	$\frac{\Phi}{10^{12}\text{cm}^{-2}}$	$\frac{A_{235}(N_{T;\text{meß}} = 5)}{\%}$	$\frac{A_{235}(N_{T;\text{meß}} = 10)}{\%}$	$\frac{A_{235}(N_{T;\text{meß}} = 20)}{\%}$
0.6	200	4(2)	10(5)	30(16)
0.8	100	3(2)	8(4)	25(12)
1.0	50	4(2)	8(4)	26(12)
1.2	20	5(3)	12(5)	37(18)
1.5	10	5(3)	12(5)	38(18)
2.0	5	4(2)	10(4)	32(15)
2.5	2	6(3)	13(5)	41(19)
3.0	2	3(2)	8(3)	24(11)

für die Berechnung des Anreicherungsgrades aus den Parametern Partikeldurchmesser d , integraler Neutronenfluß Φ_i sowie dem Meßwert $N_{T;\text{meß}}$ aufgestellt werden:

$$A_{235} = 100 \cdot \frac{N_{T;\text{meß}}}{0.64 - 0.017 \cdot N_{T;\text{meß}}} \cdot \frac{6 \cdot M}{N_L \cdot d^3 \cdot \rho \cdot \sigma_f \cdot \Phi_i} \quad (8.2)$$

$$A_{235} = 100 \cdot \frac{N_{T;\text{meß}}}{0.64 - 0.017 \cdot N_{T;\text{meß}}} \cdot \frac{1.95 \cdot 10^{11}}{\left(\frac{d}{\mu\text{m}}\right)^3 \cdot \left(\frac{\Phi_i}{\text{cm}^{-2}}\right)} \quad (8.3)$$

Durch Einsetzen des Meßwertes $N_{T;\text{meß}}$, des Neutronenflusses $\Phi_{n;\text{therm.}}$ und des Partikeldurchmessers d läßt sich damit direkt der Anreicherungsgrad eines Partikels berechnen. Für einige häufig in realen Proben vorkommende Partikeldurchmesser sind die Werte zusammen mit dem Neutronenfluß in Tabelle 8.1 zusammengefaßt. Der Neutronenfluß wurde jeweils so gewählt, daß Partikel, die einen Anreicherungsgrad von ca. 10 % aufweisen, 10 Spaltspuren erzeugen, eindeutig als HEU einzustufende Partikel ergeben 20 oder mehr Spaltspuren. Die Fehler wurden nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung [43] berechnet. Dabei wurde für $N_{T;\text{meß}}$ der nach der Poisson-Statistik geltende Fehler $\sigma = \sqrt{x}$, für m und t die aus dem Fit erhaltenen Unsicherheiten und für $\Phi_{n;\text{therm.}}$ der in Abschnitt 7.1 bestimmte Fehler von 5 % eingesetzt.

Abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Partikel sind auch die Größen M und ρ mit einem Fehler behaftet. Geht man davon aus, daß die Partikel aus Uranoxid bestehen, so ist das auf Uran normierte Molgewicht für die verschiedenen Oxide UO_x (270 g/mol für UO_2 , 280.7 g/mol für U_3O_8 und 286 g/mol für UO_3) wegen der sehr viel größeren Masse des Urans mit einem vergleichsweise kleinen Fehler von 3 % behaftet. Die Dichten für die Oxide liegen zwischen 7 g/cm³ für U_3O_8 und 11 g/cm³ für UO_2 [46, 47, 48], daraus resultiert ein Fehler von 32 % für den Mittelwert von 8.8 g/cm³.

Eine Abschätzung des Fehlers für das aus d berechnete Volumen d^3 ist relativ schwierig, weil die Formel davon ausgeht, daß die Partikel kugelförmig sind. Bei den in realen Proben vorkommenden Abweichungen von dieser idealen Form ist die Berechnung des tatsächlichen Volumens nur unter der Annahme eines mittleren Durchmessers möglich. Die Bildanalyse des GSR-Programms liefert dazu den aus den Durchmessern für die x- und y-Achse gemittelten Wert. Hinzu kommt die Genauigkeit des Elektronenmikroskops selbst, die in der Regel etwa 3 % beträgt. Als vorsichtige Abschätzung wurde unter diesen Voraussetzungen ein Fehler von 5 % für d eingesetzt. Das hat zur Folge, daß das Volumen für kleine Partikel mit einer entsprechend großen Unsicherheit behaftet ist (25 % für 0.6 μm) während bei größeren Partikeln der Fehler deutlich kleiner ist (5 % für 3 μm).

Insgesamt liegen damit die Fehler bei teilweise über 50 % für den Anreicherungsgrad. Legt man die "Alarmgrenze" für HEU-Partikel entsprechend hoch, so können mit der Spaltspuranalyse trotz des hohen Fehlers Partikel mit hochangereichertem Uran identifiziert werden ($A_{235} > 20$ % für eine Alarmgrenze von 40 %).

Für die in Tabelle 8.1 berechneten Fälle kann ein "Alarm" für alle in der letzten Spalte aufgeführten Partikel ($N_{T;\text{meß}} \geq 20$ T/P) ausgelöst werden, auch wenn diese im Rahmen der Statistik noch einen Anreicherungsgrad von unter 20 % aufweisen können.

Bei der Spaltspuranalyse muß weiterhin beachtet werden, daß neben U-235 auch andere Isotope wie ²³⁹Pu durch Beschuß mit thermischen Neutronen spalten können und deshalb ebenfalls mit der Spaltspurmethode erfaßt werden. Eine Unterscheidung zwischen uranhaltigen und plutoniumhaltigen Partikeln ist deshalb nicht möglich.

Anhang

A. KS400-Makro zur Analyse von SEM-Bildern

```
1 #-----
2 # MACRO:          size_distrib.mcr
3 # ABSTRACT:       Misst die Größenverteilung
4 #                 von Partikeln in SEM-Bildern
5 #
6 # SYSTEM:         KSXXX - Version 2.0, 3.0
7 # OPTIONS:
8 # IMAGES:
9 # LUT:
10 # DATABASE:
11 # AUTHORS:        Olaf Stetzer
12 # HISTORY:        Version 1.1 -- 6.8.2000
13 #-----
14 imgdelete "*"
15 showwindow "Display",1
16 showwindow "Messages",1
17 write "@"
18 Gclear 0
19
20 #
21 # Verzeichnis der SEM-Bilder abfragen
22 #
23 while 1
24     BildVerzeichnis="c:/Daten/SEM/Uranpartikel/"
25     read BildVerzeichnis,"Verzeichnis für SEM-Bilder:"
26     if feexist(BildVerzeichnis) == 2 : break
27 endwhile
28 imgsetpath BildVerzeichnis
29
30 #
31 # Datenbank definieren
```

A. KS400-Makro zur Analyse von SEM-Bildern

```
32 #
33
34 while 1
35     Datenbank := "Datenbank"
36     read Datenbank, "Dateiname für Meßergebnisse:"
37     if DBexist(Datenbank) == 0 : break
38     MByesno "Datei existiert! Überschreiben?"
39     if _STATUS == 1 : break
40 endwhile
41
42 #
43 # Kalibration laden
44 #
45 Vergroesserung := "2620x_neu"
46 read Vergroesserung, "Vergroesserung (Kalibration):"
47 MSload Vergroesserung
48 Anzahl:=20
49 read Anzahl, "Anzahl der Bilder:"
50 append:=0
51 Bild:="Bild 1"
52
53 #
54 # Messung
55 #
56 for i=1, i<=Anzahl, i=i+1
57     # Bildeinzug und Verarbeitung
58     Bild="Bild_" + string(i)
59     !imgload Bild,1
60     write imgload_1
61     normalize 1,2,30
62     disaut 2,3,0,1
63     binfill 3,4
64     binopen 4,5,6,1
65     binscrap 5,6,0,50,0
66     separate 6,7,7,0,0,0
67     # falsch erkannte Objekte deselektieren!
68     !MSmeasmask 7,2,Datenbank,append,1,10
69     append=1
70 endfor
71
72 #
73 # Darstellung der Ergebnisse als Histogramm
74 #
75 datahisto Datenbank, "DCIRCLE", 0,40,0.000000,2,100.000000, "Größenverteilung"
76
```

B. Größenverteilungen

B.1. Partikel mit abgereichertem Uran

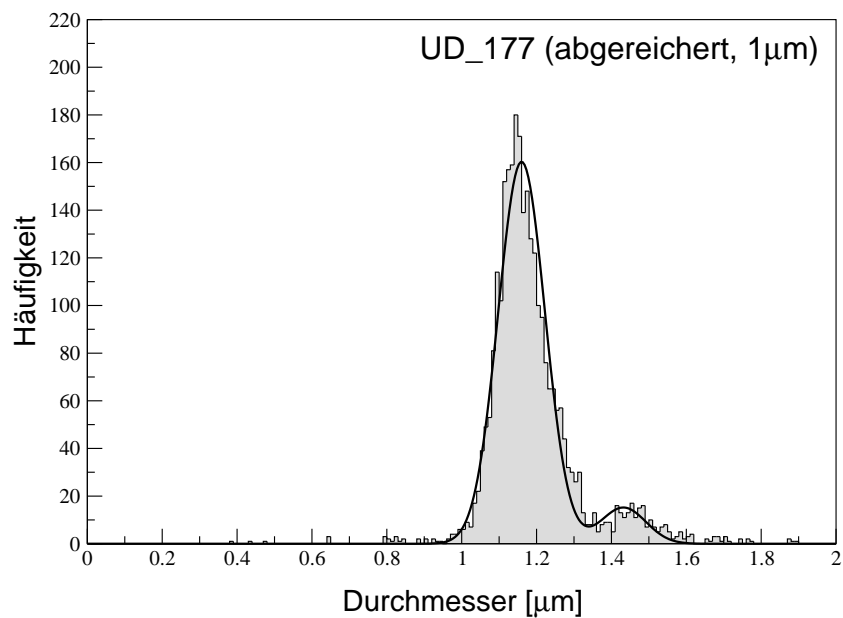


Abbildung B.1.: Größenverteilung Versuch UD-177 (abgereichertes Uran, 1 μm nomineller Durchmesser)

B.2. Partikel mit 1% angereichertem Uran

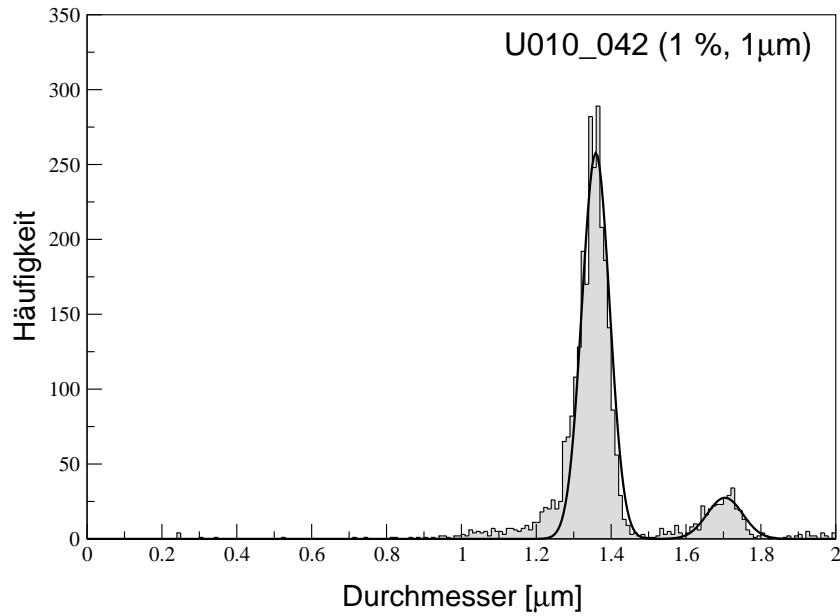


Abbildung B.2.: Größenverteilung Versuch U010-042 (1% Anreicherung, 1 μ m nomineller Durchmesser)

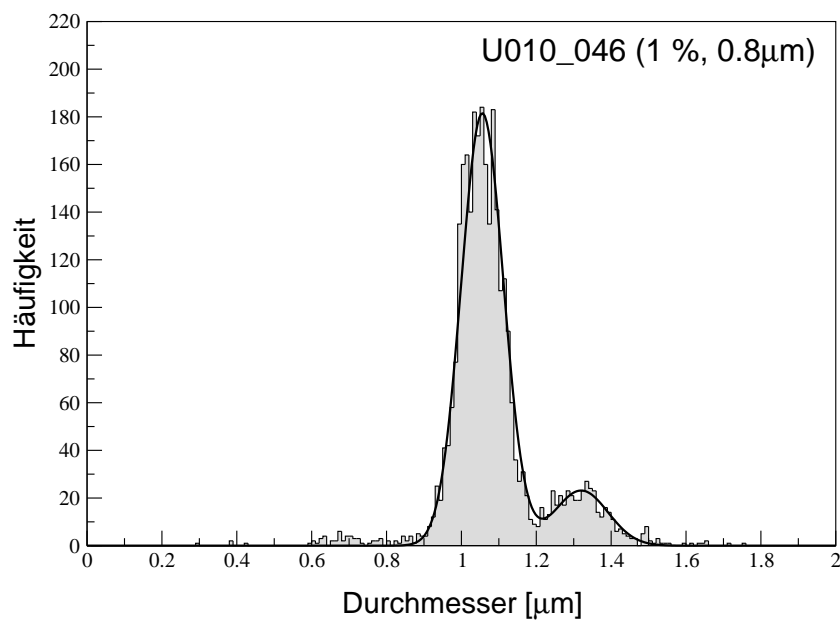


Abbildung B.3.: Größenverteilung Versuch U010-046 (U010-045) (1% Anreicherung, 0.8 μ m nomineller Durchmesser)

B.3. Partikel mit 3% angereichertem Uran

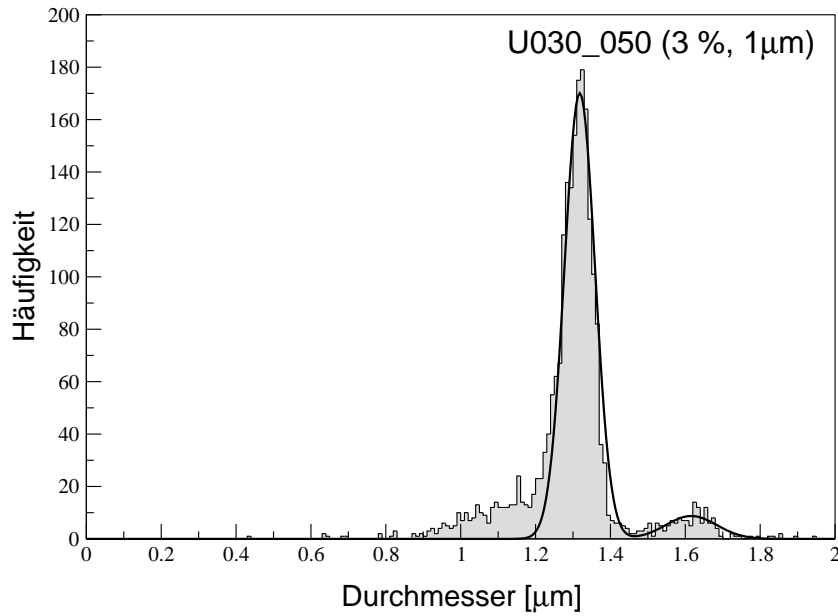


Abbildung B.4.: Größenverteilung Versuch U030-050 (U030-049) (3% Anreicherung, 1 μm nomineller Durchmesser)

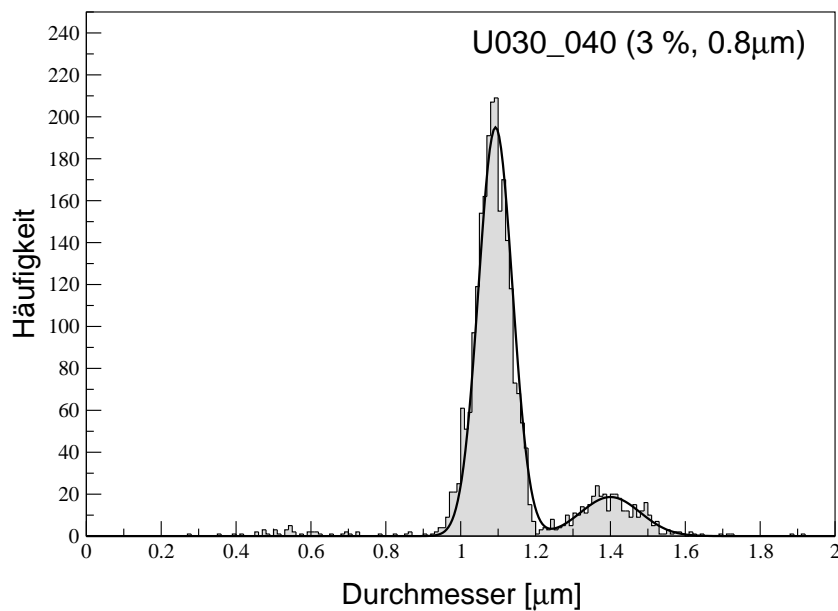


Abbildung B.5.: Größenverteilung Versuch U030-040 (U030-041) (3% Anreicherung, 0.8 μm nomineller Durchmesser)

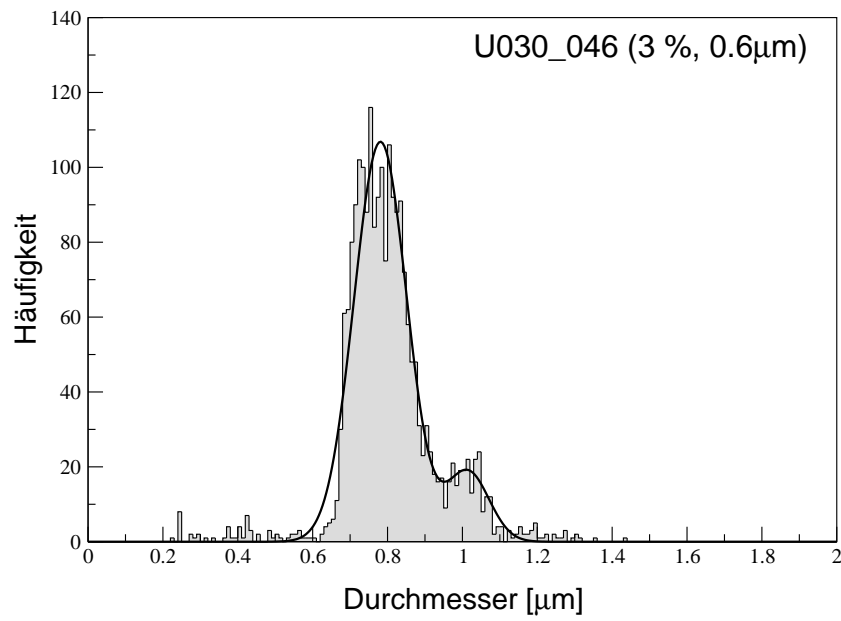


Abbildung B.6.: Größenverteilung Versuch U030-046 (3% Anreicherung, 0.6 μm nomineller Durchmesser)

B.4. Partikel mit 10% angereichertem Uran

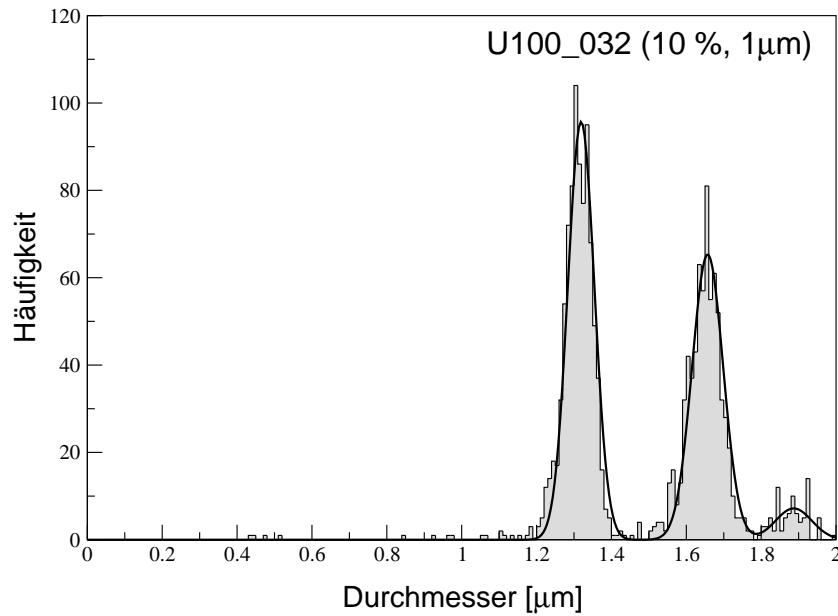


Abbildung B.7.: Größenverteilung Versuch U100-032 (10% Anreicherung, 1 μ m nomineller Durchmesser)

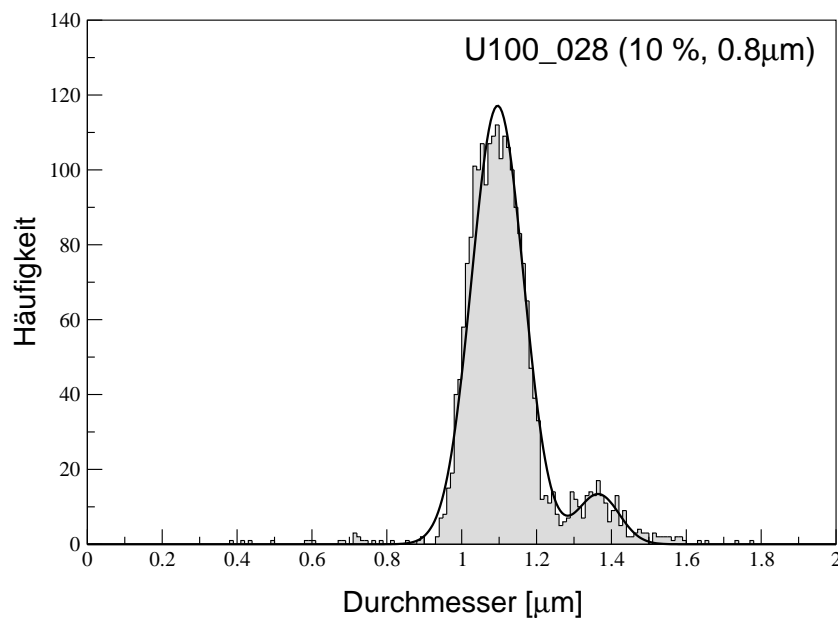


Abbildung B.8.: Größenverteilung Versuch U100-028 (U100-027) (10% Anreicherung, 0.8 μ m nomineller Durchmesser)

B. Größenverteilungen

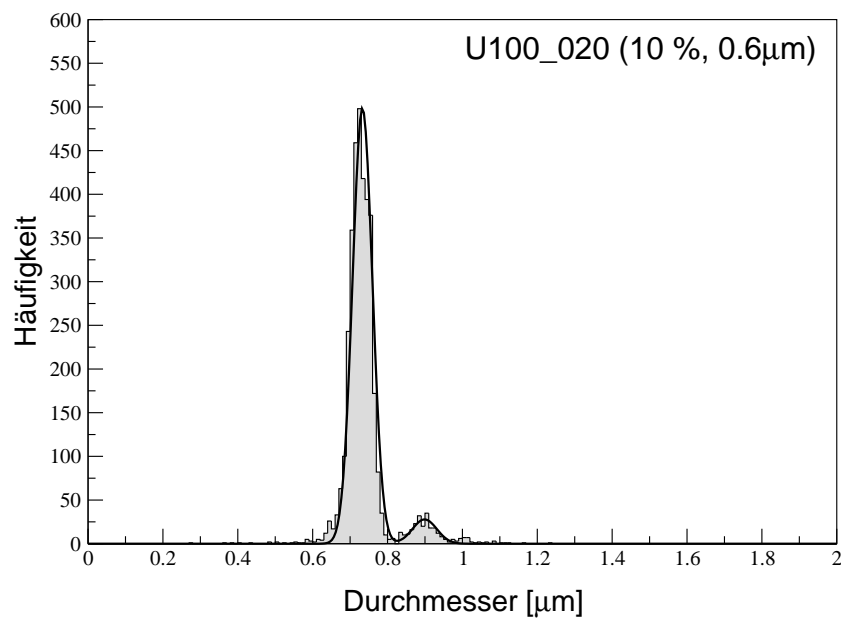


Abbildung B.9.: Größenverteilung Versuch U100-020 (U100-021) (10% Anreicherung,
0.6 µm nomineller Durchmesser)

B.5. Partikel mit 50% angereichertem Uran

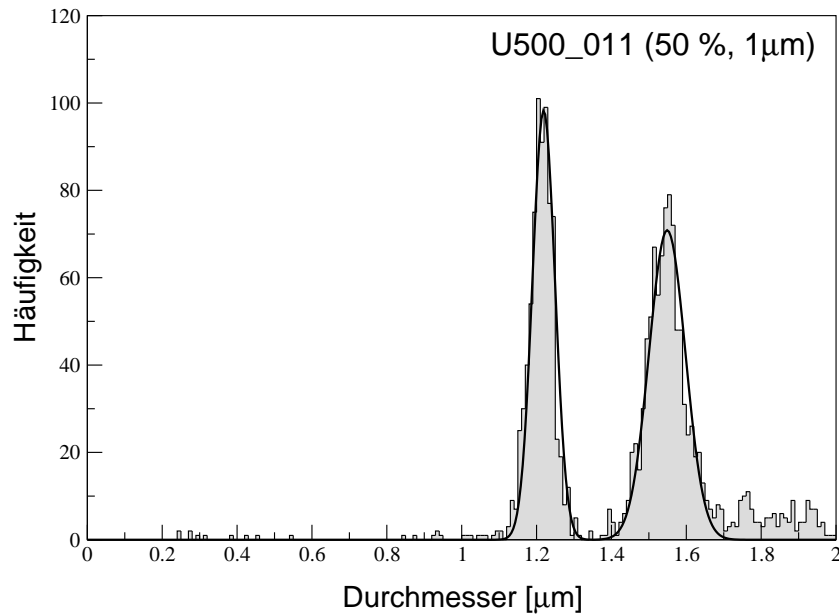


Abbildung B.10.: Größenverteilung Versuch U500-011 (50% Anreicherung, 1 μ m nomineller Durchmesser)

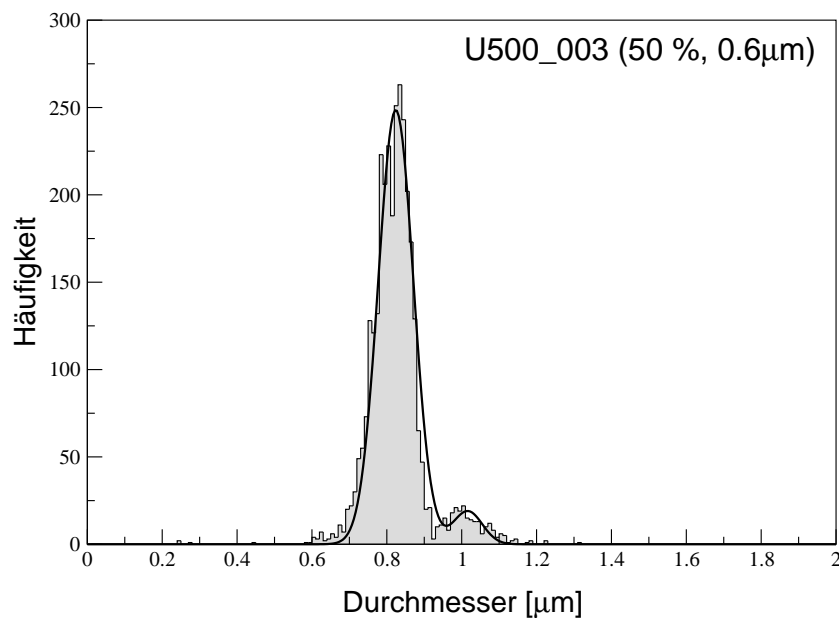


Abbildung B.11.: Größenverteilung Versuch U500-003 (U500-002) (50% Anreicherung, 0.6 μ m nomineller Durchmesser)

B.6. Partikel mit 90% angereichertem Uran

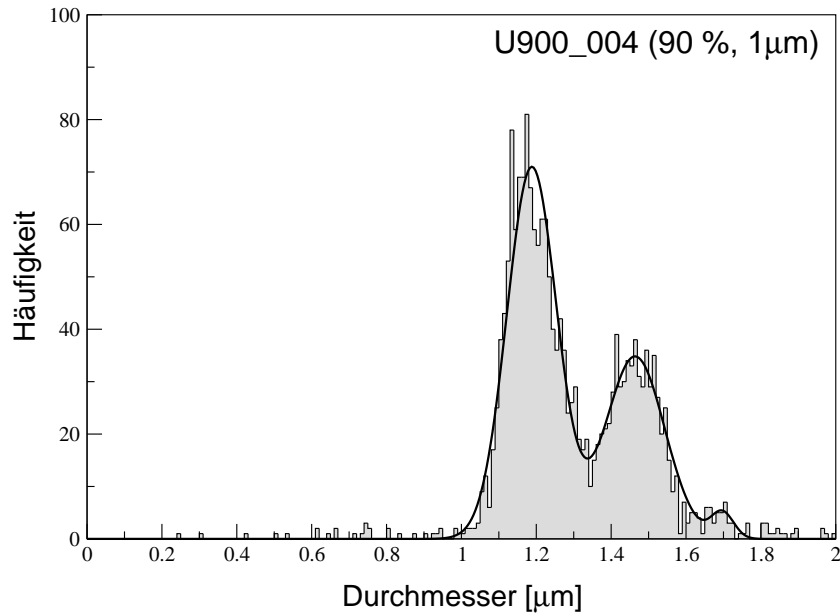


Abbildung B.12.: Größenverteilung Versuch U900-004 (90% Anreicherung, 1 μm nomineller Durchmesser)

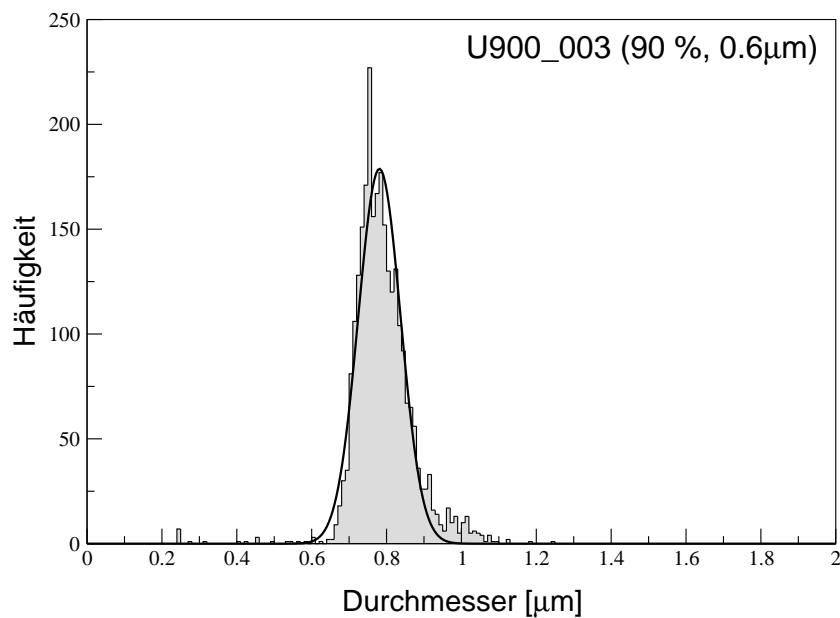


Abbildung B.13.: Größenverteilung Versuch U900-003 (90% Anreicherung, 0.6 μm nomineller Durchmesser)

C. Spaltspurverteilungen

C.1. Partikel mit abgereichertem Uran

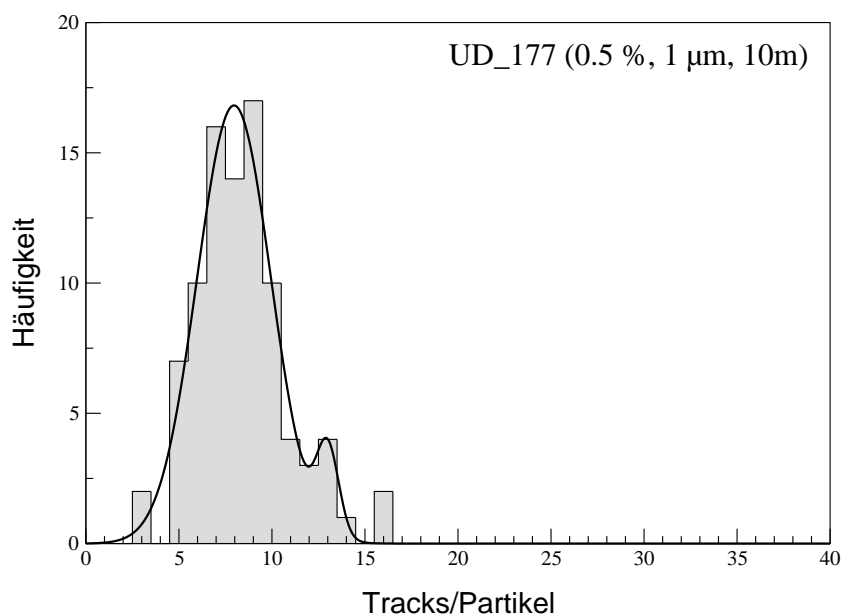


Abbildung C.1.: Spaltspurverteilung Versuch UD-177-10m (0.5 % Anreicherung, 1 μm nomineller Durchmesser, 10 min Bestrahlungszeit)

C.2. Partikel mit 1% angereichertem Uran

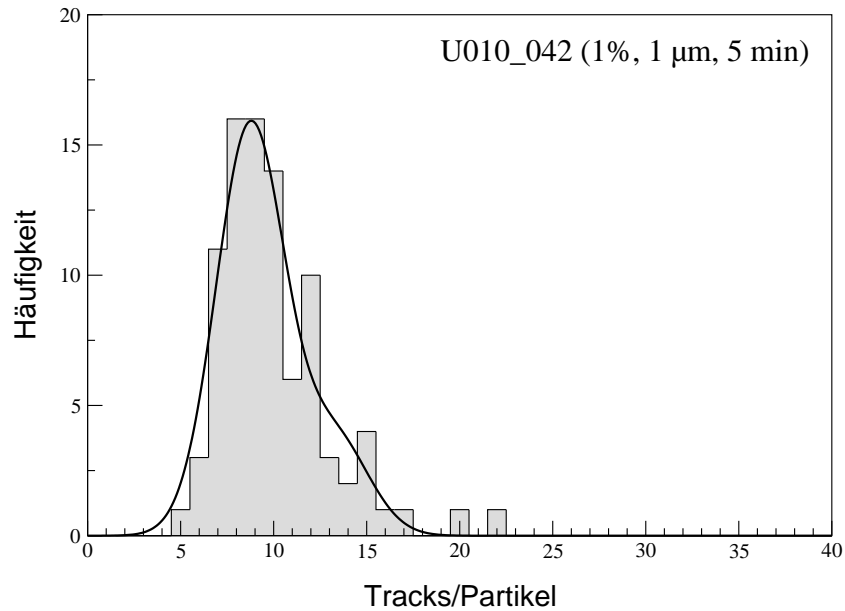


Abbildung C.2.: Spaltspurverteilung Versuch U010-042-5m (1% Anreicherung, 1 μm nomineller Durchmesser, 5 min Bestrahlungszeit)

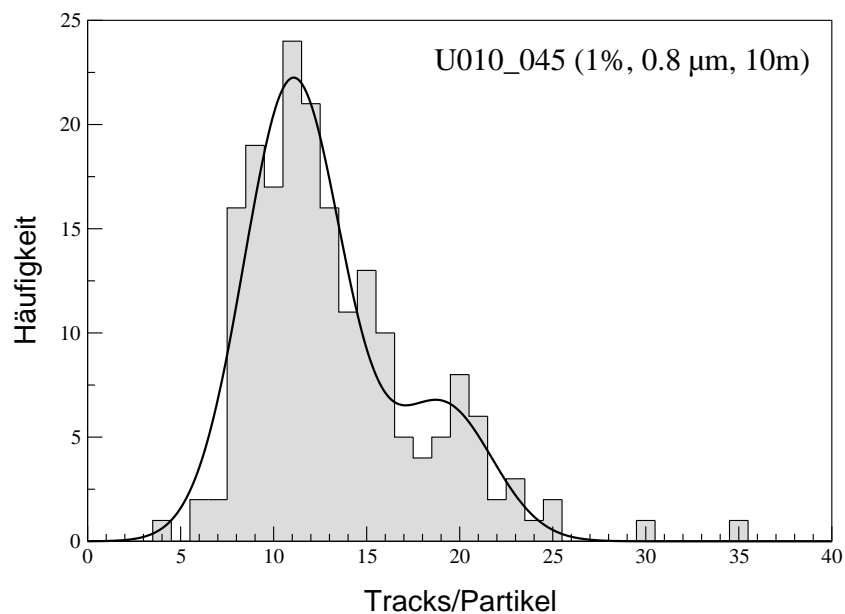


Abbildung C.3.: Spaltspurverteilung Versuch U010-045-10m (1% Anreicherung, 0.8 μm nomineller Durchmesser, 10 min Bestrahlungszeit)

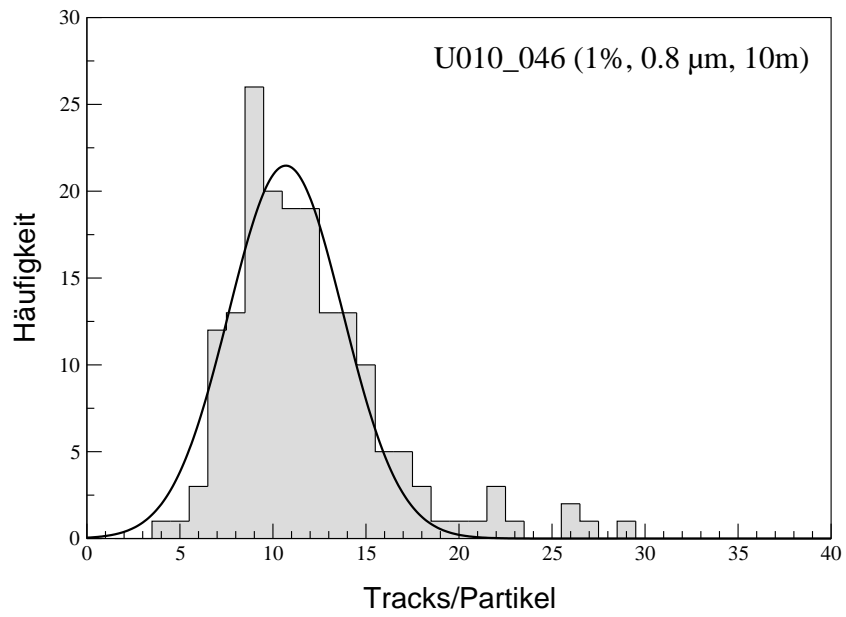


Abbildung C.4.: Spaltspurverteilung Versuch U010-046-10m (1% Anreicherung, 0.8 μm nomineller Durchmesser, 10 min Bestrahlungszeit)

C.3. Partikel mit 2% angereichertem Uran

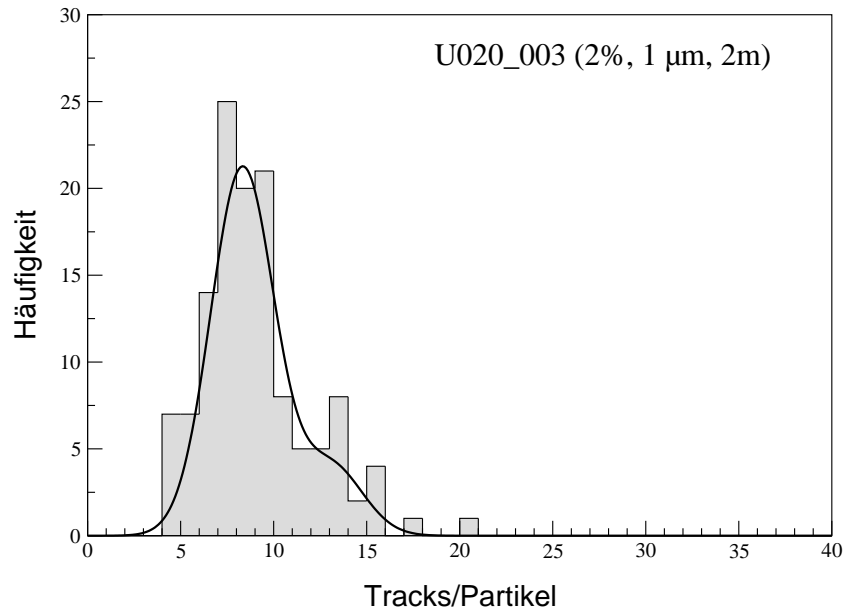


Abbildung C.5.: Spaltspurverteilung Versuch U020-003-3m (2% Anreicherung, 1 μm nomineller Durchmesser, 3 min Bestrahlungszeit)

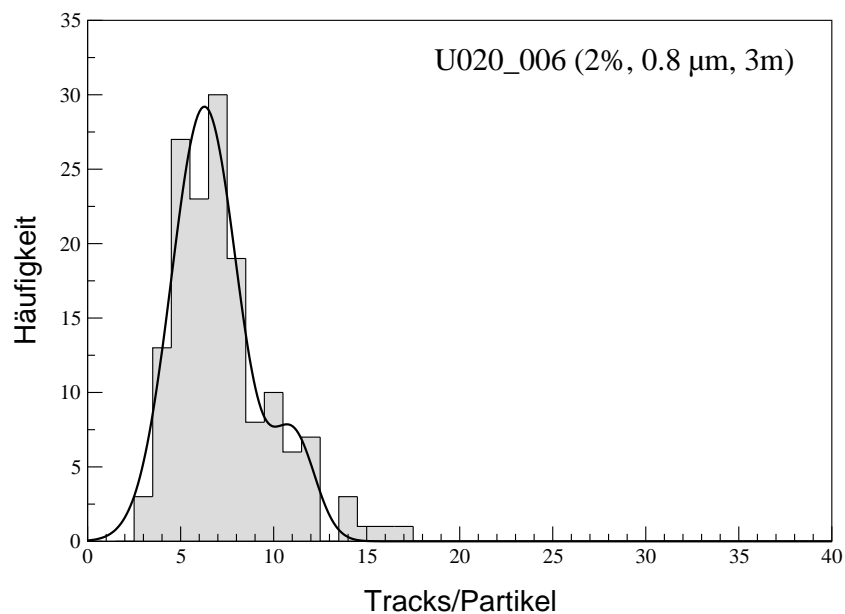


Abbildung C.6.: Spaltspurverteilung Versuch U020-006-3m (2% Anreicherung, 0.8 μm nomineller Durchmesser, 3 min Bestrahlungszeit)

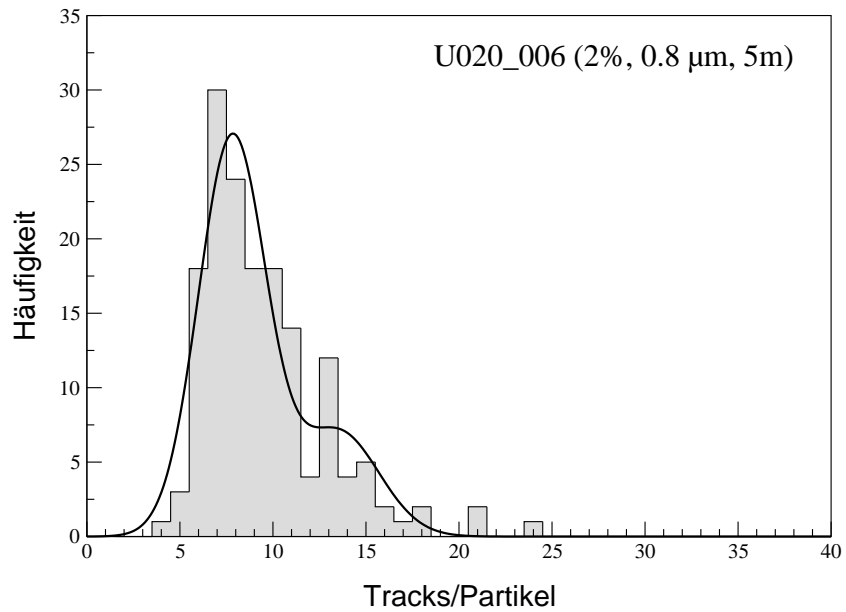


Abbildung C.7.: Spaltspurverteilung Versuch U020-006-5m (2% Anreicherung, 0.8 μm nomineller Durchmesser, 5 min Bestrahlungszeit)

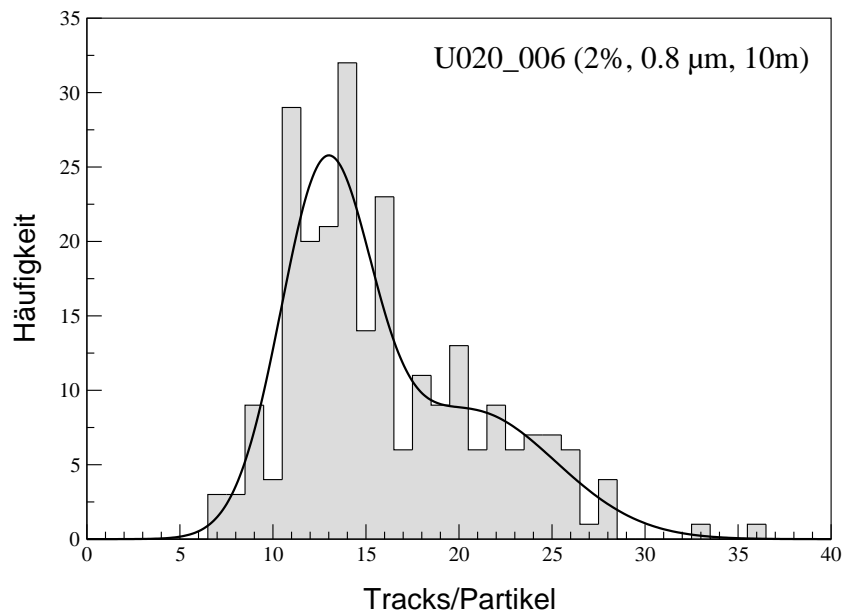


Abbildung C.8.: Spaltspurverteilung Versuch U020-006-10m (2% Anreicherung, 0.8 μm nomineller Durchmesser, 10 min Bestrahlungszeit)

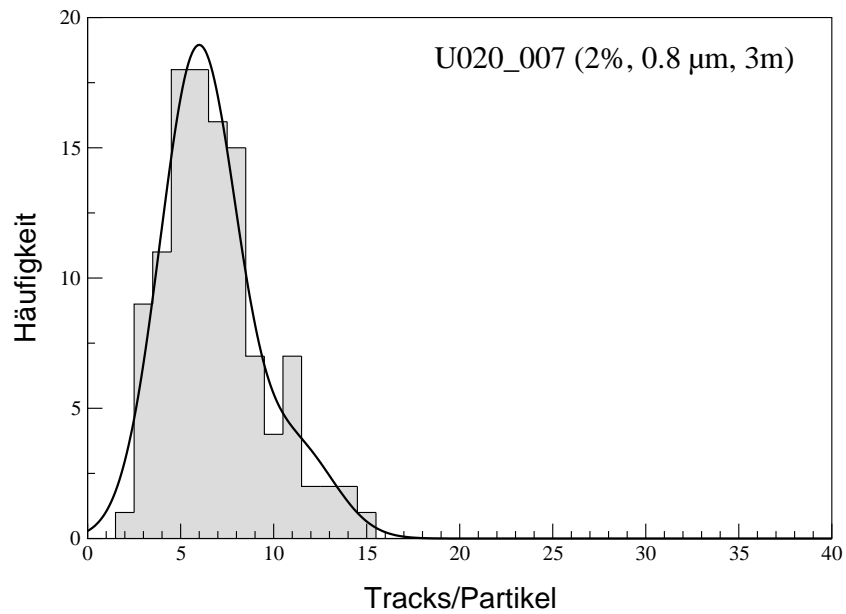


Abbildung C.9.: Spaltspurverteilung Versuch U020-007-3m (2% Anreicherung, 0.8 μm nomineller Durchmesser 3 min Bestrahlungszeit)

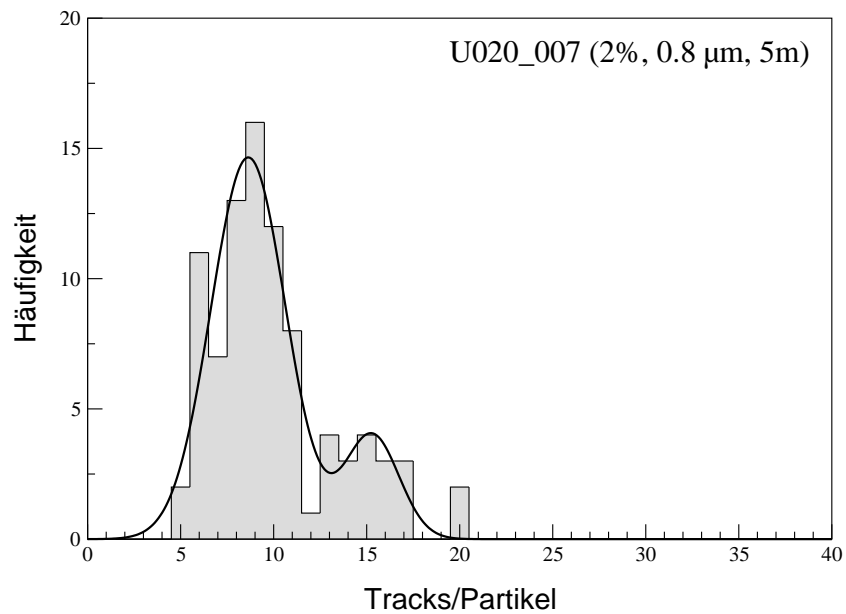


Abbildung C.10.: Spaltspurverteilung Versuch U020-003-5m (2% Anreicherung, 0.8 μm nomineller Durchmesser, 5 min Bestrahlungszeit)

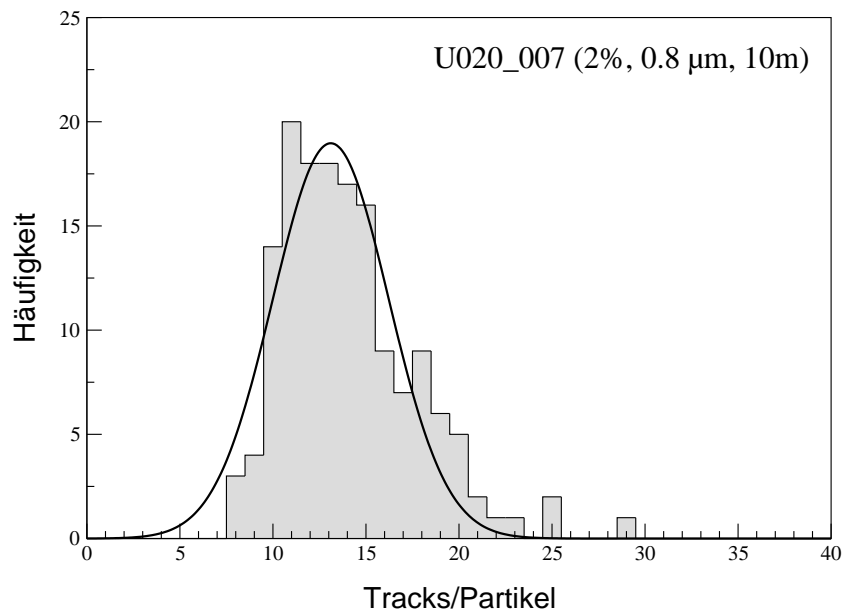


Abbildung C.11.: Spaltspurverteilung Versuch U020-007-10m (2% Anreicherung, 0.8 μm nomineller Durchmesser, 10 min Bestrahlungszeit)

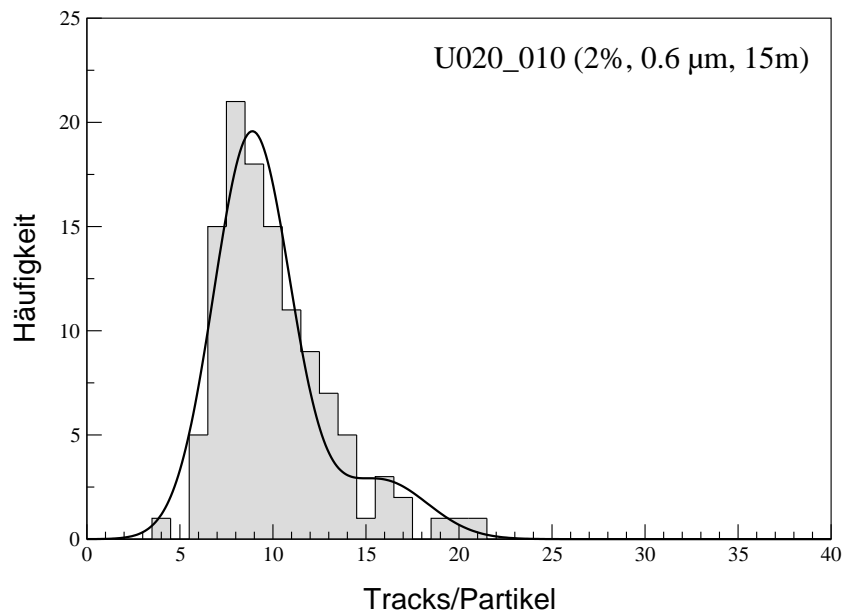


Abbildung C.12.: Spaltspurverteilung Versuch U020-010-15m (2% Anreicherung, 0.6 μm nomineller Durchmesser, 15 min Bestrahlungszeit)

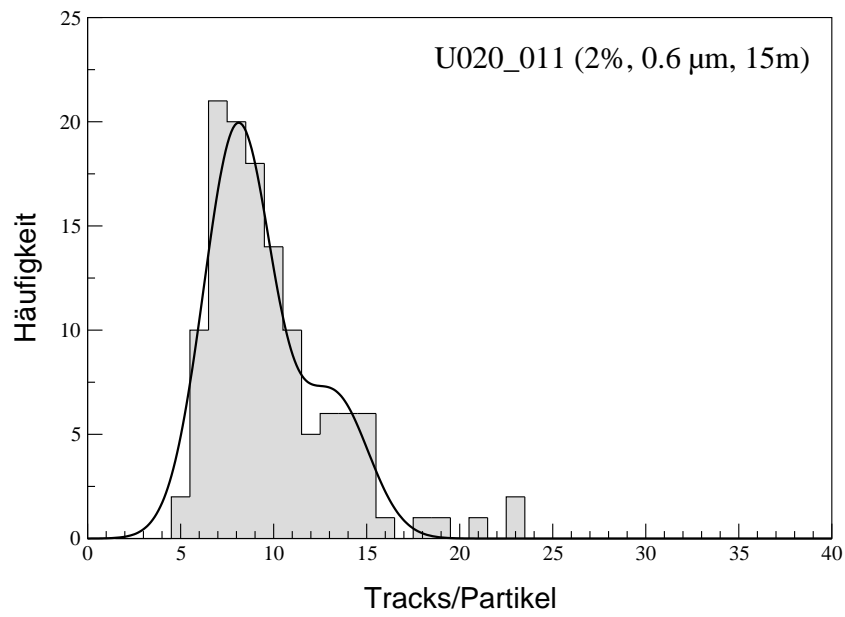


Abbildung C.13.: Spaltspurverteilung Versuch U020-011-15m (2% Anreicherung, 0.6 μm nomineller Durchmesser, 15 min Bestrahlungszeit)

C.4. Partikel mit 3% angereichertem Uran

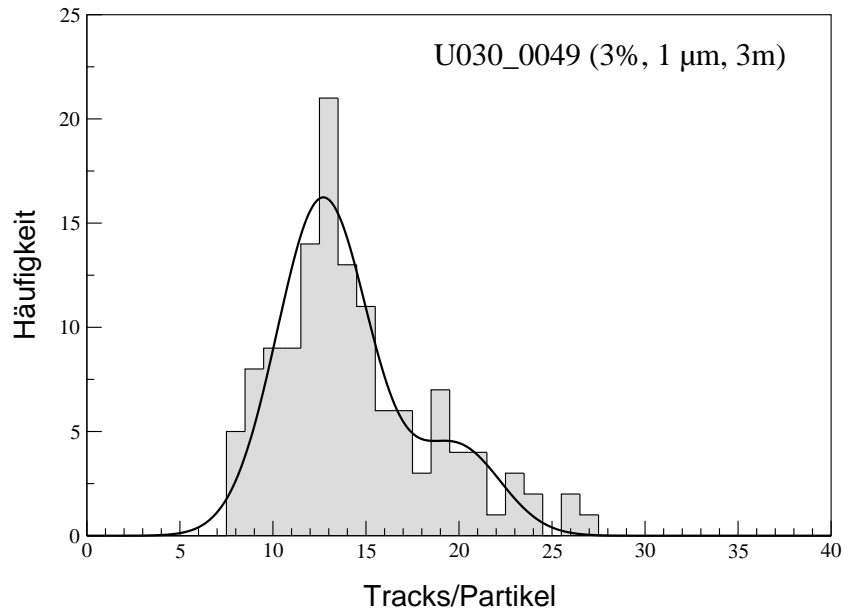


Abbildung C.14.: Spaltspurverteilung Versuch U030-049-3m (3% Anreicherung, 1 μm nomineller Durchmesser, 3 min Bestrahlungszeit)

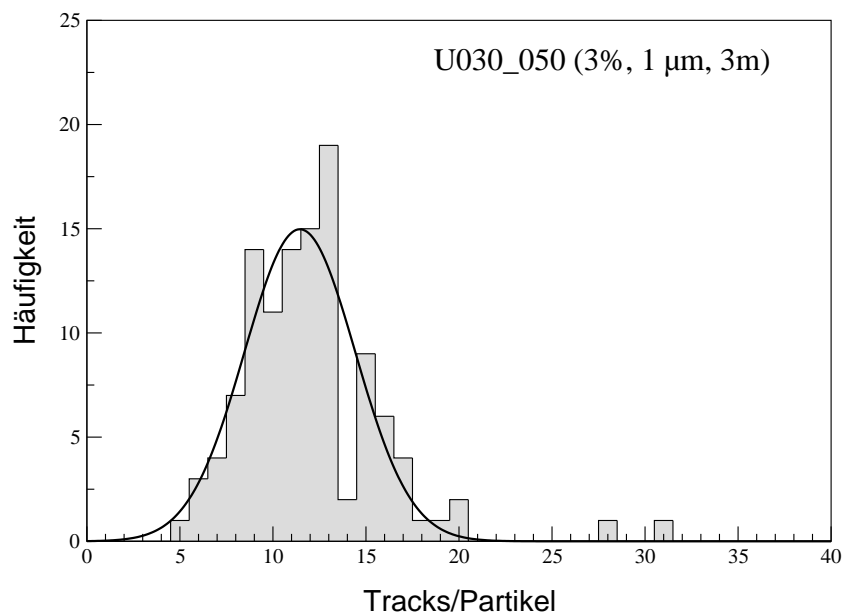


Abbildung C.15.: Spaltspurverteilung Versuch U030-050-3m (3% Anreicherung, 1 μm nomineller Durchmesser, 3 min Bestrahlungszeit)

C. Spaltspurverteilungen

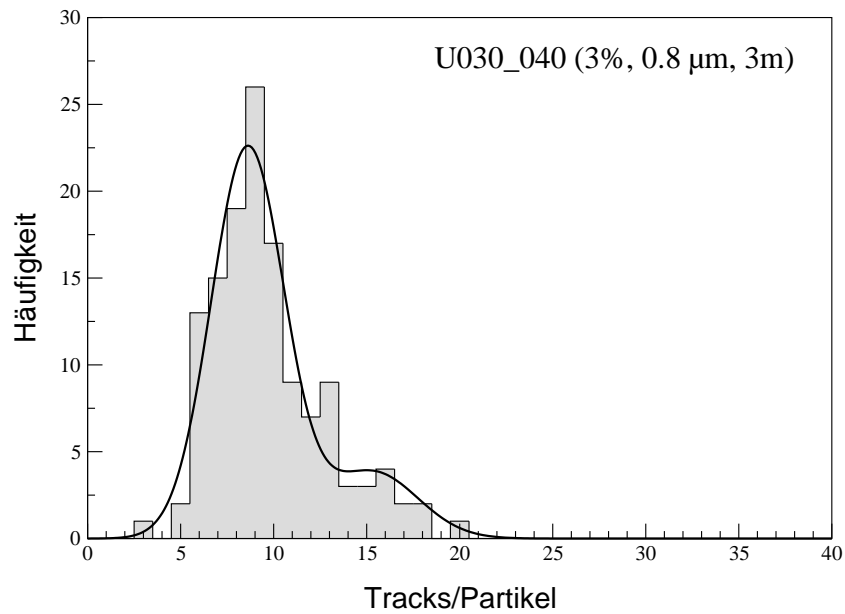


Abbildung C.16.: Spaltspurverteilung Versuch U030-040-3m (3% Anreicherung, 0.8 μm nomineller Durchmesser, 3 min Bestrahlungszeit)

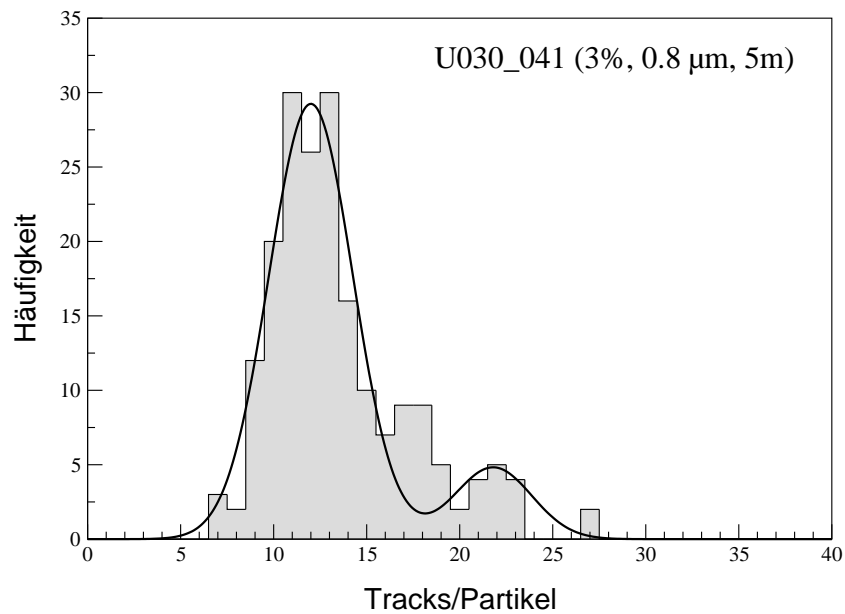


Abbildung C.17.: Spaltspurverteilung Versuch U030-041-5m (3% Anreicherung, 0.8 μm nomineller Durchmesser, 5 min Bestrahlungszeit)

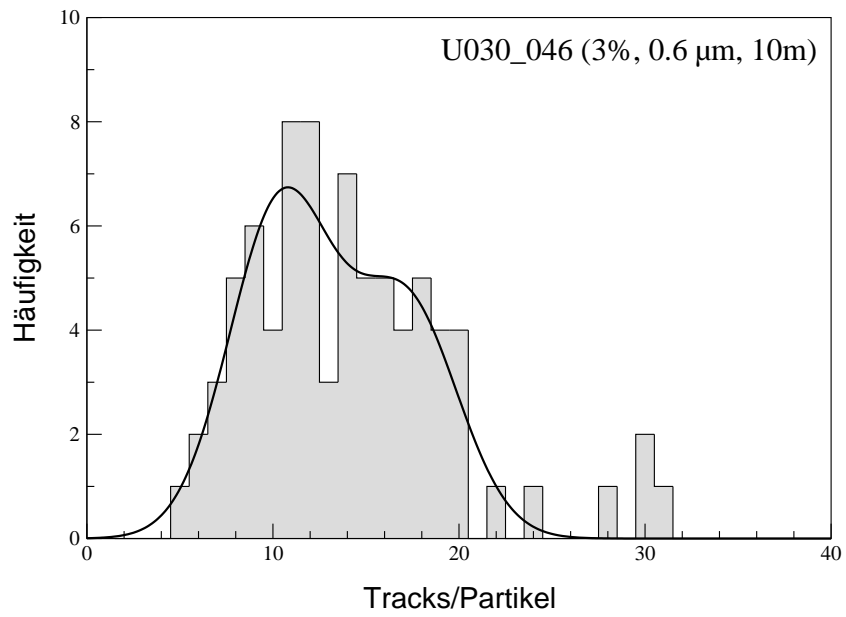


Abbildung C.18.: Spaltspurverteilung Versuch U030-046-10m (3% Anreicherung, 0.6 μm nomineller Durchmesser, 10 min Bestrahlungszeit)

C.5. Partikel mit 10% angereichertem Uran

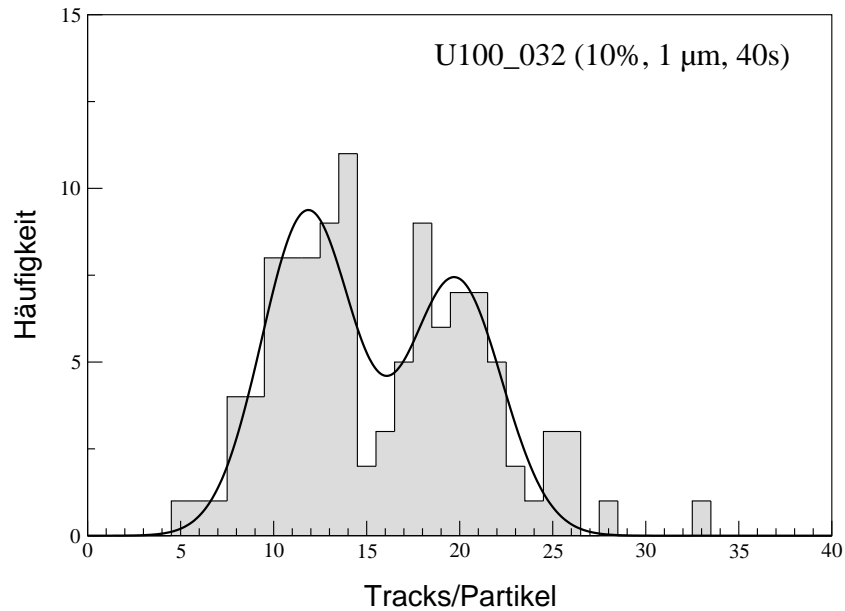


Abbildung C.19.: Spaltspurverteilung Versuch U100-032-40s (10% Anreicherung, 1 μm nomineller Durchmesser, 40 s Bestrahlungszeit)

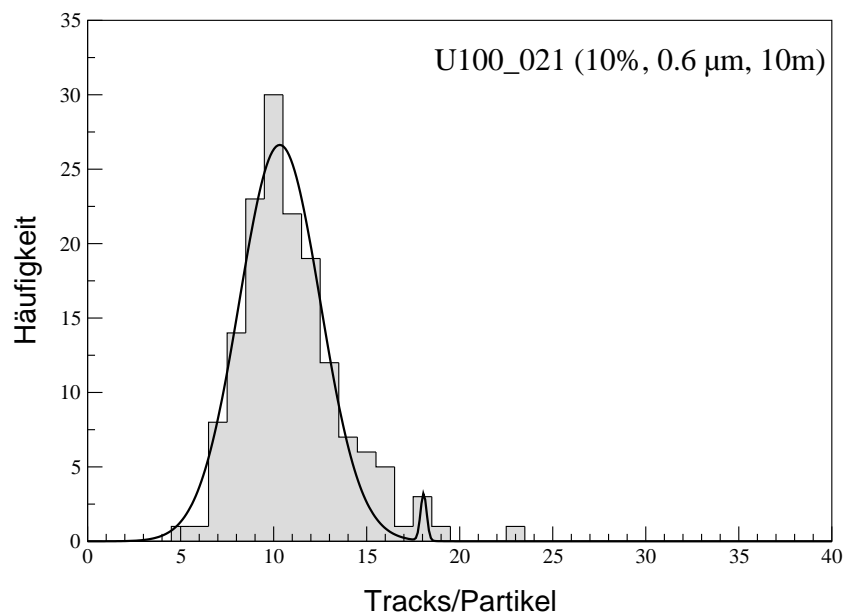


Abbildung C.20.: Spaltspurverteilung Versuch U100-021-3m (10% Anreicherung, 0.6 μm nomineller Durchmesser, 3 min Bestrahlungszeit)

C.6. Partikel mit 50% angereichertem Uran

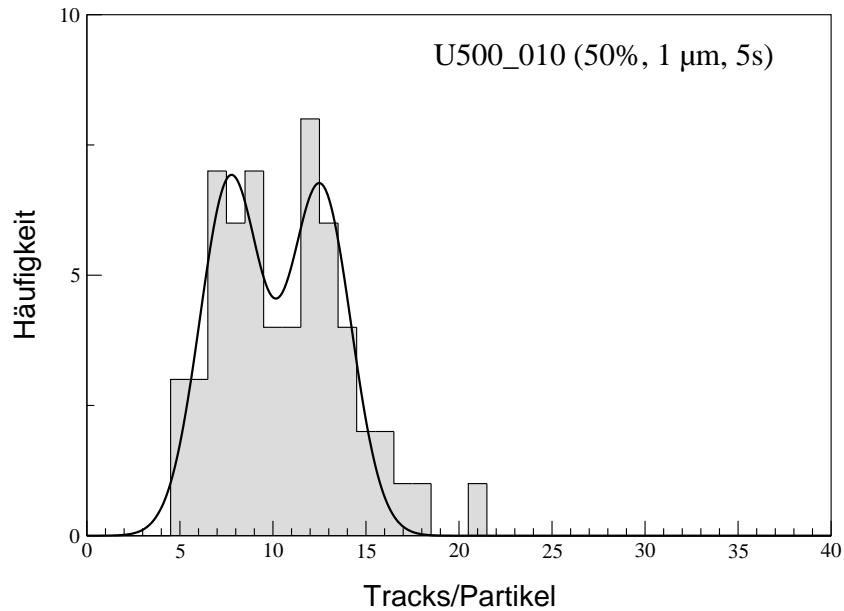


Abbildung C.21.: Spaltspurverteilung Versuch U500-010-5s (50% Anreicherung, 1 μm nomineller Durchmesser, 5 s Bestrahlungszeit)

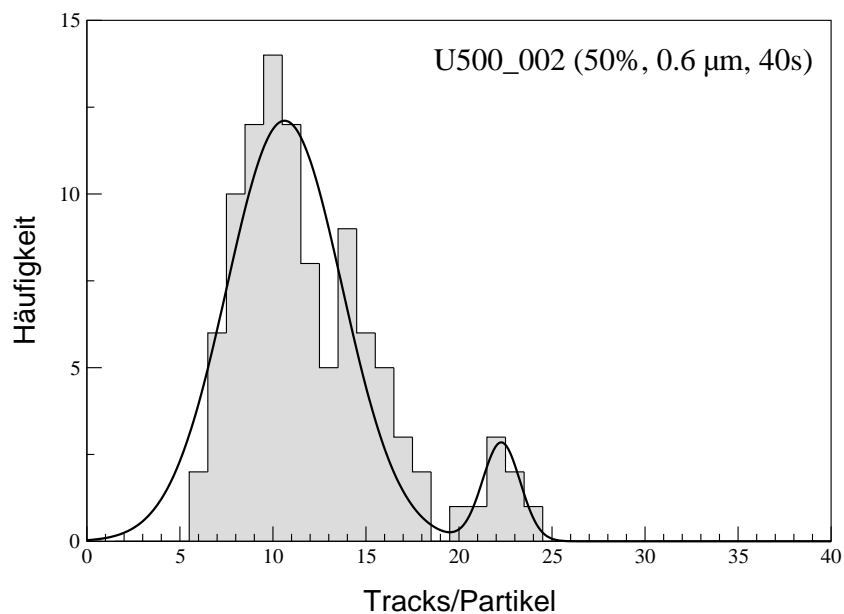


Abbildung C.22.: Spaltspurverteilung Versuch U500-002-40s (50% Anreicherung, 0.6 μm nomineller Durchmesser, 40 s Bestrahlungszeit)

C.7. Partikel mit 90% angereichertem Uran

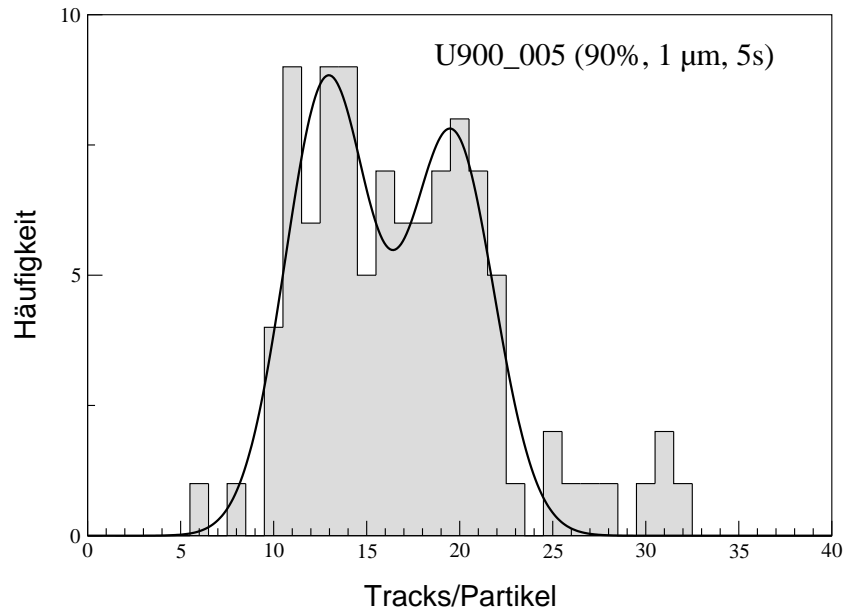


Abbildung C.23.: Spaltspurverteilung Versuch U900-005-5s (90% Anreicherung, 1 μm nomineller Durchmesser, 5 s Bestrahlungszeit)

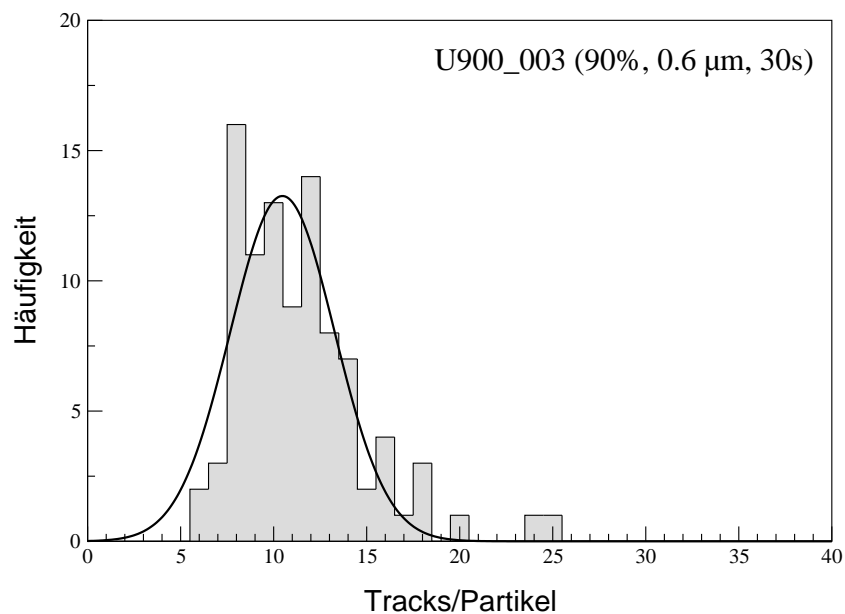


Abbildung C.24.: Spaltspurverteilung Versuch U900-003-30s (90% Anreicherung, 0.6 μm nomineller Durchmesser, 30 s Bestrahlungszeit)

Literaturverzeichnis

- [1] UNITED NATIONS: Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons. *United Nations Treaty Series*, **729**(10485), 169–175 (1968).
- [2] D. I. DONOHUE und R. ZIESLER: Analytical Chemistry in the Aftermath of the Gulf War. *Anal. Chem.*, **65**, 359A–368A (1993).
- [3] J. N. COOLEY, E. KUHN und D. L. DONOHUE: Current Status of Environmental Sampling for IAEA Safeguards. In: *Proc. 19th annual ESARDA Symp. On Safeguards and Nuclear Material Management*, EUR 17665 EN, Seite 31, Ispra (1997).
- [4] D. SIMONS: Single Particle Standards for Isotopic Measurements of Uranium by Secondary Ion Mass Spectrometry. *J. Trace Microprobe Tech.*, **4**, 185–195 (1986).
- [5] M. BETTI: Mass Spectrometric Techniques Applied for the Determination of Radionuclide Traces. In: *Proc. Int. Workshop on the Status of Measurement Techniques for the Identification of Nuclear Signatures*, EUR 17312 EN, Seite 125, CEC Joint Research Centre, Ispra (1997).
- [6] M. BETTI, G. TAMBORINI und L. KOCH: Use of Secondary Ion Mass Spectrometry in Nuclear Forensic Analysis for the Characterisation of Plutonium and Highly Enriched Uranium Particles. *Anal. Chem.*, **14**, 2616–2622 (1999).
- [7] G. TAMBORINI: *Développement de la technique SIMS pour l'analyse de particules et ses applications a différentes échantillons*. Dissertation, Université Paris-Sud Orsay (1998).

- [8] G. TAMBORINI, M. BETTI, V. FORCINA, T. HIERNAUT, B. GIOVANNONE und L. KOCH: Application of Secondary Ion Mass Spectrometry to the Identification of Single Particles of Uranium and their Isotopic Measurement. *Spectrochim. Acta B*, **53**, 1289–1302 (1998).
- [9] G. TAMBORINI und M. BETTI: Characterization of Radioactive Particles by SIMS. *Microchim. Acta*, **132**, 411–417 (2000).
- [10] I. RAY, W. HUBER, H. THIELE, T. WISS und H. MATZKE: A Scanning Electron Microscope for the Examination of Radioactive and Contaminated Samples, rev. Scientif. Instr. eingereicht.
- [11] L. KOCH, I. RAY, M. BETTI und A. SCHUBERT: *Nuclear Forensics – The Investigation of Smuggled Nuclear Materials*. Annual report, Institute for Transuranium Elements (1998).
- [12] J. VAN GEEL und A. LAGERWAARD: *A Method for Determining Quantitatively the Content of Fissile Material in Small Size Particles*. Patent EP 0 921 415 A1, European Patent Office (1999).
- [13] A. LAGERWAARD, K. VOLKERS, D. CAMELOT, P. KOOYMAN und J. VAN GEEL: Preparation and Characterization of Micrometer Size Nuclear Material Particles for Analytical Studies: A Need for Definition. In: *Proc. Int. Workshop on the Status of Measurement Techniques for the Identification of Nuclear Signatures, Geel, Belgium, February 25-27, 1997*, Band EUR 17312 EN, Seiten 115–119, CEC Joint Research Centre, Ispra (1997).
- [14] N. ERDMANN, M. BETTI, O. STETZER, G. TAMBORINI, J. V. KRATZ, N. TRAUTMANN und J. VAN GEEL: Production of Monodisperse Uranium Oxide Particles and their Characterization by Scanning Electron Microscopy and Secondary Ion Mass Spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, **55**, 1565–1575 (2000).
- [15] D. A. YOUNG: Etching of Radiation Damage in Lithium Fluoride. *Nature*, **182**, 365–367 (1958).
- [16] R. L. FLEISHER, P. B. PRICE und R. M. WALKER: *Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications*. University of California Press, Berkeley (1975).

-
- [17] S. A. DURRANI und R. K. BULL: *Solid State Nuclear Track Detection*. Pergamon Press, Oxford - New York - Beijing - Frankfurt - São Paulo - Sydney - Tokyo - Toronto (1987).
- [18] F. SEITZ: The Disordering of Solids by the Action of Fast Massive Particles. *Disc. Faraday Soc.*, **5**, 271–282 (1949).
- [19] G. BONFIGLIOLI, A. FERRO und A. MOJONI: Electron Microscope Investigation on the Nature of Tracks of Fission Products in Mica. *J. Appl. Phys.*, **32**, 2499–2503 (1961).
- [20] L. T. CHADDERTON und H. M. MONTAGU-POLLOCK: Fission Fragment Damage to Chrysta Lattices: Heat Sensitive Crystals. *Proc. Roy. Soc.*, **A274**, 239–252 (1963).
- [21] R. BULLOUGH und J. J. GILMAN: Elastic Explosions in Solids Caused by Radiation. *J. Appl. Phys.*, **37**, 2283–2287 (1966).
- [22] R. L. FLEISHER, P. B. PRICE und R. M. WALKER: The Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged Particle Tracks in Solids. *J. Appl. Phys.*, **36**, 3645–3652 (1965).
- [23] D. A. YOUNG: On the Mechanism of the Formation of Latent Tracks in Dielectric Solids. *Radiation Measurements*, **27**(4), 575–586 (1997).
- [24] G. SOMOGYI und S. SZALAY: Track-diameter Kinetics in Dielectric Track Detectors. *Nucl. Instrum. Meth.*, **109**, 211–232 (1973).
- [25] F. MEMBREY, A. CHAMBAUDET, M. FROMM und R. SAOULI: Track Etching Model for Normal Incident Heavy Ion Recording in Isotropic Dielectric Detectors. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **17**(3), 183–190 (1990).
- [26] M. FROMM, A. CHAMBAUDET und F. MEMBREY: Data Bank for Alpha Particle Tracks in CR-39 with Energies Ranging from 0.5 to 5.0 MeV Recorded for Various Incident Angles. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **15**, 115–118 (1988).
- [27] J. THOMAS, J. MAURO, J. RYNIKER und R. FELLMAN: *Airborne Uranium, its Concentration and Toxicity in Uranium Enrichment Facilities*. K/po/sub-79/31057/1, EnviroSphere Company (1979).

- [28] A. GOMEZ: The Electrospray: Fundamentals and Applications. In: M. D. K. ET AL., (Herausgeber) *3rd World Conference on Experimental. Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, Band 1, Seiten 270–282, Elsevier, Amsterdam (1993).
- [29] B. W. LOO und C. CORK: Development of High Efficiency Virtual Impactors. *Aerosol Science and Technology*, **9**(3), 167–176 (1988).
- [30] R. BECKER, H. HOLLECK, H. KLEYKAMP und L. STIEGLITZ: Uranium. In: R. KEIM, (Herausgeber) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Band C 7, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 8. Auflage (1981).
- [31] J. M. SCHNEIDER und C. HENDRICKS: Source of Uniform-Sized Liquid Droplets. *Rev. Sci. Instrum.*, **35**(10), 1349–1350 (1964).
- [32] N. R. LINDBLAD und J. M. SCHNEIDER: Production of Uniform-Sized Liquid Droplets. *J. Sci. Instrum.*, **42**, 635–638 (1965).
- [33] L. BERG, W. KARL, H. KELLER-RUDEK, E. KOCH, A. LEONARD und P. STIESS: Uranium. In: R. KEIM, (Herausgeber) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Band C 1, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 8. Auflage (1977).
- [34] TSI Incorporated: *Model 3450 Vibrating Orifice Aerosol Generator - Instruction Manual* (1996).
- [35] L. REIMER und G. PFEFFERKORN: *Rasterelektronenmikroskopie*. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1973).
- [36] H. THIELE: Private Mitteilung (2001).
- [37] D. PHINNEY: *Research and Development of Enhanced Safeguards and Environmental Monitoring*. Technical report, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements (2000).
- [38] D. DONOHUE: Private Mitteilung (1998).
- [39] V. A. MARPLE und C. M. CHIEN: Virtual Impactors: A Theoretical Study. *Environmental Science & Technology*, **14**(8), 976–985 (1980).

-
- [40] C. SIOUTAS, P. KOUTRAKIS und B. A. OLSON: Development and Evaluation of a Low Cutpoint Virtual Impactor. *Aerosol Science and Technology*, **21**, 223–235 (1994).
- [41] J. GOLDSTEIN, A. ROMIG, D. NEWBURY, C. LYMAN, P. ECHLIN, C. FIORI, D. JOY und E. LIFSHIN: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York (1992).
- [42] K. H. LIESER: *Einführung in die Kernchemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, dritte Auflage (1991).
- [43] S. BRANDT: *Datenanalyse*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg - Berlin (1999).
- [44] G. DAVIDSON und J. A. MILLER: Towards Automated 3D Analysis of Fission Tracks in External Mica Detectors. *Computers & Geosciences*, **25**, 171–178 (1999).
- [45] S. F. BOULYGA, E. G. BOULYGA, E. M. LOMONOSOVA und I. V. ZHUK: Automation System for Optical Counting of Nuclear Tracks. *Radiation Measurements*, **31**, 237–240 (1999).
- [46] D. R. LIDE, (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton - London - New York - Washington, D.C., 81 Auflage (2000).
- [47] L. BERG, B. HEIBEL, I. HINZ, W. KARL, H. KELLER-RUDEK, A. LEONARD, S. RUPRECHT und P. STIESS: Uranium. In: R. KEIM, (Herausgeber) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Band C 2, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 8. Auflage (1978).
- [48] D. VOLLATH und H. WEDEMEYER: Uranium. In: R. KEIM, (Herausgeber) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Band C 4, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo, 8. Auflage (1977).

