

**Anwendung der CE-ICP-MS und RIMS sowie  
Entwicklung und Anwendung der CE-RIMS auf Umweltproben**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Chemie

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

**Thomas Wunderlich**

geboren in Finsterwalde

Mainz, 2009



Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Datum der mündlichen Prüfung: 10. September 2009

D77



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	1
<b>2</b>	<b>Einleitung</b> .....	3
	2.1. Endlagerproblematik.....	3
	2.2. Plutonium in der Umwelt.....	8
	2.3. Der Haigerlocher Reaktor.....	11
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b> .....	15
	3.1. Chemie des Plutonium.....	15
	3.2. Chemie des Urans.....	19
<b>4</b>	<b>Instrumentelles und apparative Entwicklungen</b> .....	21
	4.1. Bestimmungsverfahren für Plutonium.....	21
	4.1.1. $\alpha$ -Spektroskopie.....	22
	4.1.2. Flüssigszintillationszählung LSC.....	23
	4.1.3. Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie ICP-MS.....	24
	4.1.3.1. Prinzip der ICP-MS.....	24
	4.1.3.2. Experimenteller Aufbau der ICP-MS.....	27
	4.1.3.3. Nachweisgrenze der verwendeten ICP-MS.....	27
	4.1.4. Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie RIMS.....	28
	4.1.4.1. Prinzip der RIMS.....	28
	4.1.4.2. Experimenteller Aufbau der RIMS.....	30
	4.1.4.3. Nachweisgrenze der RIMS.....	34
	4.1.4.4. Filamentherstellung.....	36
	4.1.4.5. Bestimmung des Plutoniumgehaltes.....	42
	4.2. Speziationsmethoden.....	44
	4.2.1. Flüssig-Flüssig-Extraktion LLE.....	44
	4.2.1.1. Experimentelle Durchführung der LLE.....	46
	4.2.1.2. Nachweisgrenze.....	46
	4.2.2. UV/VIS-Spektroskopie.....	47
	4.2.2.1. Experimentelle Durchführung der UV/VIS-Spektroskopie.....	47
	4.2.2.2. Nachweisgrenze der UV/VIS-Spektroskopie.....	47

4.2.3.	Kapillarelektrophorese CE	48
4.2.3.1.	Prinzip der CE	48
4.2.3.2.	Experimentelle Durchführung und Aufbau der CE	52
4.2.4.	CE-ICP-MS-Kopplung	53
4.2.4.1.	Prinzip der CE-ICP-MS-Kopplung	53
4.2.4.2.	Experimentelle Durchführung und Aufbau der CE-ICP-MS	55
4.2.4.3.	Nachweisgrenze der CE-ICP-MS	57
4.2.5.	CE-RIMS-offline-Kopplung	57
4.2.5.1.	Prinzip des Aufbaus der Kopplung	58
4.2.5.2.	Experimentelle Durchführung und Aufbau der CE-RIMS	60
4.2.5.3.	Filamentherstellung	61
4.2.5.4.	Bestimmung des Plutoniumgehaltes	61
4.2.5.5.	Nachweisgrenze der CE-RIMS	61
<b>5</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>62</b>
5.1.	Chemikalien	62
5.2.	Säulenchromatographie	62
5.3.	Verwendete Radionuklide	64
5.3.1.	Reinigung der Radionuklide	65
5.3.2.	Herstellung der Oxidationsstufen des Plutoniums	65
5.3.2.1.	Nasschemische Herstellung	65
5.3.2.2.	Elektrochemische Herstellung	66
5.4.	Tonminerale – Opalinuston	69
5.5.	Synthetisches Porenwasser	70
<b>6</b>	<b>Anwendungen und Ergebnisse</b>	<b>71</b>
6.1.	RIMS	71
6.1.1.	Umweltproben	71
6.1.2.	Proben des Haigerlocher Reaktors	75
6.1.3.	Proben natürlicher Pechblende und des Heidelberger Urans	78
6.2.	CE-ICP-MS und Flüssig-Flüssig-Extraktion	80
6.2.1.	Auswirkungen des Probenmediums auf die Separation	80
6.2.2.	Kinetik von Pu(III) und Pu(IV)	82
6.2.3.	Pu(VI) Verhalten in der CE	85

6.2.4.	Verdünnungsreihen von Pu(VI).....	86
6.2.5.	Pu-Proben unter aeroben Bedingungen.....	90
6.2.6.	Pu-Proben unter anaeroben Bedingungen.....	94
6.3.	Bestimmung von $K_d$ -Werten für $^{239}\text{Pu(III)}$ und $^{239/242}\text{Pu(IV)}$ durch Batchversuche.....	99
6.3.1.	Experimente unter aeroben Bedingungen.....	100
6.3.2.	Experimente unter anaeroben Bedingungen.....	103
6.4.	CE-RIMS.....	107
6.4.1.	Trennung von Pu(III) und Pu(IV).....	107
6.4.2.	Bestimmung der Nachweisgrenze mit verschiedenen Isotopen.....	109
6.4.3.	Anwendung auf reale Proben der „anaeroben Batchversuche“.....	110
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>117</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>119</b>
8.1.	Bildverzeichnis.....	119
8.2.	Tabellenverzeichnis.....	124
8.3.	Verwendete und weiterführende Literatur.....	126



## Abstract

The presented work was carried out in the framework “Interaction and migration of actinides in natural clay rocks taking into account humic substances and clay organic matter – Interactions of neptunium and plutonium with natural clay rocks”, and was financially supported by the German Federal Ministry of Economics and Technology (BMW). The research should improve the thermodynamic databases for actinides and allow an assessment of argillaceous rocks as potential host for nuclear waste disposal, the immobilization of actinides by clay rocks in particular.

The focus was on the application of different speciation techniques like CE-ICP-MS or UV/VIS and on the development of CE-RIMS. The behavior of plutonium under environmental conditions and in concentrations of ultra trace level was investigated.

Uranium samples from World War II and environmental samples from the Ministry of Environment, Forestry and Consumer Protection Rheinland-Pfalz were analyzed in order to determine the plutonium content.

A new ICP-MS, Agilent, 7500ce was brought into service and optimized for the use in combination with capillary electrophoresis. The limit of detection for all four oxidation states of plutonium in solution could be reduced down to 0.05 ppb. The redox stability of a mixture of different oxidation states of plutonium in pore water (pH 7.6) and related solutions, under aerobic and anaerobic ambience, was analyzed by CE-ICP-MS. The measurements showed that in the used electrolytic system of 1 M acetic acid, Pu(III) is stable up to 40 minutes and then oxidized. It could be shown that Pu(V) is the dominating species in pore water. The redox stability of Pu(VI) was studied, and was ascertained that Pu(VI) was reduced to lower oxidation states by simple dilution. Furthermore, the distribution coefficients ( $K_d$ ) of Pu(III) and Pu(IV) in the system pore water/opalinus clay under aerobic and anaerobic conditions were determined as follows:  $K_{d(\text{aerobic})} \text{ Pu(III)} \approx 53 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $K_{d(\text{aerobic})} \text{ Pu(IV)} \approx 14 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $K_{d(\text{anaerobic})} \text{ Pu(III)} \approx 114 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $K_{d(\text{anaerobic})} \text{ Pu(IV)} \approx 178 \text{ m}^3/\text{kg}$ . Another priority of the work was the development, optimization, and application of CE coupled to RIMS for the speciation of plutonium at ultra trace level. This could be performed successfully in several steps, and it could be applied to samples from the batch experiments for the determination of the  $K_d$ -values of Pu(III) and Pu(IV). The memory effect of Pu(IV), sorbed on the capillary inner surface could be also shown, by the high sensitive technique CE-RIMS.



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Verbundprojektes „Wechselwirkung und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika – Wechselwirkung von Neptunium und Plutonium mit natürlichem Tongestein“ durchgeführt. Diese Untersuchungen sollen die thermodynamische Datenbasis für Actiniden erweitern sowie Informationen zur Ableitung von Bewertungskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in Ton als Wirtsgestein, insbesondere über das Rückhaltevermögen von Tongestein gegenüber Radionukliden, liefern. Dabei stand die Anwendung verschiedener Speziationstechniken wie CE-ICP-MS, UV/VIS und die apparative Entwicklung der CE-RIMS im Vordergrund. Es sollte das Verhalten von Plutonium in umweltrelevanten Medien und Konzentrationen, im Ultraspurenbereich, untersucht werden. Unabhängig davon sollten Uranproben aus dem 2. Weltkrieg und Umweltproben des Landesamts für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz auf ihren Plutoniumgehalt analysiert werden.

Dazu wurde zunächst ein neues ICP-MS-Gerät Agilent 7500ce in Betrieb genommen und auf die Verwendung in Kombination mit der Kapillarelektrophorese optimiert. Die erreichte Nachweisgrenze für die vier Oxidationsstufen des Pu beträgt 0,05 ppb des gesamten Plutoniums in Lösung. Mit Hilfe der CE-ICP-MS wurde die Redoxstabilität einer Mischung aus verschiedenen Oxidationszuständen des Plutoniums in Opalinus-Ton-Porenwasser und Vergleichsmedien unter aeroben und anaeroben Bedingungen mit der CE untersucht. Die Untersuchungen zeigen das Pu(III) bis zu 40 min im verwendeten Elektrolytssystem stabil ist und dann oxidiert wird. In Porenwasser wurde als vorherrschende Spezies Pu(V) bestimmt. Die Redoxstabilität von Pu(VI) wurde untersucht, dabei wurde festgestellt, dass sich Pu(VI) bereits durch einfaches Verdünnen reduzieren lässt. Weiterhin wurden die  $K_d$ -Werte für die Sorption von Plutonium an Opalinuston unter aeroben und anaeroben Bedingungen für Pu(III) und Pu(IV) im System Porenwasser/Opalinuston von  $K_{d(aerob)} \text{ Pu(III)} \approx 53 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $K_{d(aerob)} \text{ Pu(IV)} \approx 14 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $K_{d(anaerob)} \text{ Pu(III)} \approx 114 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $K_{d(anaerob)} \text{ Pu(IV)} \approx 178 \text{ m}^3/\text{kg}$  bestimmt. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war die Entwicklung, Optimierung und Anwendung der Kopplung CE-RIMS zur Speziation des Plutoniums im Ultraspurenbereich. Dies konnte erfolgreich in mehreren Schritten durchgeführt und an den Proben aus den Batchversuchen zur  $K_d$ -Wert Bestimmung angewandt werden. Der Memory-Effekt des an den Kapillarwänden sorbierenden Pu(IV) konnte mit der empfindlichen Kopplung CE-RIMS ebenfalls nachgewiesen werden.



## 2 Einleitung

### 2.1. Endlagerproblematik

Die Entdeckung der Kernspaltung im Jahr 1938 von Otto Hahn und Fritz Straßmann hat den Beginn eines neuen Zeitalters der Energieerzeugung eingeleitet [Hahn1939]. Im Vordergrund stand zunächst die Militärische Verwendung der Kernenergie, doch mit dem zunehmenden Energiebedürfnis der Menschen begann auch die zivile Nutzung der Atomkraft. Im Jahr 1954, am 26. Juni, ging im russischen Obninsk das erste zivile Kernkraftwerk der Welt in Betrieb [IAEA2000]. Das erste kommerzielle Kernkraftwerk in Deutschland wurde unter Lizenz von General Electric von der AEG in der Nähe von Großwelzheim gebaut. Der auch Versuchatomkraftwerk Kahl genannte Siedewasserreaktor wurde am 13. November 1960 kritisch [IAEA2000]. Seitdem stieg die Zahl der Kernkraftwerke weltweit auf 439 an, 17 davon in Deutschland (Stand 2007) [Atomforum2008].

Alle Kernkraftwerke, Forschungseinrichtungen, Krankenhäuser, die Industrie und auch die in Deutschland betriebene Stilllegung und der Rückbau kerntechnischer Anlagen produzieren Abfälle, die in zwei Grundtypen eingeteilt werden können: wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle und vernachlässigbar wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle. Zu den ersteren gehören vor allem abgebrannte Brennelemente sowie Spaltproduktlösungen aus der Wiederaufarbeitung von Brennelementen. Zu den letzteren gehören z. B. Werkzeuge oder Rückstände aus der Abwasserbehandlung sowie Betriebsmittel und Aschen aus der Verbrennung der Abfälle. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die in Deutschland zu erwartenden Abfallmengen.

Tab. 1: Übersicht über die Volumina radioaktiver Reststoffe in Deutschland bis zum Jahr 2040 [BfS]

<b>Art</b>	<b>Wärmeentwickelnd in m<sup>3</sup></b>	<b>Vernachlässigbar wärmeentwickelnd in m<sup>3</sup></b>
Unbehandelte Reststoffe Bestand Ende 2007	61	18.506
Konditionierte Abfälle Bestand Ende 2007	544	93.460
Zwischenprodukte Bestand Ende 2007	-	8.541
Prognose für das Jahr 2040	22.000	ca. 270.000

Die unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser zwei Abfallarten stellen unterschiedliche Anforderungen an ihre Entsorgung, Zwischenlagerung und Endlagerung. Abgesehen von einer Versenkung von 80 Fässern mit radioaktiven Abfällen im Jahr 1967 ca. 800 km vor der portugiesisch-spanischen Küste im Atlantik wird in Deutschland das so genannte Zwei-Endlager-Konzept verfolgt. Dabei sollen alle Arten radioaktiver Abfälle in tiefe Gesteinsschichten eingelagert werden, damit sie von der Biosphäre lange und sicher ferngehalten sind [BfS], [BMWi2008]. In den Abbildungen 1 und 2 sind die unterschiedlichen Aufbewahrungsbehälter für radioaktiven Abfall gezeigt, wie sie z.B. für die umstrittenen CASTOR®-Transporte eingesetzt werden. Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau eines Endlagers in einer tiefen geologischen Formation.



Abb. 1 (links): Bild eines typischen CASTOR® Behälters [Atomforum2007]

Abb. 2 (rechts): Bild eines Zwischenlagers der FZ Karlsruhe und Jülich[Atomforum2007]

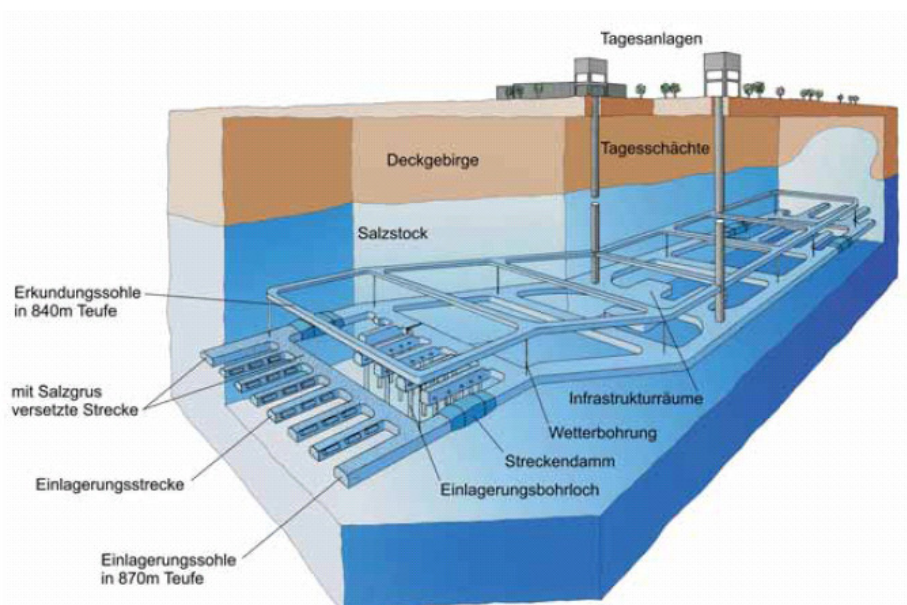


Abb. 3: Schema eines Endlagers in einer tiefen geologischen Formation [BMWi2008]

Bereits mit Beginn der sechziger Jahre wurden in Deutschland Forschungen zur Endlagerung in unterschiedlichen Wirtsgesteinen durchgeführt. 1977 hatte die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) einen Katalog potentieller Wirtsgesteininformationen in Deutschland erstellt [Kockel1977]. Im Jahr 1995 wurden zwei weitere Studien über mögliche Standorte in Steinsalz und Kristallingestein (Granit) veröffentlicht [Bräuer1994], [Kockel1995]. Im Jahr 2003 erteilte das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) der BGR in Hannover den Auftrag, eine weitere Studie über die Verbreitung von Tongesteinen zu erstellen [Hoth2007]. Die Ergebnisse sind in einer Übersichtskarte zusammengefasst worden, siehe Abbildung 4 [BGR2007], [BMWi2008].

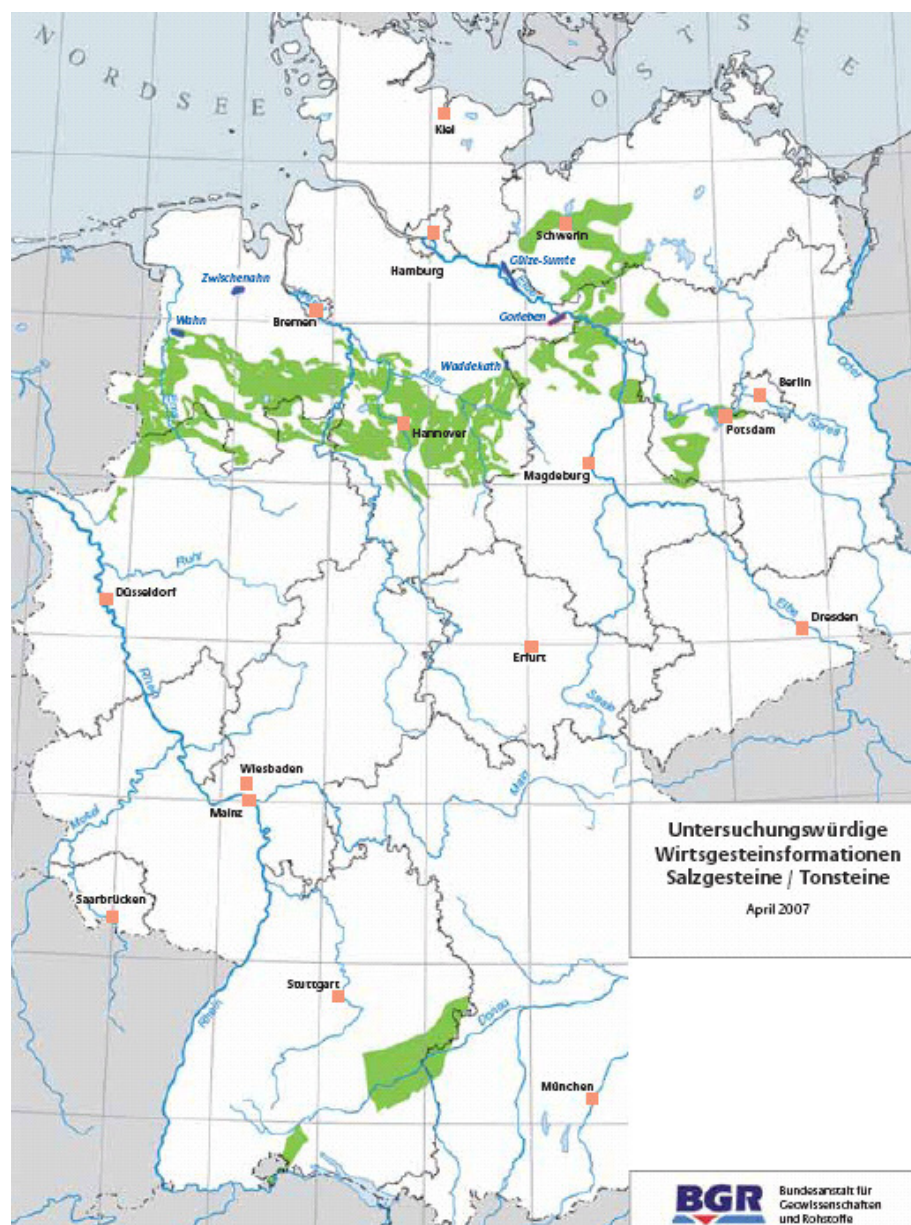


Abb. 4: Übersichtskarte von endlagergeeigneten Ton- und Salzvorkommen in Deutschland [BGR2007]

Die zum heutigen Zeitpunkt existierenden Zwischen- und Endlager sind in einer Auswahl in Tabelle 2 zusammengefasst [BfS], [GNS]. Abbildung 5 zeigt ein Luftbild des Standortes Gorleben.



Abb. 5: Luftbild des Standortes Gorleben [BMWi2008]

Tab. 2: Auswahl von existierenden Zwischen- und Endlagern in Deutschland [BfS],[GNS]

Lager	Kapazität	Inbetriebnahme
Sammelstelle Mitterteich	40.000 Abfallgebinde (Fässer)	1987
TBL*-A, Ahaus	3.960 t Schwermetall, 420 Behälterstellplätze	1992
Behälterlager, Jülich	300.000 Brennelemente in 158 CASTOR®-Behältern	1993
TBL*-G, Gorleben	3.800 t Schwermetall, 420 Behälterstellplätze	1995
Schachtanlage Asse 2	124.500 LAW**, 1.300 MAW*** Gebinde	1967

\* Transportbehälterlager, \*\* schwachaktiver Abfall, \*\*\* mittelaktiver Abfall

In der Bundesrepublik wird gegenwärtig in verschiedensten Institutionen Forschung zur Sicherheit dieser oder zukünftiger Endlagerstandorte betrieben. Dabei ist zwischen der anwendungsbezogenen Grundlagenforschung, die vor allem vom BMWi und vom BMBF finanziert wird, und der Anlagen orientierten Forschung im Sinne des Verursacherprinzips, die von den Verursachern, z.B. Stromversorgungsunternehmen, finanziert wird, zu unterscheiden. Eine Forderung aus dem Deutschen Atomgesetz lautet, dass ein

Endlagerstandort höchste Sicherheitsanforderungen erfüllt, um eine Gefährdung von Mensch und Umwelt auszuschliessen. Um einen entsprechenden Standort finden zu können, müssen verschiedene Wirtsgesteine miteinander verglichen werden und das Verhalten der in ihnen einzulagernden Abfälle, mit ihren Bestandteilen, z.B. Neptunium, Plutonium oder Americium, in Wechselwirkung mit den Wirtsgesteinen genau untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Verbundprojektes „Wechselwirkung und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika – Wechselwirkung von Neptunium und Plutonium mit natürlichem Tongestein“ des so genannten Förderkonzeptes „Schwerpunkte zukünftiger FuE-Arbeiten bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle (2007 - 2010) [BMWi2007] unter der Zuordnung „Verbesserung von Instrumentarien für die Sicherheitsbewertung von Endlagern in dem Wirtsgestein Ton“ durchgeführt.

Diese Untersuchungen sollen die thermodynamische Datenbasis für Actiniden erweitern sowie Informationen zur Ableitung von Bewertungskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in Ton als Wirtsgestein, insbesondere über das Rückhaltevermögen von Tongestein gegenüber Radionukliden, liefern.

Dabei stand die apparative Entwicklung und Anwendung verschiedener Speziationstechniken wie CE-ICP-MS, UV/VIS und insbesondere CE-RIMS im Vordergrund, um Werkzeuge zur Bestimmung verlässlicher thermodynamischer Daten zu ermöglichen. Weiterhin sollte das Verhalten von Plutonium in umweltrelevanten Medien und Konzentrationen, im Ultraspurenbereich, untersucht werden.

## 2.2. Plutonium in der Umwelt

Plutonium ist das chemische Element mit der Ordnungszahl 94. Das auf der Oberfläche der Erde vorkommendes Plutonium ist hauptsächlich anthropogen und nicht primordial erzeugt. Ein Kilogramm Erde kann mehrere Millionen Atome natürliches  $^{239}\text{Pu}$  enthalten, das durch Einfang von sekundären Neutronen aus der natürlichen Höhenstrahlung in natürlichem Uran erzeugt wird, das in der Erdkruste mit 3 Gramm pro Tonne enthalten ist. Daraus kann ein natürlicher Gehalt von  $10^{-5}$  Bq  $^{239}\text{Pu}$  pro Kilogramm Erde berechnet werden. Heute kennt man vom Plutonium Isotope mit den Massenzahlen 232 bis 246.

Tab. 3: Wichtigste Isotope des Plutoniums

Isotop	Halbwertszeit in a	Zerfallsart
$^{236}\text{Pu}$	2.158	$\alpha$
$^{238}\text{Pu}$	87,7	$\alpha$
$^{239}\text{Pu}$	24.110	$\alpha$
$^{240}\text{Pu}$	6.564	$\alpha$
$^{241}\text{Pu}$	14,35	$\beta$
$^{242}\text{Pu}$	373.500	$\alpha$
$^{244}\text{Pu}$	80.000.000	$\alpha$

Eine der wichtigsten Eigenschaften des Plutoniums ist die Spaltbarkeit der Isotope  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Pu}$  mit thermischen Neutronen, woraus zum Einen seine militärische Verwendung als Massenvernichtungswaffe (siehe Abbildung 6) resultiert, zum Anderen die friedliche Nutzung zur Erzeugung von Energie in Kernkraftwerken.



Abb. 6: Foto von B28-Atombomben (Thule) [Spiegel2008]

Plutonium befindet sich in geringen Konzentrationen in Luft, Wasser und Boden. Die dabei am häufigsten auftretenden Isotope sind die der Massenzahlen 238 bis 242. Hauptquelle dafür sind die oberirdischen Kernwaffentests der 50er und 60er Jahre, die zu einer globalen Verteilung geführt haben [Hardy1973]. Weitere Quellen sind Unfälle in kerntechnischen Anlagen (prominentestes Beispiel: der Reaktorunfall in Tschernobyl im Jahr 1986) [Muramatsu2000], [Carbol2003] und die kontrollierte Freisetzung z.B. aus Wiederaufbereitungsanlagen sowie Unfälle mit Kernwaffen (Palomares [Montero2001], [Lewis1967], Thule [Valentine2002]) oder Satellitenabstürze ( $^{238}\text{Pu}$ ). Das Plutonium aus den Kernwaffentests ist mittlerweile meist überall gleich verteilt und auf dem Erdboden abgelagert. Schätzungen ergaben eine ungefähre Menge von ca. 5 t Plutonium in der Umwelt, das sich mit ca.  $10^8$  Atomen/cm<sup>2</sup> bis zu 20 cm tief im Erdboden verteilt. Die Verteilung auf die einzelnen Isotope ist dabei wie folgt  $^{239}\text{Pu}$  82%,  $^{240}\text{Pu}$  17% und die restlichen Isotope < 1% [Koelzer1989], [Urban1994]. Das Nuklid 244 wird nur bei sehr hohen Neutronenflüssen über den Umweg des  $^{243}\text{Pu}$  erzeugt und kommt daher kaum in der Natur vor.

Bei der kontrollierten Freisetzung von Pu aus der Wiederaufbereitungsanlage Sellafield im Nordwesten Englands, welche nicht gerade ein Musterbeispiel für sicheren Umgang mit Radioaktivität darstellt [Greenpeace], werden z.B. erhebliche Mengen in die Irische See abgeleitet [McKay1993]. Ebenfalls nicht bekannt ist, wie viel Plutonium aus den ehemaligen Ostblockstaaten auf unkontrolliertem Weg in die Umwelt gelangt. Zum Beispiel wurden zwischen 1949 und 1956 atomare Abfälle aus der Anlage Majak direkt in das nahe gelegene Flusssystem Tschetscha entsorgt, ab 1951 wurden diese Abfälle verstärkt in den Karatschisee eingeleitet. Mittlerweile gilt der Karatschisee als der am stärksten verschmutzte Ort der Erde [Lenssen1991], [Cochran1993].

Um in einer Probe feststellen zu können, woher das Plutonium stammt, ist es nötig, es zu isolieren und bezüglich seines Gehalts in der Probe sowie seiner Isotopenzusammensetzung zu analysieren. Jede Isotopenverteilung ist charakteristisch für die vorhergegangene Verwendung, wie in Tabelle 4 [Grüning2001] dargestellt.

Tab. 4: Typische Zusammensetzung von Plutonium aus verschiedenen Quellen

Quelle	<sup>238</sup> Pu*	<sup>239</sup> Pu*	<sup>240</sup> Pu*	<sup>241</sup> Pu*	<sup>242</sup> Pu*
Leichtwasserreaktoren	2,4 - 4,3 %	37,9 - 58,4 %	24,0 - 27,7 %	11,4 - 18,3 %	3,9 - 11,2 %
Waffen	-	97 %	3 %	-	-
Fallout	-	83,50 %	15 %	1,20 %	0,30 %
Satellitenbatterie	100 %	-	-	-	-
Tschernobyl	0,30 %	66,20 %	26,10 %	5,50 %	1,80 %

\*Die angegebenen Werte sind Massenverhältnisse nicht Aktivitätsverhältnisse

Zum Nachweis des Plutoniums beziehungsweise der einzelnen Plutoniumisotope in Umweltproben muss es zunächst aus seiner Matrix mit hoher Ausbeute abgetrennt werden. Danach benötigt man auf Grund der sehr geringen Gehalte ein Bestimmungsverfahren mit hoher Effizienz, grosser Elementselektivität und der Möglichkeit zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung.

Ein geeignetes Verfahren stellt die Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie [Grüning2004] (RIMS) dar. Für diese Analyse muss das Plutonium aus der umgebenden Matrix abgetrennt werden, wobei die jeweiligen Schritte des Trennungsganges der jeweiligen Matrix angepasst werden müssen.

Im Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz werden, bereits seit mehreren Jahren in Routinemessungen, Umweltproben für das Landesministerium Rheinland-Pfalz für Umwelt und Forsten zur Kontrolle des Plutoniumgehaltes verschiedener Gebiete aufgearbeitet. Die erreichten chemischen Ausbeuten mit dem dafür angewendeten Trennungsgang lagen z.B. für Wasser- und Klärschlammproben zwischen 30 und 50 %, für Bodenproben im Durchschnitt bei 15 %.

### 2.3. Der Haigerlocher Reaktor

Nach der Entdeckung der Kernspaltung im Dezember 1938 durch Otto Hahn und Fritz Straßmann und deren Deutung durch Lise Meitner [Hahn1939], [Meitner1939] war man im damaligen Deutschland bemüht, sich die Kernenergie als Bombe oder zur technischen Energiegewinnung nutzbar zu machen. Werner Heisenberg wurde damit beauftragt, die Theorie der Kettenreaktion auszuarbeiten. In seinem Bericht „Die Möglichkeit der technischen Energiegewinnung aus der Uranspaltung“ im Dezember 1939 schreibt er, dass Bomben nur mit hochangereichertem  $^{235}\text{Uran}$  gebaut werden können, Reaktoren dagegen bereits mit niedrig angereichertem Uran oder mit Natururan und einem geeignetem Moderator (schweres Wasser oder Graphit) betrieben werden können. Da sich die Urananreicherung durch Isotopentrennung als äusserst schwierig erwies, wurde die Forschung auf einen Reaktor mit Natururan und schwerem Wasser als Moderator konzentriert [Irving1969].

Die ersten Reaktorexperimente wurden 1941 in Berlin und Leipzig durchgeführt. Da die Forschungsarbeiten unter Kriegsbedingungen immer schwieriger wurden, wurden ab 1943 die Berliner Kaiser-Wilhelm-Institute nach Süddeutschland verlegt.

Walter Gerlach, der administrative Leiter der Forschungsgruppe im Reichsforschungsrat, verlegte ein Bunkerlabor nach Haigerloch, weitere nach Hechingen und Tailfingen.

Ab Februar 1945 begannen die Arbeiten im Felsenkeller unter der Schlosskirche in Haigerloch. Eine Schemazeichnung des Aufbaus ist in Abbildung 7 gezeigt.

Der Reaktortestaufbau befand sich in einem Betonzylinder mit einem Innenmantel aus Aluminium. Zwischen der äusseren Betonummantelung und dem inneren Mantel aus Aluminium war normales Wasser zur Kühlung eingefüllt. Im Aluminiumkessel mit 210 cm Querschnitt und 210 cm Höhe befand sich ein weiterer Kessel aus Magnesium als Korrosionsschutz. Zwischen den beiden Kesselwänden befand sich eine etwa 40 cm dicke Graphitschicht als Neutronenreflektor und Moderator.

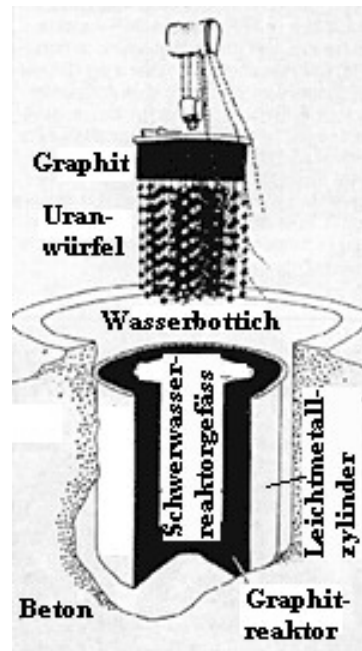


Abb. 7: Schemazeichnung des Haigerlocher Reaktoraufbaus [Haig01]

Die am Deckel befestigte Anordnung mit 664 metallischen Uranwürfeln (Abbildung 8) in „honey comb“ – Geometrie (Kantenlänge 5 cm) wurde in den inneren Zylinder eingelassen. Im Zentrum der Anordnung befand sich eine (Ra:Be)-Neutronenquelle. Im Deckel befanden sich Kanäle, durch die Neutronensonden eingelassen werden konnten, um die Neutronenvermehrung zu beobachten. Der Deckel wurde auf das Reaktorgefäß aufgeschraubt. Zuletzt liess man Schweres Wasser in den Behälter und beobachtete die Neutronenvermehrung.

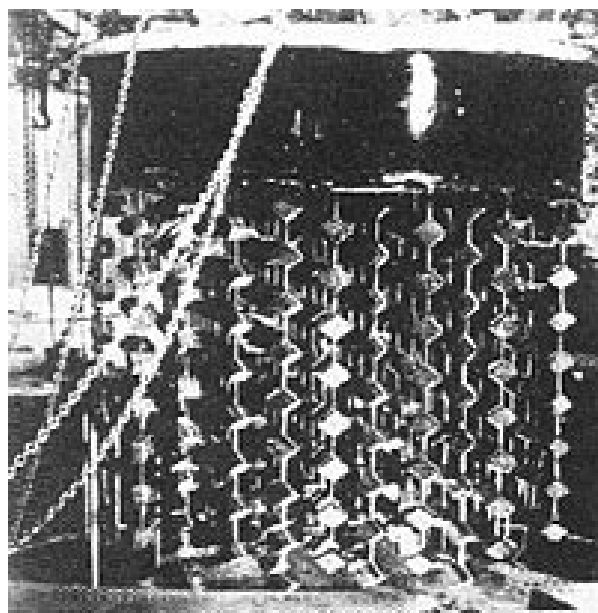


Abb. 8: Der Deckel des Haigerlocher Reaktors [Haig01]

Verwendet wurde natürliches Uran in metallischer Form, das man zuvor bei der Auer Gesellschaft (später Degussa) von sämtlichen Zerfallsprodukten gereinigt hatte. Ausgehend von dieser Tatsache konnte man durch Analyse des Uran/Thorium-Verhältnisses eine Datierung des Urans vornehmen. Diese ergab, dass die Aufreinigung des Urans im Herbst 1943 erfolgte [Wallenius2005], [Pawlak2009].

Beim Reaktor wurde zwar eine Neutronenvermehrung beobachtet, aber keine Kritikalität erreicht. Wäre der Reaktor kritisch geworden, hätte man ihn nicht mehr steuern können, da auf Grund des Aufbaus weder Regel- noch Steuerstäbe, wie in heutigen Kernkraftwerken, vorhanden waren. Berechnungen von Heisenberg zeigten, dass entweder mehr Brennstoff oder aber eine andere Geometrie der Brennstoffanordnung nötig gewesen wäre, um einen kritischen Reaktor zu erhalten.

Um im Nachhinein eine Aussage über den integralen Neutronenfluss im Testaufbau treffen zu können, ist es nötig, das in Ultraspuren gebildete  $^{239}\text{Pu}$  aus dem metallischen Uran mit hoher Ausbeute abzutrennen, nachzuweisen und den Gehalt zu bestimmen.

Im Vorfeld wurden bereits Berechnungen durchgeführt, welche Plutoniumkonzentration zu erwarten ist [Lützenkirchen2006]. Diese stützen sich auf verschiedene Quellen die unterschiedliche Faktoren einbeziehen.

In natürlichem Uranerz liegt das Verhältnis von Plutonium zu Uran bei  $\text{Pu/U} = 3 \cdot 10^{-12}$  g/g [Seaborg1990] bis zu  $\text{Pu/U} \approx 10^{-11}$  g/g [EncBrit]. Durch die Herstellung des metallischen Urans sollte das Verhältnis aber kleiner sein, wenn das Plutonium als Pu(IV), auf Grund der chemisch ähnlichen Eigenschaften wie Thorium, bei der Abtrennung von Thorium aus dem Uran mit entfernt wurde.

Piet van Belle berechnete die Häufigkeit von Spaltprodukten im Haigerloch-Uran [Piet2006]. Damit errechnete Lützenkirchen für  $^{238}\text{U} \xrightarrow{\text{n},\beta^-} ^{239}\text{Pu}$  ein Verhältnis von  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U} \leq 10^{-16}$  [Lützenkirchen2006].

Dies liegt knapp über der Nachweisgrenze für die RIMS. Berücksichtigt man noch parasitäre Reaktionen, wie  $^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{Pu}$  mit Neutronen aus der Spontanspaltung von  $^{238}\text{U}$  oder mit Neutronen aus Höhenstrahlung, die zwischen 1944 und 2005 zur Bildung von  $^{239}\text{Pu}$  führen ergibt sich folgendes abgeschätztes Verhältnis:

$$\frac{N_{^{239}\text{Pu}}}{N_{^{238}\text{U}}} \cong \frac{8 \cdot 10^7}{4,8 \cdot 10^{22}} = 1,7 \cdot 10^{-15}$$

Ein Verhältnis von  $N_{\text{Pu-239}}/N_{\text{U-238}} = 1,7 \cdot 10^{-15}$  für Neutroneneinfang aus der Spontanspaltung ist ein zehnmal grösserer Wert als die von Piet und Lützenkirchen abgeschätzte Menge an  $^{239}\text{Pu}$ , die durch induzierte Spaltung und Neutroneneinfang mit Neutronen, die aus der Spontanspaltung von  $^{238}\text{U}$  und einer Ra/Be-Quelle, wie die im Haigerlocher Reaktor benutzte Quelle, entsteht. Der Rechnung liegen auch die Annahmen zugrunde, dass alle Neutronen thermalisiert sind und entlang einer Achse durch das Uran geflogen sind. Ausserdem gilt diese Rechnung nur für einen isolierten Uranwürfel ohne Moderator.

Betrachtet man den Beitrag der kosmischen Höhenstrahlung zur Bildung von  $^{239}\text{Pu}$ , erhält man ein Verhältnis von  $N_{\text{Pu-239}}/N_{\text{U-238}} \leq 5 \cdot 10^{-16}$  [Zanini2003].

Die untersuchte Probe des Reaktorurans wurde vom Institut für Transurane, Karlsruhe, zur Verfügung gestellt.

Vorarbeiten zu den chemischen Untersuchungen zum Plutoniumgehalt finden sich in einer Diplomarbeit [Wunderlich2006].

## 3 Grundlagen

Einen guten Überblick über die chemischen Eigenschaften der Actiniden geben viele wissenschaftliche Werke [Keller1971], [Katz1986], [Bagnall1972], [Seaborg1954], [Holleman1995], [Leonhard1967], [Cleveland1979], [Cotton2006], [Morss2006]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier nur die relevanten Eigenschaften des Urans und des Plutoniums dargestellt.

### 3.1. Chemie des Plutoniums

Plutonium wurde von den Amerikanern Glenn T. Seaborg, J. W. Kennedy, E. M. McMillan, M. Cefola und A. C. Wahl entdeckt [Seaborg1946]. Am 14. Dezember 1940 stellten sie das Isotop  $^{238}\text{Pu}$  durch Beschuss von  $^{238}\text{U}$  mit Deuteronen in einem Zyklotron her. Bei dieser Reaktion werden zwei Neutronen emittiert; das zwischenzeitlich entstehende  $^{238}\text{Np}$  zerfällt zu  $^{238}\text{Pu}$ . Den eindeutigen Nachweis für das Element 94 erbrachte A. C. Wahl im Februar 1941 [Kennedy1946]. Eine wägbare Menge von etwa 4  $\mu\text{g}$  des Plutoniums wurde 1942 von B. B. Cunningham, M. Cefola und Louis B. Werner isoliert [Cunningham1949].

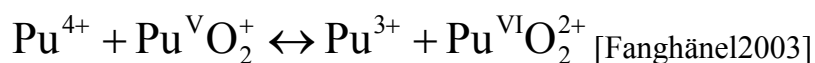
Plutonium ist ein silberweisses Metall, das an trockener Luft sehr schnell oxidiert und passiviert. In feuchter Luft führt die Oxidation des Metalls bis zur vollständigen Umwandlung in das Plutoniumdioxid. Plutonium besitzt eine hohe chemische Aktivität und reagiert beim Erhitzen mit den meisten Nichtmetallen.

Metallisches Plutonium kann bis zum Schmelzpunkt in sechs allotropen Modifikationen existieren. Das ist die höchste Zahl unter allen Elementen. Zwei der Phasenübergänge bei steigender Temperatur sind sogar mit einer Verringerung des Volumens verbunden. Somit kann Pu als einziges aller Metalle einen negativen Ausdehnungskoeffizienten bei der Erwärmung haben, sich also zusammenziehen statt auszudehnen.

Plutonium ist wie andere Schwermetalle giftig. Viel gefährlicher als die chemische Wirkung ist aber seine Radiotoxizität. Als  $\alpha$ -Strahler kann es direkt auf organische Zellen einwirken, wenn es in Körper eingedrungen ist. Der Ionenradius des Plutoniums ist ähnlich dem des Eisens, dadurch kann es statt des Eisens eingelagert werden, so z.B. im Knochenmark. Die Aufnahme kann dabei über Inhalation, Ingestion und Inkorporation stattfinden. Eine Inkorporation kann durch geeignete Schutzmassnahmen am Arbeitsplatz verhindert werden.

Ebenso ist der sichere Verschluss des Plutoniums in einem Endlager eine unbedingt notwendige Massnahme, um den Transport aus dem Endlager in die Biosphäre zu verhindern. Über das Umwelt- und Migrationsverhalten unter umweltrelevanten Bedingungen des Plutoniums ist noch relativ wenig bekannt, dies ist auch ein Grund für das intensive Bestreben des BMWi zur Erforschung eines sicheren Endlagers.

Plutonium kann in wässriger Lösung in den Oxidationsstufen III, IV, V und VI vorliegen. Wegen der fast gleichen Grösse des Redoxpotentials für Pu(III)/Pu(IV) von +1,01 V, Pu(IV)/Pu(V) von +1,04 V und Pu(V)/Pu(VI) von +1,02 V ist eine leichte Umwandlung ineinander möglich und es können sogar alle 4 Oxidationsstufen nebeneinander vorliegen.



Festes PuO<sub>2</sub> lässt sich nur sehr schwer in Lösung bringen. Konzentrierte Salpetersäure löst es nur sehr langsam, da ebenfalls eine Passivierung eintritt, die Anwesenheit von Fluorid verhindert die Passivierung. Lösungen von Pu(III) lassen sich sehr leicht oxidieren. In Wasser stellt sich aus Pu(IV) ein Gleichgewicht aller Oxidationsstufen ein. In saurem Milieu ist Pu(IV) dagegen stabil. Oberhalb von pH 3, je nach Redoxbedingungen, beginnt Plutonium Polymere zu bilden, welche leicht an Oberflächen adsorbieren und nur noch sehr schwer zerstört werden können, z.B. durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure. Pu(V) liegt als PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> vor. Stabil ist es nur im schwach sauren Milieu. Pu(VI) liegt als PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> vor, wirkt stark oxidierend und wird daher sehr leicht reduziert. Pu(VII) ist nur in stark alkalischer Lösung stabil und wirkt stark oxidierend.

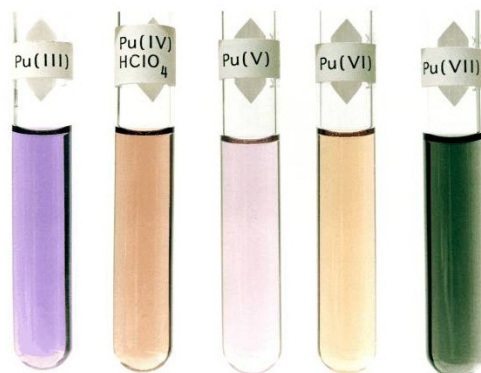
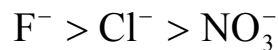


Abb. 9: Lösungen von Plutoniumoxidationsstufen in wässrigen Medien [Clark2000]

Das Farbspektrum einer wässrigen Plutoniumlösung reicht von tiefblau (Pu(III)), orangebraun (Pu(IV)), rotviolett (Pu(V)) und rosagelb (Pu(VI)) bis zu blaugrün (Pu(VII)), wie in Abbildung 9 gezeigt ist.

Bei der chemischen Analyse ist es daher notwendig, eine bestimmte Oxidationsstufe des Plutoniums zu stabilisieren. Als besonders stabil hat sich dabei Pu(IV) herausgestellt. Die anderen Oxidationsstufen des Pu lassen sich leicht durch Behandeln mit  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  und sauren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen in Pu(IV) umwandeln.  $\text{HNO}_3$  stabilisiert das Pu(IV) durch Komplexierung. Die vierwertige Oxidationsstufe lässt sich durch eine Eisenhydroxid-Mitfällung aus Lösungen abtrennen. Zur Aufreinigung des Plutoniums kommen unter anderem Anionenaustauscher zur Anwendung. Hierbei werden die Plutoniumkationen als anionische Komplexe retardiert.

Die Komplexstärke mit den wichtigsten Anionen ist:



Die mit Pu(IV) gebildeten negativ geladenen Komplexe werden meist aus Säuren (4 M  $\text{HNO}_3$  oder 8 M  $\text{HCl}$ ) an den Anionenaustauscher adsorbiert und mittels verdünnter Säuren unter Zusatz von  $\text{HF}$  eluiert [Pitois2002].

Neben der reinen Redoxchemie des Plutoniums spielt die Komplexierung und die Hydrolyse eine wichtige Rolle bei der Migration und der Wechselwirkung mit Tongesteinen.

In Abbildung 10 ist ein Eh-pH-Diagramm [Takeno2005], [JNC-TDB] dargestellt, es zeigt unter welchen Bedingungen verschiedene Plutoniumspezies im wässrigen Medium auftreten können.

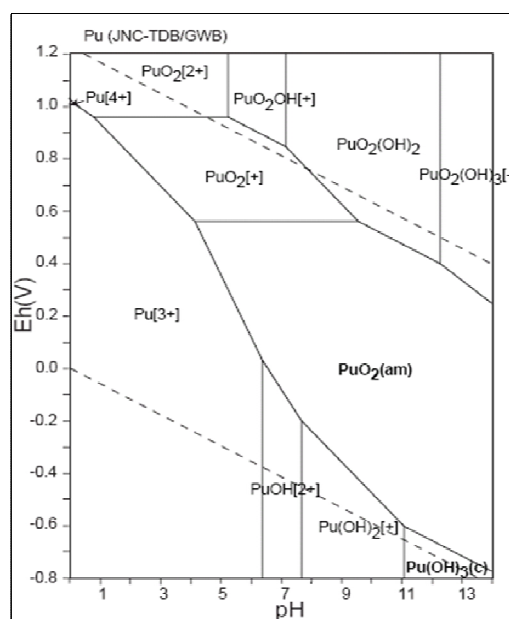


Abb. 10: Eh-pH-Diagramm für das System  $\text{Pu}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  [Takeno2005]

Es wurden in der jüngeren Vergangenheit mehrere Forschungsarbeiten unternommen, in denen die Wechselwirkung von Pu mit Tonorganika wie Huminsäure oder Fulvinsäure untersucht wurden. Auch die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten einzelner Plutoniumspezies wurde durchgeführt, ebenso wie die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten mit Mineralen. André beschreibt, dass sich Pu(V) durch Huminsäure reduzieren lässt [André2000]. Die Komplexbildungskonstanten von Pu(III) mit Huminsäure liegen bei  $\log\beta = 2,8$ , pH 2,9 und  $\log\beta = 3,11$ , pH 5,0 und sind von Mahajan beschrieben, jedoch ohne Korrekturen der Beladungskapazität berechnet [Mahajan1989]. Kuczewski führte Untersuchungen des Redoxverhaltens von Plutonium im Grundwasser durch [Kuczewski2004]. Bürger führte die Speziation des Plutoniums in Abhängigkeit des pH-Wertes durch [Bürger2005]. Buda beschreibt die Speziation von Pu(III) im System Huminstoffe/Grundwasser/Kaolinit [Buda2006]. Dabei wurden die Komplexbildungskonstanten von Pu(III) bei pH 3 – 4 von  $\log\beta = 6,5$  bestimmt. Als Spezies auf der Oberfläche von Kaolinit, ein Ton, wurde Pu(IV) mit EXAFS bestimmt. Es ergab sich auch das Huminsäure bei pH < 5 die Sorption des Plutoniums an Kaolinit erhöhte und oberhalb von pH 6 reduzierte. Banik führte die Studien mit Pu(IV) fort und fand heraus, dass die Sorption des vierwertigen Plutoniums an Kaolinit wenig reversibel ist [Banik2006]. Er beobachtete ebenfalls, dass Pu(VI) im Kontakt mit Huminsäure relativ schnell reduziert wird und bestimmte eine Komplexbildungskonstante von Pu(IV) mit Huminsäure von  $\log\beta = 6,4 - 8,4$ . Reiller berichtete einen  $\log\beta = 7 \pm 1,6$  bei pH 2 für Pu(IV) [Reiller2007].

Plutonium gehört zu den chemisch komplexesten Elementen in der Reihe der Actiniden, da seine äusseren f-Elektronen an der Grenze zwischen Lokalisation und Delokalisation liegen und leicht von äusseren Parametern beeinflusst werden können.

In dieser Arbeit sollte das Verhalten des drei-, vier- und sechswertigen Plutoniums in Verbindung mit Opalinus-Ton-Porenwasser und Vergleichsmedien und Opalinuston unter aeroben und anaeroben Bedingungen untersucht werden. Die Verteilungskoeffizienten von Pu(III) und Pu(IV) mit Opalinuston und Porenwasser unter aeroben und anaeroben Bedingungen wurden ebenfalls bestimmt.

### 3.2. Chemie des Urans

Uran ist ein silberweisses Metall, welches ebenfalls an Luft leicht oxidiert. In fein verteilten Stäuben ist es selbstentzündlich.

Es reagiert beim Erhitzen mit vielen Nichtmetallen, wird allerdings von Alkalien nicht angegriffen. Reine Salzsäure löst das Uran nicht vollständig, es bleiben unlösliche Rückstände. Konzentrierte Salpetersäure führt ebenfalls zur Passivierung. 8 M  $\text{HNO}_3$  löst das Metall sehr langsam, was man durch Sieden beschleunigen kann. Geringe Mengen von Fluorid oder Chlorid in der Salpetersäure können das Auflösen ebenfalls beschleunigen.

Uranmetall kann in 3 Modifikationen bis zum Schmelzpunkt auftreten.

Uran-Verbindungen sind giftig. Die Toxizität wird vor allem durch deren Löslichkeit bestimmt. Die leichtlöslichen Uranyle sind auf Grund ihrer Bioverfügbarkeit am giftigsten, die schwerlöslichen Oxide sind weniger giftig. Uran ist ausserdem teratogen und wie Plutonium ebenfalls radioaktiv. Aus Unkenntnis wurde es im 19. Jahrhundert oft zum Färben von Gebrauchsgegenständen, zum Beispiel Glas, wie in Abbildung 11 gezeigt, und Keramik verwendet.



Abb. 11: Mit Uran grün gefärbte Tortenplatte

Uran kann in den Oxidationsstufen III, IV, V und VI auftreten. Am beständigsten in wässriger Lösung ist die sechswertige Oxidationsstufe. U(III) ist in wässriger Lösung erhältlich, zersetzt sich aber zu U(IV). U(IV) ist fast unlöslich in wässriger Lösung.

$\text{UF}_4$ , auch bekannt als „green salt“, ist ein Zwischenprodukt der Herstellung von Uranhexafluorid, das bei der Urananreicherung benötigt wird.

U(V) liegt als  $\text{UO}_2^+$  vor und neigt weder zu Fällungs- noch zu Komplexbildungsreaktionen.

U(VI) liegt als  $\text{UO}_2^{2+}$  vor und ist die stabilste Oxidationsstufe. Bei längerer Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit bilden sich aus allen niedrigen Oxidationsstufen die Salze des sechswertigen Urans, welche sehr stabil sind. Uranhexafluorid ( $\text{UF}_6$ ) ist ein weisser Feststoff und die Verbindung, die als Ausgangsprodukt für die häufigsten Anreicherungsprozesse verwendet wird. Ammoniumdiuranat ( $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) ist hellgelb und ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Yellow Cake  $\text{U}_3\text{O}_8$  (siehe Abbildung 12). Manchmal wird es ebenfalls als Yellowcake bezeichnet. Uranylнитrat ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) ist ein sehr giftiges, lösliches Uransalz. Sämtliche Oxidationsstufen lassen sich ebenfalls in Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  durch eine Eisenhydroxid-Mitfällung aus Lösungen abtrennen.



Abb. 12: Typischer Yellow Cake aus Uranoxid

Das Uranisotop  $^{235}\text{U}$  wird in Kernkraftwerken zur Energiegewinnung genutzt. Das Isotop  $^{238}\text{U}$  kann in Brutreaktoren eingesetzt werden, um Plutonium herzustellen. Das Isotop  $^{235}\text{U}$  kommt in nur geringer Konzentration (etwa 0,72 %) im natürlichen Uran vor und wird durch Anreicherung konzentriert. Die zurückbleibende Fraktion wird auch abgereichertes Uran (depleted uranium) genannt.  $^{235}\text{U}$  ist neben Plutonium das wichtigste Ausgangsmaterial für den Bau von Kernwaffen und Zündern für Atombomben. In Abbildung 13 sind Uranpellets gezeigt, wie sie zur Verwendung in Kernreaktoren eingesetzt werden.



Abb. 13: Uranpellets für Brennstäbe

## 4 Instrumentelles und apparative Entwicklungen

In diesem Kapitel soll auf die verwendeten Geräte, in Grundlagen auf deren Funktionsweise und im Speziellen auf deren experimentellen Aufbau, ihre Grenzen in der Anwendung sowie auf gängige und neue in der Arbeit angewandte Verfahren der Separation und Speziation eingegangen werden.

### 4.1. Bestimmungsverfahren für Plutonium

Da die meisten der Plutoniumisotope  $\alpha$ -Strahler sind, siehe Tabelle 3 und 6, hat sich die  $\alpha$ -Spektroskopie als Standard-Nachweisverfahren für Plutonium etabliert. Allerdings ist auf Grund der ähnlichen  $\alpha$ -Energien speziell der Isotope  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{240}\text{Pu}$  oft nur eine eingeschränkte Aussage über die Isotopenzusammensetzung möglich.

Für eine isotopenaufgelöste Bestimmung erweist sich die Massenspektrometrie als geeignet. In einigen Fällen liegen die Nachweisgrenzen für die langlebigen Isotope deutlich niedriger als bei der  $\alpha$ -Spektroskopie. Solche massenspektrometrischen Verfahren sind zum Beispiel die Induktiv-Gekoppelte-Plasma-Sektor-Feld-Massenspektrometrie (ICP-SFMS), die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) oder die an unserem Institut in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physik entwickelte und in dieser Arbeit eingesetzte Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie (RIMS). In allen Fällen ist zunächst eine chemische Abtrennung des Plutoniums aus der umgebenden Matrix notwendig. Die Nachweisgrenzen für das Isotop  $^{239}\text{Pu}$  für die verschiedenen Verfahren sind in Tabelle 5 zusammengestellt [Wunderlich2006].

Tab. 5: Nachweisgrenzen verschiedener Methoden zur Bestimmung von  $^{239}\text{Pu}$

Analyseverfahren	Nachweisgrenze Literatur	Literatur	Atome $^{239}\text{Pu}$
$\alpha$ -Spektroskopie	$3 \cdot 10^{-4} \text{Bq}$	[Peuser1981]	$10^8$
	$4 \cdot 10^{-15} \text{g}$	[Harvey1993]	$10^7$
ICP-SFMS	$4 \cdot 10^{-11} \text{g}$	[Becker2002]	$10^{10}$
AMS	$10^{-17} - 10^{-16} \text{g}$	[Winkler2004]	$10^5 - 10^6$
RIMS	$4 \cdot 10^{-16} - 4 \cdot 10^{-15} \text{g}$	[Trautmann2004]	$10^6 - 10^7$

Die Verfahren der  $\alpha$ -Spektroskopie, des LSC, der ICP-MS und der RIMS werden im Folgenden näher erläutert.

### 4.1.1. $\alpha$ -Spektroskopie

Bei Proben mit geringer Aktivität sind lange Messzeiten (teilweise 48 Stunden und mehr) nötig. Die Probe muss als dünne Schicht vorliegen, da sonst die Eigenabsorption im Präparat die Signale stark zu niedrigen Energien hin verbreitert und die Auswertung der Spektren erschwert.

Tab. 6: Zusammenstellung der  $\alpha$ -Energien der wichtigsten Plutonium-Isotope und des  $^{241}\text{Am}$  (Zerfallsprodukt des  $^{241}\text{Pu}$ ) [Pfennig2006]

Isotop	Haupt- $\alpha$ -Energie / MeV
$^{236}\text{Pu}$	5,767
$^{239}\text{Pu}$	5,157
$^{240}\text{Pu}$	5,168
$^{238}\text{Pu}$	5,499
$^{241}\text{Am}$	5,468

Ein gängiges Verfahren zur Herstellung dünnschichtiger Präparate ist die elektrochemische Abscheidung auf einer glatten Metalloberfläche. Auf das Verfahren der Elektrolyse wird später (Kap. 4.1.4.4.) noch genauer eingegangen.

In Abbildung 14 ist ein  $\alpha$ -Spektrum dargestellt, welches durch direkte Elektrolyse einer  $^{236}\text{Pu}$ - und einer  $^{240}\text{Pu}$ -Lösung hergestellt wurde.

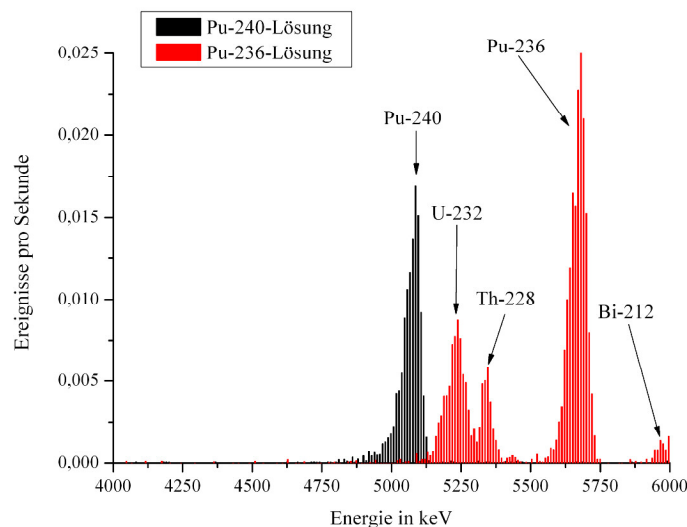


Abb. 14:  $\alpha$ -Spektrum einer elektrolytisch abgeschiedenen Probe von  $^{236}\text{Pu}$  und  $^{240}\text{Pu}$

Erkennbar sind die Isotope  $^{240}\text{Pu}$  (115 mBq,  $\sim 3,4 \cdot 10^{10}$  Atome) und  $^{236}\text{Pu}$  (167 mBq,  $\sim 2,2 \cdot 10^7$  Atome), sowie  $^{232}\text{U}$  als Zerfallsprodukt des  $^{236}\text{Pu}$ .  $^{228}\text{Th}$  ist das Zerfallsprodukt des  $^{232}\text{U}$ . Die Zerfallskette lässt sich bis zum  $^{212}\text{Bi}$  verfolgen, da die Folgeprodukte mit abgeschieden werden [Wunderlich2006]. Die  $\alpha$ -spektroskopischen Messungen in dieser Arbeit erfolgten mit einem Halbleiterdetektor (ORTEC Incorporated: Silicon Surface Barrier Radiation Detectors) in Verbindung mit einem Vielkanal-Analysator. Die Effizienz der Detektoren liegt zwischen 13,9 und 14,7 %, die Auflösung beträgt ca. 25 keV [Mansel1995]. Die Nachweisgrenze liegt in einem Bereich von  $\geq 350 \mu\text{Bq}$  bei einem Messfehler von  $\leq 4\%$  [Kuczewski2004].

#### 4.1.2. Flüssigszintillationszählung LSC

Für eine schnelle und einfache Analyse des Aktivitätsgehaltes einer Probe kam die Flüssigszintillationszählung (liquid scintillation counting LSC) zum Einsatz. Da bei der LSC eine genaue Energiediskriminierung nicht möglich ist und nur mittels Pulsformdiskriminierung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlern unterschieden werden kann, ist eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung der Nuklide in der Lösung nötig. Der Nachweis der von den Isotopen ausgesandten ionisierenden Strahlung beruht auf dem Effekt der Emission von sekundären Photonen als Folge der primären Ionisation durch den radioaktiven Zerfall in einem organischem Medium. Diese Photonen werden in einer Photokathode detektiert und lösen dort Elektronen heraus. Diese Elektronen werden mit einem Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt und als Strom registriert (siehe auch Abbildung 17 in Kap. 4.1.3.1.). Ein Vorteil der Flüssigszintillation liegt in der direkten Probeneinbringung in den Szintillator. Dies ermöglicht eine hohe Nachweisempfindlichkeit, je nach Halbwertszeit bei einer theoretischen Effizienz von 100 %, hier von  $\geq 100 \text{ mBq}$  ( $10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  mol/l). Ein Nachteil ist die mögliche Verringerung der Lichtausbeute durch Quench-Effekte von Verunreinigungen in der Lösung, die mit der Radionuklidlösung eingebracht werden. In dieser Arbeit wurden maximal 0,5 ml Radionuklidlösung mit 10 ml Szintillationsflüssigkeit gemischt, Quench-Effekte konnten nicht beobachtet werden. Der Szintillator war Ultima Gold AB der Firma Canberra Packard. Das benutzte LSC-Gerät war ein Eigenbau des Instituts für Kernchemie.

### **4.1.3. Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie ICP-MS**

Das Prinzip der Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (inductively coupled plasma-mass spectrometry ICP-MS) kann bis auf Experimente von J. J. Thompson im Jahr 1897 zurückgeführt werden in denen er Kathodenstrahlen von verschiedenen Kathodenmetallen mit elektromagnetischen Feldern ablenkte und einen Zusammenhang zwischen Masse, Geschwindigkeit und Bahnradius aufstellte [Thompson1897]. Nachdem Houk zum ersten Mal über den Nutzen eines Argonplasmas zur Erzeugung von Ionen und deren massenspektrometrischen Nachweis berichtete, dauerte es noch drei Jahre bis das erste kommerzielle ICP-MS-Gerät es zur Marktreife brachte [Houk1980]. Danach entwickelte sich die Technik rasch weiter, so dass heute eine Vielzahl von Geräten mit unterschiedlichen Arten der Ionenerzeugung, Separation oder Detektion [Jarvis1992], [Taylor2000] zur Verfügung steht. Die Funktionsweise und der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Gerätes Agilent 7500ce der Firma Agilent soll im Folgenden kurz erläutert werden.

#### **4.1.3.1. Prinzip der ICP-MS**

Die Funktionsweise eines ICP-MS kann im Allgemeinen in vier Abschnitte unterteilt werden: Aerosolerzeugung, Ionenerzeugung, Massenseparation und Detektion.

Eine Pumpe transportiert die zu untersuchende Probenlösung zu einem Zerstäuber der sich in einer Sprühkammer befindet. Es existieren auch selbstansaugende Zerstäuber, die, je nach Viskosität des Lösemittels und Volumina, eine bessere Signalstabilität ermöglichen. Der Zerstäuber dispergiert die Probe mit Hilfe eines Argonstromes kontinuierlich. Der Aufbau eines konzentrischen Zerstäubers und einer Scott-Type double pass – Sprühkammer ist in Abbildung 15 dargestellt. Die kleinen Tropfen des Aerosols gelangen dann auf einem 180° Bogen in die Plasma-Torch. Größere Tropfen schaffen diesen Bogen nicht, kollidieren mit der Glaswand und werden über eine Drainage aus der Sprühkammer entfernt.

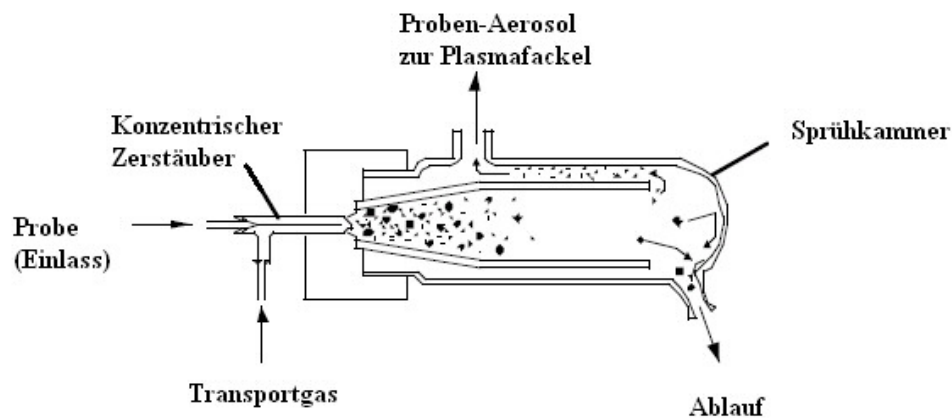


Abb. 15: Darstellung der Aerosolerzeugung in einer Sprühkammer [Agilent]

In der Plasma-Torch, siehe Abbildung 16 treffen drei Gasströme aus Argon, das Transport-Gas (Carrier-Gas), Hilfs-Gas (Make-up-Gas) und das Plasma-Gas aufeinander. Um das Ende der Plasma-Torch liegen wassergekühlte Windungen einer Induktionsspule. Durch diese Spule fließt ein mit einer bestimmten Radiofrequenz oszillierender Strom. Sobald eine entsprechende Menge an Elektronen in diesem Bereich freigesetzt wurde, das so genannte Zünden des Plasmas mit einem Hochspannungsfunken, erzeugen diese durch Kollisionen mit den Argonatomen ein dauerhaftes Argon-Plasma. In diesem Plasma herrschen Temperaturen von 8.000 bis 10.000 Kelvin. Das zugeführte Aerosol wird im Plasma sofort getrocknet und dann meist zu über 90 % einfach ionisiert.

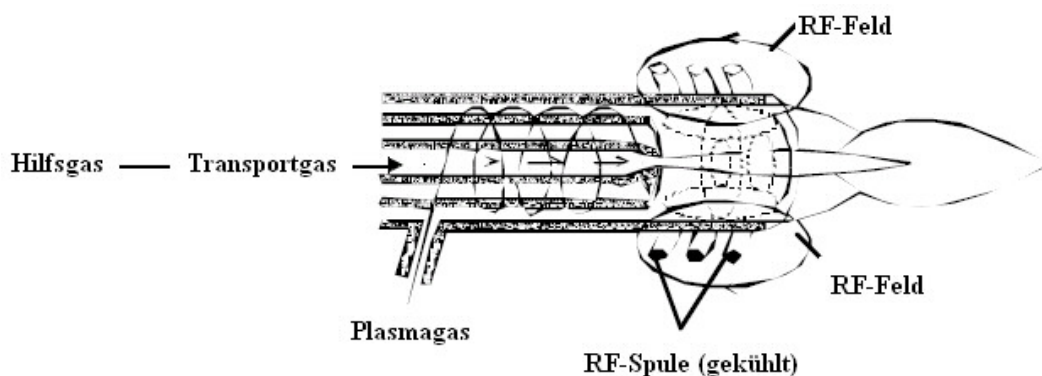


Abb. 16: Schematische Darstellung des Plasmas zur Ionenerzeugung [Agilent]

Die erzeugten Ionen werden dann über ein Druckgefälle, von Normaldruck auf Hochvakuum, durch einen Sample- und Skimmer-Konus durch eine Ionenoptik zur besseren Bündelung des Ionenstrahls in den Massenseparator transportiert. Der Massenseparator, in diesem Fall ein Quadrupol-Massenspektrometer, kann auch als schmalbandiger Massenfilter bezeichnet

werden [Skoog1996]. Der Quadrupol besteht aus 4 parallelen Stangen zwischen denen eine Gleichspannung und ein Hochfrequenzwechselfeld angelegt ist. Eine geeignete Kombination aus Gleich und Wechselfeld erlaubt nur Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladungsverhältnis den spiralförmigen Durchflug durch die Mitte des Quadrupols. Andere Ionen werden auf einer größer werdenden Spiralbahn aus der zentrierten Bahn geworfen und abgesaugt oder kollidieren mit den Stangen. Durch schnelles Ändern der Spannungen kann der gesamte Massenbereich (2 bis 260 m/z) untersucht werden, so dass fast gleichzeitig für alle Elemente ein Masse/Intensitäts-Spektrum erstellt werden kann. Die Massenauflösung eines durchschnittlichen Quadrupol-ICP-MS liegt bei  $R = 300$  bis 400 (vgl. dazu Kap. 4.1.4.2.), dies entspricht ca. 0,7 amu. Isobare Interferenzen lassen sich somit nicht auflösen.

Nach erfolgreichem Durchflug durch den Quadrupol trifft das Ion auf den Detektor und schlägt dort Elektronen heraus, die in einem Sekundärelektronenvervielfacher mittels zahlreicher Dynoden verstärkt werden. Diese Elektronen werden entweder direkt in Impulse und Zählrate umgerechnet oder, bei entsprechend hoher Ionenzahl und Sekundärelektronenstrom, als Stromfluss registriert. Dieser wird mit entsprechender Elektronik in einen Messwert umgerechnet. Das Funktionsprinzip eines solchen Detektors ist in Abbildung 17 dargestellt.

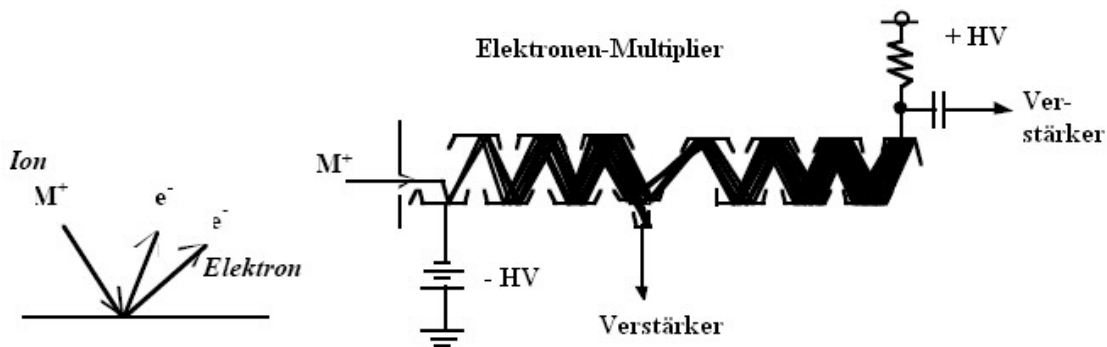


Abb. 17: Darstellung des Funktionsprinzips des Detektors [Agilent]

### 4.1.3.2. Experimenteller Aufbau der ICP-MS

In Abbildung 18 ist der Aufbau aller Komponenten eines ICP-MS dargestellt. Zu sehen sind die Argonversorgung, die Probeneinführung mit Zerstäuber und Sprühkammer, der RF-Generator mit Plasma-Torch und das Interface mit Sample- und Skimmer-Konus. Daran schliesst sich der Hochvakuumbereich an, der die Ionenoptik, den Quadrupol-Massenfilter und den Detektor enthält. Das Vakuum wird durch Drehschieber- und Turbo-Molekularpumpen erzeugt.

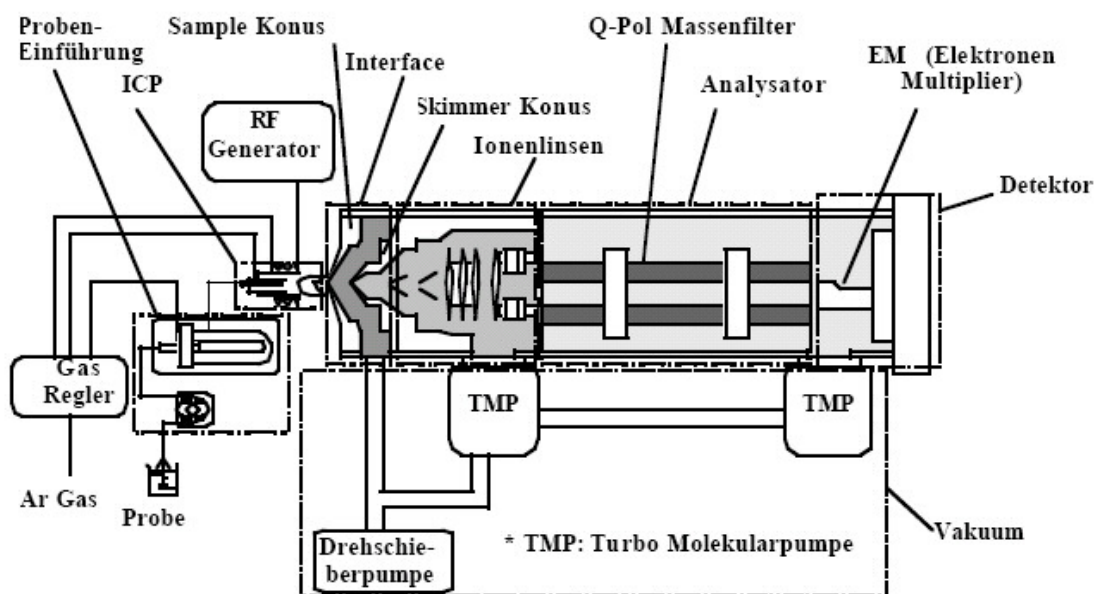


Abb. 18: Schematischer Aufbau des ICP-MS mit Gasversorgung, Probeneinführung, Ionenerzeugung, Massenfilter und Detektor [Agilent]

### 4.1.3.3. Nachweisgrenze der verwendeten ICP-MS

Bei dem verwendeten Gerät Agilent 7500ce konnte bei direktem Eintragen einer Plutoniumlösung (mittels 200  $\mu\text{l}/\text{min}$  konzentrischem Zerstäuber und Scott-Type-Sprühkammer) eine Nachweisgrenze von  $\sim 10^{-11}$  mol/l ( $\sim 5$  ppt) für  $^{239}\text{Pu}$  nachgewiesen werden. Dabei erhält man aber keine Information über die chemische Form oder Oxidationsstufe des Plutoniums oder der Plutoniumspezies.

#### 4.1.4. Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie RIMS

Die vorgestellte Methode ICP-MS zur Massenspektrometrie ist gut erforscht und weltweit angewandt. Dennoch weist sie einige Nachteile auf, die z.B. bei umweltrelevanten Fragestellungen im Ultraspurenbereich, sie an ihre Grenzen stossen lassen. Das Beispiel schlechthin ist die Isobarenüberlagerung von z.B.  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{238}\text{U}$ , was eine fast vollständige Abtrennung von störenden isobaren Nukliden für einen quantitativen Nachweis nötig macht. Dies ist im Ultraspurenbereich teilweise mit sehr hohen Anstrengungen verbunden. Eine bessere Möglichkeit würde eine Unterdrückung von Isobaren darstellen. Dies ist durch die Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie, kurz RIMS, möglich. Die Ionenerzeugung erfolgt hier elementselektiv und ist hocheffizient, wird durch eine Flugzeit-Massenanalyse ergänzt und ist für eine sehr geringe Nachweisgrenze im Ultraspurenbereich ideal.

##### 4.1.4.1. Prinzip der RIMS

Das Verfahren der RIMS beruht auf der mehrstufigen (im hier eingesetzten Aufbau dreistufigen), resonanten optischen Anregung der Analytatom mit Laserlicht in einen Rydberg-Zustand (siehe Abbildung 19), wobei im letzten Anregungsschritt im elektrischen Feld ionisiert wird. Die so erzeugten Ionen werden elektrostatisch beschleunigt und in einem Flugzeit-Massenspektrometer nachgewiesen. Die hierbei erreichten Empfindlichkeiten sind z.B. für  $^{239}\text{Pu}$  um ca. 2 Größenordnungen niedriger als bei der Bestimmung durch  $\alpha$ -Spektroskopie. RIMS ist damit ein sehr empfindliches Nachweisverfahren für Plutonium. Eine Besonderheit ist zudem die extrem hohe Elementselektivität, die aus der resonanten Laserionisation resultiert. Das jeweils verwendete Anregungsschema (vgl. Tabelle 7) ist quasi wie ein Fingerabdruck für das jeweils untersuchte Nuklid. Dies ermöglicht eine sehr hohe Interferenzunterdrückung im Vergleich zu anderen Massenspektrometrie-Verfahren.

Der apparative Aufbau ist schematisch in den Abbildungen 20 und 21 dargestellt. Er kann unterteilt werden in das Laser-System und das Flugzeit-Massenspektrometer mit Reflektron und thermischer Atomstrahlquelle.

Das Lasersystem besteht aus einem gepulsten, hochrepetierenden, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser, welcher mit einer Leistung von 35 Watt und einer Repetitionsrate von 6,6 kHz betrieben wird. Er pumpt simultan drei durchstimmbare Titan-Saphir-Laser, von

denen einer (1. Anregungsschritt) mit einem BBO,  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Kristall, frequenzverdoppelt wird. Um einen homogenen räumlichen Überlapp der Laserstrahlen mit dem Atomstrahl zu gewährleisten, werden alle drei Strahlen in eine Glasfaser eingekoppelt und über ein Linsensystem in die Wechselwirkungsregion des Flugzeitmassenspektrometers fokussiert. Die zeitliche Überlappung der Laserpulse wird über Pockelszellen in den Titan-Saphir-Lasern eingestellt [Grüning2001]. Das prinzipielle Laser-Anregungsschema für ein Plutoniumisotop ist in Abbildung 19 dargestellt, die verwendeten Wellenlängen für Plutonium finden sich in Tabelle 7.

Zur Erzeugung eines Atomstrahls wird ein Tantalfilament mit der abgeschiedenen Probe (vgl. Kap. 4.1.4.4.) im Flugzeit-Massenspektrometer mit Strom geheizt. Oberhalb einer bestimmten Temperatur (1100 K) dampfen Plutoniumatome (das Plutoniumhydroxid wird durch eine Titanschicht reduziert) ab und gelangen in die Wechselwirkungszone mit dem Laserlicht. Dort wird zunächst durch zweistufige resonante Anregung mit Laserlicht ein energetisch hoch liegender atomarer Zustand populiert. Bei Anwesenheit eines statischen elektrischen Feldes wird nun der dritte Laser energetisch dicht unterhalb der Ionisationsschwelle verstimmt, um einen so genannten Rydberg-Zustand resonant zu populieren. Anschliessend werden durch Feldionisation die Plutoniumionen erzeugt. Die erzeugten Ionen werden beschleunigt und im Flugzeit-Massenspektrometer auf Grund der unterschiedlichen Flugzeit massenselektiv mit einem Kanalplattendetektor (Multichannelplate MCP) nachgewiesen [Erdmann1998], [Klopp1997].

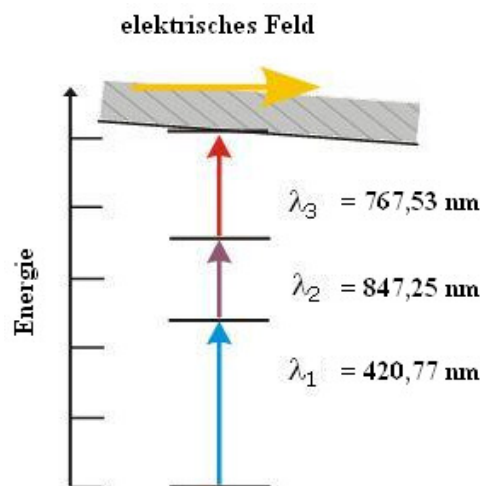


Abb. 19: Termschema zur Anregung von Plutonium

Tab. 7: Verwendete Anregungswellenlängen für unterschiedliche Plutoniumisotope

[cm-1]	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>242</sup> Pu	<sup>244</sup> Pu
<b>1. Schritt</b>	11.883,15	11.883,07	11.883,05	11.882,98	11.882,87
<b>2. Schritt</b>	11.802,52	11.802,59	11.802,64	11.802,72	11.802,84
<b>3. Schritt</b>	13.028,80	13.028,81	13.028,79	13.028,81	13.028,81

Die Probe wird durch sukzessives Erhöhen der Temperatur (bis maximal 1.500 K) während der Messung komplett verdampft und das Massenspektrum aufintegriert.

Die Messzeit beträgt 0,5 bis 2 Stunden, je nach Plutoniumgehalt und Untergrundstörungen.

Mit dieser Methode kann die Isotopenzusammensetzung von Plutoniumproben direkt und ohne isobare Interferenzen bestimmt werden. Eine Unterscheidung zwischen z.B. Waffen-Plutonium (<sup>239</sup>Pu) und Plutonium aus einem Leistungsreaktor (<sup>238</sup>Pu - <sup>242</sup>Pu) ist somit leicht möglich.

#### 4.1.4.2. Experimenteller Aufbau der RIMS

Der experimentelle Aufbau der RIMS-Apparatur lässt sich in zwei Teile gliedern. Zum Einen das Lasersystem, das in Abbildung 20 dargestellt ist und zum Anderen das Flugzeit-Massenspektrometer, mit einer Massenauflösung von  $m/\Delta m = 600$ , welches in Abbildung 21 gezeigt ist. Beide Teile sind über eine optische Faser, CeramOptec GmbH UV200/220A, durch die das Laserlicht übertragen wird, miteinander verbunden [Klopp1997].

Das Titan-Saphir-Lasersystem mit seinen einzelnen Komponenten wird in [Klopp1997] und [Grüning2001] genauer beschrieben. Der verwendete Pumplaser ist ein wassergekühlter Nd:YAG Diodenlaser, Model DM60-532 der Firma Photonics Industries. Die typischen Betriebsparameter während einer Analyse werden in den Tabellen 8 und 9 aufgelistet.

Tab. 8: Betriebsparameter der drei Ti/Sa-Laser

Parameter	Ti/Sa 1	Ti/Sa 2	Ti/Sa 3
Leistung (vor optischer Faser)	~ 75 mW	~ 1.000 mW	~ 1.000 mW
Leistung (nach optischer Faser)	~ 50 mW	~ 670 mW	~ 650 mW

Tab. 9: Betriebsparameter des Nd:YAG-Lasers

Parameter	Wert
Strahldurchmesser (Ausgang)	2,8 mm
Polarisation	Horizontal
Wellenlänge (nach Verdopplung)	532 nm
Kühltemperatur	22 °C
Repetitionsrate	6.600 Hz
Pulsbreite	90 ns
Strom (während einer Messung)	35 A
Leistung (während einer Messung)	32 W

Die drei Ti:Sa-Laser werden, wie aus Abbildung 20 ersichtlich alle vom selben Nd:YAG-Pumplaser versorgt, dessen Strahl dazu ungefähr im Verhältnis 1,4: 1: 1 der Ausgangsleistung auf die Laser 1, 2 und 3 aufgeteilt wird.

Die Wellenlängen der Ti:Sa-Laser werden durch Beamsampler ausgekoppelt und mit einem Wellenlängenmessgerät (Wavemeter) der Firma ATOS, ATOS LM007, bestimmt. Die zeitliche Überlappung der Laser wird mittels Photodioden PD und einem handelsüblichen Oszilloskop der Firma Tektronix überwacht.

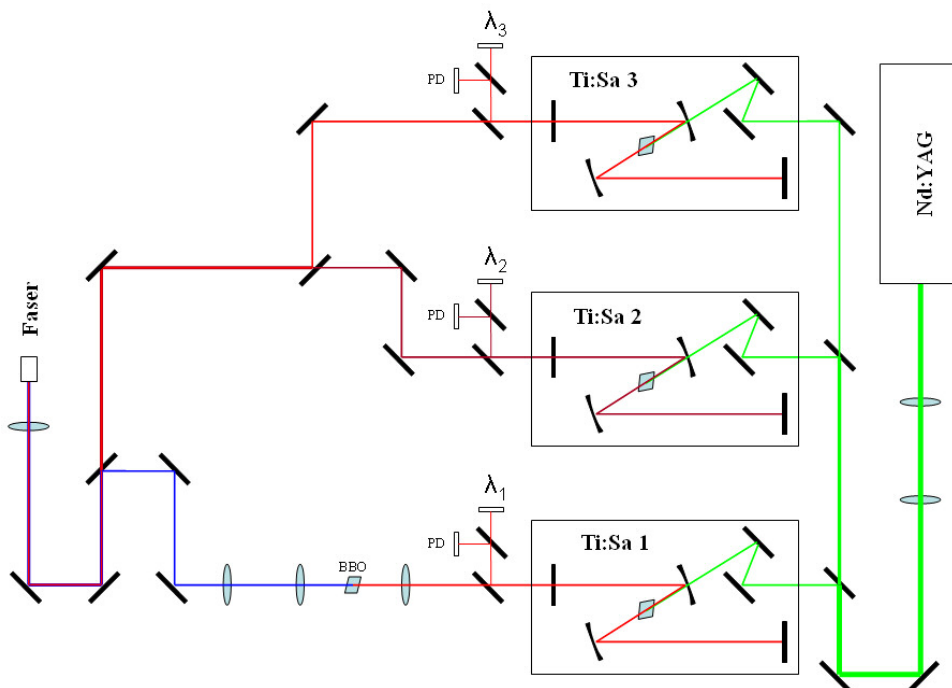


Abb. 20: Experimenteller Aufbau des Lasersystems

Im Flugzeit-Massenspektrometer erfolgt dann in einer Wechselwirkungszone die Ionisation der erzeugten Atome durch das Laserlicht. Die Wechselwirkungszone wird beschrieben in [Urban1994] und [Erdmann1998]. Die Ausrichtung des Ionenstrahls erfolgt durch elektronische Beschleunigergitter, Ionenlinsen (Einzellinsen) und Ablenker im Massenspektrometer. Die Unterdrückung des, zum Beispiel durch thermische Oberflächenionisation, erzeugten Signaluntergrundes, erfolgt ebenfalls auf elektronischem Weg. Dazu sind unterschiedliche Betriebsparameter ermittelt wurden. Diese finden sich in [Urban1994], [Erdmann1998] und [Bürger2005]. Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter sind in Tabelle 10 aufgeführt. Dabei wurde das Flugzeit-Massenspektrometer im linearen Modus betrieben. Der alternative Betrieb unter Verwendung eines Reflektorns liefert eine verbesserte Massenauflösung. Die Analyse der in Kapitel 6.4. vorgestellten CE-RIMS-Experimente erfolgte im Reflektormodus.

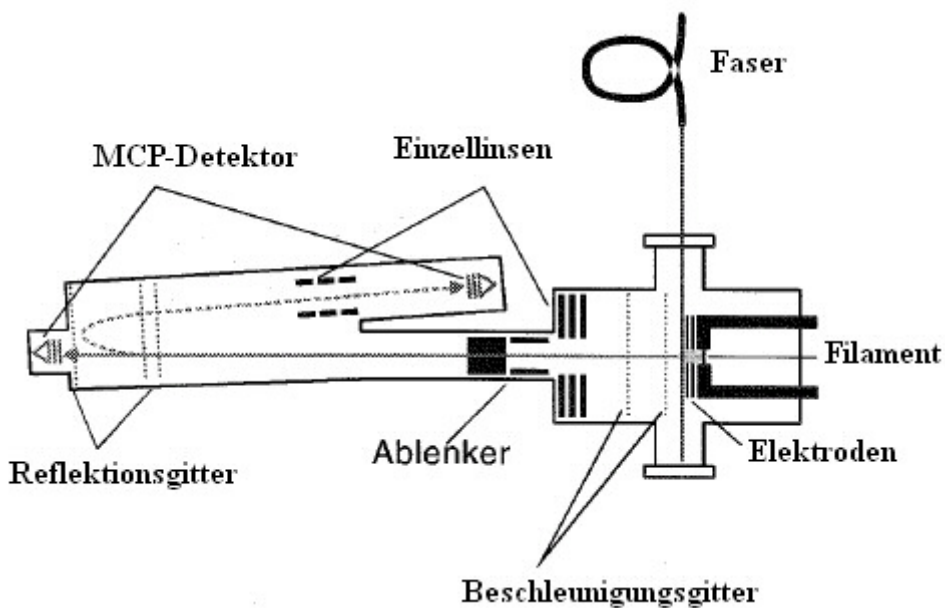


Abb. 21: Experimenteller Aufbau der RIMS-TOF-Apparatur[Klopp1997]

In den Abbildungen 22 und 23 auf den Seiten 34 und 35 ist der experimentelle Aufbau der RIMS mit Lasersystem und elektronischer Datenerfassung photographisch festgehalten.

Tab. 10: Verwendete Parameter der TOF-MS im Linear- bzw. Reflektor- Modus

Parameter	Gemessener Wert	Einzustellender Wert (*am PC)
		Linear- / Reflektor-Modus
Masterspannung	2.740 V	2.740 V / 2700 V
Gitterspannung	2.580 V	190 V / 600 V *
VA-Spannung	2.860 V	130 V / 150 V *
Cu-Spannung	2.820 V	60 V / 0 V *
Filament-Spannung	2.840 V	90 V / 40 V *
Einzellinse (Quelle)	1.610 V	1.610 V / 1910 V
Einzellinse (Hinflug)	1.400 V	1.400 V / 1300 V
Einzellinse (Rückflug)	1000 V	0V / 1000V
Ablenker (x-Achse)	3,88 V	3,88 V / 13,75 V
Ablenker (y-Achse)	24,19 V	24,19 V / 14,75 V
MCP-Spannung	2.500 V	2.500 V / 2750 V

Im Prinzip beruht die Separation in einem Flugzeit-Massenspektrometer der einzelnen Ionen auf ihrer unterschiedlichen Flugzeit. Diese wird allein durch ihre unterschiedliche Masse verursacht, da die sämtlichen anderen Parameter, wie Beschleunigung  $E_{kin}$ , Flugstrecke  $s$  und Startzeit im Vakuum für alle erzeugten Teilchen gleich sind.

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1)$$

$$v = \frac{s}{t} \quad (2)$$

$$\frac{2E_{kin}t^2}{s^2} = m \quad (3)$$

$$t^2 = m \cdot \left( \frac{s^2}{2E_{kin}} \right) \quad (4)$$

$$t^2 = m \cdot (\text{const}) \quad (5)$$

$$t \cong \sqrt{m} \cdot (\text{const}) \quad (6)$$

- $E_{kin}$  = kinetische Energie der Teilchen
- $m$  = Masse der Teilchen
- $v$  = Geschwindigkeit der Teilchen
- $s$  = Flugstrecke
- $t$  = Flugzeit

Zur Bestimmung der Flugzeit benötigt man eine definierte Start und Endzeit. Dies ermöglicht die Verwendung eines gepulsten Pumpasers, was zu einem gesamten gepulsten Lasersystem führt. Startzeitpunkt ist der Beginn eines Laserpulses und Endzeitpunkt ist der Einschlag eines Ions auf dem MCP-Detektor. Prinzipiell kann man sagen, dass ein Flugzeit-Massenspektrometer immer gepulst misst, ein Quadrupol-Massenspektrometer dagegen misst kontinuierlich. Ein Nachteil der Methode ist die Einzel-Element-Messtechnik.

#### 4.1.4.3. Nachweisgrenze der RIMS

Die Nachweisgrenze der verwendeten Apparatur liegt bei  $10^5$  bis  $10^6$  Atomen. Dies sollte für die Kopplung mit der CE eine minimale Probenkonzentration im umweltrelevanten Bereich von  $10^{-12}$  mol/l (0,5 ppt bzw.  $10^{12}$  Atome/l) ermöglichen. Dies konnte in Experimenten mit Verdünnungsreihen bestätigt werden.

Die Abbildungen 22 und 23 zeigen den Zustand des experimentellen Aufbaus nach dem erfolgten Umzug in den Neubau der Kernchemie im Oktober 2008 [Wunderlich2008].

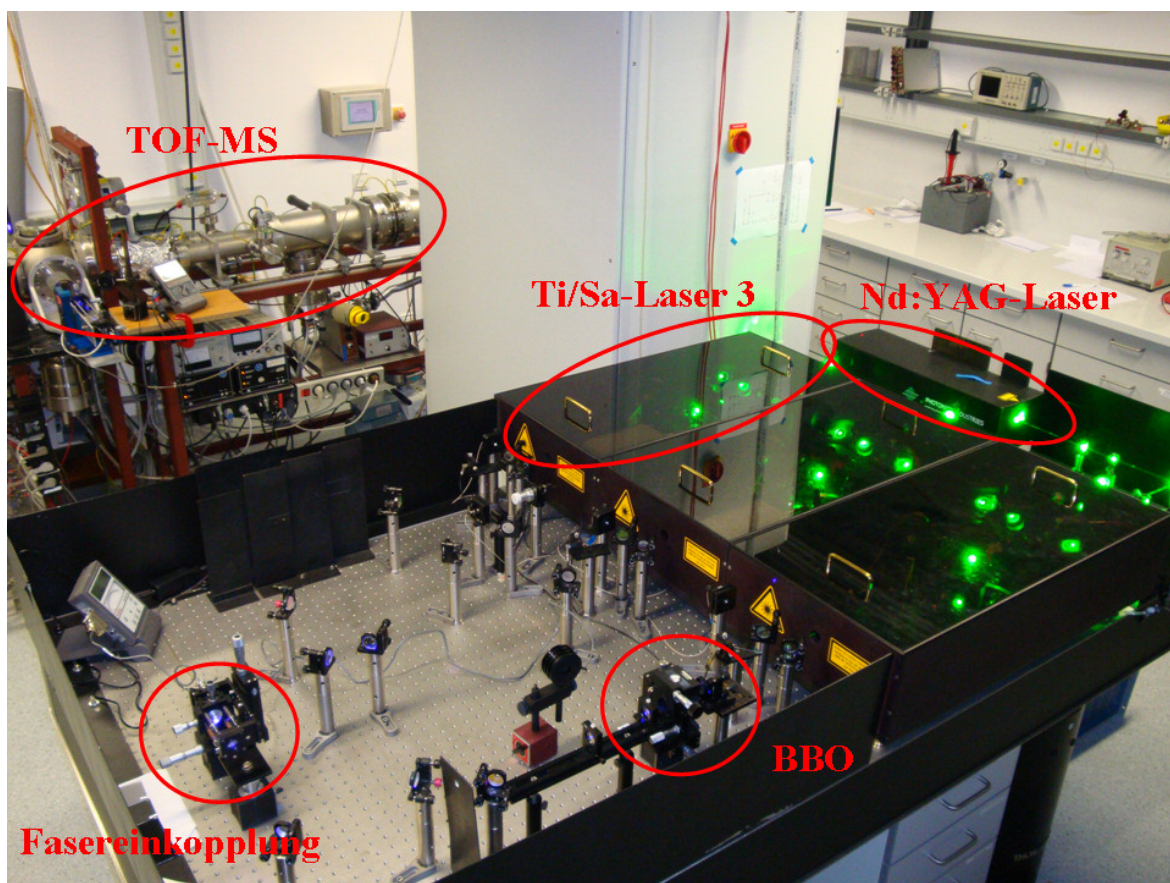


Abb. 22: Foto der aktuellen RIMS-TOF-Apparatur

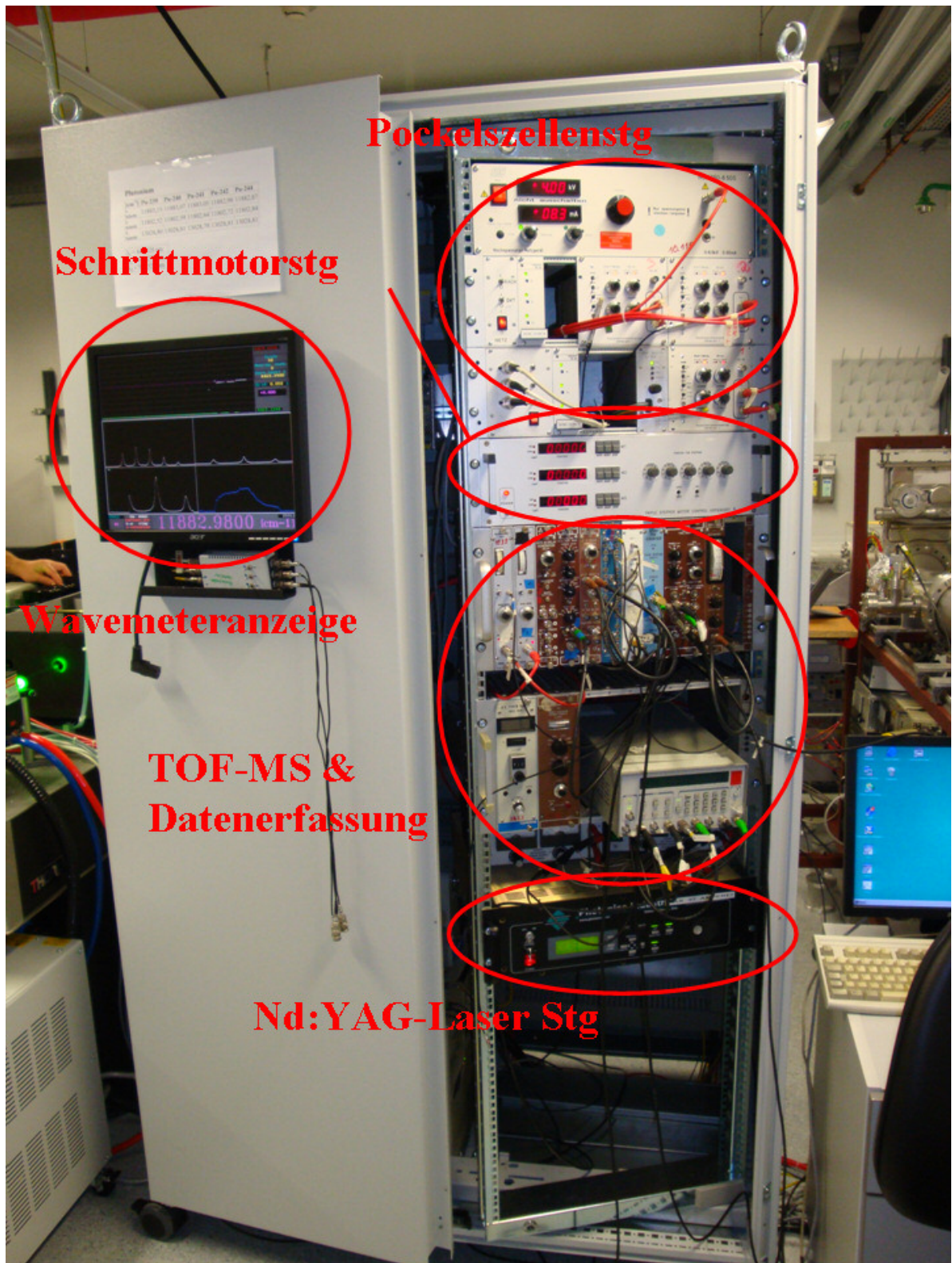


Abb. 23: Foto der Ansteuerung der Laser, der TOF-MS und der Datenaufnahme

#### 4.1.4.4. Filamentherstellung

Um das Plutonium der RIMS zur Verfügung zu stellen, wird es im letzten Schritt der chemischen Aufarbeitung (vgl. Kap. 6) als  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  auf einem Tantal-Filament elektrolytisch abgeschieden. Dann muss es noch mit einer Titanschicht überzogen werden.

Die Herstellung dieses so genannten Sandwich-Filamentes (Abbildung 24) umfasst zwei Schritte: Die Elektrolyse und die Beschichtung mit Titan.

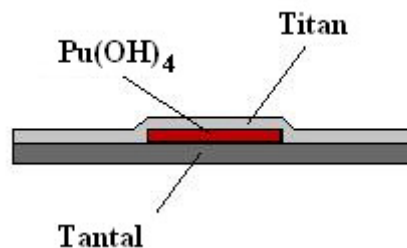


Abb. 24: Pu auf Tantalblech mit Titan überzogen (Sandwich-Filament)

In der TOF wird dieses Sandwich-Filament auf ca. 1.100 bis 1.500 K erhitzt. Dabei wird das Plutoniumhydroxid zum Plutoniumoxid umgewandelt, welches durch das Titan diffundiert. Auf Grund der höheren Sauerstoffaffinität des Titans nimmt dieses den Sauerstoff auf und Plutonium dampft elementar ab [Eichler1985], [Eichler1986].

Die Kombination von Tantal – Plutonium – Titan, mit Tantal als Untergrund und Titan als Beschichtungsmaterial hat sich als besonders günstig in Bezug auf Elektrolyse-, Beschichtungs- und Abdampfverhalten erwiesen, wie in [Erdmann1998], [Eichler1996] nachzulesen ist.

Die Elektrolyse ist eine wichtige Stufe der Aufarbeitung. Ihre Ausbeute hängt von vielen Faktoren ab: z.B. von der Reinheit der Probe, der Dauer der Elektrolyse, dem Abstand der Elektroden und der Elektrolytlösung. Die Elektrolyse ist ausserdem sehr empfindlich gegen die Störung durch andere Elemente. Insbesondere Eisen oder die Anwesenheit von organischen Bestandteilen können die Ausbeute beträchtlich verringern. Ziel ist daher die Entfernung der störenden Elemente im vorangegangenen Trennungsgang und die Optimierung der Elektrolysebedingungen zum Erzielen einer hohen Gesamtausbeute.

Die Elektrolysezelle selbst besteht aus einem PEEK-Zylinder, der auf einem Titanblock festgeschraubt wird. Zur Definition des Elektrolyseflecks ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ) wird eine Glasscheibe mit einer Lochbohrung zwischen Gefäss und Block geklemmt. Ein Platindraht dient als Anode, der Titanblock als Kathode. Der Aufbau einer Elektrolysezelle sowie ein Foto der Komponenten sind in Abbildung 25 und 26 dargestellt.

Das Plutonium wird als Hydroxid auf einem  $50 \text{ }\mu\text{m}$  dicken und ca.  $10 \times 3,5 \text{ mm}$  breiten Tantalblech abgeschieden. Dieses wird vor der Elektrolyse mit  $8 \text{ M HCl}$  vorbehandelt und mit Reinstwasser und Aceton gespült. Dann wird es unter Aceton aufbewahrt.

Bei der Analyse von Umweltproben wird die abgetrennte Plutoniumfraktion auf dem Sandbad bis zur Trockne eingedampft und anschliessend mit der Elektrolytlösung ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $20 \%$ ,  $\text{pH } 1,5$ ) aufgenommen und in die Elektrolysezelle überführt. Dann wird elektrolysiert. Eine Minute vor dem Beenden der Elektrolyse wird die Elektrolyselösung mit  $2 \text{ ml}$  konz.  $\text{NH}_3$  alkalisch eingestellt, um eine Wiederauflösung des abgeschiedenen  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  zu verhindern. Das Filament wird dann mit geringen Mengen Reinstwasser und Aceton nochmals abgespült und anschliessend getrocknet.

Die optimalen Parameter einer Elektrolyse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tab. 11: Optimierte Parameter zur elektrolytischen Abscheidung von Plutonium auf Tantal-Unterlagen

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>
Elektrolyt	6 ml $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , $20 \%$ , $\text{pH } 1,5$
Strom	$\sim 350 \text{ mA}$
Spannung	17 V
Dauer	90 min
Abstand der Elektroden	6 mm

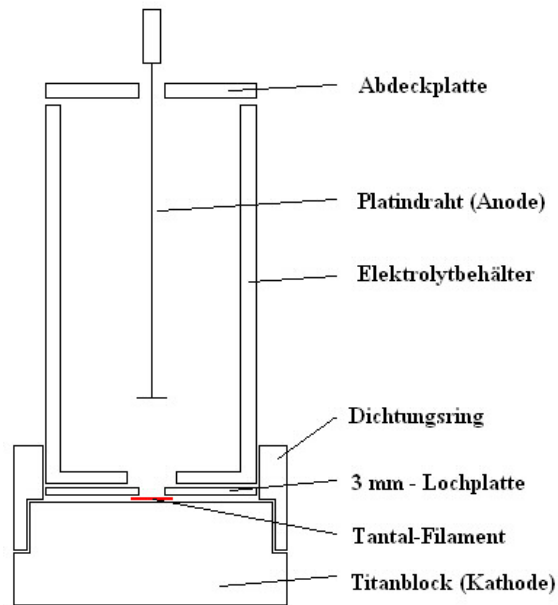


Abb. 25: Aufbau einer Elektrolysezelle

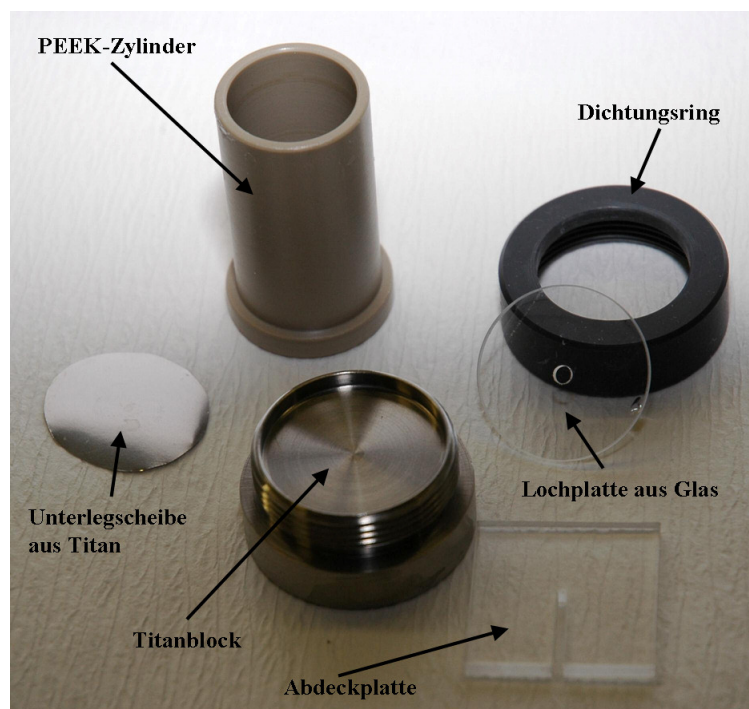


Abb. 26: Komponenten der Elektrolysezelle

Bei der anschließenden Beschichtung ist es wichtig, das Titan als metallische Schicht abzuscheiden, um eine effiziente Reduktion der Actiniden zum Atom bei der thermischen Verdampfung zu garantieren. Es wurde ein neues System verwendet [Wunderlich2006], welches mit Hochvakuumkomponenten ausgestattet ist, um den Gehalt von Sauerstoff und Wasser in der Apparatur, der zur Oxidation der Titanschicht führt, so gering wie möglich zu halten.

Der Aufbau besteht aus einer Hochspannungskathode mit Wasserkühlung, die in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physik (M. Jourdan, G. Jakob, AG Physik der Kondensierten Materie) in der mechanischen Werkstatt des Instituts für Physik gebaut wurde, einer frequenzgesteuerten Turbomolekularpumpe (Leybold Vacuum Turbovac TW 70 H Wide Range Turbomolekularpumpe mit externem Frequenzwandler TURBODRIVE S und Leybold Vacuum CENTER ONE Single Channel Vacuum Gauge Controller mit einer IONIVAC ITR 90 (P) Messröhre) mit Vorpumpe, einer mechanischen Blende (Shutter), dem Probenhalter und einem Leybold Ganzmetall-Dosierventil DU 040 HR über das Argongas (Ar 6.0) eingelassen werden kann. Diese Komponenten sind an einem HV-Kreuzstück angebracht.

Sputtern ist eine häufig angewandte Methode, um Oberflächen mit dünnen Schichten zu versehen [Eichler1996].

Die Probenkammer der Apparatur wird zunächst evakuiert und danach mehrmals mit Argon gespült. Dies ist notwendig, damit kein Wasser oder Sauerstoff mehr in der Anlage vorhanden ist. Nach dem Spülen wird ein Druck zwischen 0,05 und 1 mbar eingestellt und an die Kathode (Titantarget) eine Hochspannung angelegt. Zwischen dem Titantarget und der Abdeckkappe (geerdet) existiert jetzt ein elektrisches Feld. Die im Feld vorhandenen freien Elektronen werden mittels eines Magnetsystems auf Kreisbahnen gezwungen und stossen dort mit Argonatomen zusammen. Durch diese Stöße werden die Argonatome ionisiert. Dieser Prozess läuft lawinenartig ab und es zündet eine Glimmentladung (Plasma).

Die positiven Argonionen werden zur Kathode beschleunigt und schlagen dort Titanatome aus der Oberfläche des Titantargets. Diese Titanatome verteilen sich durch weitere Stöße mit den Argonionen in der Probenkammer, so dass sich eine diffuse Wolke bildet. Die Titanatome verteilen sich gleichmässig in alle Richtungen und lagern sich überall gleichmässig ab. Dadurch bildet sich auf dem Filament mit dem Elektrolysefleck eine homogene Titanschicht, deren Dicke durch die Sputterzeit bestimmt wird. Ist die gewünschte Dicke erreicht, kann der Vorgang beendet werden.

Bei der normalen Durchführung wird die Probe auf dem Probenhalter befestigt und in die Sputteranlage eingebaut. Die Blende ist geschlossen. Dann wird ein Vakuum von mindestens  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar erzeugt und mit Argon gespült, dann wieder das Vakuum von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar eingestellt.

Danach wird die Turbopumpe in ihrer Drehzahl auf die Hälfte (600 Umdrehungen pro Sekunde) verringert und Argon bis zu einem Druck von ca.  $7,5 \cdot 10^{-1}$  mbar eingelassen.

Es wird überprüft, dass Kathode und Turbopumpe mit ausreichend Wasser gekühlt werden. Jetzt werden eine Spannung von ca. 250 V und ein Strom von ca. 50 mA angelegt. Nun wird stufenweise die Spannung erhöht bis das Plasma zündet. Es sollte schwach rosa gefärbt brennen. Jetzt kann der Strom stufenweise langsam erhöht werden bis das Plasma stabil brennt und blau gefärbt ist. Ist es immer noch rosa verfärbt, deutet das auf einen zu hohen Anteil von Sauerstoff in der Kammer hin [Jourdan2006]. Dementsprechend muss mit dem Beginn des Sputterns gewartet werden bis eine Farbänderung auftritt.

Dann wird die Blende geöffnet und der Beschichtungsvorgang beginnt. Nach einer experimentell ermittelten Dauer, durch welche die Schichtdicke bestimmt ist, wird die Blende wieder geschlossen. Ziel ist hierbei eine Schicht von ca. 1 µm zu erreichen. Nach dem Schliessen der Blende wird der Strom und die Spannung langsam erniedrigt und abgeschaltet, sowie die Argongasversorgung zugeführt. Es muss noch für mindestens 15 Minuten bei möglichst niedrigem Druck ( $2 - 4 \cdot 10^{-7}$  mbar) die Kammer abgepumpt werden, um eine Oxidation des Targets und der Filamente zu verhindern. Danach können die Pumpen abgeschaltet und die Anlage mit Argon geflutet werden, um die Filamente auszubauen. Die Filamente sollten nicht länger als 2 Stunden an der Luft liegen bleiben, da die Titanschicht zu oxidieren beginnt und sich die Ausbeute in der RIMS-Messung dadurch verschlechtert.

Die Schichtdicke des Titans wurde experimentell durch die Energieverschiebung im  $\alpha$ -Spektrum bestimmt.  $\alpha$ -Teilchen werden durch die Titanschicht abgebremst und der  $\alpha$ -Peak somit zu geringeren Energien verschoben. Der mittlere Energieverlust je Wegstrecke der  $\alpha$ -Teilchen wird durch die Bethe-Bloch-Gleichung beschrieben [Herforth1981]:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{e^4 z^2}{4\pi \epsilon_0^2 m_0 v^2} N_A \rho \frac{Z}{A} \ln \frac{2m_0 v^2}{I} \quad (7)$$

- e = Elementarladung
- $\epsilon_0$  = elektrische Feldkonstante
- $m_0$  = Ruhemasse des Elektrons
- v = Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen ( $1,116 \text{ ms}^{-1}$  für  $^{239/240}\text{Pu}$ )
- $N_A$  = Avogadro-Konstante
- z = Ladungszahl der  $\alpha$ -Teilchen
- Z = Ordnungszahl der Atome des Absorbers ( $_{22}\text{Ti}$ )
- A = Atommasse des Absorbers (47,88 für Ti)
- I = mittlere Ionisationsenergie des Absorbers (6,81 eV für Ti)
- $\rho$  = Dichte des Absorbermaterials ( $4,505 \text{ gcm}^{-3}$  für Ti)

Da der Energieverlust von der Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen abhängt, ergibt sich für jedes Isotop ein anderer Energieverlust. Für  $^{239/240}\text{Pu}$  beträgt der Energieverlust eines  $\alpha$ -Teilchens beim Durchqueren einer 1  $\mu\text{m}$  dicken Titanschicht 222,2 keV. Eine detaillierte Herleitung, auch für andere Beschichtungsmetalle, findet sich auch in [Funk1996]. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tab. 12: Verwendete Parameter zur Beschichtung von Filamenten

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>
Abstand (Target – Filament)	25 mm
Strom	180 mA
Spannung	550 V
Dauer	90 min

Die Dicke der Titanschicht steht in direktem Zusammenhang mit der Nachweiseffizienz der RIMS-Analyse. Je „besser“ (bestimmte Dicke und Homogenität) die Titanschicht ausfällt, desto geringer ist die Abdampftemperatur im Flugzeit-Massenspektrometer. Dies zeigt sich vor allem in der Temperatur, bei der das Plutoniumsignal einsetzt (Einsatztemperatur wie in Tabelle 13 aufgeführt). Daraus resultiert ein grösserer Abdampfbereich während des Heizens und daraus wiederum eine grössere Effizienz und eine geringere Nachweisgrenze der RIMS-Analyse. Nachweiseffizienzen von  $1 \cdot 10^{-4}$  und besser werden erst ab einer Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  erreicht.

Tab. 13: Einsatztemperatur des Plutoniumsignals bei der RIMS-Analyse  
in Abhängigkeit der Titan-Schichtdicke

<b>Schicht- dicke [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Einsatz- temperatur [<math>^{\circ}\text{C}</math>]</b>
0,2	~ 950
0,4	~ 920
0,6	~ 900
0,8	~ 880
1,0	$\leq$ 840

#### 4.1.4.5. Bestimmung des Plutoniumgehaltes

Um in einer Probe ein oder mehrere Isotope des Plutoniums nachweisen und quantifizieren zu können, ist man auf die Zuhilfenahme eines Tracers, der nicht in der Probe vorkommen darf, angewiesen. Im Fall des Plutoniums bedient man sich dabei des nicht in der Natur vorkommenden Isotops  $^{244}\text{Pu}$  in einer hochreinen Form. Dieses Isotop wird vor der chemischen Aufbereitung einer Probe in einer definierten Menge der Probe zugegeben. Ist das Filament für die Analyse bereit, setzt man die Laser zuerst auf die Anregungswellenlänge des Tracerisotops und erhitzt das Filament bis zur ersten Detektion des  $^{244}\text{Pu}$  im TOF-MS. Auf Grund der relativ schmalen Bandbreite der Laser kann man dann zwischen den Anregungswellenlängen der einzelnen Plutoniumisotope hin- und herspringen (vgl. dazu Tabelle 7 in Kap.4.1.4.1.). Bei diesem so genannten Sprungscan werden 5 Sekunden bei der Anregungswellenlänge des  $^{244}\text{Pu}$  die Ionen gezählt und dann 15 Sekunden bei dem entsprechend gewünschten Isotop. Bei den meisten Umweltproben ist es das  $^{239}\text{Pu}$ . Die höhere Zeit ergibt sich aus der viel geringeren Menge an  $^{239}\text{Pu}$  in den Proben. Das elektronische Datenaufnahmesystem ist eine Eigenentwicklung des Instituts für Kernchemie.

Aus den erhaltenen Zählraten für die Isotope kann im Anschluss über eine Verhältnisrechnung, in der die unterschiedlichen Messzeiten pro Isotop berücksichtigt werden, die Menge des gesuchten Isotops in der Probe berechnet werden, da die Menge des Tracerisotops bekannt ist.

Die Effizienz  $\varepsilon$  der Methode kann aus dem Verhältnis der gezählten Ionen  $Z$  und der Menge der zugegebenen Atome  $N_0$  einfach berechnet werden.

$$\varepsilon = \frac{Z}{N_0} \quad (8)$$

$\varepsilon$  = Effizienz  
 $Z$  = gemessene Ionenanzahl  
 $N_0$  = Anzahl an zugegebenen Atomen (aus dem Tracer)

Die Nachweisgrenze NWG wird aus dem Untergrund  $U$  und einem  $3\sigma$  Fehler berechnet [Buda2006].

$$\text{NWG} = \frac{3 \cdot \sqrt{U}}{\varepsilon} \quad (9)$$

$U$  = gemessener Untergrund

Der Fehler  $\Delta G_{XXX}$  im berechneten Gehalt des gesuchten Isotops berechnet sich nach der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung:

$$G_{XXX} = G_{244} \cdot \frac{(Z_{XXX} - U)}{(Z_{244} - U)} \quad (10)$$

$$\Delta G_{244} = 5\% \quad (11)$$

$$\Delta Z_{...} = \sqrt{Z_{...}} \quad (12)$$

$$\Delta U = \sqrt{U} \quad (13)$$

$$\Delta G_{XXX} = \sqrt{\left[ \frac{Z_{XXX}}{(Z_{244} - U)^2} - \left( \frac{1}{(Z_{244} - U)} + \frac{U}{(Z_{244} - U)^2} \right) \right]^2 \cdot \Delta U^2 + \left[ \frac{1}{(Z_{244} - U)^2} \right] \cdot \Delta Z_{XXX}^2 + \left[ \frac{(Z_{XXX} - U)^2}{(Z_{244} - U)^4} \right] \cdot \Delta Z_{244}^2 + \left[ \frac{(Z_{XXX} - U)}{(Z_{244} - U)} \right]^2 \cdot \Delta G_{244}^2}$$

$\Delta G_{XXX}$  = Unsicherheit im Gehalt des gesuchten Isotops

$Z_{XXX}$  = Zählrate des gesuchten Isotops

$Z_{244}$  = Zählrate des Tracerisotops  $^{244}\text{Pu}$

$U$  = Zählrate des Untergrunds

$G_{244}$  = Gehalt des Tracerisotops  $^{244}\text{Pu}$

$\Delta G_{244}$  = 5% berechnet sich aus Vergleichsmessungen aus RIMS und  $\alpha$ -Spektroskopie

## 4.2. Speziationsmethoden

Die Speziation von Actiniden kann generell auf zwei verschiedenen Arten erfolgen: dem direkten Nachweis der Actinidenspezies oder durch Separation einzelner Spezies und dem anschliessenden Nachweis.

Direkte Methoden sind z.B. die UV/VIS-Absorptionsspektroskopie, die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) [Schmeide2005], die Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie (TRFLS) [Stumpf2005], die Laserinduzierte Aufbruch-Detektion (LIBD) [Bundschuh2000] oder die Nuklear-Magnet-Resonanz-Spektroskopie (NMR-S). Indirekte Methoden sind z.B. die Kapillarelektrophorese oder Chromatographie gekoppelt mit einer massenspektrometrischen Nachweismethode oder einer atomspektrometrischen Methode. Auch die Flüssig-Flüssig-Extraktion LLE mit anschliessendem Nachweis in den einzelnen Phasen, gehört ebenso wie die Ultrafiltration dazu. In Tabelle 14 sind einige Methoden und ihre Nachweisgrenzen gegenübergestellt. Die in dieser Arbeit vorgestellte Kopplung von CE und RIMS ist eine gute Möglichkeit zur Speziation des Plutoniums im Ultraspurenbereich.

Tab. 14: Speziationsmethoden und ihre Nachweisgrenze

Methoden	Nachweisgrenze mol/l	Literatur
UV/VIS	$10^{-6}$ bis $10^{-7}$	[Chopin2004], [Silva2002]
LLE	$10^{-8}$ bis $10^{-14}$	[Chopin1997], [Nitsche1988]
Ultrafiltration	$10^{-9}$ bis $10^{-14}$	[Seibert2001]
CE-ICP-MS	$10^{-7}$ bis $10^{-10}$	[Kuczewski2004]; [Ambard2005]

### 4.2.1. Flüssig-Flüssig-Extraktion LLE

In dieser Arbeit wurde die Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) in Kombination mit der LSC eingesetzt, um das Redoxverhalten unterschiedlicher Plutoniumspezies in wässrigen Lösungen zu untersuchen.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion hat sich schon vielfach zur Trennung von Actiniden und darunter auch das Plutonium bewährt [Gehmecker1985], [Keller1971]. Um eine vollständige

Speziation einer Plutoniumlösung durchzuführen werden in mehreren Extraktionsschritten unterschiedliche Chemikalien zum Einsatz gebracht [Marquardt2004].

Dazu können als Extraktionsmittel 1 M HCl, 0,5 M Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (HDEHP) (siehe auch Abbildung 27) in Toluol und 0,025 M 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (PMBP) in Xylol zum Einsatz kommen.

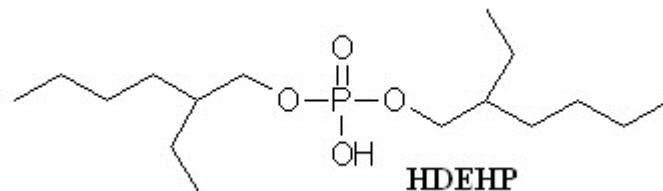


Abb. 27: Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (HDEHP)

Ein komplettes Extraktionsschema ist in Abbildung 28 gezeigt.

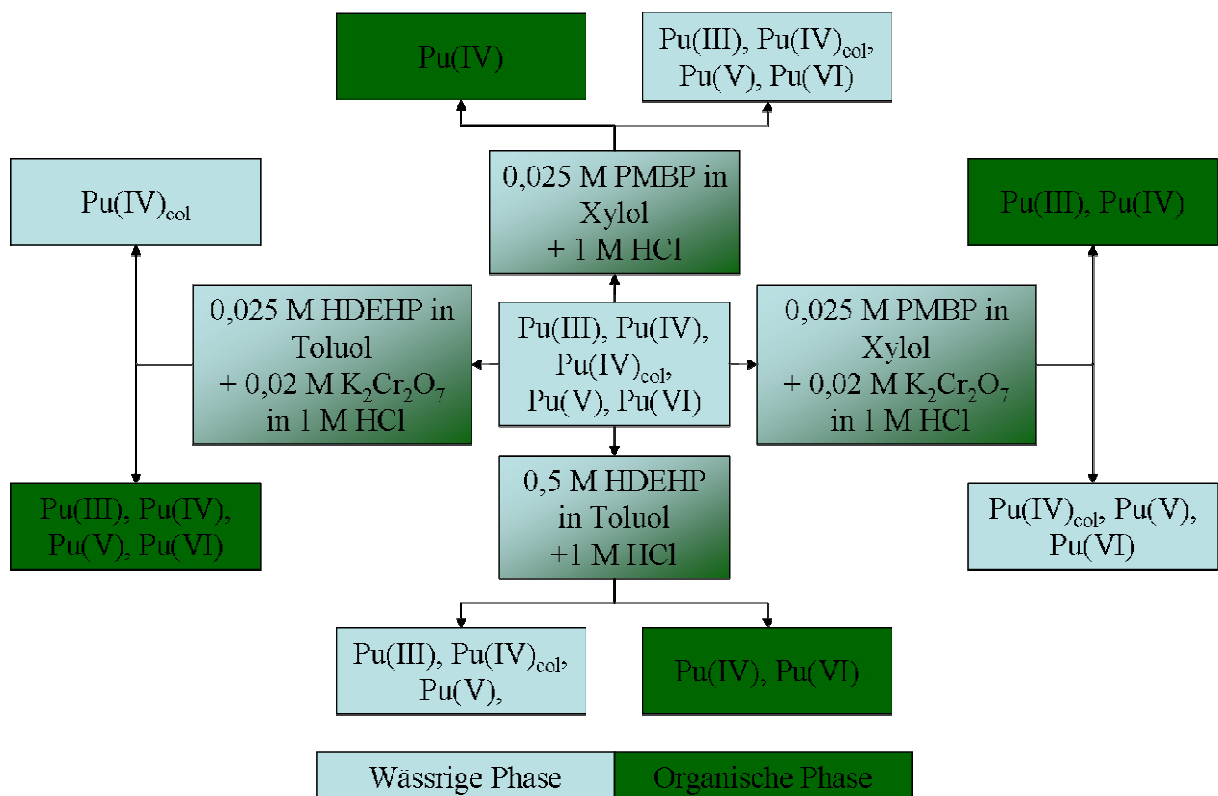


Abb. 28: Extraktionsschema zur vollständigen Speziation von Plutonium

#### 4.2.1.1. Experimentelle Durchführung der LLE

Bei der Durchführung der Extraktion muss schnell gearbeitet werden, um eine Redoxreaktion des Plutoniums mit den Extraktionsmittellösungen zu verhindern. Dies würde sonst die Ergebnisse stark verfälschen. Dabei wurde folgendermassen vorgegangen:

In einem 1 ml Zentrifugenröhrchen wurden 400  $\mu$ l 1 M HCl vorgelegt. Zu diesem wurden 200  $\mu$ l Plutoniumlösung gegeben. Diese Lösung wurde kräftig gemischt und dann wurden 100  $\mu$ l entnommen. Diese 100  $\mu$ l wurden in 10 ml LSC-Lösung überführt und auf ihren Aktivitätsgehalt hin vermessen. Der erhaltene Wert dient als Referenzwert, um den experimentellen Fehler zu bestimmen. Zu den noch vorhandenen 400  $\mu$ l wurden dann 400  $\mu$ l HDEHP in Toluol gegeben. Diese Mischung wurde zwei Minuten lang stark geschüttelt, um eine gute Durchmischung der Phasen zu gewährleisten. Anschliessend wurden die Röhrchen eine Minute bei 2.500 U/min zentrifugiert, um die organische von der wässrigen Phase zu trennen. Aus beiden Phasen wurden danach je 200  $\mu$ l entnommen, in LSC-Lösung überführt und auf ihre enthaltene Aktivität analysiert. Der experimentelle Fehler, kann durch folgende Gleichung bestimmt werden [Buda2006]:

$$F = A_R - \frac{A_{OP} + A_{AP}}{2} \quad (15)$$

- F = Experimenteller Fehler
- $A_R$  = Aktivität in der Referenzprobe
- $A_{OP}$  = Aktivität in der organischen Phase
- $A_{AP}$  = Aktivität in der wässrigen Phase

Der experimentelle Fehler lag dabei zwischen 6 und 10 % bezogen auf die Gesamtaktivität in der Probe.

#### 4.2.1.2. Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze der LLE lag bei  $\sim 10^{-9}$  mol/l Plutonium. Ein sehr grosser Nachteil ist dabei jedoch der hohe experimentelle Fehler, zum Teil bedingt durch die schwierige Trennung und Entnahme von organischer und wässriger Phase und zum Teil auch durch die hohe Adsorptionsneigung des Plutoniums an den Gefässwänden.

## 4.2.2. UV/VIS-Spektroskopie

In Abbildung 29 sind die VIS/NIR-Spektren der Plutoniumspezies (III) bis (VII) dargestellt [Clark2000]. Wie man deutlich erkennen kann besitzt jede Spezies eine charakteristische Bandenstruktur, an der man sie identifizieren kann.

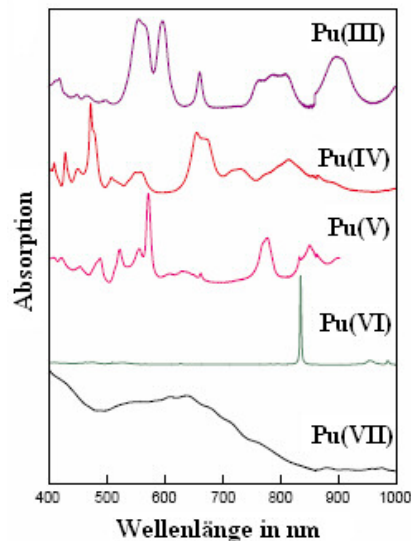


Abb. 29: Absorptionsspektren der unterschiedlichen Plutonium-Aquo-Ionen [Clark2000]

### 4.2.2.1. Experimentelle Durchführung der UV/VIS-Spektroskopie

Die Plutoniumlösungen wurden in 1 cm Küvetten aus Quarzglas oder aus Polystyrol eingefüllt und mit einem UV/VIS-NIR Spektrometer Cary 50 der Firma Varian analysiert. Die Küvetten müssen dabei vor jedem Benutzen mehrfach mit 1 M HClO<sub>4</sub> gespült werden, um Verunreinigungen zu vermeiden. Ausserdem könnten sich sonst auf Grund der unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten (vgl. dazu Tabelle 15) die Absorptionsbanden der Plutoniumspezies überlagern und eine Identifizierung unnötig erschweren.

### 4.2.2.2. Nachweisgrenze der UV/VIS-Spektroskopie

In Tabelle 15 sind die bekanntesten Absorptionsbanden der einzelnen Plutoniumspezies aufgetragen. Die Nachweisgrenze variiert auf Grund der unterschiedlichen Molaren Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Spezies zwischen  $1 \cdot 10^{-7}$  und  $5 \cdot 10^{-7}$  M [Silva2002]. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer, lag die Nachweisgrenze mit  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  M deutlich über diesen Werten.

Tab. 15: Parameter in der optischen Absorptionsspektroskopie für die Hauptbanden der Plutoniumionen [Cohen1961a], [Cohen1961b], [Silva2002]

Ion	Wellenlänge in nm	Molare Abs. in $M^{-1}cm^{-1}$
$Pu^{3+}$	600	38
$Pu^{4+}$	470	55
$PuO_2^+$	568	19
$PuO_2^{2+}$	830	550

### 4.2.3. Kapillarelektrophorese CE

Seit den Anfängen der Elektrophorese zu Beginn des 19. Jahrhunderts hat sich diese Technik immens weiterentwickelt, heutzutage findet sich ein Gerät zur Gelelektrophorese oder Kapillarelektrophorese an eine Vielzahl von unterschiedlichen Detektoren gekoppelt, in fast jedem analytisch arbeitendem Labor [Landers1996].

#### 4.2.3.1. Prinzip der CE

Das Prinzip der Kapillarelektrophorese ist dabei gleich geblieben, darauf soll im Folgenden kurz eingegangen werden: Auf Grund eines unterschiedlichen Ladungs-Radius-Verhältnisses bewegen sich Teilchen in einem Medium, bei Anlegen eines elektrischen Feldes, unterschiedlich schnell und je nach Ladung der Teilchen in unterschiedliche Richtungen. In Abbildung 30 ist der schematische Aufbau einer Kapillarelektrophorese dargestellt. In den beiden Vorratsgefäßen befindet sich ein auf die Anwendung abgestimmter Elektrolyt, der den elektrischen Strom leitet. Die beiden Gefäße sind über eine Kapillare miteinander verbunden. Diese Kapillare ist meist aus Quarzglas (fused silica), kann mehrere Zentimeter lang sein und besitzt einen Innendurchmesser von bis zu 150  $\mu m$ . In Abbildung 31 (A, C) ist eine typische Kapillare dargestellt. Beide Vorratsgefäße sind weiterhin über Elektroden mit einer einfachen Hochspannungsquelle, an die Spannungen bis zu mehreren Kilovolt angelegt werden können, verbunden. Ein elektrischer Stromkreis ist somit über die Vorratsgefäße, die mit Elektrolyt gefüllte Kapillare, die Elektroden und die Spannungsquelle geschlossen. Bei Anlegen einer Spannung kann sich somit ein Potentialgefälle zwischen den beiden Gefäßen aufbauen und ein geringer elektrischer Strom fließen.

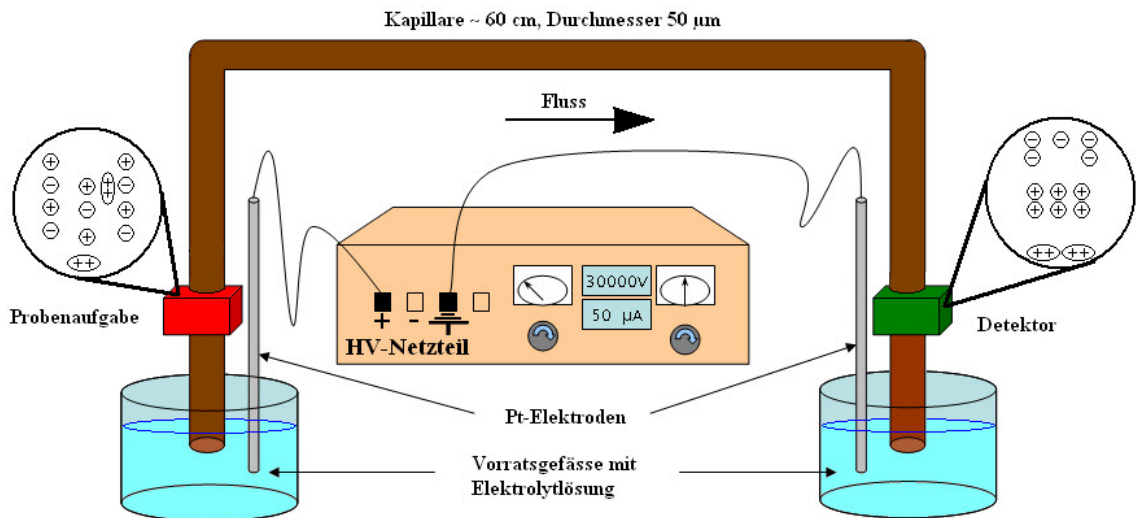


Abb. 30: Schematischer Aufbau einer Kapillarelektrophorese

Injiziert man nun eine geringe Menge Probenvolumen mit Analytationen in die Kapillare, werden diese beginnen sich je nach Ladung und Grösse durch die Kapillare im elektrischen Feld zu bewegen. Positiv geladene Ionen bewegen sich von einem positiven Potential weg, negative geladene Ionen darauf zu.

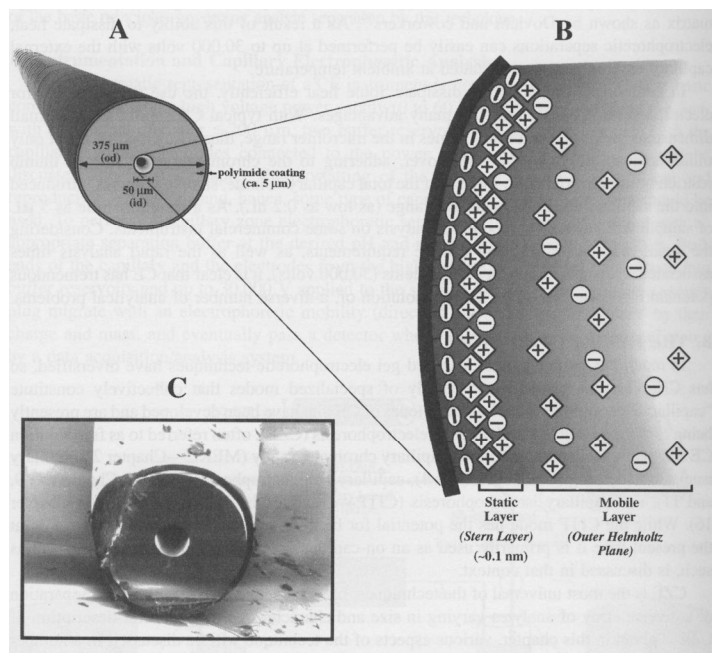


Abb. 31: Diagramm einer typischen Kapillare (A) mit vergrössertem Ausschnitt zur Darstellung der Ionenschichten an der Kapillarrinnenwand (B) und einer elektronenmikroskopischen Aufnahme einer Schnittstelle einer Kapillare [Landers1996]

Mathematisch kann die Bewegung und die unterschiedliche Geschwindigkeit der Teilchen durch folgende Formeln beschrieben werden:

$$\vec{F} = z_i \cdot e \cdot \vec{E} \quad (16)$$

F = Kraft  
 E = elektrische Feldstärke  
 e = Elementarladung  
 z<sub>i</sub> = Ladung des Ions

Wie auf jedes in einem Medium bewegte Teilchen wirkt auch hier eine Reibungskraft auf die Teilchen. Nach Stokes ist die Reibungskraft:

$$\vec{F}_R = 6\pi \cdot r_i \cdot \eta \cdot \vec{v}_i \quad (17)$$

F<sub>R</sub> = Reibungskraft  
 η = dynamische Viskosität des Lösungsmittels  
 r<sub>i</sub> = Radius des Teilchens  
 v<sub>i</sub> = elektrophoretische Geschwindigkeit des Teilchens

Zur besseren Vergleichbarkeit wird die Geschwindigkeit der Teilchen in die elektrophoretische Mobilität μ<sub>i</sub> umgerechnet. Diese ist das Verhältnis aus der elektrophoretischen Geschwindigkeit und der elektrischen Feldstärke.

Nach einiger Zeit stellt sich in der Kapillare zwischen antreibender Kraft F und der Reibungskraft F<sub>R</sub> ein Gleichgewicht ein, so dass die Mobilität wie folgt beschrieben werden kann:

$$\vec{F} = \vec{F}_R \quad (18)$$

$$z_i \cdot e \cdot \vec{E} = 6\pi \cdot r_i \cdot \eta \cdot \vec{v}_i \quad (19)$$

$$\frac{z_i \cdot e}{6\pi \cdot r_i \cdot \eta} = \frac{\vec{v}_i}{\vec{E}} = \mu_i \quad (20)$$

μ<sub>i</sub> = elektrophoretische Mobilität

Aus dieser Gleichung ist leicht ersichtlich, dass die elektrophoretische Mobilität ausser von einer Konstanten des Lösungsmittels, nur von der Grösse des Teilchens und seiner Ladung abhängt. Kennt man die Gesamtlänge der Kapillare, die Feldstärke, die Wegstrecke von der Injektion der Probe zum Detektor und die Zeit von Injektion bis zur Detektion, kann die elektrophoretische Mobilität mit experimentell einfach zu ermittelnden Werten berechnet werden.

$$\mu_i = \frac{L_{ID}}{t_{ID}} \cdot \frac{L_K}{V} \quad (21)$$

$L_{ID}$  = Weg zwischen Injektion und Detektor  
 $L_K$  = Gesamtlänge der Kapillare  
 $t_{ID}$  = Zeit zwischen Injektion und Detektion  
 $V$  = an die Kapillare angelegtes Potential

Auf Grund der Beschaffenheit der Kapillare muss jedoch noch eine weitere, auf die Teilchen wirkende, Kraft berücksichtigt werden. Die aus „fused silica“ bestehende Kapillare besteht an der Innenwand aus Silanolgruppen. Diese sind deprotoniert und können, je nach pH-Wert des Lösemittels eine negative Ladung tragen. Im Lösemittel liegen jedoch auch positive Ladungsträger vor. Diese bewegen sich jetzt in Richtung der Kapillarwand. Dabei entsteht eine starre Grenzschicht, die Stern-Schicht und eine diffuse Grenzschicht, die Helmholtz-Schicht [Landers1996], [Dörfler1994]. Die an den Wänden dann vorherrschenden positiven Ladungen werden aber ebenfalls vom negativen Potential, welches am Ende der Kapillare anliegt, angezogen und treiben somit die gesamte Lösung in der Kapillare voran. Dieser Effekt besitzt ein Kolbenprofil und wird elektroosmotischer Fluss (EOF) genannt und wird wie folgt berechnet:

$$\vec{v}_{EOF} = \vec{E} \cdot \mu_{EOF} \quad (22)$$

$v_{EOF}$  = Geschwindigkeit des EOF  
 $\mu_{EOF}$  = elektroosmotische Mobilität

Für die Gesamtgeschwindigkeit der Ionen in der Kapillare gilt dann also:

$$\vec{v}_{Ges} = \vec{v}_i + \vec{v}_{EOF} \quad (23)$$

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Güte der Trennung ist die Grösse des Probenvolumens welches in die Kapillare injiziert wird. Es darf nicht zu gross sein, da sonst die Startzeitpunkte der Ionen mit gleicher Geschwindigkeit zu weit auseinander liegen, die Ionen einen unterschiedlichen Weg zurücklegen müssen und es somit zu einer Signalverbreiterung im Detektor kommt.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten hydrodynamischen Probeninjektion kann das Probenvolumen nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille berechnet werden:

$$V_{IP} = \frac{\Delta p \cdot \pi \cdot r_K^4 \cdot t_{inj}}{8 \cdot \eta \cdot L_K} \quad (24)$$

$V_{IP}$  = Volumen der injizierten Probe  
 $\Delta p$  = Druckunterschied  
 $r_K$  = Innendurchmesser der Kapillare  
 $t_{inj}$  = Injektionszeit der Probe

Die Temperatur der Kapillare bzw. die Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten kann ebenfalls auf die Güte der Trennung Einfluss haben. Im schlimmsten Fall verdampft bei zu hoher Temperatur einfach die Elektrolytlösung in der Kapillare, was in einer Unterbrechung der Trennung führt. Dies führt aufwendige Reinigungsschritte nach sich.

#### **4.2.3.2. Experimentelle Durchführung und Aufbau der CE**

In der Dissertation [Kuczewski2004] findet sich eine detaillierte Beschreibung der in dieser Arbeit benutzten Kapillarelektrophorese und der Probenaufgabestation. Diese sind eine Entwicklung von Kuczewski und wurden im Institut für Kernchemie gebaut. Über einen PC wird ein Probenaufgabegerät angesteuert. Dieses fasst 16 Einzelproben von 0,2 bis 20 ml. Über eine am Institut entwickelte Software kann ein bestimmter Ablauf und Wechsel der Probengefäße programmiert und abgerufen werden. Ebenso die dynamische Probenaufgabe und das An- und Abschalten des elektrischen Feldes. Die Probenaufgabe erfolgt durch Anlegen eines Überdruckes auf die Probengefäße mittels Argon, dabei kann der Druck, auch während der Elektrophorese zwischen 50 und 1.200 mbar verändert. Das verwendete HV-Netzteil war ebenfalls ein Eigenbau und liefert eine Spannung von -30.000 bis +30.000 V. Dabei wurde das jeweilige Potential an der Probenaufgabenseite angelegt. Am anderen Ende der Kapillare befand sich der Masseanschluss. Als Kapillaren wurden „fused silica“ Kapillaren mit einer Länge von ca. 65 cm, einem Innendurchmesser von 50  $\mu\text{m}$  und einem Aussendurchmesser von 363  $\mu\text{m}$  verwendet. Als Detektor wurde ein ICP-MS (Agilent 7500ce) eingesetzt.

## 4.2.4. CE-ICP-MS-Kopplung

### 4.2.4.1. Prinzip der CE-ICP-MS-Kopplung

Das Prinzip der Kopplung beruht auf der elektrophoretischen Trennung der einzelnen Metallspezies, in diesem Fall Plutonium, mit der Kapillarelektrophorese und dem nachfolgenden massenspektrometrischen Nachweis in einem ICP-MS. Diese Kopplung der beiden Methoden wurde zum ersten Mal in [Olesik1995] beschrieben. Die in dieser Arbeit verwendete Kopplung war ein Eigenbau des Instituts für Kernchemie und basierte auf einem 4-Wege-Kopplungsstück, wie in [Prange1999] beschrieben und zum ersten Mal in [Kuczewski2004] eingesetzt. In Abbildung 32 ist eine schematische Darstellung des Kopplungsstücks aus PEEK gezeigt. Die Kapillare wird durch eine Dichtung bis in den Zerstäuber geführt. Der Abstand zwischen Zerstäubereinlass und Kapillarende sollte nicht mehr als 4 mm betragen, da es sonst zu einer Durchmischung von Kapillarinhalt und Zusatzelektrolyt kommt, was die vorher erfolgte Trennung verschlechtert.

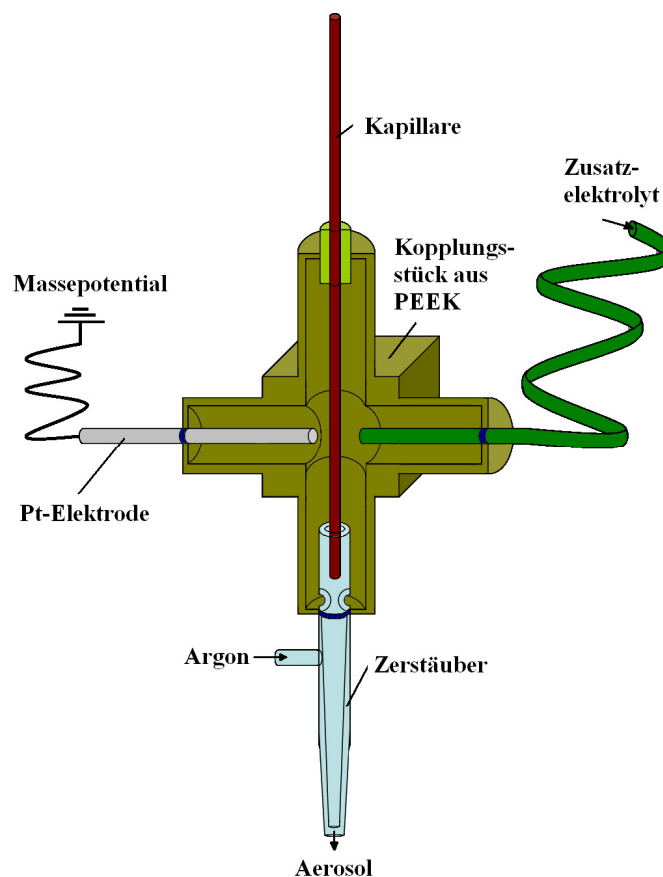


Abb. 32: Schematische Darstellung der Kopplung zwischen CE und ICP-MS

Der Abstand sollte aber auch nicht zu klein gewählt werden, da sonst der Zerstäuber die Elektrolytlösung aus der Kapillare zu saugen beginnt und die Trennung ebenfalls abnimmt. Von rechts kommend ist die Zufuhr des Zusatzelektrolyten dargestellt, da die Flussrate des Elektrolyten aus der Kapillare nicht ausreichend ist, um mit dem verwendeten Zerstäuber ein stabiles Aerosol zu bilden. Von links kommend ist eine Platinelektrode in das Kopplungsstück eingeführt, die über den Zusatzelektrolyten den elektrischen Kontakt mit dem Kapillarinhalt herstellt. Am unteren Ende befindet sich der Zerstäuber zur Aerosolproduktion für das ICP-MS. Das Aerosol wird dann in einer Sprühkammer von zu grossen Tropfen befreit und über eine Schlauchverbindung zur Plasmafackel des ICP-MS geführt. In Abbildung 33 ist ein typisches Elektropherogramm gezeigt, wie man es bei der Trennung von Plutoniumspezies mit der CE-ICP-MS erhält.

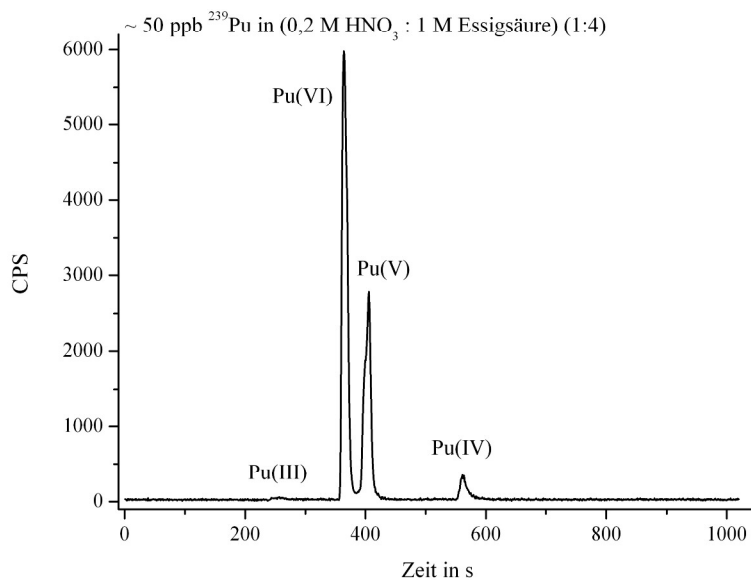


Abb. 33: Elektropherogramm von Plutonium, Zählrate in Abhängigkeit von der Zeit

Die Reihenfolge der zu erwartenden Plutoniumspezies wurde bereits in [Kuczeswki2004] untersucht. Dabei kann angenommen werden, dass bei pH 2,3 der 1 M Essigsäure folgende Reihenfolge von Komplexen der Plutoniumspezies (fett geschrieben) auftritt, wobei die Mobilität von links nach rechts abnimmt:



Die fett gedruckten Spezies sind diejenigen, die im Elektropherogramm voneinander getrennte Signale ausbilden.

#### 4.2.4.2. Experimentelle Durchführung und Aufbau der CE-ICP-MS

In Abbildung 34 ist ein Foto des experimentellen Aufbaus des Kopplungsstücks mit den einzelnen Bestandteilen gezeigt. Die gesamte CE und das Kopplungsstück befanden sich aus Sicherheitsgründen in einem belüfteten Gehäuse. Die Schlauchverbindung von Aerosolerzeugung zur Plasmafackel sollte nicht zu lang sein, da sich sonst im Aerosol die Spezies wieder zu mischen beginnen, sollte die Transportzeit im Schlauch länger als die Trennzeit in der Kapillare sein. Ausserdem kann sich der Analyt an den Schlauchwänden abscheiden, was es ebenfalls zu vermeiden gilt.

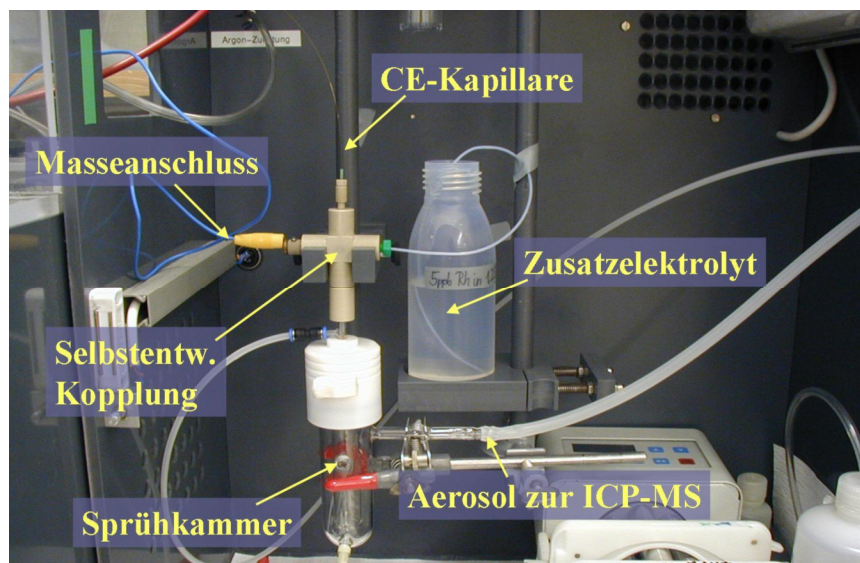


Abb. 34: Foto der experimentellen Kopplung zwischen CE und ICP-MS

Verwendet wurde eine „fused silica“ Kapillare mit einem Innendurchmesser von 50  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 65 cm. Über eine Platinelektrode und einen Zusatzelektrolyten aus 0,2 M  $\text{HNO}_3$  wurde der Stromkreis geschlossen. Dieser enthielt 5 ppb Rhodium als internen Standard für das ICP-MS. Der Elektrolyt war 1 M Essigsäure, welche als geeigneter Elektrolyt für Plutonium in [Kuczewski2004] untersucht wurde. Vor jeder Verwendung einer neuen Kapillare werden deren Enden mit einem Keramikmesser senkrecht zur Kapillarwand abgeschnitten. Danach wurde die Kapillare gespült und vorkonditioniert:

- (1) 5 min/1.000 mbar mit Aceton
- (2) 5 min/1.000 mbar mit 0,1 M NaOH
- (3) 5 min/1.000 mbar mit 0,1 M HCl
- (4) 5 min/1.000 mbar mit 0,1 M NaOH
- (5) 5 min/1.000 mbar mit 0,1 M HCl
- (6) 10 min/1.000 mbar mit Reinstwasser
- (7) 5 min/1.000 mbar 1 M Essigsäure

Nach einem Experiment wurde die Kapillare gespült. Zur Trocknung der Kapillare wurde sie 5 min mit Argon bei 1000mbar trockengeblasen.

Dem Spülen der Kapillare nach der Analyse von plutoniumhaltiger Lösung kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Die vierwertige Plutoniumspezies besitzt eine sehr grosse Adsorptionsneigung und kann unter Umständen bei der Trennung an den Kapillarinnenwänden adsorbieren. Der Prozess der Adsorption und der Desorption sind nicht völlig geklärt. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass ohne Spülen der Kapillare bei aufeinander folgenden Analysen, Plutonium von den Innenwänden desorbiert und die Messergebnisse verfälscht. Bei den Experimenten mit der Kopplung CE-ICP-MS erwies sich folgende Spülreihenfolge als effektiv genug, Plutonium aus der Kapillare zu entfernen:

- |                                     |                                       |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| (1) 3 min/1.000 mbar mit 0,1 M NaOH | (5) 3 min/1.000 mbar mit 0,1 M NaOH   |
| (2) 3 min/1.000 mbar mit 0,1 M HCl  | (6) 5 min/1.000 mbar mit 9,5 M HCl    |
| (3) 3 min/1.000 mbar mit 0,1 M NaOH | (7) 5 min/1.000 mbar mit Reinstwasser |
| (4) 5 min/1.000 mbar mit 9,5 M HCl  | (8) 3 min/1.000 mbar 1 M Essigsäure   |

Eventuelle Restverunreinigungen lagen dann unter der Nachweisgrenze der CE-ICP-MS. Bei der Kopplung von CE mit RIMS konnten noch geringere Verunreinigungen mit Resten von Plutonium aus der Kapillare nachgewiesen werden. Dazu im Kapitel 6 mehr.

Die Massenkalisierung und das Tuning des ICP-MS wurden mit einer  $^{238}\text{U}$ -Lösung immer vor den Experimenten durchgeführt. Die Trennung der Plutoniumspezies erfolgte mit + 30.000 V, wobei der Strom während einer Trennung von anfangs 12  $\mu\text{A}$  auf bis zu 55  $\mu\text{A}$  anstieg. Der Fluss des Transportgases des Zerstäubers war 0,89 bis 0,93 l Ar pro Minute.

Das Plasma wurde mit einer Leistung von 1.500 W betrieben. Die Scandauer auf den Isotopenmassen des Plutoniums betrug immer 800 ms. Die untersuchten Proben werden in späteren Kapiteln beschrieben. Die optimierten Parameter für die Speziation von Plutonium mit CE-ICP-MS sind noch einmal in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tab. 16: Optimierte Parameter für die CE-ICP-MS von Plutonium

Parameter	Wert
Kapillare	fused silica; ID = 50 $\mu\text{m}$ ; L = 60 cm
Probenaufgabe	4 s bei 60 mbar
Elektrolyt	1 M Essigsäure
Trennbedingungen	+30000 V; 12 bis 55 $\mu\text{A}$
Zusatzelektrolyt	0,2 M $\text{HNO}_3$ mit 5 ppb $^{103}\text{Rh}$
Zerstäuber	MicroMist 50; (MiraMist CE)
Sprühkammer	Scott-Typ
Argonfluss	0,89 bis 0,93 l/min
RF-Power	1500 W
Detektor	100 ms Rh, 800 ms Pu

#### 4.2.4.3. Nachweisgrenze der CE-ICP-MS

In [Kuczewski2003] ist für die verwendete Kopplung mit einem Vorgängermodell der ICP-MS (Agilent 4500) eine Nachweisgrenze von 50 ppb ( $10^{-7}$  mol/l,  $10^{17}$  Atome/l) pro Spezies angegeben. Dieser Wert konnte im Rahmen dieser Arbeit durch Anschaffung einer neuen ICP-MS (Agilent 7500ce) und die Verwendung verschiedenster Zerstäuber (Micromist®; Miramist CE®) und Sprühkammern auf 0,5 ppb Pu in Lösung bzw.  $10^{-9}$  mol/l,  $10^{15}$  Atome/l gesenkt werden.

#### 4.2.5. CE-RIMS-offline-Kopplung

Die Kopplung von CE an RIMS wurde zum ersten Mal in [Bürger2005] angedacht, da der Nachweis von Plutonium in umweltrelevanten Größenordnungen (Ultraspurenbereich) und die gleichzeitige Speziation des Plutoniums im vorliegenden System eine Vorhersage der chemisch-physikalischen Wechselwirkungen möglich macht. Somit ist eine Ableitung von Bewertungskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in Wirtsgesteinen und eine Aussage über die bei einem Störfall austretenden Actiniden, insbesondere Plutonium, und deren Migration in die umgebende Biosphäre möglich. Dazu soll sich die sehr gute Trennleistung der Kapillarelektrophorese in Kombination mit der sehr guten Nachweisgrenze der Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie zu Nutze gemacht werden. In [Bürger2005]

wurden dazu erste Vorversuche durchgeführt. Verglichen wurde die Trennung der Fraktionen mit der ICP-MS und der  $\alpha$ -Spektroskopie. Dann wurde die unterbrochene Fraktionierung mit einer normal durchgeführten Trennung verglichen. Bei diesen Versuchen traten nur geringe Abweichungen auf. Ein erster Test der offline-Kopplung der CE an die RIMS, mit einer Plutoniumlösung höherer Konzentration, die mit der CE fraktioniert wurde und danach die Fraktionen auf RIMS relevante Konzentrationen verdünnt wurden, zeigte die prinzipielle Durchführbarkeit der Kopplung. In der vorliegenden Arbeit wurde die Reproduzierbarkeit untersucht, die Nachweisgrenze bestimmt, störende Einflüsse, z.B. bei der Kalibrierung, untersucht und die CE-RIMS-offline-Kopplung zum ersten Mal auf reale Proben angewandt.

#### 4.2.5.1. Prinzip des Aufbaus der Kopplung

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau war ein Eigenbau des Instituts für Kernchemie und basiert auf einem T-Stück mit einem abgedichteten Schraubgewinde für einen schnellen Vorlagentausch.

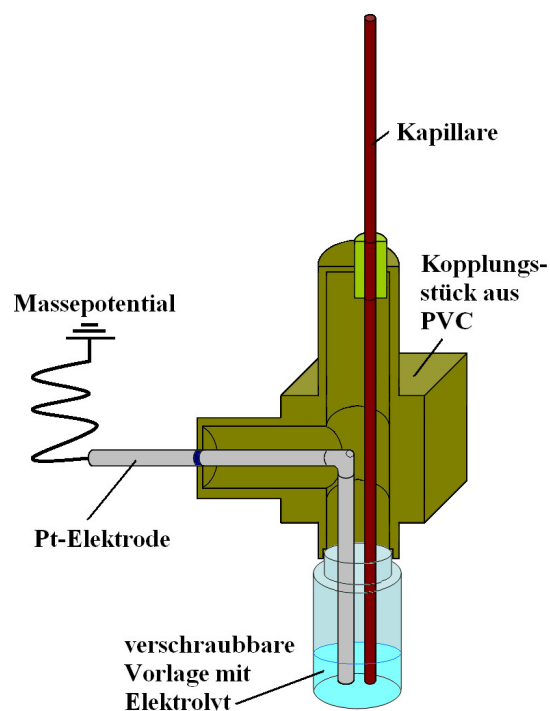


Abb. 35: Schematische Darstellung der Kopplung zwischen CE und RIMS

In Abbildung 35 ist eine schematische Darstellung des Kopplungsstücks aus PVC gezeigt. Die Kapillare wird durch eine Dichtung bis in das Vorlagegefäß mit Elektrolyt geführt. Das Kapillarende sollte dabei in den Elektrolyten eintauchen.

Von links kommend ist eine Platinelektrode in das Kopplungsstück bis in das Vorlagegefäß eingeführt, die über den Elektrolyten den elektrischen Kontakt mit dem Kapillarinhalt herstellt. Am unteren Ende befindet sich die austauschbare Vorlage, ein einfaches Schraubdeckelgläschen, die über ein Gewinde schnell gewechselt werden kann. Die Kopplung beruht auf mehreren Schritten:

- (1) Der Bestimmung der Retentionszeiten der Plutoniumspezies für jede Kapillare mit CE-ICP-MS und einem nicht in der Probe vorkommenden Kalibrationsisotop. Ist ein solches Isotop nicht vorhanden, muss die Kalibration nach der eigentlichen Trennung der Probe durchgeführt werden um die Fraktionierung zu überprüfen.
- (2) Die daraus bestimmten Retentionszeiten der Spezies werden auf Zeitfenster zum Unterbrechen der Trennung und Wechseln der Vorlage umgerechnet.
- (3) Die Kapillare wird vor Verwendung konditioniert und gereinigt.
- (4) Die Aufgabe der Probe, Trennung der Spezies in der CE und das Sammeln der einzelnen Fraktionen in speziell vorbereiteten Vorlagegefässen.
- (5) Zugabe des Tracers zur Verhältnisbestimmung und Herstellung der Filamente durch elektrolytische Abscheidung.
- (6) Bestimmen des Plutoniumgehaltes der einzelnen Fraktionen auf den Filamenten mit RIMS.

In Abbildung 36 ist eine Elektropherogramm mit getrennten Plutoniumspezies dargestellt und wie diese in einzelnen Fraktionen durch Unterbrechen der Hochspannung und des Stroms in verschiedenen Gefässen gesammelt werden können.

Man erkennt, dass auf Grund der Mobilitäten der Pu(VI)- und Pu(V)-Spezies diese nicht einzeln gesammelt werden können und als eine einzige Fraktion aufgefangen werden müssen.

Es sei hier bereits darauf hingewiesen, dass für jede CE-RIMS-Analyse eine neue unbenutzte Kapillare verwendet wurde, um Kreuzkontaminationen und eine Erhöhung des Untergrundes auszuschliessen. Zur Bestimmung und Korrektur des Untergrundes wurde immer die letzte Fraktion 4 aufgefangen und gemessen.

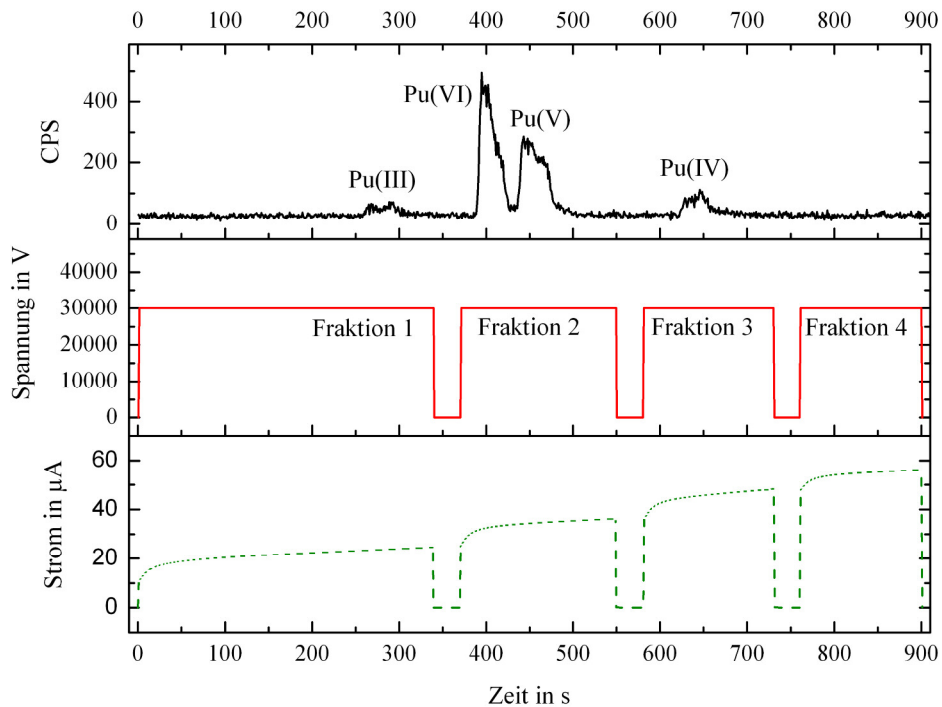


Abb. 36: Elektropherogramm von Plutonium (oben) und Verlauf der Hochspannung (mittig) und des Stroms in Abhängigkeit der Zeit (unten)

#### 4.2.5.2. Experimentelle Durchführung und Aufbau der CE-RIMS

In Abbildung 37 ist ein Foto des experimentellen Aufbaus des Kopplungsstücks mit den einzelnen Bestandteilen gezeigt. Verwendet wurde eine „fused silica“ Kapillare mit einem Innendurchmesser von 50 µm und einer Länge von 65 cm.

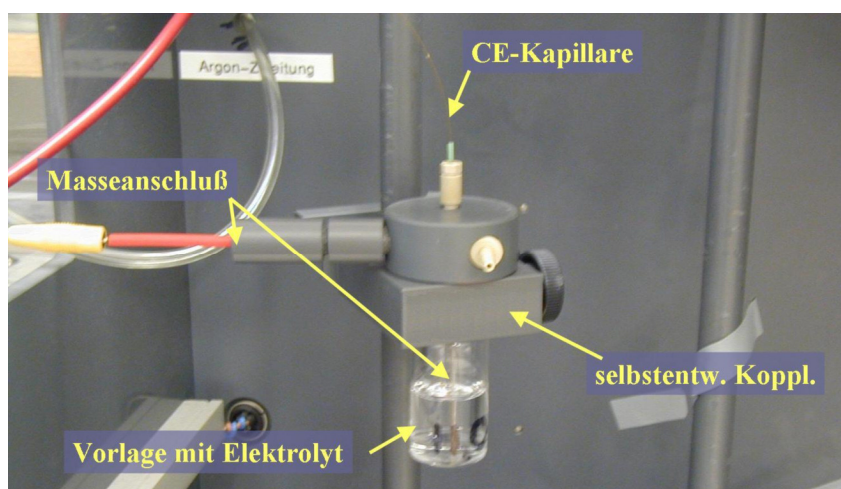


Abb. 37: Foto der experimentellen Anordnung zur Fraktionierung der Pu-Spezies durch CE für RIMS-Filamente

Über eine Platinelektrode und den Elektrolyten in der Vorlage wurde der Stromkreis geschlossen. Die Reinigung der Kapillare erfolgte wie in Kapitel 4.2.4.2. beschrieben. Als Elektrolyt in der Kapillare diente 1 M Essigsäure, der vorgelegte Elektrolyt für die Abscheidung war 6 ml 20 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung pH 1,5. Die Retentionszeiten der einzelnen Spezies wurden wie in Kap. 4.2.4.1. erläutert bestimmt. Nach Anlegen der Hochspannung und Beginn der Trennung, wurde die entsprechende Zeitspanne abgewartet und dann die Hochspannung für 30 Sekunden unterbrochen, um die Vorlage auszutauschen. Den einzelnen Fraktionen wurde dann für die Filamentherstellung vorbereitet

#### **4.2.5.3. Filamentherstellung**

Die Herstellung der Filamente erfolgt prinzipiell gleich der in Kap. 4.1.4.4. beschriebenen Methode. Jedoch wird hier nicht wie bei Umweltproben gebräuchlich, die isolierte Plutoniumfraktion bis zur Trockene eingedampft und dann mit der Elektrolytlösung aufgenommen, sondern es werden die einzelnen Fraktionen der Plutoniumspezies direkt in mehreren Vorlagen mit Elektrolytlösung (20 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung, pH 1,5) am Ende der Kapillare der CE gesammelt, ihnen wird der Tracer zur Gehaltsberechnung zugefügt und dann elektrolysiert.

#### **4.2.5.4. Bestimmung des Plutoniumgehaltes**

Die Bestimmung des Plutoniumgehaltes der einzelnen Spezies-Fraktionen erfolgt analog dem in Kap. 4.1.4.5 beschriebenen Verfahren. Das zur Verhältnisbestimmung notwendige Tracerisotop  $^{244}\text{Pu}$  wurde zu Beginn der elektrolytischen Abscheidung bei der Filamentherstellung zugegeben.

#### **4.2.5.5. Nachweisgrenze der CE-RIMS**

Prinzipiell kann die Nachweisgrenze der RIMS mit  $10^5$  bis  $10^6$  Atomen angegeben werden. In Kopplung mit der Kapillarelektrophorese und den damit verbundenen Verlusten und Verdünnungen auf dem Weg der Probe von der Separation der einzelnen Spezies bis zum Nachweis des Plutoniums konnte eine theoretische Nachweisgrenze von  $\leq 0,5$  ppt bzw.  $10^{-12}$  mol/l bzw.  $10^{12}$  Atome/l abgeschätzt werden. Diese NWG konnte auch in Experimenten mit Verdünnungsreihen unter idealen Bedingungen bestätigt werden.

## 5 Material und Methoden

In diesem Kapitel sollen kurz die verwendeten Chemikalien und die für einige Experimente nötigen Aufreinigungsverfahren beschrieben werden. Zum Einsatz kam dabei meist die Säulenchromatographie oder auch andere nasschemische Verfahren.

Die meisten Experimente konnten im Labor unter normalen Bedingungen mit atmosphärischem Sauerstoff- und Wassergehalt durchgeführt werden, der Partialdruck des Kohlendioxid betrug  $10^{-3,5}$  atm. Bei „anaeroben“ Experimenten, also unter Ausschluss von Luftsauerstoff kam eine Handschuhbox der Firma MBraun zum Einsatz. In dieser wurde in einer Argonatmosphäre (Ar 4.6) mit einem Restgehalt von weniger als 10 ppm Sauerstoff und Wasser gearbeitet. Bei den Experimenten unter umweltnahen Bedingungen wurde zusätzlich ein Gasgemisch aus Argon und 5 ppm Kohlendioxid (Ar 4.8 / CO<sub>2</sub> 3.0) eingesetzt, um einen erhöhten Kohlendioxidgehalt zu gewährleisten, der Partialdruck des CO<sub>2</sub> betrug hierbei  $10^{-2,3}$  atm.

### 5.1. Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien stammen von der Firma Merck oder Aldrich. Sie werden in konzentrierter Form bezogen und mit Millipore-Wasser (18,2 MΩcm) auf die verwendeten Konzentrationen verdünnt. Die Reinigung des Wassers erfolgte durch einen SERAL Seradest Mischbett-Wasservollentsalzer und eine Synergy Millipore Wasseraufbereitungsanlage. Alle Chemikalien wurden mindestens in der Qualitätsstufe „pro Analyti“ verwendet. Bei Salpetersäure und Salzsäure wurde die Qualitätsstufe „Suprapur“ benutzt.

### 5.2. Säulenchromatographie

In der Säulenchromatographie wird das Substanzgemisch in der so genannten mobilen Phase transportiert oder auf einer stationären Phase retardiert. Auf Grund der Wechselwirkungen zwischen der Probe, der stationären und der mobilen Phase werden die einzelnen Komponenten unterschiedlich schnell weitertransportiert. Das Fließen der mobilen Phase wird entweder mittels einer hydraulischen Pumpe oder wie in dieser Arbeit durch die Kapillarkraft erreicht. Als mobile Phase werden alle flüssigen und gelösten Substanzen bezeichnet, die durch das chromatographische System befördert werden, also der Eluent und das zu trennende Substanzgemisch. Als stationäre Phase bezeichnet man das Trägermaterial

der Säule. Die stationären Phasen können in der Chromatographie nicht nur durch die Art ihres Grundgerüsts unterschieden werden, sondern auch durch die Porenweite und die Kapazität des Trägermaterials. Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind ein Extraktionsharz und ein Anionenaustauscherharz, sie werden im Folgenden näher beschrieben [Wunderlich2006].

Eichrom TEVA-Resin-SPS ist ein Extraktionsharz, welches in der Extraktionschromatographie Anwendung findet. Vierwertige Actinide können mit diesem Harz aus verschiedensten Matrices abgetrennt werden. Das Harz verhält sich ähnlich wie ein Anionenaustauscherharz, jedoch liegen die aktiven Gruppen in flüssiger Form vor. Dies ermöglicht eine bessere Retardierung der Anionen durch die flexiblere Bindung. Das Harz enthält einen inaktiven Träger auf Polymerbasis und eine stationäre Phase aus Trialkylammoniumnitrat, siehe Abbildung 38.

Die Verwendung von länger gelagertem Harz ist vorzuziehen, da hier die stationäre Phase etwas mehr in den Träger diffundiert ist und somit weniger Abrieb verursacht. Dieser organische Abrieb (abgelöste Flüssigkeit vom Extraktionsmittel) stört bei der Elektrolyse und wird als voluminöser schwarzer Fleck sichtbar.

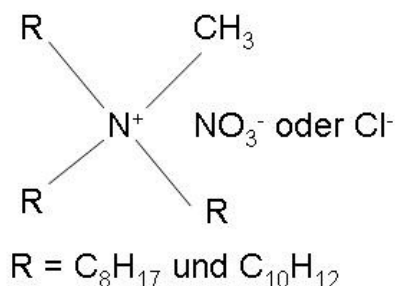


Abb. 38: Trialkylmethylammoniumnitrat

Dowex AG 1X8 ist wie BioRad AG MP-1 ein makroporöses Anionenaustauscherharz. Es besteht aus einem inaktiven Träger aus Styrol-Divinyl-Copolymer und einer stationären Phase aus einem quaternären Amin, siehe Abbildung 39 auf Seite 64. Es ist oxidations- und reduktionsbeständig. Kationen und Neutralteilchen werden nicht retardiert. Anionen werden gegen die Gegenionen des Harzes ausgetauscht. Für die Retardierung bzw. Elution verwendet man Ionen mit kleinerer bzw. grösserer Affinität zum Austauscher.

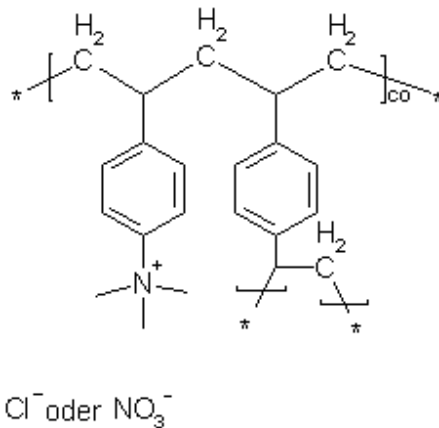


Abb. 39: Styrol-Divinyl-Copolymer mit quaternärem Amin, z.B. Dowex AG 1X8

### 5.3. Verwendete Radionuklide

Für die chemische Ausbeutebestimmung bei der RIMS ist man auf Isotope angewiesen, die man schnell mittels  $\alpha$ -Spektroskopie nachweisen kann. Diese Markierungsisotope dürfen nicht auf anderem Weg als die Markierung in die Probe gelangen können und sie sollten die elektrolytische Abscheidung nicht beeinträchtigen.

Für die relevanten Bestimmungen in Umweltproben wird  $^{244}\text{Pu}$  eingesetzt, siehe Tabelle 17, dieses hochreine  $^{244}\text{Pu}$  dient zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses im Massenspektrometer (vgl. hierzu Kap. 4.1.4.5.).

Für die Batchversuche und die Studien zum Verhalten des Plutoniums in unterschiedlichen Lösungen wurde  $^{239}\text{Pu}$  eingesetzt, welches auf Grund seiner  $\alpha$ -Aktivität sehr gut bestimmt und nachgewiesen werden kann. Bei den anaeroben Versuchen kam das, ebenfalls  $\alpha$ -aktive Isotop  $^{242}\text{Pu}$  zum Einsatz, um die RIMS nicht mit zu hohen Konzentrationen an  $^{239}\text{Pu}$  zu kontaminieren. Ausserdem kann so eine Kreuzkontamination mit geringen Konzentrationen an Plutonium aus anderen durchgeführten Versuchen im gleichen Labor (Kontaminationsgrösse ungefähr  $10^8$  Atome  $^{239}\text{Pu}$ ) ausgeschlossen werden.

Tab. 17: Verwendete Isotope zur Markierung und Ausbeutebestimmung

Markierungsisotop	Atomzahl
$^{239}\text{Pu}$	verschieden
$^{242}\text{Pu}$	verschieden
$^{244}\text{Pu}$	$\sim 1,3 \cdot 10^{10}$ Atome

### **5.3.1. Reinigung der Radionuklide**

Die Aufreinigung der verwendeten Nuklide von Zerfallsprodukten etc., insbesondere des  $^{242}\text{Pu}$ , wurde mittels Säulenchromatographie durchgeführt. Dazu wurde die Plutoniumstammlösung in 9 M HCl eingedampft und in 10 M HCl + 5 Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$  (zur Oxidation zum Pu(VI)) aufgenommen. Diese Lösung wurde auf eine Dowex AG 1X8 Säule (5 x 15 mm), welche mit 10 M HCl vorkonditioniert wurde, aufgegeben. Dann wurde die Säule mit 5 ml 10 M HCl und 4 x 2,5 ml 8 M HCl gespült um Zerfallsprodukte und Verunreinigungen auszutragen. Plutonium bleibt dabei auf der Säule retardiert. Die Elution des Plutoniums erfolgte dann mit 10 ml 0,5 M HCl. Dieses Volumen wurde bis fast zur Trockne eingengt und dann mit 1 ml 1 M  $\text{HClO}_4$  aufgenommen. Mit dieser Lösung wurden dann die Oxidationsstufen des Plutoniums hergestellt.

### **5.3.2. Herstellung der Oxidationsstufen des Plutoniums**

Die verwendeten Oxidationsstufen des Plutoniums für die Experimente wurden in der Regel entweder auf nasschemischem Weg (Pu(VI)) oder auf elektrochemischem Weg (Pu(III) und Pu(IV)) hergestellt. Dabei stellt der elektrochemische Weg die wesentlich einfachere Lösung mit sehr guten Ausbeuten von nahezu konstant 100 % dar. Pu(VI) konnte auf elektrochemischem Weg nur in unbefriedigender Ausbeute mit Verunreinigungen aus den anderen Oxidationsstufen des Pu dargestellt werden. Ausserdem war die verwendete Elektrolysezelle nicht für die hohe Überspannung geeignet, die zur Oxidation zum Pu(VI) benötigt wird.

#### **5.3.2.1. Nasschemische Herstellung**

Bei der Oxidation von Plutonium zum Pu(VI) ist zu beachten, dass diese mit heisser konzentrierter Perchlorsäure durchgeführt wird. Dazu wurde die Stammlösung des Plutoniums in 1 M  $\text{HClO}_4$  zuerst auf elektrochemischem Weg in die dreiwertige Spezies überführt, vgl. dazu das nachfolgende Kapitel 5.3.2.2.. Geht man nicht von der reinen dreiwertigen Oxidationsstufe aus, ist damit zu rechnen, ein Gemisch aus der Pu(IV) und Pu(VI) zu erhalten. Das Pu(III) in 1 M  $\text{HClO}_4$  wurde zweimal mit konz. 65 %  $\text{HNO}_3$  im Becherglas auf einem Sandbad abgeraucht, um organische Verunreinigungen zu zerstören. Dann wurde mehrmals (fünfmal) mit konz. 72 %  $\text{HClO}_4$  abgeraucht. (Explosionsgefahr!)

Das Abbrauchen geschah dabei so, dass immer bist fast zur Trockne eingengt wurde und dann wieder ein Aliquot (1 ml) der Perchlorsäure zugegeben wurde. Anschliessend wurde der Rückstand in 1 M HClO<sub>4</sub> aufgenommen und mittel UV/VIS-Spektroskopie (vgl dazu Kap. 4.2.2.) auf seine Reinheit überprüft. In Abbildung 40 ist ein UV/VIS-Spektrum dargestellt, welches das Plutonium vor und nach der Oxidation zeigt. Eine Ausbeute von über 95% an Pu(VI) konnte so erzielt werden.

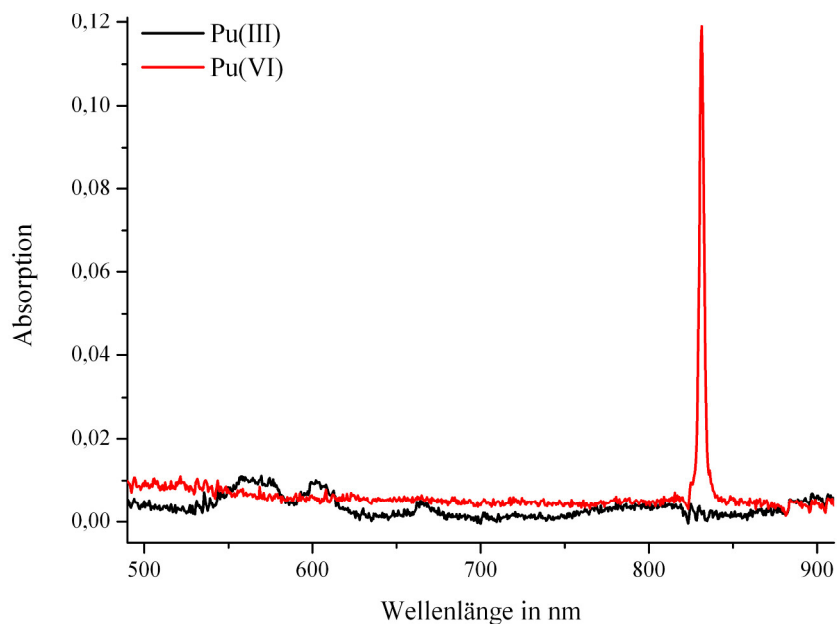


Abb. 40: UV/VIS-Spektrum von Pu(III) und Pu(VI) nach der Oxidation mit Perchlorsäure

### 5.3.2.2. Elektrochemische Herstellung

Zur elektrochemischen Darstellung der drei- und vierwertigen Spezies des Plutoniums wurde eine 3-Kammer-Elektrolysezelle verwendet, deren Kammern mit Glassfritten voneinander getrennt sind. Dabei ist zu beachten, die Glasfritten nicht zu porös (nicht mehr als Porositätsgrad 2) zu wählen, um eine vollständiges Vermischen der Lösungen zu verhindern. Eine geringe Diffusion der Lösungen ist allerdings nicht zu verhindern. Der Aufbau der verwendeten Zelle ist schematisch in Abbildung 41 gezeigt. Als Arbeitselektrode dient ein Platinnetz, als Gegenelektrode ein Platindraht. Zur Überprüfung des anliegenden Potentials wurde eine Ag/AgCl<sub>2</sub>-Referenzelektrode eingesetzt. Die zu oxidierende/reduzierende Lösung wurde während des ganzen Prozesses gerührt.

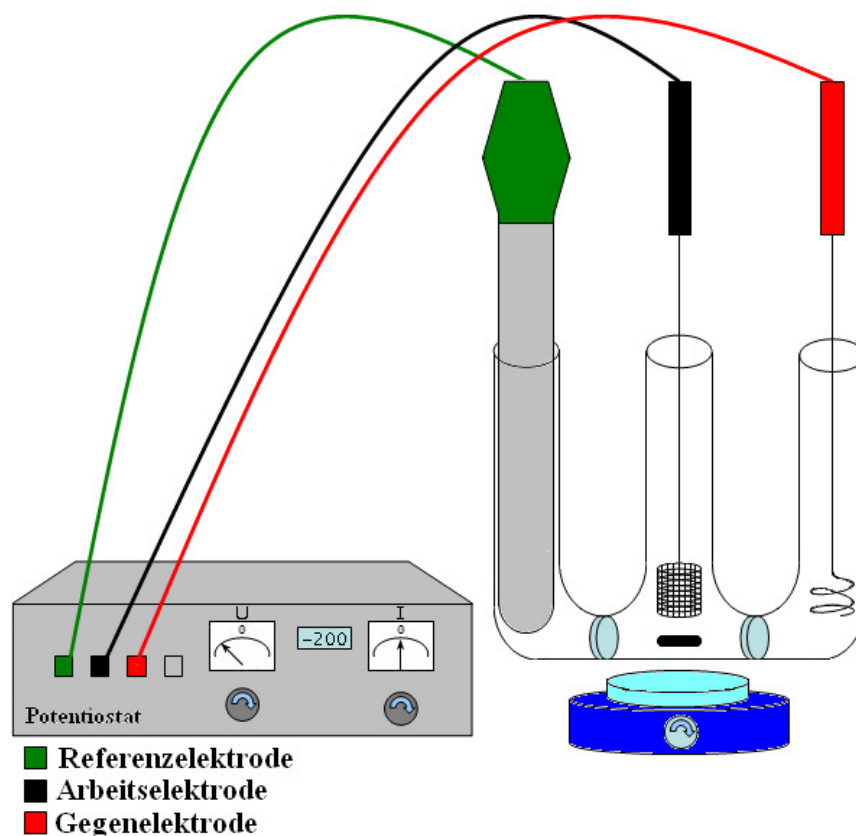


Abb. 41: Schematische Darstellung der Elektrolysezelle mit Potentiostat, Elektroden und Magnetrührer

Der Vorteil der Elektrolyse besteht darin, dass keine störenden Chemikalien in der Lösung vorhanden sind, die zum Beispiels Komplexen mit Plutonium bilden, welche nur sehr schwer bis gar nicht (Sulfat-Komplexe) zerstört werden können. Ein Nachteil ergibt sich daraus gleichfalls, es können keine die Spezies stabilisierenden Chemikalien zugegeben werden. Die Elektrolyse des Plutoniums fand in 1 M  $\text{HClO}_4$  in der mittleren Kammer über mehrere Stunden statt und wurde mit UV/VIS-Spektroskopie überprüft. Die beiden äusseren Kammern enthielten nur 1 M  $\text{HClO}_4$ . Das trivalente Plutoniumion kann von allen anderen Oxidationsstufen erreicht werden und diente auch als Ausgangsbasis für die Oxidation zum vierwertigen Plutonium. Zur Spannungsversorgung und Potentialüberwachung diente ein High Power Potentiostat / Galvanostat Wenking HP9620V/10A der Firma Bank Elektronik. Für weitere Details die Elektrolyse betreffend, siehe auch [Cohen1961a], [Nebel1961] oder [Gehmecker1985]. Die verwendeten Parameter zur Elektrolyse sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tab. 18: Parameter zur elektrolytischen Darstellung der Plutoniumspezies

Ausgangsspezies	Potential der Arbeitselektrode	Zeit	Erhaltene Spezies
Alle	-200 mV	2-3 h, je nachdem ob Pu-O Bindungen aufgebrochen werden müssen	Pu(III)
Pu(III)	+900 mV	1,5 h	Pu(IV)
Pu(III)	+1.800 mV	12,0 h	Pu(VI)
Pu(VI)	-900 mV	1,5 h	Pu(V)

In der Abbildung 42 sind die UV/VIS-Absorptionsspektren der drei- und vierwertigen Plutoniumspezies dargestellt, die auf diesem Weg gewonnen wurden.

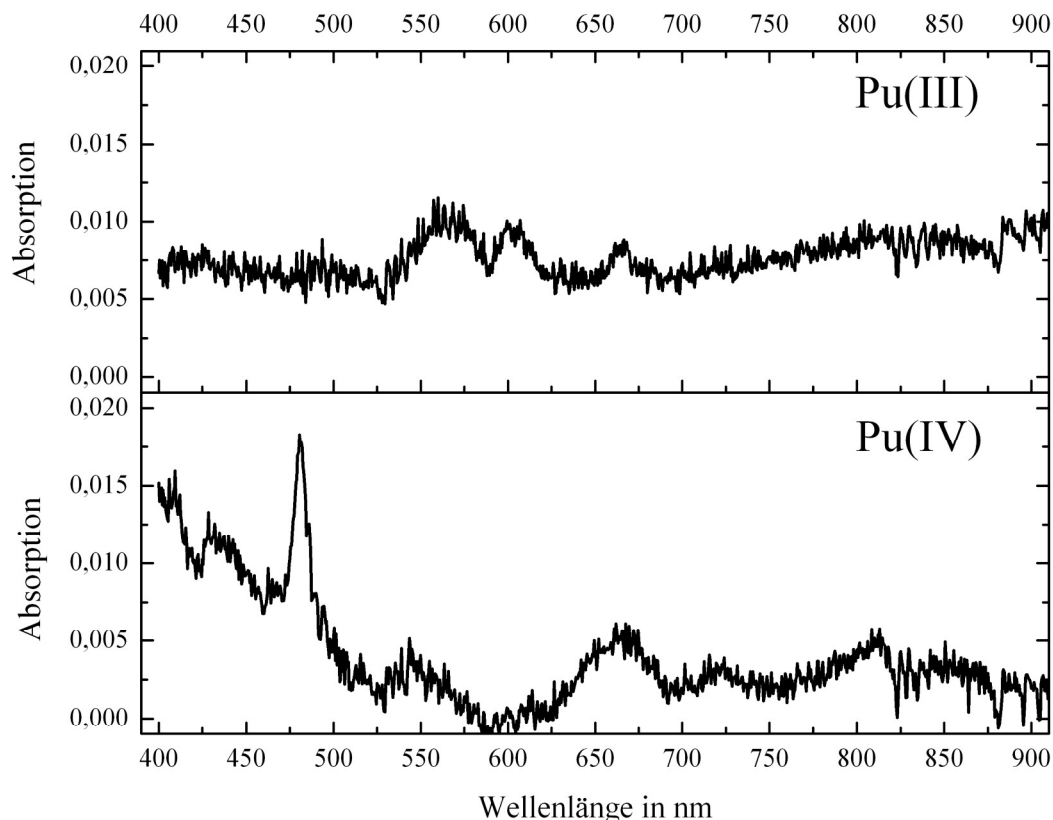


Abb. 42: UV/VIS-Spektrum von  $[\text{Pu(III)}] = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  und  $[\text{Pu(IV)}] = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  in 1 M  $\text{HClO}_4$

## 5.4. Tonmineral – Opalinuston OPA

Um die Ergebnisse verschiedener Forschungseinrichtungen zu den Studien im Verbundprojekt des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie „Wechselwirkungen und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika“ vergleichen und bewerten zu können, wurde ein Referenz-Ton, der Opalinuston (OPA) und ein Referenz-Tonwasser, das synthetische Porenwasser (siehe Kap. 5.5.) vorgegeben.

Der Opalinuston wurde vom Paul-Scherrer-Institut über das Institut für Nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe bezogen. Dabei wurde zwischen Bohrproben die an Luft entnommen und aufbereitet wurden und Bohrkernproben die unter anaeroben Bedingungen aufbewahrt wurden unterschieden. Die Bohrkernproben stammen aus einer Gesteinsformation (Mont Terri) im nördlichen Teil der Schweiz. Der Ton kann zwischen 40 % und 80 % verschiedene Tonminerale enthalten. Ein Hauptbestandteil des Opalinus ist z.B. Calcit. Weitere Informationen zum Opalinuston finden sich z.B. in [Gautschi1997]. Die Abbildung 43 zeigt eine typische Probebohrung im Tongestein.



Abb. 43: Erstellung einer Bohrung im Opalinuston (Mont Terri, Schweiz) [BGR]

## 5.5. Synthetisches Porenwasser PW

Auf Empfehlung des Arbeitskreises „Hochradioaktive Abfallprodukte“ [AKHAWProdukte] wurde am 08.-09.10.2007 ein Referenzgrundwasser auf Basis des Tonporenwassers, wie es im Opalinuston vorkommt definiert. Es sollte als verbindliche Referenz in den Experimenten berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wurde das synthetische Porenwasser (PW) nach der Definition von van Loon [VanLoon2003] verwendet. Diese basierte wiederum auf einem Vorschlag von Pearson aus dem Jahr 1998 [Pearson1998]. Die Zusammensetzung des synthetischen Porenwassers ist in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tab. 19: Zusammensetzung des synthetischen Porenwassers bei  $23 \pm 2$  °C [AKHAWProdukte]

Komponente	g/l	Mol/l
Na <sup>+</sup>	5,528	0,2404
K <sup>+</sup>	0,063	0,0016
Mg <sup>2+</sup>	0,411	0,0169
Ca <sup>2+</sup>	1,033	0,0258
Sr <sup>2+</sup>	0,044	0,0005
Cl <sup>-</sup>	10,629	0,2998
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,353	0,0141
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,029	0,0005
pH	7,6	

Tab. 20: Mengen handelsüblicher Chemikalien für synth. Porenwasser

Komponente	g/l
NaCl	12,380
KCl	0,120
MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	3,457
CaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	3,793
SrCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	0,136
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,000
NaHCO <sub>3</sub>	0,040
pH	7,6

Für „aerobe“ Experimente wurde es unter Normalbedingungen angesetzt. Für die „anaeroben“ Experimente wurden die einzelnen Bestandteile abgewogen und in eine Argonatmosphäre eingebracht. Das Reinstwasser wurde mit Ultraschall entgast und ebenfalls in die Argonatmosphäre verbracht. Dort wurden dann die Komponenten gemischt. Zum besseren Verständnis sind in Tabelle 20 die Mengenangaben der verwendeten Chemikalien zusammengestellt.

## 6 Anwendungen und Ergebnisse

Im folgenden Kapitel soll auf die Anwendung der vorgestellten Techniken auf verschiedene Problemstellungen eingegangen werden. Dazu werden die einzelnen Experimente, die aufgetretenen Probleme und die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

### 6.1. RIMS

#### 6.1.1. Umweltproben

Jedes Jahr erhält das Institut für Kernchemie der Universität Mainz von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer verschiedene Umweltproben aus Deutschland zur Bestimmung des Plutoniumgehaltes.

Die Separation des Plutoniums ist, bis auf die Säulenchromatographie und Elektrolyse als letztem Schritt, immer abhängig von der umgebenden Matrix. Die Entfernung der Hauptbestandteile, mit dem Ziel einer „reinen“ Plutoniumfraktion, gestaltet sich von Matrix zu Matrix unterschiedlich komplex. Es gibt mittlerweile einige bekannte Trennverfahren auf die kurz im Folgenden eingegangen wird. [Ayranov] z.B. behandelt Proben mit einer Boratschmelze indem sie  $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit einer Bodenprobe bei  $1100^\circ\text{C}$  in Platintiegeln aufschmelzen. Die Tiegel werden dann mit Salpetersäure ausgekocht. Polyethylenglycol dient zur Ausflockung der Silikate. Die Niederschläge werden separiert und mit  $\text{HNO}_3$  gewaschen und über einen Whatman GF-C Filter filtriert. Dann wird das Plutonium über Flüssig-Flüssig-Extraktion und Extraktionschromatographie isoliert. In [LaRosa1990] werden veraschte Bodenproben mit Flusssäure abgeraucht. Der Rückstand wird mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht und aufgenommen. Verbleibende Rückstände werden mit Borsäure behandelt und mit  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Zu diesen Lösungen wird  $\text{NaNO}_2$  gegeben. Anschliessend wird die Lösung auf eine Anionenaustauschersäule (BioRad AG 1X8) gegeben und mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen. Anschliessend wird das retardierte Plutonium reduziert und mit etwas  $\text{NH}_4\text{I}$  in  $\text{HCl}$  eluiert.

Der im Institut für Kernchemie angewandte Trennungsgang wird im Folgenden näher erläutert, da einige Variationen auf Grund der Komplexität der Auftragsproben durchgeführt wurden. Bei den Umweltproben handelte es sich um Boden-, Klärschlamm- und Fleischproben.

Bei Boden- und Klärschlammproben werden je 2 g eingewogen, mit Plutonium-Tracer versetzt und bei 800 °C verascht, dann mit 10 g NaOH und 10 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in einem Nickeltiegel im Muffelofen aufgeschlossen. Der abgekühlte Tiegel wird anschliessend mit 200 ml Reinstwasser ausgekocht. Die so erhaltene Lösung wird zentrifugiert und der Niederschlag dreimal mit 2 M NaOH gewaschen. Dann wird dieser in 8 M HCl gelöst. Mit 10 M NaOH wird wieder gefällt, störende Erdalkali- und Alkalielemente und Silikate bleiben hierbei in Lösung. Der Niederschlag wird zentrifugiert und dreimal mit 10 M NaOH gewaschen, dann wieder mit 8 M HCl aufgenommen. Die nächste Fällung in der Hitze wird mit konz. NH<sub>3</sub> durchgeführt. Das aus dem Tiegel gelöste Nickel bleibt hierbei in Lösung, deutlich erkennbar an der lila Färbung des Überstandes. Der abzentrifugierte Niederschlag wird mit verdünnter NH<sub>3</sub> gewaschen und nochmals in 8 M HCl aufgelöst. Wieder wird mit konz. NH<sub>3</sub> in der Hitze quantitativ am noch enthalten Eisen mitgefällt, zentrifugiert und dreimal mit Reinstwasser gewaschen. Dann wird mit wenigen Tropfen konz. HCl und 50 ml 8 M HCl aufgenommen. Mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion mit gekühltem HCl-gesättigtem Diethylether wird das Eisen aus der Lösung entfernt. Ist der Ether nicht HCl-gesättigt löst sich zuviel wässrige Phase in ihm. Die Etherphase wird verworfen. Der wässrigen Phase werden 2 mg Eisen zugegeben und das gelöste Plutonium quantitativ mit konz. NH<sub>3</sub> an Eisen mitgefällt. Der Niederschlag wird mit 10 ml 10 M HCl und 5 Tropfen konz. HNO<sub>3</sub> aufgenommen und aufgeköcht. Eventuell noch enthaltenes Wasserglas wird abgesaugt. Dann wird die Lösung auf eine Dowex AG 1X8 Säule gegeben. Es wird viermal mit 2,5 ml 8 M HCl gespült und dann mit viermal 5 ml 0,5 M HCl eluiert. Das Eluat wird mit konz. NH<sub>3</sub> versetzt und der Niederschlag abfiltriert. Dann wird mit warmer 8 M HNO<sub>3</sub> aufgenommen und aufgeköcht. Die anschliessende Fällung mit NH<sub>3</sub> dient der Entfernung der Chloride. Der Niederschlag wird wiederum abfiltriert und mit 4 ml 8 M HNO<sub>3</sub> aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser auf 4 M HNO<sub>3</sub> verdünnt und auf eine TEVA-Resin SPS Säule aufgegeben. Es wird dreimal mit 4 ml 4 M HNO<sub>3</sub> gewaschen und dann mit dreimal 4 ml 0,5 M HCl eluiert. Diese Lösung wird bis fast zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 6 ml Elektrolytlösung 20 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung aufgenommen. Dann wird elektrolysiert (siehe Kapitel 4.1.4.4.). Ein schematischer Ablauf des Aufschlusses für die Umweltproben ist in Abbildung 44 dargestellt. Die erhaltenen Filamente werden anschliessend mit der RIMS auf ihren Plutoniumgehalt analysiert. In Tabelle 21 sind die erhaltenen Werte zusammengefasst.

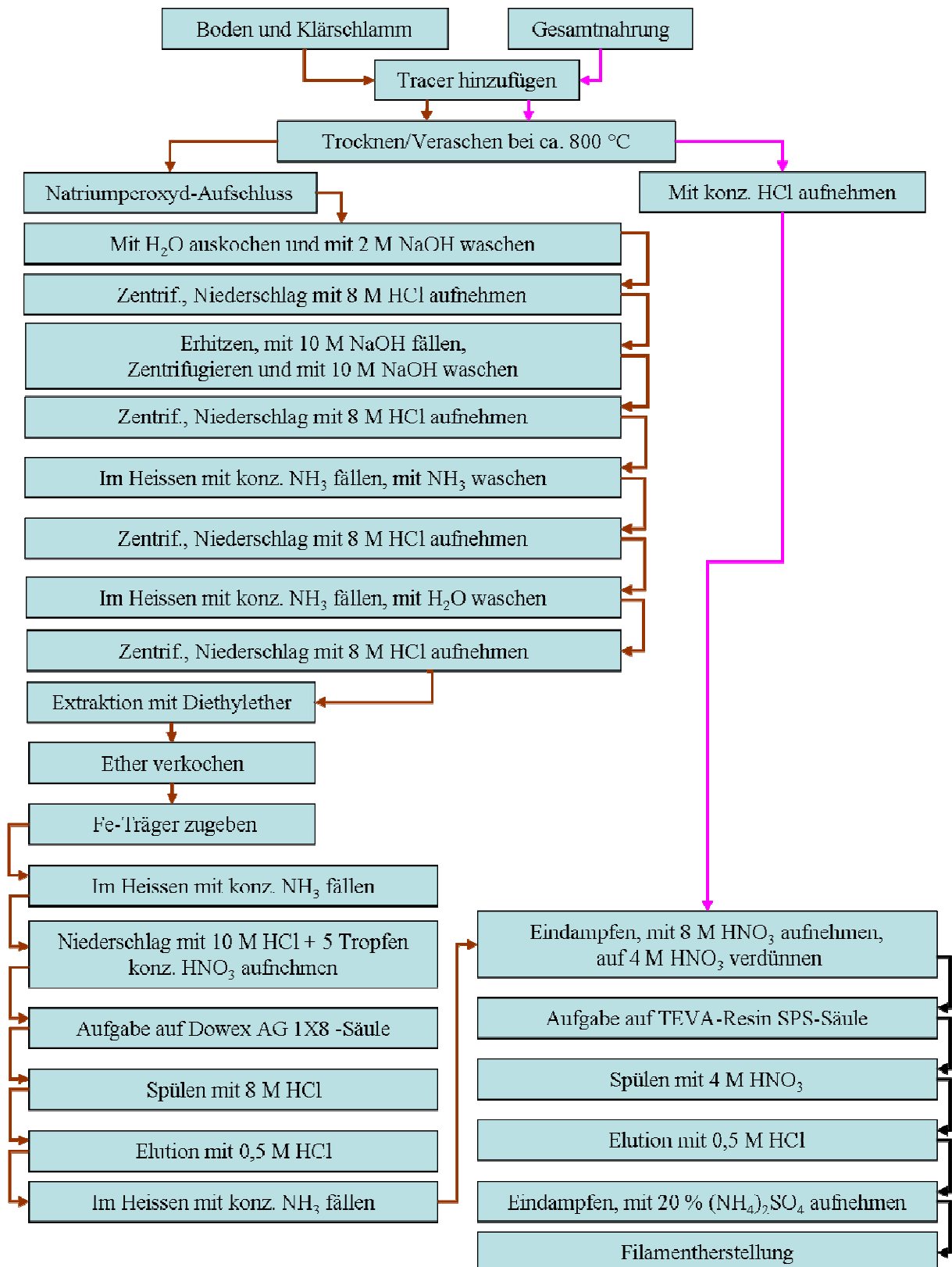


Abb. 44: Schematischer Ablauf zum Aufschluss der Umweltproben

Für den Aufschluss von Fleischproben ist eine längere Zeitdauer zur Veraschung notwendig. Es wird in Stufen von 10 °C/min aufgeheizt und dann 2 h bei 600 °C, 3 h bei 800 °C und 2 h bei 850 °C verascht. Der Rückstand wird dann mit 10 M HCl aufgenommen und 2 mg Eisenträger zugegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog dem Vorgehen nach der Elution von der Dowex Säule. Für jede Probe wurde eine mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Tab. 21: Zusammenfassung der Analysenergebnisse der Umweltproben

<b>Probe</b>	<b><sup>239</sup>Pu-Gehalt pro g Trockenmasse</b>
3-2006/03414-4 Lammfleisch	$< 1 \cdot 10^7$ Atome
3-2006/03448-1 Hühnerfleisch	$< 1 \cdot 10^7$ Atome
U 3010/06 Boden	$6,2 \cdot 10^7 \pm 1 \cdot 10^7$ Atome
U 3011/06 Boden	$5,6 \cdot 10^7 \pm 5 \cdot 10^6$ Atome
U 3138/06 Boden	$1,0 \cdot 10^8 \pm 8 \cdot 10^6$ Atome
U 3148/06 Boden	$3,0 \cdot 10^8 \pm 8 \cdot 10^6$ Atome
0250/06 Klärschlamm	$9,3 \cdot 10^6 \pm 6 \cdot 10^6$ Atome
0279/06 Klärschlamm	$8,3 \cdot 10^7 \pm 3 \cdot 10^7$ Atome
0289/06 Klärschlamm	$8,5 \cdot 10^6 \pm 6 \cdot 10^6$ Atome
0291/06 Klärschlamm	$1,4 \cdot 10^7 \pm 3 \cdot 10^7$ Atome

In keiner der Proben konnte eine für den Menschen gefährliche Plutoniumkonzentration, nach den Richtlinien der Europäischen Gemeinschaft, nachgewiesen werden [Euratom1989].

## 6.1.2. Proben des Haigerlocher Reaktors

Vor der eigentlichen Aufarbeitung wurden Blindwertbestimmungen durchgeführt, um ausschliessen zu können, dass Plutonium als mögliche Verunreinigung durch die Charge der verwendeten Chemikalien, Gefässe und Geräte in die Probe gelangt.

Die Experimente bzw. die Blindtrennungsgänge wurden im kontaminationsfreien „Umweltlabor“ unseres Instituts durchgeführt. Damit sollten jegliche Kontaminationen ausgeschlossen werden. Es wurden neue, noch versiegelte Chemikalien benutzt, um die verschiedenen Lösungsmittel anzusetzen. Sämtliche verwendeten Glas- und PE-Gefässe waren ebenfalls neu und eingeschweisst und wurden erst im Labor geöffnet. Ein neuer Satz an Pipetten wurde verwendet. Die verwendete Elektrolysezelle wurde neu von der mechanischen Werkstatt angefertigt und bei Nichtgebrauch luftdicht verpackt aufbewahrt.

Die Uranprobe wurde mit 20 ml 8 M HNO<sub>3</sub> unter Kochen gelöst. Nach vollständiger Auflösung wurde die Lösung gedrittelt (für Dreifachbestimmung), jeweils das <sup>244</sup>Pu zugegeben und nochmals zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit 30 ml konz. NH<sub>3</sub> gefällt. Der voluminöse gelbe Niederschlag wurde aus der abgekühlten Lösung abgesaugt. Dann wurde der Niederschlag mit wenig verdünntem NH<sub>3</sub> gewaschen und mit 20 ml 4 M HNO<sub>3</sub> aufgenommen. Diese Lösung wurde auf eine extraktionschromatographische Säule (TEVA-Resin SPS; konditioniert mit 4 M HNO<sub>3</sub>) aufgebracht. Es wurde mit 20 ml 4 M HNO<sub>3</sub> gespült und dann mit 20 ml 0,5 M HCl das Plutonium eluiert. Die Lösung wurde eingedampft, mit 20 ml 2 M HNO<sub>3</sub> und 200 µl H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aufgenommen und abgeraucht, um Plutonium zur Oxidationsstufe IV zu oxidieren. Der Rückstand wurde mit 20 ml 2 M HNO<sub>3</sub> aufgenommen und mit einer Spatelspitze NaNO<sub>2</sub> versetzt, um mögliches Pu(VI) zu Pu(IV) zu reduzieren. Anschliessend erfolgte die Aufgabe auf eine Anionenaustauschersäule (BioRad AG MP-1, vorkonditioniert mit 2 M HNO<sub>3</sub>). Nach Spülung mit 20 ml 2 M HNO<sub>3</sub> wurde mit 20 ml 0,36 M HCl/0,025 M HF-Lösung eluiert. Das Eluat wurde eingedampft, der Rückstand mit 200 µl konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommen und abgeraucht, um organische Rückstände und Kolloide zu zerstören. Dann wurde mit 6 ml einer (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung (20 %, pH 1,5) aufgenommen, in das Elektrolysegefäss überführt und anschliessend elektrolysiert (90 min, 17 V, 350 mA). Die Durchführung ist in Abbildung 45 schematisch dargestellt. Abbildung 46 dokumentiert fotografisch einige ausgewählte Arbeitsschritte.

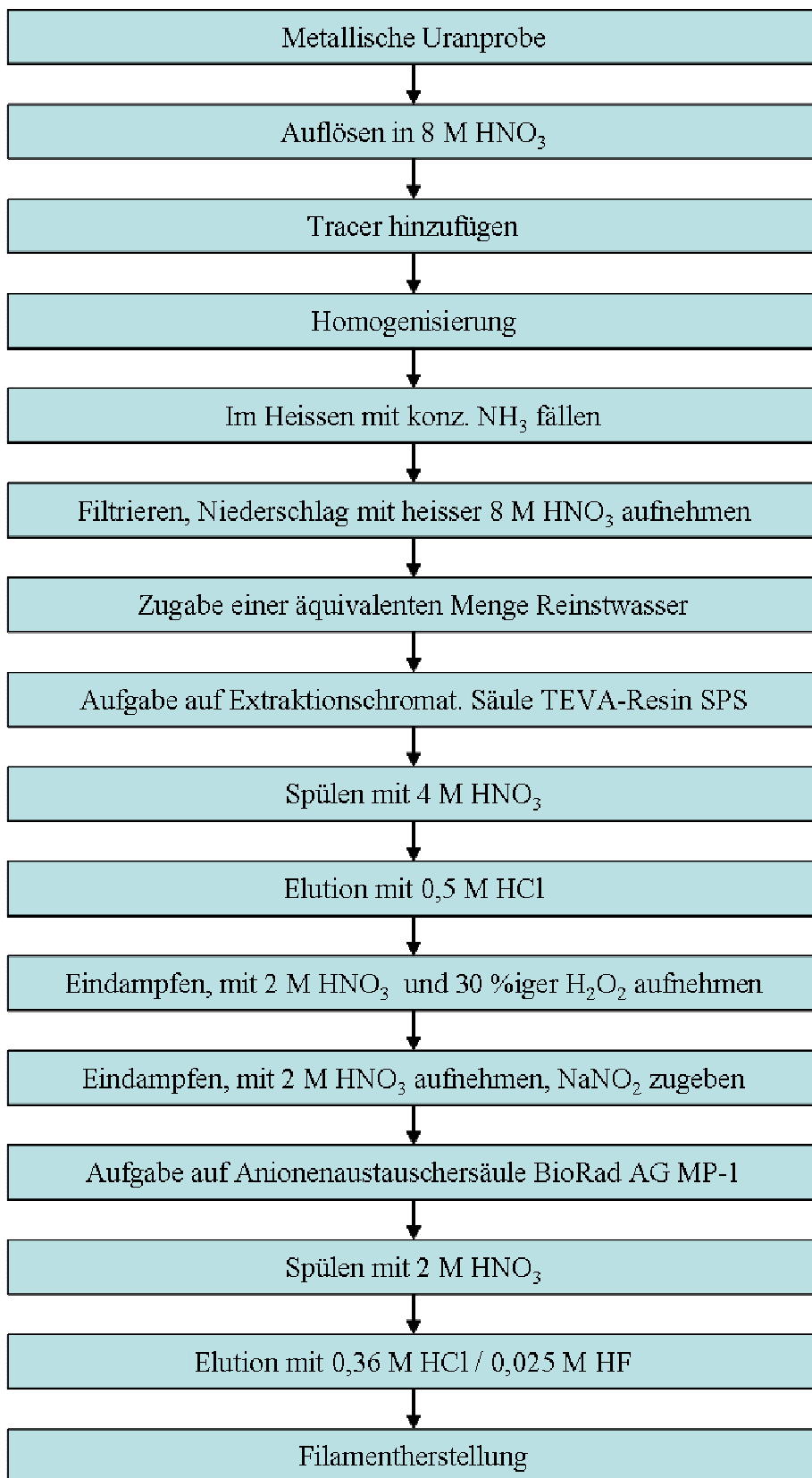


Abb. 45: Schema des Trennungsgangs für Plutonium aus metallischem Uran

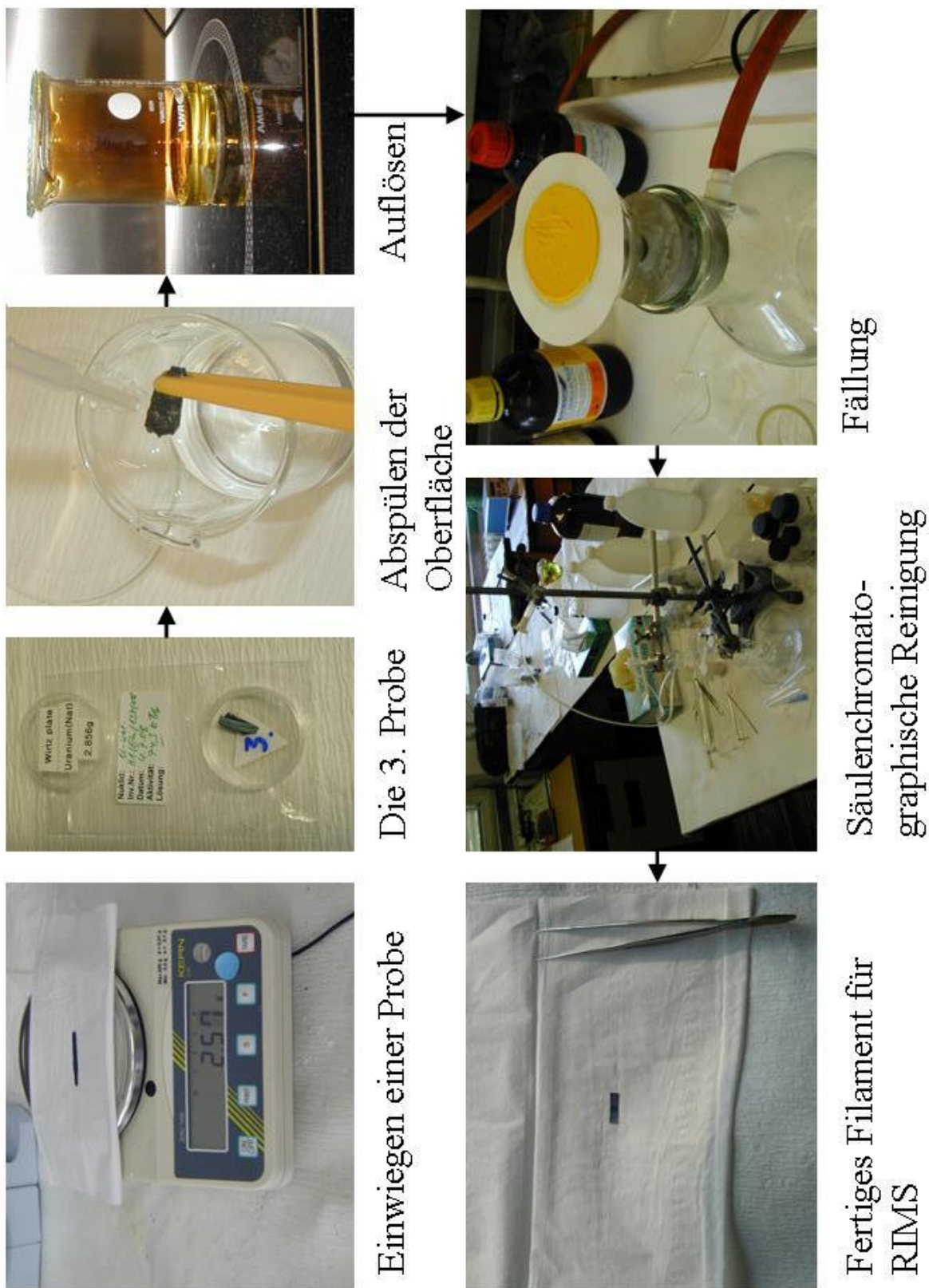


Abb. 46: Fotos ausgewählter Schritte der chemischen Aufarbeitung einer Uranprobe

Die Aufarbeitung der drei Teile der ersten Uranprobe ergab einen Plutoniumgehalt von  $6,1 \cdot 10^7$  bis  $7,4 \cdot 10^7$  Atomen  $^{239}\text{Pu}$  pro Gramm Uran, was einen Gehalt von  $2,4 \cdot 10^{-14}$  bis  $2,9 \cdot 10^{-14}$  Gramm  $^{239}\text{Pu/g U}$  entspricht. Auf Grund des Ergebnisses und der Abtrennung der Probe vom ursprünglichen Würfel, welche nicht im Institut für Kernchemie vorgenommen wurde, kann von einer möglichen Oberflächenkontamination mit Plutonium durch die verwendete Säge ausgegangen werden. Um dies ausschliessen zu können, wurde eine zweite Beprobung durchgeführt, bei der die Oberfläche mit Säuren verschiedener Konzentrationen abgespült wurde. Diese Spüllösungen wurden dann ebenfalls auf ihren Plutoniumgehalt untersucht. Dabei ergab sich folgendes Ergebnis: Der Gehalt der zweiten Probe lag zwischen  $3,7 \cdot 10^7$  bis  $5,2 \cdot 10^7$  Atomen  $^{239}\text{Pu/g U}$ , die entfernte Oberfläche enthielt dabei  $3,4 \cdot 10^7$  Atome  $^{239}\text{Pu/g U}$ . Dies entspricht  $1,5 \cdot 10^{-14}$  bis  $2,1 \cdot 10^{-14}$  und  $1,3 \cdot 10^{-14}$  g  $^{239}\text{Pu/g U}$ . Diese Werte liegen deutlich über den zu erwartenden abgeschätzten Werten für Plutonium, das durch Neutronenfluss in einem kritischen Reaktor entstanden sein könnte (vgl. Kap. 2.3.). Für eine weitergehende Aussage über den Ursprung des Plutoniums wurden deshalb weitere Uranproben auf ihren Plutoniumgehalt untersucht.

### 6.1.3. Proben natürlicher Pechblende und des Heidelberger Urans

Bei den Vergleichsproben handelte es sich um Uranerz, so genannte Pechblende mit ca. 90 % Urangehalt [Thörle2008] aus Joachimsthal, einer möglichen Quelle für das deutsche Uran während des zweiten Weltkrieges und das „Heidelberger Uran“. Dieses entstammt der gleichen Produktionscharge wie das Haigerlocher Uran, wurde jedoch niemals einem Neutronenfluss ausgesetzt. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte absolut analog der Aufarbeitung des Haigerlocher Urans und ergab folgende Werte: Die Pechblende enthielt zwischen  $1,3 \cdot 10^8$  und  $4,1 \cdot 10^8$  Atome  $^{239}\text{Pu/g U}$  entspr.  $5,3 \cdot 10^{-14}$  bis  $1,6 \cdot 10^{-13}$  g  $^{239}\text{Pu/g U}$ . Das Heidelberger Uran enthielt  $3,3 \cdot 10^8$  bis  $4,8 \cdot 10^8$  Atome  $^{239}\text{Pu/g U}$  entspr.  $1,3 \cdot 10^{-14}$  bis  $1,9 \cdot 10^{-14}$  g  $^{239}\text{Pu/g U}$ .

Vergleicht man den Plutoniumgehalt der Haigerlocher und Heidelberger Proben miteinander, kann man feststellen, dass er im Rahmen des Fehlers übereinstimmt. Nachweisbare Mengen an Plutonium durch Neutroneneinfang aus der gezielten Uranspaltung wurden so nicht erzeugt. Der Pu-Gehalt in der Pechblende liegt bis zu einer Grössenordnung höher. Daraus kann man folgern, dass das Pu bei der Th-Abtrennung durch die Auer-Gesellschaft nur unvollständig abgetrennt wurde.

Tab. 22: Zusammenfassung der Analysenergebnisse der Uranproben

<b>RIMS auf Plutonium</b>			
<b>Probe</b>	<b>Masse U in g</b>	<b>Atome <sup>239</sup>Pu/g U</b>	<b>g <sup>239</sup>Pu/g U</b>
<b>Haigerloch Uran 1. und 2. Beprobung</b>			
1.1	0,86	$6,173 \cdot 10^7 \pm 1,512 \cdot 10^8$	$2,450 \cdot 10^{-14} \pm 6,003 \cdot 10^{-14}$
1.2	0,86	$7,379 \cdot 10^7 \pm 9,907 \cdot 10^7$	$2,928 \cdot 10^{-14} \pm 3,932 \cdot 10^{-14}$
1.3	0,86	$6,381 \cdot 10^7 \pm 1,277 \cdot 10^8$	$2,532 \cdot 10^{-14} \pm 5,068 \cdot 10^{-14}$
2.1	1,143	$3,758 \cdot 10^7 \pm 2,998 \cdot 10^7$	$1,491 \cdot 10^{-14} \pm 1,190 \cdot 10^{-14}$
2.2	1,143	$5,184 \cdot 10^7 \pm 4,750 \cdot 10^7$	$2,057 \cdot 10^{-14} \pm 1,885 \cdot 10^{-14}$
2.3	1,12	$4,415 \cdot 10^7 \pm 3,790 \cdot 10^7$	$1,752 \cdot 10^{-14} \pm 1,504 \cdot 10^{-14}$
2.4 (Oberfläche)	0,51	$3,363 \cdot 10^7 \pm 4,230 \cdot 10^7$	$1,334 \cdot 10^{-14} \pm 1,679 \cdot 10^{-14}$
<b>Heidelberg Uran</b>			
1	0,86	$3,447 \cdot 10^7 \pm 3,858 \cdot 10^7$	$1,368 \cdot 10^{-14} \pm 1,531 \cdot 10^{-14}$
2	0,86	$3,691 \cdot 10^7 \pm 2,978 \cdot 10^7$	$1,465 \cdot 10^{-14} \pm 1,182 \cdot 10^{-14}$
3	0,86	$3,388 \cdot 10^7 \pm 2,782 \cdot 10^7$	$1,345 \cdot 10^{-14} \pm 1,104 \cdot 10^{-14}$
4 (Oberfläche)	0,28	$4,764 \cdot 10^7 \pm 7,924 \cdot 10^7$	$1,891 \cdot 10^{-14} \pm 3,144 \cdot 10^{-14}$
<b>Joachimsthal Pechblende</b>			
1	1,22	$1,328 \cdot 10^8 \pm 8,285 \cdot 10^7$	$5,270 \cdot 10^{-14} \pm 3,288 \cdot 10^{-14}$
2	1,89	$4,102 \cdot 10^8 \pm 1,286 \cdot 10^8$	$1,628 \cdot 10^{-13} \pm 5,104 \cdot 10^{-14}$
<b>ICP-MS auf Uran</b>			
<b>Probe</b>	<b><sup>234</sup>U in %</b>	<b><sup>235</sup>U in %</b>	<b><sup>238</sup>U in %</b>
<b>Haigerloch Uran 2. Beprobung</b>			
1	$0,0058 \pm 0,0007$	$0,7276 \pm 0,0306$	$99,2665 \pm 3,3254$
<b>Heidelberg Uran</b>			
1	$0,0081 \pm 0,0037$	$0,7198 \pm 0,0188$	$99,2721 \pm 1,2806$
<b>Joachimsthal Pechblende</b>			
1	$0,0057 \pm 0,0009$	$0,7227 \pm 0,0202$	$99,2715 \pm 2,8689$

Das Uran aller Proben wurde zusätzlich auf seine Isotopenzusammensetzung mit der ICP-MS untersucht. Dabei ergab sich eine Verteilung die der in natürlichem Uran entspricht. Alle Ergebnisse aus den RIMS und ICP-MS Messungen sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Man kann feststellen, dass der Haigerlocher Reaktor zwar einem geringen Neutronenfluss ausgesetzt war, eine geringe Neutronenvervielfachung wurde auch von den damaligen Experimentatoren dokumentiert [Irving1969], jedoch erreichte er niemals einen Zustand sich selbst erhaltender Kritikalität.

## 6.2. CE-ICP-MS und Flüssig-Flüssig-Extraktion

In den folgenden Abschnitten sollen die Untersuchungen von verschiedenen Plutoniumspezies in unterschiedlichen Lösungsmitteln vorgestellt werden. Dies sollte eine Voraussage über die zu erwartenden Plutoniumspezies im System Ton mit Porenwasser ermöglichen und die Machbarkeit der Speziation mit den vorgestellten Techniken (Kap. 4) belegen.

### 6.2.1. Auswirkungen des Probenmediums auf die Separation

Bei der Durchführung der verschiedenen Experimente wurde festgestellt, dass das Probenmedium einen grossen Einfluss auf die Trennleistung der Kapillarelektrophorese hat, der in diesem Ausmaße nicht zu erwarten war. Je besser man die Probe dem verwendeten Elektrolytsystem der CE anpassen kann, desto besser ist die Auflösung und Nachweisgrenze der einzelnen Spezies. Dabei muss jedoch darauf geachtet werden, nicht in die Probenzusammensetzung einzugreifen und die Speziesverteilung zu verändern. In Abbildung 47 ist gezeigt, wie sich die Elektropherogramme in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung bei gleich bleibender Konzentration des Analyten (50 ppb  $^{239}\text{Pu}$ ) verändern können. Der Elektrolyt in der Kapillare ist 1 M Essigsäure. Die Probe lag in 0,2 M  $\text{HNO}_3$  vor. Je mehr man die Probe durch das Einstellen bestimmter Mischungsverhältnisse an den Elektrolyten anpasst, desto höher bzw. niedriger können Auflösung bzw. Nachweisgrenze werden. Als Hauptgründe dafür können die Veränderung der Leitfähigkeit und der Viskosität der Lösung in der Kapillare angesehen werden. Theoretische Berechnungen der Signalbildung in der CE waren im zeitlichen Rahmen der Arbeit nicht möglich. Es wurden jedoch erste Versuche mit dem Programm Simul 5 durchgeführt, welches von B. Gas et al. in Prag entwickelt wurde [Hruska2006]. In der 0,2 M Salpetersäure werden die Spezies nicht richtig aufgelöst, es kommt zu Blockbildung und Überlagerung, ebenso ist die Signalintensität sehr gering. Fügt man jetzt 1 M Essigsäure hinzu, verbessert sich die Auflösung und auch die Signalintensität, die Blockbildung lässt nach. Bei einer Mischung von 0,2 M  $\text{HNO}_3$  und 1 M Essigsäure im Verhältnis 1:4 ist das Ergebnis am Besten. Die Trennung der Signale der einzelnen Spezies erfolgt bis auf die Grundlinie, die Signalintensität hat sich gegenüber der reinen Salpetersäure verdreifacht und die Zusammensetzung der Probe stimmt im Rahmen des Messfehlers noch mit der Originalprobe überein. Geht man jedoch über das ideale Verhältnis hinaus, verschlechtert sich das Ergebnis bzw. die Zusammensetzung in der Probe wird

verfälscht. Der Fehler in der Bestimmung der Signalfächen unter den Kurven lag bei 5 % [Kuczewski2004].

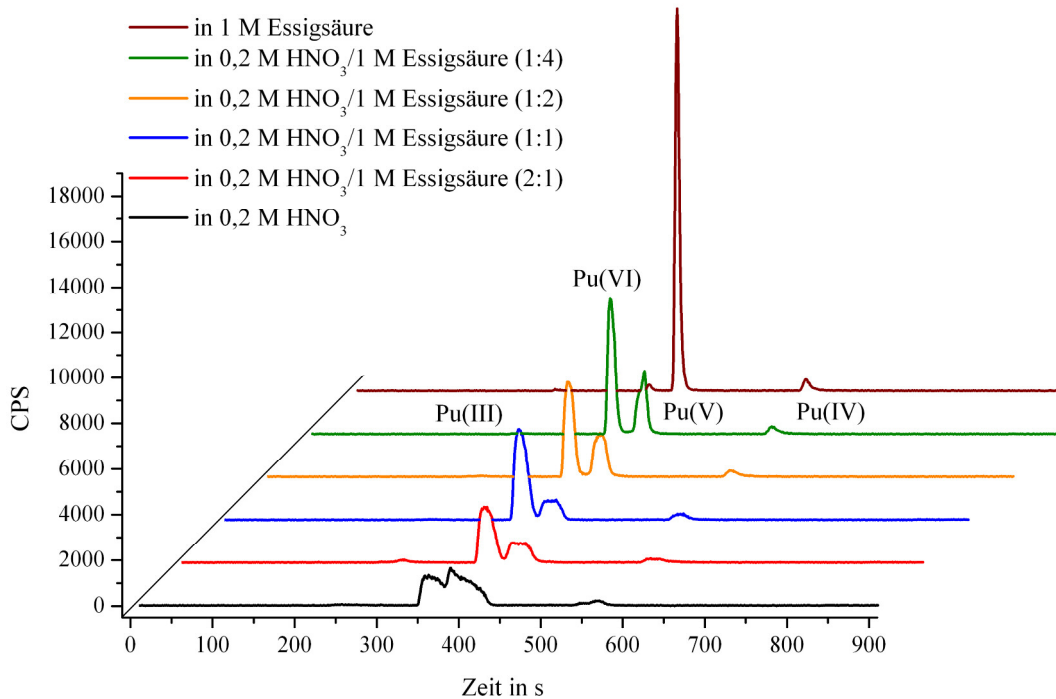


Abb. 47: Elektropherogramme in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung bei gleich bleibender Konzentration des Analyten (50 ppb <sup>239</sup>Pu)

Tab. 23: Veränderung der Speziesverteilung in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung bei gleich bleibender Konzentration des Analyten (50 ppb <sup>239</sup>Pu)

Mischungsverhältnis HNO <sub>3</sub> : Essigsäure (V : V)	Speziesverteilung in %			
	Pu(III)	Pu(VI)	Pu(V)	Pu(IV)
<b>1 : 0</b>	2,8 ± 0,1	nicht auflösbar		6,4 ± 0,3
<b>2 : 1</b>	4,3 ± 0,2	57,2 ± 2,9	31,1 ± 1,6	7,3 ± 0,4
<b>1 : 1</b>	1,6 ± 0,1	70,0 ± 3,5	22,2 ± 1,1	6,1 ± 0,3
<b>1 : 2</b>	2,3 ± 0,1	56,9 ± 2,8	35,1 ± 1,8	5,8 ± 0,3
<b>1 : 4</b>	1,6 ± 0,1	59,3 ± 3,0	33,5 ± 1,7	5,6 ± 0,3
<b>0 : 1</b>	1,0 ± 0,0	2,0 ± 0,1	91,3 ± 4,6	5,7 ± 0,3

Die Signalfächenbestimmung in den Mischungsverhältnissen (1:0), (2:1) und (1:1) gestaltete sich schwierig, da die Signale nicht bis auf die Grundlinie aufgelöst und dadurch Überlagerungen möglich sind.

## 6.2.2. Kinetik von Pu(III) und Pu(IV)

Um ausschliessen zu können, dass die Kapillarelektrophorese das Redoxsystem der untersuchten Proben verändert, wurde die Redoxstabilität einer Oxidationsstufe (III) und einer Mischung verschiedener Oxidationsstufen (III und IV) des Plutoniums im Elektrolytsystem (1 M Essigsäure, pH 2,3) der CE mit der CE-ICP-MS als Funktion der Zeit studiert. Dazu wurden die einzelnen Spezies jeweils vor der Zugabe elektrochemisch dargestellt und mit UV/VIS-Spektroskopie auf die Reinheit der Spezies überprüft. Dann erfolgte die Zugabe zur Elektrolytlösung in vorbereitete Gefässe unter aeroben Bedingungen. Aus diesen Gefässen wurden nach bestimmten Zeitabständen ein Aliquot entnommen und mit CE-ICP-MS mit den optimierten Parametern (vgl. Kap.4.2.4.2.) auf die Spezieszusammensetzung untersucht.

Bei der Untersuchung der reinen Pu(III)-Lösung wurde von 100 % Pu(III) ausgegangen, bei einer Konzentration von  $[Pu(III)] = 50$  ppb in 1 M Essigsäure bei einem pH von 1,9. Die 1 M Essigsäure hat einen pH-Wert von 2,3. Der niedrigere Wert wird durch die Pu-Stammlösung aus 1 M  $HClO_4$  verursacht, welche zur Herstellung der Spezies benötigt wird. Es ergab sich der in Abbildung 48 dargestellte Verlauf der Spezieszusammensetzung.

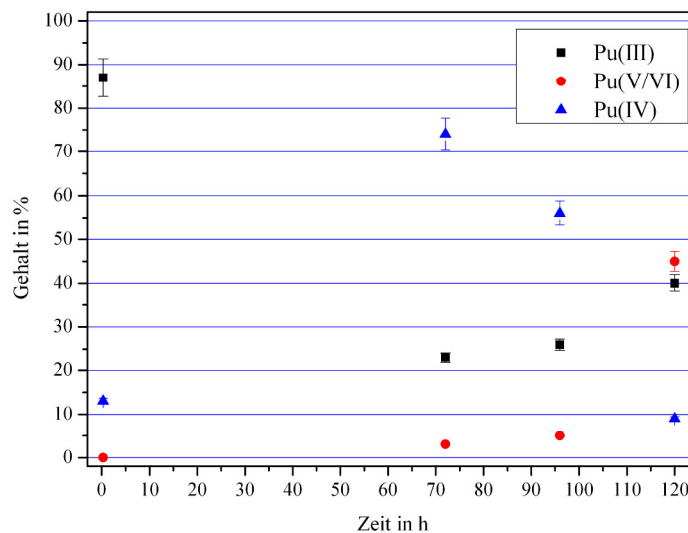
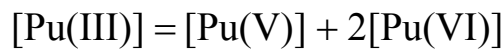


Abb. 48: Spezieszusammensetzung von Pu in 1 M Essigsäure unter aeroben Bedingungen und bei pH 1,9, in Prozent in Abhängigkeit der Zeit, Startspezies Pu(III)

Die ersten in den Abbildungen 48 bis 51 dargestellten Messwerte wurden immer nach 20 Minuten aufgenommen (Zeitachse in Stunden).

Die Ergebnisse zeigen, dass Pu(III) innerhalb der geforderten bzw. bedingten Messzeiträume von bis zu 40 Minuten stabil ist. Danach erfolgt eine Oxidation von Pu(III) über Pu(IV) bis zu Pu(VI).

Die Untersuchung einer Mischung aus 50 ppb Pu(III)- und 50 ppb Pu(IV)-Lösung in 1 M Essigsäure bei einem pH von 1,9 unter aeroben Bedingungen ergab ein ähnliches Bild (Abbildung 49), man erkennt eine leichte Abnahme von Pu(III) und eine Zunahme von Pu(IV) um den gleichen Betrag innerhalb von 3 Tagen. Nach einem längeren Zeitraum von 8 Tagen nimmt der Gehalt an Pu(IV) stark ab und der Gehalt an Pu(V) um den gleichen Betrag zu. Das gebildete Pu(V) wiederum führt zu einem Gleichgewicht zwischen Pu(III) und Pu(VI). Pu(VI) kann wiederum reduziert werden.



Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass die Gleichgewichtseinstellung innerhalb des Messzeitraumes nicht vollständig erfolgt war. Ähnliches wird auch in [Cho2006] berichtet.

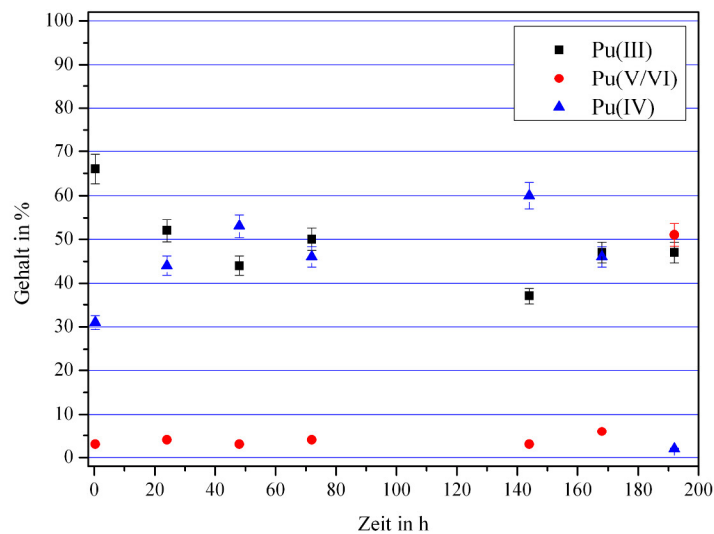


Abb. 49: Spezieszusammensetzung von Pu in 1 M Essigsäure unter aeroben Bedingungen und bei pH 1,9, in Prozent in Abhängigkeit der Zeit, Startspezies Pu(III) und Pu(IV) im Verhältnis 1:1

Deutlich auffallend ist die ungleichmässige Zusammensetzung von Pu(III) und Pu(IV) am Anfang, obwohl diese eigentlich in der gleichen Konzentration vorliegen. Dies ist ein Effekt der Wechselwirkung des vierwertigen Plutoniums mit den „fused-silica“-Kapillaren und

wurde ebenfalls untersucht. Dabei wurde eine Wandabsorption von bis zu 50 % festgestellt. Diese Memory-Effekte des Plutoniums in der CE-Kapillare wurden mit CE-RIMS nachgewiesen, da sich die verwendeten Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze des vorhandenen ICP-MS befinden. Man kann daraus ableiten, dass der Reinigung einer Kapillare eine grosse Bedeutung zukommt. Diese wurde durch die Verbesserung des Spülvorgangs der Kapillare (vgl. Kap. 4.2.4.2.) berücksichtigt. Korrigiert man jetzt die Werte aus den Abbildungen 48 und 49 um diesen Effekt, erhält man die richtige Zusammensetzung, wie in den Abbildungen 50 und 51 gezeigt. Man kann auch feststellen, dass je nach Vorhandensein von unterschiedlichen Plutoniumspezies die Oxidation bzw. Reduktion unterschiedlich schnell abläuft. Das Redoxpotential in der Lösung spielt dabei auch eine sehr wichtige Rolle, wie man später sehen wird. Dies ist ebenfalls ein Indiz für ein sich anfangs schnell, dann, je mehr man sich dem Gleichgewichtspunkt nähert, langsam einstellendes Gleichgewicht zwischen den Oxidationsstufen unter diesen Bedingungen.

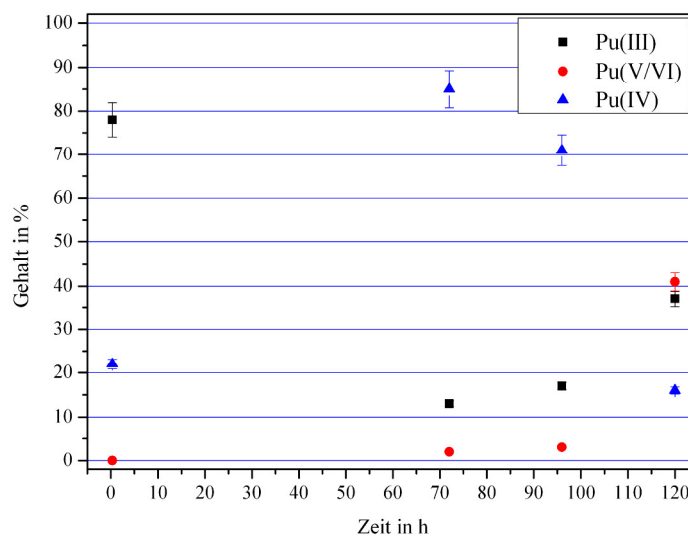


Abb. 50: Spezieszusammensetzung von Pu in 1 M Essigsäure unter aeroben Bedingungen und bei pH 1,9, in Prozent in Abhängigkeit der Zeit, Startspezies Pu(III), um die Wandabsorption korrigiert

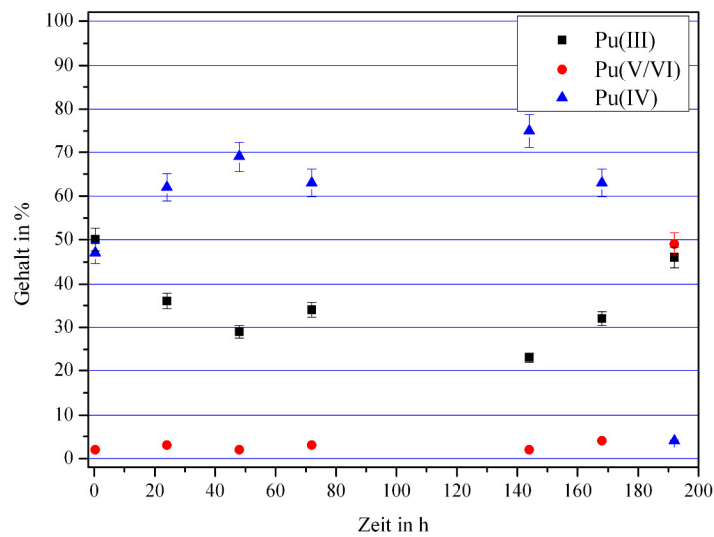


Abb. 51: Spezieszusammensetzung von Pu in 1 M Essigsäure unter aeroben Bedingungen und pH 1,9, in Prozent in Abhängigkeit der Zeit, Startspezies Pu(III) und Pu(IV) im Verhältnis 1:1, um die Wandabsorption korrigiert

### 6.2.3. Pu(VI) Verhalten in der CE

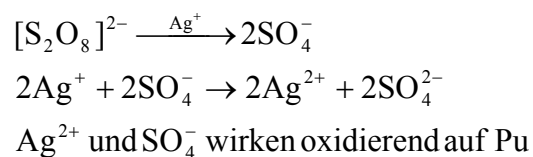
Der Verdacht, dass die Kapillarelektrophorese das Redoxsystem der Proben verändert, konnte bezüglich der drei- und vierwertigen Oxidationsstufen bereits ausgeräumt werden. Jedoch wurde bei Messungen von Lösungen, die die sechswertige Plutoniumoxidationsstufe enthielten, mit CE-ICP-MS festgestellt das nur ein geringer Teil des Plutoniums ( $\leq 60\%$ ) die CE als Pu(VI) verlässt. Der restliche Anteil bestand hauptsächlich aus der fünfwertigen Oxidationsstufe, geringe Anteile des drei- und vierwertigen Plutoniums wurden ebenfalls nachgewiesen. Das Pu(VI) wurde in diesen Versuchen auf nasschemischem Weg in einer für die UV/VIS-Spektroskopie notwendigen hohen Konzentration hergestellt und überprüft (vgl. Kap. 5.3.2.1.). Für die Experimente mit CE-ICP-MS wurden diese Lösungen verdünnt und dann untersucht, wobei nur noch wenig Pu(VI) nachgewiesen werden konnte.

Als möglicher Eingriff in das Redoxsystem der Lösungen wurde der Unterschied zwischen der Speziation mit UV/VIS-Spektroskopie und CE in der Konzentration bzw. Verdünnung festgestellt (siehe Kap. 6.2.4.).

#### 6.2.4. Verdünnungsreihen von Pu(VI)

Um den Einfluss der Verdünnung nachzuweisen, wurden mehrere Verdünnungsreihen, von  $6 \times 10^{-6}$ ,  $3 \times 10^{-6}$ ,  $6 \times 10^{-7}$  und  $6 \times 10^{-8}$  mol/l, die auch die typische Prozedur der Probeninjektion in die CE beinhalten, mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht. Die pH- und Eh-Werte der Lösungen wurden ebenfalls ermittelt, da auch diese eine Aussage über die zu erwartende Spezies ermöglichen.

Die Versuchsdurchführung war wie folgt: Herstellung von Pu(VI) auf nasschemischem Weg und Überprüfung auf Reinheit mittels UV/VIS-Spektroskopie. Die Konzentration der Plutoniumstammlösung war  $[\text{Pu(VI)}]_0 = 6 \times 10^{-5}$  mol/l. Dann erfolgte die Herstellung von Verdünnungsreihen des Plutoniums mit 1 M HClO<sub>4</sub>, 1 M Essigsäure, synthetischem Porenwasser und mit 0,5 M HClO<sub>4</sub>, die  $2,5 \times 10^{-2}$  M Ag<sup>2+</sup>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> enthielt. Kaliumperoxodisulfat ist ein sehr starkes Oxidationsmittel, da das Persulfation Sauerstoff in der instabilen Oxidationsstufe -1 enthält. Das Silber in der Lösung wirkt katalytisch und kann als AgNO<sub>3</sub> vorgelegt werden.



Die Verdünnungen wurden hergestellt, indem eine definierte Menge der Plutoniumstammlösung in die jeweiligen Lösungen gegeben wurde, so dass die erhaltende Plutoniumkonzentration einem Faktor 1/10, 1/20, 1/100, 1/1.000 der Anfangskonzentration entsprach. Die Verdünnung um den Faktor 1/20 entspricht dabei dem Vorgang, der Injektion einer Probe in die Kapillare bei der CE. Das Oxidationsmittel Kaliumperoxodisulfat wurde dabei ebenfalls verdünnt. Die Konzentration der Säuren blieb dabei mit 1 M bei der HClO<sub>4</sub> gleich und bei der 1 M Essigsäure bzw. dem Porenwasser fast gleich der Ausgangskonzentration, wenn man von der geringen Verdünnung durch Zugabe der Stammlösung absieht. Ein Verdünnungseffekt wurde dennoch beobachtet, auf diesen wird später noch eingegangen. Nach Zugabe der Plutoniumstammlösung blieben die Lösungen mit HClO<sub>4</sub>, Essigsäure und Porenwasser farblos. Die Lösung mit Oxidationsmittel färbte sich schlagartig schwarz, was auf einen fein verteilten Niederschlag des bis zum Element reduzierten Silbers schliessen lässt. Die pH- und Eh-Werte der einzelnen Lösungen wurden mit einer Ag/AgCl<sub>2</sub>-Elektrode gemessen und dann auf eine Normal-Wasserstoff-Elektrode

umgerechnet. Die Eh-Werte wurden mit einer Genauigkeit von  $\pm 50$  mV bestimmt. Dann wurde jeder Lösung ein Aliquot entnommen und mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion auf die enthaltenen Plutoniumspezies analysiert (vgl. Kap. 4.2.1.1.). Die Messwerte und die Analyseergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tab. 24: Zusammenfassung der Messwerte und Analyseergebnisse der Speziation von Pu(VI) in Verdünnungen unterschiedlicher Lösungsmittel,  $[\text{Pu}]_0 = 6 \cdot 10^{-5}$  mol/l

Probe	Konz. [mol/l]	pH	Eh [mV]	[Pu(VI)] [%]	[Pu(III), [Pu(V)], [Pu(IV)], [Pu(IV) <sub>col</sub> ] [%]
<b>in 1 M HClO<sub>4</sub></b>					
1/10	$6 \cdot 10^{-6}$	0,29	887	$85 \pm 4$	$11 \pm 4$
1/20	$3 \cdot 10^{-6}$	0,29	865	$76 \pm 10$	$13 \pm 10$
1/100	$6 \cdot 10^{-7}$	0,28	820	$65 \pm 7$	$28 \pm 7$
1/1.000	$6 \cdot 10^{-8}$	0,28	752	$31 \pm 3$	$65 \pm 3$
<b>in 1 M Essigsäure</b>					
1/10	$6 \cdot 10^{-6}$	1,12	904	$87 \pm 5$	$8 \pm 5$
1/20	$3 \cdot 10^{-6}$	1,37	876	$60 \pm 25$	$15 \pm 25$
1/100	$6 \cdot 10^{-7}$	1,98	768	$67 \pm 0$	$33 \pm 0$
1/1.000	$6 \cdot 10^{-8}$	2,38	701	$29 \pm 0$	$71 \pm 0$
<b>in synthetischem Porenwasser</b>					
1/10	$6 \cdot 10^{-6}$	(1,29) 7,63	613	$68 \pm 2$	$30 \pm 2$
1/20	$3 \cdot 10^{-6}$	(1,91) 7,62	516	$53 \pm 6$	$41 \pm 6$
1/100	$6 \cdot 10^{-7}$	(2,22) 7,60	464	$8 \pm 3$	$89 \pm 3$
1/1.000	$6 \cdot 10^{-8}$	(3,43) 7,65	486	$10 \pm 2$	$88 \pm 2$
<b>in 0,5 M HClO<sub>4</sub> + 0,025 M Ag<sup>2+</sup>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>					
1/10	$6 \cdot 10^{-6}$	0,63	1.317	$91 \pm 7$	$2 \pm 7$
1/20	$3 \cdot 10^{-6}$	0,61	1.238	$88 \pm 10$	$2 \pm 10$
1/100	$6 \cdot 10^{-7}$	0,59	1.143	$91 \pm 7$	$2 \pm 7$
1/1.000	$6 \cdot 10^{-8}$	0,57	1.067	$90 \pm 6$	$4 \pm 6$

Die pH-Werte in Klammern in der Tabelle 24 bei synthetischem Porenwasser geben den pH nach Zugabe der Plutoniumstammlösung wieder. Der Wert ohne Klammer ist der pH nach der

pH-Nachstellung mit NaOH bzw. HClO<sub>4</sub>. Der Fehler in den Prozentangaben ist der experimentelle Fehler und wurde nach der Gleichung (15) in Kap. 4.2.1.1. berechnet. In Abbildung 52 sind die Werte aus Tabelle 24 noch einmal grafisch dargestellt.

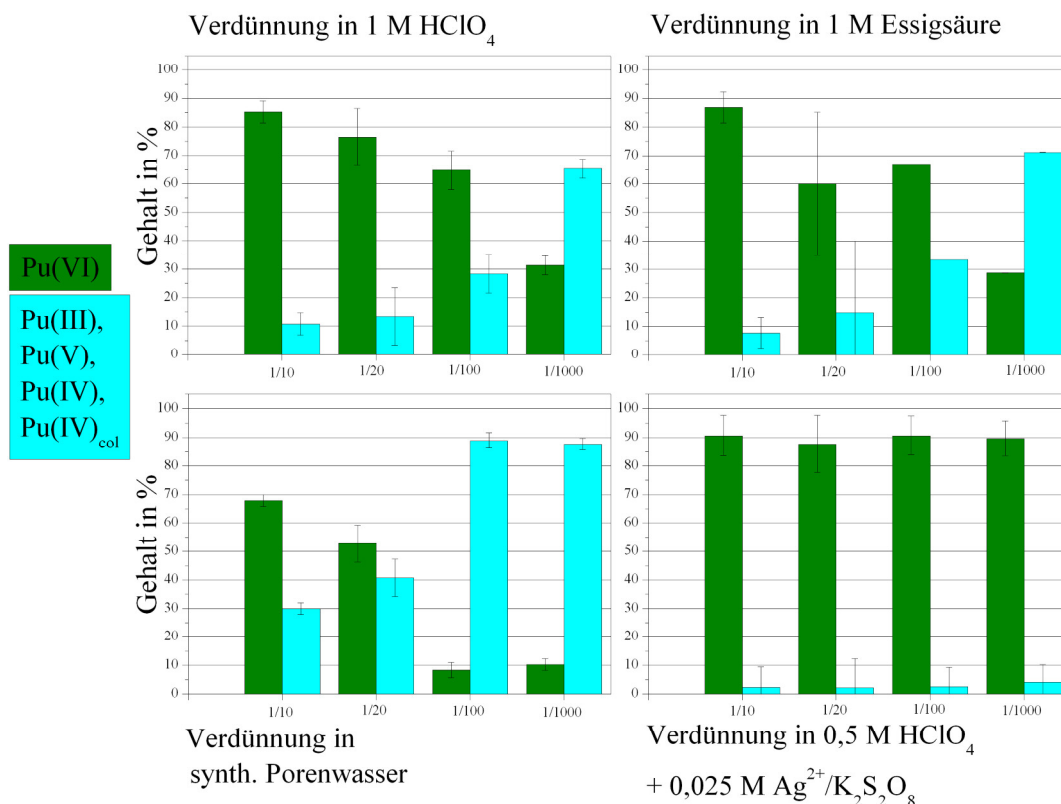
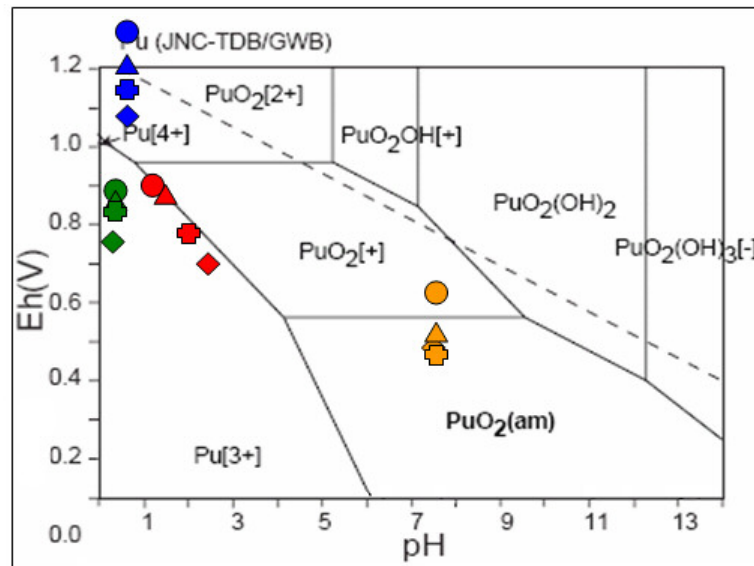


Abb. 52: Spezieszusammensetzung in verschiedenen Medien, Gehaltsprozent von Pu(VI) in Abhängigkeit der Verdünnung

Es stellt sich heraus, dass Pu(VI) gegenüber einer Verdünnung nicht stabil ist. Bereits bei einer Verdünnung von 1: 20 liegen in 1 mol/l HClO<sub>4</sub> noch 75 %, in 1 mol/l Essigsäure 60 % und in Porenwasser nur noch 50 % des Plutoniums in der ursprünglichen sechswertigen Oxidationsstufe vor. Fügt man ein sehr starkes Oxidationsmittel wie Ag<sup>2+</sup>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hinzu, verbleibt das Plutonium in der sechswertigen Spezies. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den gemessenen Eh- und pH-Werten, sowie den früher durchgeführten fraglichen CE-ICP-MS-Experimenten. Trägt man die Bedingungen der Experimente in das Eh-pH-Diagramm (Abbildung 53) aus Kapitel 3.1. ein, so findet man auch hier, dass als vorherrschende Spezies die gefundenen Oxidationsstufen zu erwarten sind.

Die Unterschiede in den Eh-Werten bei gleicher Konzentration des Lösungsmittels kann zum einen auf die geringe Menge an HClO<sub>4</sub> aus der Plutoniumstammlösung zurückgeführt werden, die sich je nach Verdünnung auch verringert.



Verdünnung	1 M HClO <sub>4</sub>	1 M Essigsäure	Synth. Porenwasser	0,5 M HClO <sub>4</sub> + 0,025 M Ag <sup>2+</sup> /K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
1/10	●	●	●	●
1/20	▲	▲	▲	▲
1/100	■	■	■	■
1/1000	◆	◆	◆	◆

Abb. 53: Eh-pH-Diagramm[Takeno2005] für die Oxidationsstufen des Plutoniums in wässriger Lösung; eingetragen sind farblich kodiert die Bedingungen der Experimente

Dadurch ist auch das Lösungsmittel weniger oxidierend. Zudem sind vermutlich geringste Verunreinigungen in den verwendeten Lösungsmittel (p. a. Qualität) vorhanden die reduzierend auf Pu(VI) wirken. In der Essigsäure können z.B. Reste von Aldehyden vorhanden sein, die oxidiert werden. Im synthetischen Porenwasser gibt es genug Bestandteile (vgl. Tabelle 19 und 20) die reduzierend wirken können. Ausserdem ist bei dem pH von 7,6 Pu(VI) nicht mehr stabil. In der Perchlorsäure müssen Verunreinigungen vorliegen die reduzierend wirken, ein Indiz dafür ist das Absinken des Eh-Wertes bei geringerer Oxidationsmittelkonzentration. Die Oxidationsfähigkeit reicht dann nicht mehr aus, um die Reduktionsfähigkeit vollständig zu kompensieren, ist jedoch stark genug, Pu(VI) zu stabilisieren.

Damit kann innerhalb der momentanen Nachweisgrenzen ausgeschlossen werden, dass die Kapillarelektrophorese in das Redoxsystem der zu untersuchenden Proben eingreift bzw. die Zusammensetzung der zu erwartenden Oxidationsstufen im System Pu/OPA/PW verändert. Somit ist die CE-ICP-MS und die CE-RIMS für weitere Studien sehr gut geeignet.

### 6.2.5. Pu-Proben unter aeroben Bedingungen

Als verbindliche Referenz der Arbeiten im Verbundprojekt „Wechselwirkung und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika – Wechselwirkung von Neptunium und Plutonium mit natürlichem Tongestein“ wurde das synthetische Porenwasser festgelegt. Um eine Aussage über die Chemie und das Verhalten des Plutoniums im Porenwasser treffen zu können, wurden Studien zur Redoxstabilität einzelner Plutoniumoxidationsstufen im Porenwasser und Vergleichsmedien wie Salpetersäure und Natriumperchloratlösung unter aeroben Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden die verschiedenen Oxidationsstufen des Plutoniums einzeln elektrolytisch hergestellt und mit UV/VIS-Spektroskopie auf ihre Speziesreinheit überprüft. Danach wurde eine definierte Menge an Plutoniumstammlösung den Lösungen aus 0,2 M HNO<sub>3</sub> pH 0,9, 0,4 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung bei pH 7,6 und synthetischem Porenwasser (Ionenstärke 0,4) bei pH 7,6 unter aeroben Bedingungen zugegeben. Die Eh-Werte wurden ebenfalls gemessen und auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode bezogen (Tabelle 25). Die Plutoniumkonzentration [Pu]<sub>0</sub> betrug in allen Fällen 50 ppb bzw.  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  mol/l. Nach 5 Tagen wurden die Proben mit CE-ICP-MS mit den Parametern aus Kapitel 4.2.4.2. analysiert. Die erhaltenen Elektropherogramme sind in den folgenden Abbildungen gezeigt. Aus ihnen wurde die Spezieszusammensetzung durch Signalflächenberechnung bestimmt.

Tab. 25: Eh-pH-Werte der Lösungsmittel unter aeroben Bedingungen

Lösungsmittel	Eh [mV]	pH
<b>0,2 M HNO<sub>3</sub></b>	792	0,9
<b>0,4 M NaClO<sub>4</sub></b>	602	7,6
<b>synth. Porenwasser</b>	520	7,6

Nach der Zugabe der dreiwertigen Oxidationsstufe des Plutoniums wurden nach 5 Tagen die in Abbildung 54 gezeigten Elektropherogramme aufgenommen. Man erkennt wieder deutlich die Blocksignalbildung bei HNO<sub>3</sub> als Lösungsmittel. In NaClO<sub>4</sub> und Porenwasser sind die Signale sehr gut und mit hoher Intensität aufgelöst.

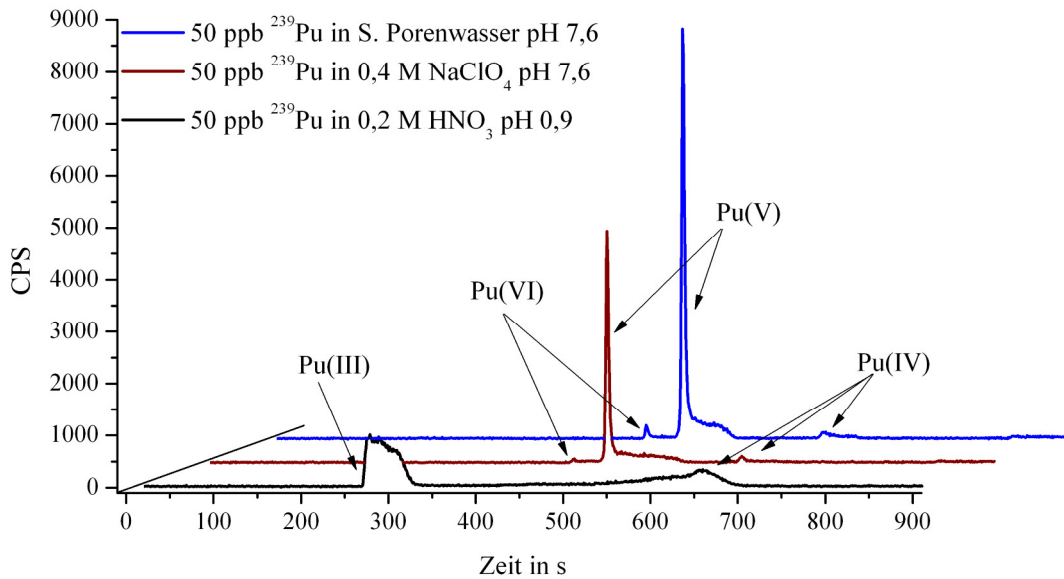


Abb. 54: Elektropherogramm von Pu nach Zugabe von 50 ppb Pu(III) in verschiedenen Lösungsmitteln und 5 Tagen Standzeit, Signal (CPS) in Abhängigkeit der Zeit, aerob

In Tabelle 26 sind die bestimmten Spezieszusammensetzungen in den Medien zusammengefasst. In der 0,2 M HNO<sub>3</sub> liegt nach 120 h an Luft nur noch knapp die Hälfte an ursprünglich vorgelegtem Pu(III) vor. 55 % sind bereits zu Pu(IV) oxidiert. In NaClO<sub>4</sub> und Porenwasser bei pH 7,6 ist die Oxidation bis zum Pu(V) erfolgt. Ca. 9 % liegen noch als Pu(IV) vor. Geringe Anteile der sechswertigen Oxidationsstufe sind ebenfalls vorhanden.

Tab. 26: Spezieszusammensetzung in Prozent von [Pu]<sub>0</sub> nach Zugabe von 50 ppb Pu(III) in verschiedene Lösungsmittel und 5 Tagen Standzeit, aerob

Gehalt in %	Pu(III)	Pu(VI)	Pu(V)	Pu(IV)
<b>0,2 M HNO<sub>3</sub> pH 0,9</b>	45 ± 3	0	0	55 ± 3
<b>0,4 M NaClO<sub>4</sub> pH 7,6</b>	0	3 ± 1	88 ± 5	9 ± 1
<b>synth. Porenwasser pH 7,6</b>	0	3 ± 1	89 ± 5	8 ± 1

Parallel dazu wurde untersucht wie sich Plutonium in denselben Lösungsmitteln verhält, wenn man als Startspezies Pu(IV) zugibt. In Abbildung 55 sind die dazu aufgenommenen Elektropherogramme dargestellt. Gut erkennbar ist wieder die unterschiedliche Signalqualität in den verschiedenen Lösungsmitteln. Auffallend ist die geringe Signallhöhe in allen Medien. Dies ist auf die geringe Konzentration des Plutoniums nach 5 Tagen an Luft in den Lösungen zurückzuführen.

Das vierwertige Plutonium neigt sehr stark dazu, an den Wänden der Probengefäße zu adsorbieren. Dieser Effekt sollte allerdings in allen Proben gleich stark sein.

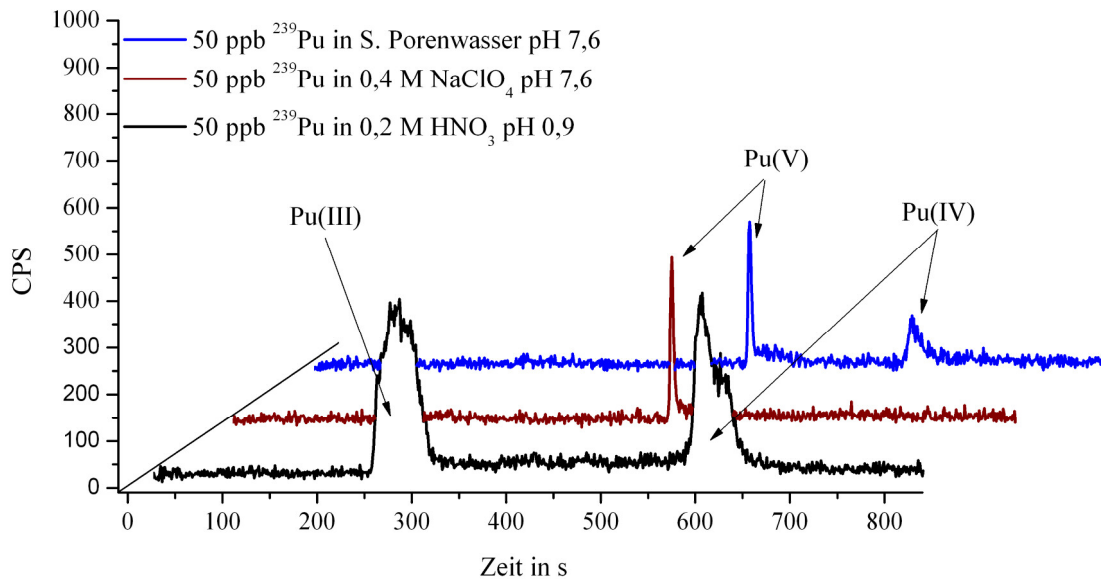


Abb. 55: Elektropherogramm von Pu nach Zugabe von 50 ppb Pu(IV) in verschiedene Lösungsmittel und 5 Tagen Standzeit, Signal (CPS) in Abhängigkeit der Zeit, aerob

In Tabelle 27 sind die bestimmten Spezieszusammensetzungen bei Zugabe von Pu(IV) als Startspezies in den Medien zusammengefasst. In der 0,2 M HNO<sub>3</sub> liegt nach 120 h an Luft 57 % des ursprünglich vorgelegten Pu(IV) reduziert zum Pu(III) vor. In NaClO<sub>4</sub> bei pH 7,6 ist die Oxidation vollständig bis zum Pu(V) erfolgt. Im Porenwasser erfolgte die Oxidation von 49 % zum Pu(V), 51 % liegen noch als Pu(IV) vor. Pu(VI) ist in keiner Lösung vorhanden.

Tab. 27: Spezieszusammensetzung in Prozent von der Ausgangsverteilung nach Zugabe von 50 ppb Pu(IV) in verschiedene Lösungsmittel und 5 Tagen Standzeit, aerob

Gehalt in %	Pu(III)	Pu(VI)	Pu(V)	Pu(IV)
<b>0,2 M HNO<sub>3</sub> pH 0,9</b>	57 ± 3	0	0	43 ± 2
<b>0,4 M NaClO<sub>4</sub> pH 7,6</b>	0	0	100 ± 5	0
<b>synth. Porenwasser pH 7,6</b>	0	0	49 ± 3	51 ± 3

Trägt man die Eh-pH-Bedingungen in ein Eh-pH-Diagramm (aus Kap. 3.1.) ein (Abbildung 56), so findet man die Messwerte durchaus bestätigt. In  $\text{HNO}_3$  scheint ein Gleichgewicht zwischen Pu(III) und Pu(IV) vorzuliegen. In  $\text{NaClO}_4$  und Porenwasser dürfte nur Pu(V) stabilisiert werden, wobei anscheinend die Oxidation nach 5 Tagen noch nicht vollständig abgeschlossen war.

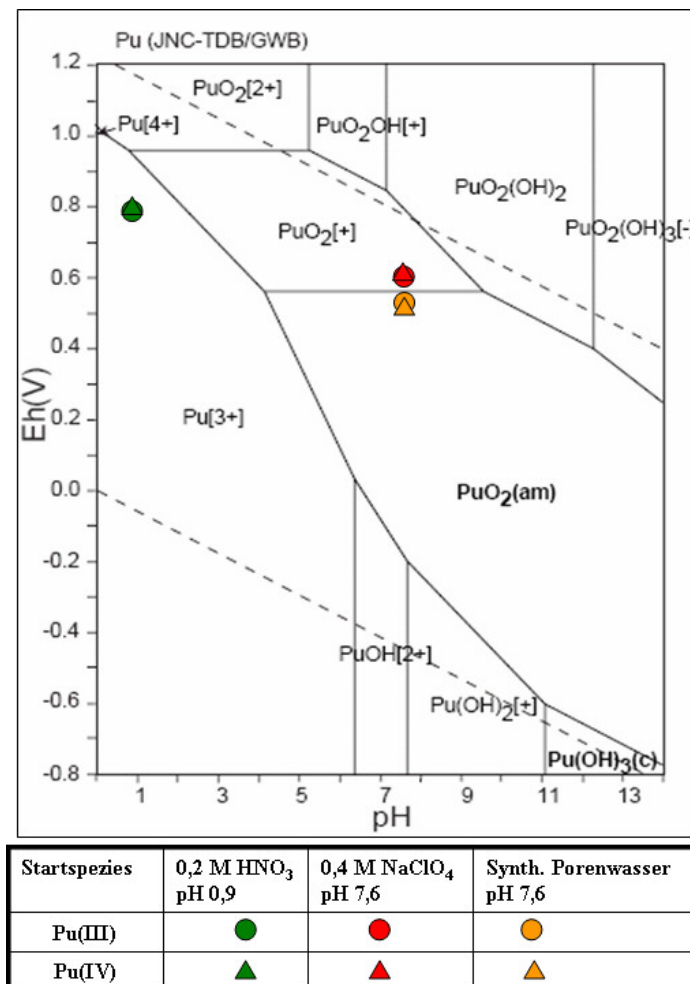


Abb. 56: Eh-pH-Diagramm[Takeno2005] für die Stabilitätsbereiche der Plutoniumspezies in wässriger Lösung; eingetragen sind farblich kodiert die Bedingungen der Experimente unter aerober Atmosphäre

Es gilt zu beachten, dass in Eh-pH-Diagrammen keine festen Stabilitätsgrenzen von Spezies dargestellt sind. Die eingezeichneten „Grenzen“ geben nur an, welche Oxidationsstufe hauptsächlich stabil vorliegt. Je mehr man sich einem Grenzbereich nähert, umso mehr liegen die unterschiedlichen Spezies im Gleichgewicht vor. Für eine gesicherte Aussage sind jedoch noch weitere detaillierte Speziationsrechnungen notwendig.

## 6.2.6. Pu-Proben unter anaeroben Bedingungen

Für eine Bewertung des chemischen Verhaltens von Plutonium unter umweltrelevanten Gesichtspunkten sind Experimente unter aeroben Bedingungen nicht ausreichend. In einem möglichen Wirtsgestein kommt das Plutonium nicht mit Luftsauerstoff in Kontakt, es herrschen reduzierende Bedingungen und es liegt ein erhöhter Partialdruck des Kohlendioxids vor. Um das Verhalten unter diesen Bedingungen zu untersuchen, wurden die folgenden Experimente unter anaeroben Bedingungen, d.h. einer Argonatmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt < 10 ppm durchgeführt. Dennoch kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, das Plutonium während der Analysen mit der CE-ICP-MS in Kontakt mit Luftsauerstoff gekommen ist, da sich eine Unterbringung der CE in einer Argonbox technisch nicht bewerkstelligen liess und so die Aliquote zur Analyse der Proben verschlossen aber unter Raumluft transportiert werden mussten. Die Durchführung der Experimente war wie folgt: Die verschiedenen Oxidationsstufen des Plutoniums wurden einzeln elektrolytisch hergestellt und mit UV/VIS-Spektroskopie auf ihre Speziesreinheit überprüft. Danach wurde eine definierte Menge an Plutoniumstammlösung den Lösungen aus 0,2 M HNO<sub>3</sub>, 0,4 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung bei pH 7,6 und synthetischem Porenwasser (Ionenstärke 0,4) bei pH 7,6 zugegeben. Die Eh-Werte wurden direkt nach der Zugabe und nach 5 Tagen gemessen und auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode bezogen. Die Plutoniumkonzentration betrug in allen Fällen 30 ppb bzw.  $\sim 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l. Nach jeweils 60 min, 80 min; 10.080 und 10.100 min wurden die Proben mit CE-ICP-MS mit den Parametern aus Kapitel 4.2.4.2. auf ihre Spezieszusammensetzung analysiert.

Tab. 28a: Eh-pH-Werte in den Lösungen mit Pu(III) unter anaeroben Bedingungen

<b>Startspezies Pu(III)</b>				
<b>Zeit in d</b>	<b>1</b>		<b>5</b>	
	<b>pH</b>	<b>Eh [mV]</b>	<b>pH</b>	<b>Eh [mV]</b>
<b>0,2 M HNO<sub>3</sub></b>	0,8	767 ± 50	0,7	647 ± 50
<b>0,4 M NaClO<sub>4</sub></b>	7,6	337 ± 50	7,6	297 ± 50
<b>synth. Porenwasser</b>	7,6	385 ± 50	7,6	334 ± 50

Die Redoxpotentiale in den Lösungen mit Pu(III) (Tabelle 28a) unterschieden sich dabei um einige Millivolt von den Redoxpotentialen der Lösungen, denen Pu(IV) zugegeben wurde (Tabelle 28b).

Tab. 28b: Eh-pH-Werte in den Lösungen mit Pu(IV) unter anaeroben Bedingungen

Startspezies Pu(IV)				
Zeit in d	1		5	
	pH	Eh [mV]	pH	Eh [mV]
0,2 M HNO <sub>3</sub>	0,6	675 ± 50	0,7	611 ± 50
0,4 M NaClO <sub>4</sub>	7,6	527 ± 50	7,0	469 ± 50
synth. Porenwasser	7,6	411 ± 50	7,5	376 ± 50

Aus den Analysen ergab sich der in den Abbildung 57a bis 57c gezeigte Verlauf im Speziesgehalt, wenn von der dreiwertigen Oxidationsstufe ausgegangen wurde.

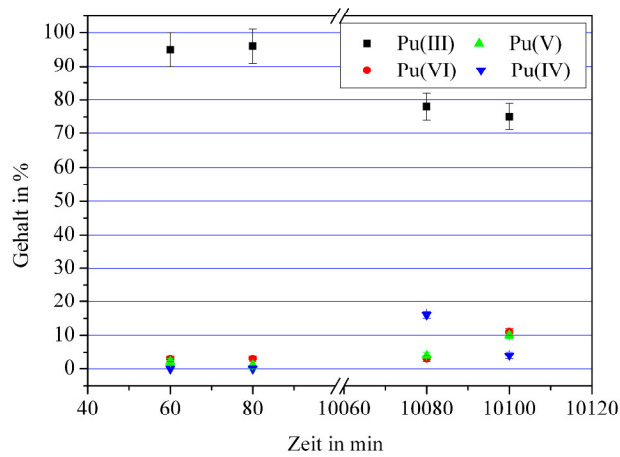


Abb. 57a: Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(III) in 0,2 M HNO<sub>3</sub>, in Abhängigkeit der Zeit, anaerob

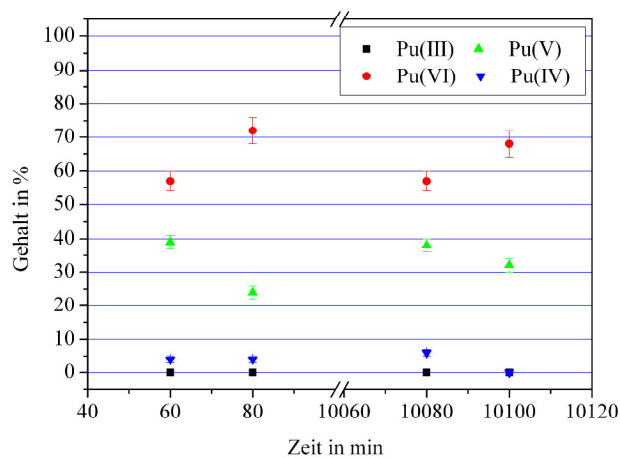


Abb. 57b: Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(III) in 0,4 M NaClO<sub>4</sub>, in Abhängigkeit der Zeit, anaerob

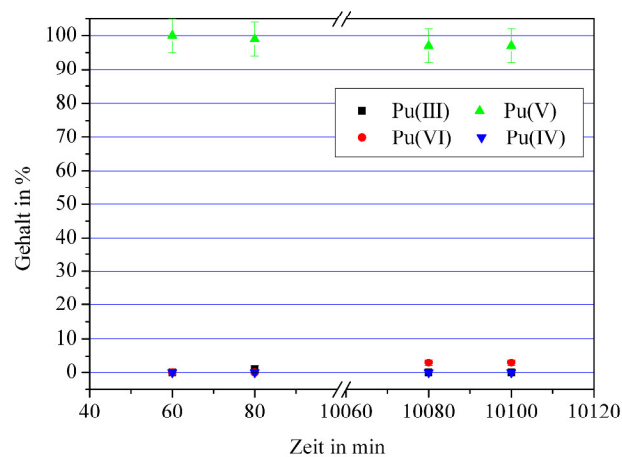


Abb. 57c: Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(III) in synth. Porenwasser, in Abhängigkeit der Zeit, anaerob

Die Zusammensetzung der Plutoniumspezies in den Lösungsmitteln unter anaeroben Bedingungen bei Zugabe von Pu(III) nach 7 Tagen ist in Tabelle 29 zusammengefasst.

Tab. 29: Spezieszusammensetzung in Prozent von der Ausgangsverteilung nach Zugabe von 30 ppb Pu(III) in verschiedene Lösungsmittel und 7 Tagen Standzeit, anaerob

Gehalt in %	Pu(III)	Pu(VI)	Pu(V)	Pu(IV)
<b>0,2 M HNO<sub>3</sub> pH 0,9</b>	75 ± 4	11 ± 1	10 ± 1	4 ± 1
<b>0,4 M NaClO<sub>4</sub> pH 7,6</b>	0	68 ± 4	32 ± 2	0
<b>synth. Porenwasser pH 7,6</b>	0	3 ± 1	97 ± 5	0

Unter den gewählten Bedingungen ist in HNO<sub>3</sub> die dreiwertige Plutoniumspezies dominant, möglicherweise war der Beobachtungszeitraum zu kurz, da der Anstieg im Pu(VI)- und Pu(V)-Gehalt den Beginn einer Gleichgewichtseinstellung andeutet. In NaClO<sub>4</sub> existiert ein sich vermutlich schnell veränderndes Gleichgewicht zwischen Pu(V) und Pu(VI), welches auch hier noch nicht vollständig erreicht wurde. Die sechswertige Spezies nimmt um den Betrag der Abnahme der fünfwertigen Spezies zu oder auch in der entgegengesetzten Richtung. Der Gehalt an Pu(III) und Pu(IV) ändert sich, nach der drastischen Abnahme an Pu(III) nach sehr kurzer Zeit, nicht mehr erwähnenswert. Im synthetischen Porenwasser ist Pu(V) die dominante Spezies. Allerdings kann auch hier der Beobachtungszeitraum zu kurz gewesen sein zum Erreichen eines Gleichgewichtes.

Neben Pu(III) ist aus bisherigen Untersuchungen auch Pu(IV) als dominierende Spezies unter den gewählten experimentellen Bedingungen zu erwarten [Kuczweski2004], [Marquardt2008]. Daher wurde in einer weiteren Versuchsreihe das Verhalten von Pu(IV) untersucht. Die experimentellen Voraussetzungen blieben dabei gleich.

Geht man von der vierwertigen Oxidationsstufe des Plutoniums bei der Zugabe aus, ergab sich das in den Abbildungen 58a bis 58c gezeigte Verhalten.

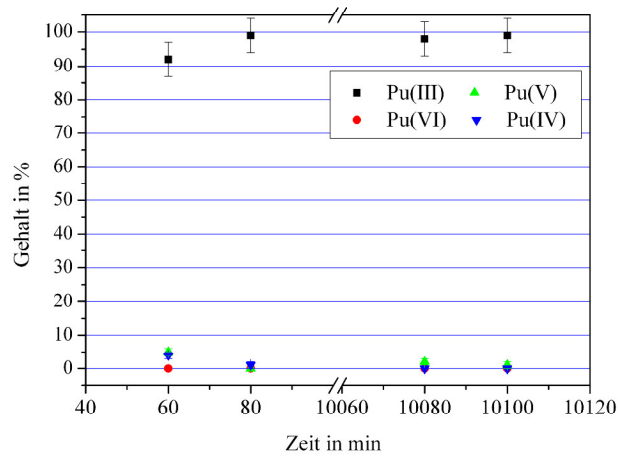


Abb. 58a: Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(IV) in 0,2 M HNO<sub>3</sub>, in Abhängigkeit der Zeit, anaerob

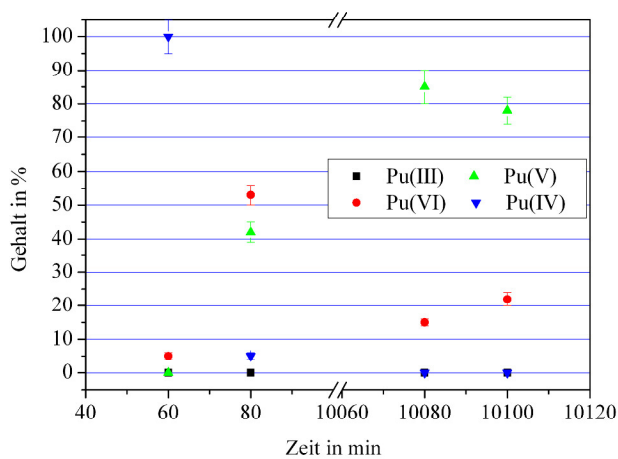


Abb. 58b: Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(IV) in 0,4 M NaClO<sub>4</sub>, in Abhängigkeit der Zeit, anaerob

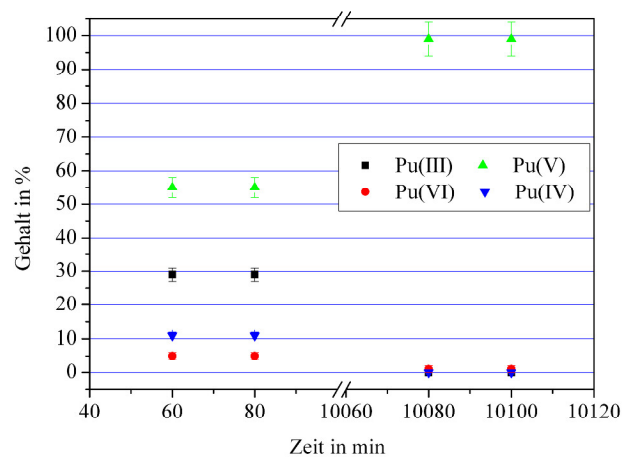


Abb. 58c: Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(IV) in synth. Porenwasser, in Abhängigkeit der Zeit, anaerob

Die Zusammensetzung der Plutoniumspezies in den Lösungsmitteln unter anaeroben Bedingungen bei Zugabe von Pu(IV) nach 7 Tagen ist in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tab. 30: Spezieszusammensetzung in Prozent von der Ausgangsverteilung nach Zugabe von 30 ppb Pu(IV) in verschiedene Lösungsmittel und 7 Tagen Standzeit, anaerob

Gehalt in %	Pu(III)	Pu(VI)	Pu(V)	Pu(IV)
<b>0,2 M HNO<sub>3</sub> pH 0,9</b>	99 ± 5	0	1 ± 1	0
<b>0,4 M NaClO<sub>4</sub> pH 7,6</b>	0	22 ± 2	78 ± 4	0
<b>synth. Porenwasser pH 7,6</b>	0	1 ± 1	99 ± 5	0

Deutlich erkennbar ist, dass in HNO<sub>3</sub> unter anaeroben Bedingungen nur Pu(III) stabil ist. Vergleicht man die Eh- und pH-Werte aus den Experimenten mit verschiedenen Eh-pH-Diagrammen aus der Literatur [Langmuir1997] oder [Takeno2005] lässt dies auch nichts anderes zu. In NaClO<sub>4</sub> ist Pu(IV) für einen kurzen Zeitraum stabil, dann beginnt es zu disproportionieren und es stellt sich wieder ein Gleichgewicht zwischen den Oxidationsstufen ein. In synthetischem Porenwasser unter anaeroben Bedingungen bei pH 7,6 ist Pu(V) wiederum die dominante Spezies, unter Vorbehalt der Gleichgewichtseinstellung. Betrachtet man die Verhältnisse an Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI) in den ersten Stunden in diesem Zusammenhang, scheint sich das Gleichgewicht relativ schnell einzustellen und auf der Seite der fünfwertigen Plutoniumspezies zu liegen.

### 6.3. Bestimmung von $K_d$ -Werten für $^{239}\text{Pu(III)}$ und $^{239/242}\text{Pu(IV)}$ durch Batchversuche

Wie schon Eingangs erwähnt benötigt man für die Beurteilung eines Wirtsgesteins als mögliches Endlager eine solide Datenbasis der Wechselwirkungen mit Actiniden. Ein mögliches Bewertungskriterium kann der Verteilungskoeffizient eines Actinids im Wirtsgestein sein. Je höher der Wert ist, desto grösser ist die Rückhaltefähigkeit des Minerals für Actiniden durch Sorption. In dieser Arbeit wurde sich im Verbundprojekt des BMWi auf Opalinuston als Wirtsgestein und synthetisches Porenwasser bei pH 7,6 abgestimmt. Die Sorption des Plutoniums wurde bei gleich bleibender Plutoniumkonzentration in Abhängigkeit der Opalinuston-Konzentration untersucht.

Folgende Versuchsdurchführung wurde für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten  $K_d$  in den Experimente angewendet: Die leeren Probengefässe wurden mit Reinstwasser ausgespült und an Luft getrocknet. Dann erfolgte die Einwaage der in Tabelle 31 angegebenen Menge an Opalinuston.

Tab. 31: Übersicht über die angesetzten Proben der Batch-Experimente

Probe	Opalinustonanteil M/V in g/l	Einwaage in g/30 ml
0	0,000	0,000
1	0,166	0,005
2	0,333	0,010
3	0,500	0,015
4	0,750	0,023
5	1,000	0,030
6	1,500	0,045
7	2,000	0,060
8	4,000	0,120
9	6,000	0,180
10	8,000	0,240
11	10,000	0,300

Danach wurden jeweils 29 ml synthetisches Porenwasser hinzugefügt. Das Volumen von 1 ml wurde für die spätere pH-Einstellung und Nuklidzugabe freigelassen. Diese Mischung wurde

72 Stunden geschüttelt und dann der pH-Wert gemessen. Dann erfolgte die Zugabe der entsprechenden Menge an Sorptionsstammlösung von der drei- bzw. vierwertigen Plutoniumoxidationsstufe. Diese wurden frisch vor der Zugabe hergestellt und mit UV/VIS-Spektroskopie überprüft (vgl. Kap. 5.3.2.). Nach der Zugabe der Plutoniumlösung wurde möglichst schnell der pH-Wert des Porenwassers von 7,6 wieder mit 0,1 M NaOH bzw. 0,1 M HCl, zur Vermeidung lokaler Effekte, eingestellt (ein lokaler hoher pH führt zu zusätzlicher Kolloidbildung, bei pH 7,6 sind also Pu(IV)-Kolloide zu erwarten) und die Proben auf 30 ml Gesamtvolumen aufgefüllt. Ein Aliquot der Sorptionsstammlösung wurde zur Berechnung der Plutoniumanfangskonzentration mit LSC analysiert. Danach wurden die Proben weitere 72 h geschüttelt. Die Trennung der festen und flüssigen Phasen erfolgte bei 81.769 g (26.000 UPM) für eine Stunde (Ultra Zentrifuge; Avanti J-30I (Beckmann Coulter)). Der flüssigen Phase wurde ein Aliquot entnommen (500 µl) und mit LSC auf den Aktivitätsgehalt analysiert. Aus den Aktivitäten in den Lösungen nach 3 Tagen und der Anfangsaktivität lässt sich die Plutoniumkonzentration in Lösung berechnen. Ebenso die Menge an sorbiertem Plutonium. Die  $K_d$ -Werte lassen sich nach folgenden Formeln mittel des Modells einer Freundlich-Isotherme berechnen [Langmuir1997]:

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^n \quad (25)$$

Unter der Annahme  $n = 1$  gilt:

$$K = \frac{x}{m} \cdot \frac{1}{C} = K_d \quad (26)$$

Dazu wird linearisiert:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + n \cdot \log C \quad (27)$$

$x/m$  = Gewicht des Sorbats (Pu) geteilt durch das Gewicht des Sorptionsmittels

$C$  = Plutoniumkonzentration in Lösung im Gleichgewicht

$K$  = Verteilungskoeffizient, wenn  $n = 1$ , dann  $K = K_d$

### 6.3.1. Experimente unter aeroben Bedingungen

Unter aeroben Bedingungen, d. h. Normaldruck an Luft (unter Argonatmosphäre bei Pu(III)), einem Partialdruck von Kohlendioxid  $p(\text{CO}_2) = 10^{-3,5}$  atm, dem pH des synthetischen Porenwassers von 7,6 und einer Anfangsplutoniumkonzentration  $[\text{Pu(III)}]_0 \approx 1,0 \cdot 10^{-7}$  mol/l für  $^{239}\text{Pu(III)}$ , ergab sich die in Abbildung 59 dargestellte Freundlich-Isotherme. Aufgetragen ist der Logarithmus von  $x/m$  in Abhängigkeit der Plutoniumkonzentration im Gleichgewicht

$[\text{Pu(III)}]_{\text{eq}}$ . In Abbildung 60 ist der Logarithmus  $K_{\text{d(aerob)}}(\text{Pu(III)})$  in Abhängigkeit der Plutoniumkonzentration im Gleichgewicht aufgetragen.

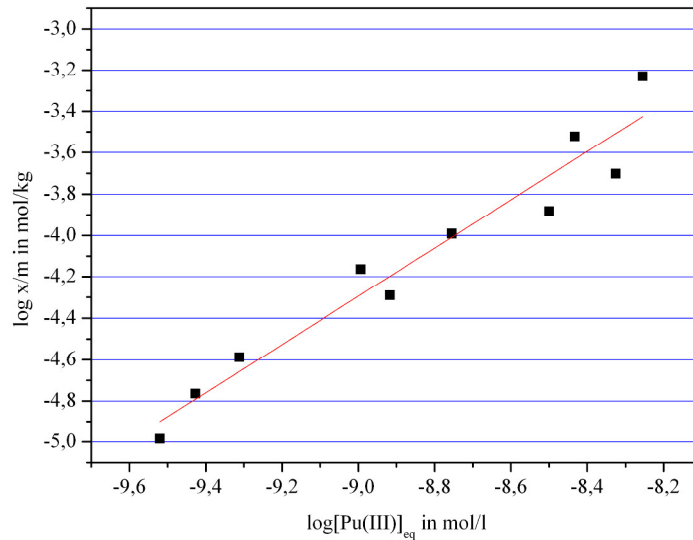


Abb. 59: Freundlich-Isotherme für  $\text{Pu(III)}_{\text{aerob}}$ ,  $\log[x/m]$  in Abhängigkeit von  $[\text{Pu(III)}]_{\text{eq}}$

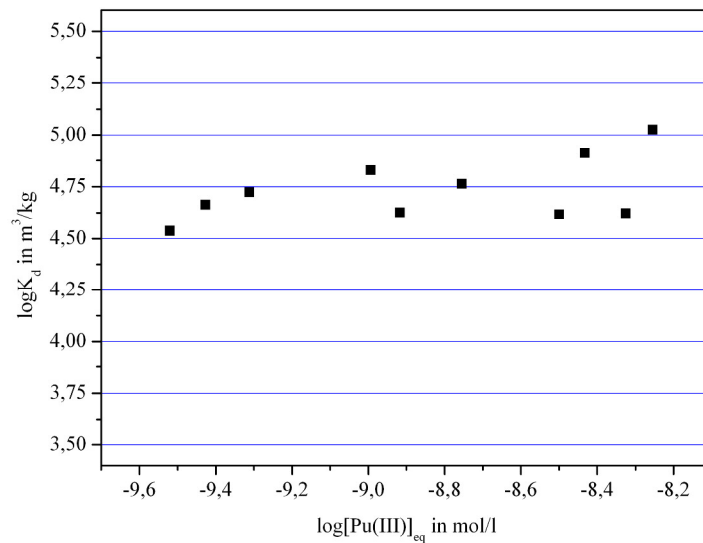


Abb. 60:  $\log[K_d]$  in Abhängigkeit von  $[\text{Pu(III)}]_{\text{eq}}$  für  $\text{Pu(III)}$  unter aeroben Bedingungen

Parallel zur Sorption des  $^{239}\text{Pu(III)}$  wurde die Sorption des  $^{239}\text{Pu(IV)}$  untersucht. Es wurden dabei die gleichen experimentellen Bedingungen gewählt, die Anfangsplutoniumkonzentration lag bei  $[\text{Pu(IV)}]_0 \approx 8,8 \cdot 10^{-8}$  mol/l. Aus den Experimenten wurden die in Abbildung 61 dargestellte Freundlich-Isotherme und der in Abbildung 62 gezeigte Logarithmus des  $K_{\text{d(aerob)}}(\text{Pu(IV)})$ -Wertes gewonnen.

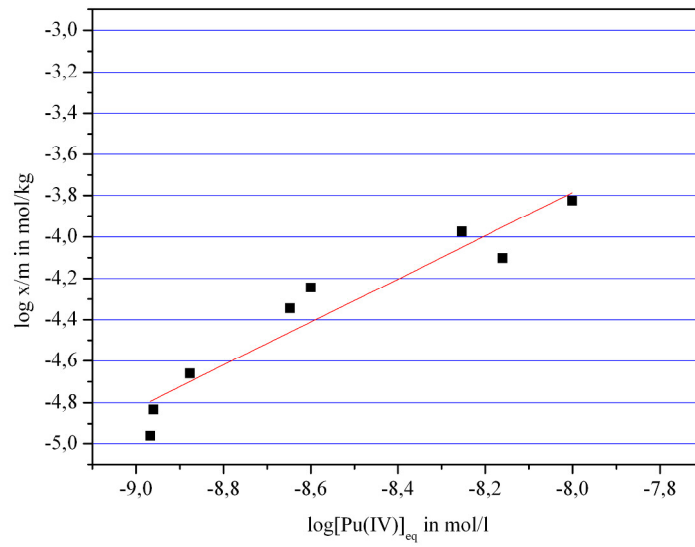


Abb. 61: Freundlich-Isotherme für Pu(IV)<sub>aerob</sub>, log[x/m] in Abhängigkeit von [Pu(IV)]<sub>eq</sub>

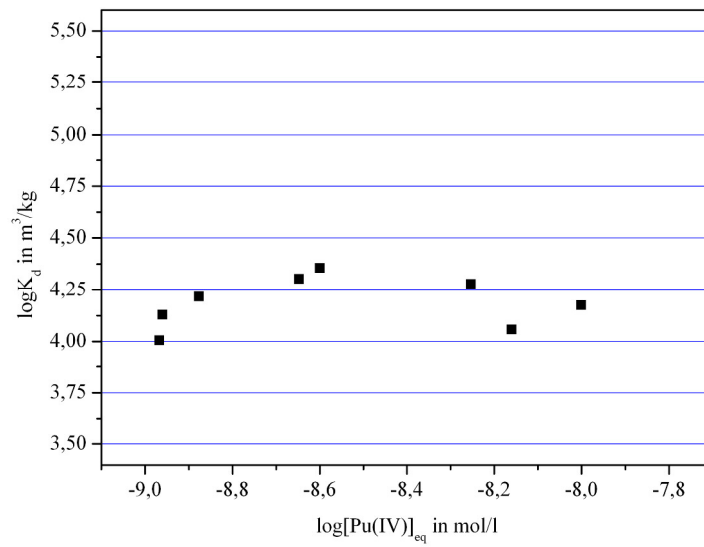


Abb. 62: log[K<sub>d</sub>] in Abhängigkeit von [Pu(IV)]<sub>eq</sub> für Pu(IV) unter aeroben Bedingungen

Man erkennt, dass die Sorption schon bei geringen Mengen an Opalinuston weit über 90 % beträgt und mit der Zunahme der Opalinuston-Konzentration bis auf > 99 % ansteigt. Die bestimmten Verteilungskoeffizienten aus den Mittelwerten der Einzelwerte und ihre Standardabweichung, im Konzentrationsbereich des Experiments, sind:

$$\overline{\log K_{d(\text{aerob})}}(\text{Pu(III)}) = 4,7321 \pm 0,1441 \quad K_{d(\text{aerob})}(\text{Pu(III)}) \approx 53 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$\overline{\log K_{d(\text{aerob})}}(\text{Pu(IV)}) = 4,1909 \pm 0,1111 \quad K_{d(\text{aerob})}(\text{Pu(IV)}) \approx 14 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Die Wandabsorption des Plutoniums an den Reaktionsgefäßen beträgt unter den Reaktionsbedingungen ca. 38 % für Pu(IV) und 55 % für Pu(III). Schon bei geringen Mengen Opalinuston, bei Pu(IV) 2 g/l und bei Pu(III) 0,5 g/l, sind jedoch > 98 % des Plutoniums an dem Tongestein sorbiert.

### 6.3.2. Experimente unter anaeroben Bedingungen

Für Vergleichswerte, die eine Bewertung unter umweltrelevanten Gesichtspunkten ermöglichen, genügt es nicht, die Verteilungskoeffizienten unter aeroben Bedingungen zu bestimmen. Im natürlichen Tongestein herrschen reduzierende Bedingungen und es liegt ein erhöhter Kohlendioxid-Partialdruck vor. Um dies zu simulieren wurden die folgenden Experimente unter anaeroben Bedingungen, d. h. Normaldruck unter Argonatmosphäre bei einem Partialdruck von Kohlendioxid  $p(\text{CO}_2) = 10^{-2,3}$  atm, dem pH des synthetischen Porenwassers von 7,6 und einer Plutoniumkonzentration  $[\text{Pu(III)}]_0 \approx 9,4 \cdot 10^{-8}$  mol/l für  $^{239}\text{Pu(III)}$  durchgeführt. Die Versuchsdurchführung war analog der aeroben Batch-Experimente, nur unter der entsprechenden Ar/CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. Die Auswertung der Aktivitätsmessungen des Plutoniums in den Lösungen nach der Zentrifugation lieferte die in Abbildung 63 dargestellte Freundlich-Isotherme. Aufgetragen ist der Logarithmus von x/m in Abhängigkeit der Plutoniumkonzentration im Gleichgewicht  $[\text{Pu(III)}]_{\text{eq}}$ . In Abbildung 64 ist der sich daraus ergebende  $\log K_{d(\text{anaerob})}(\text{Pu(III)})$  in Abhängigkeit der Plutoniumkonzentration im Gleichgewicht aufgetragen. Der Ausreisser bei  $-\log x/m = -3,4$  ist der Messwert bei der niedrigsten Opalinuston-Konzentration (0,005 g Einwaage), bei einem Wägefehler von  $\pm 1$  mg beträgt der Fehler der Einwaage 20 %.

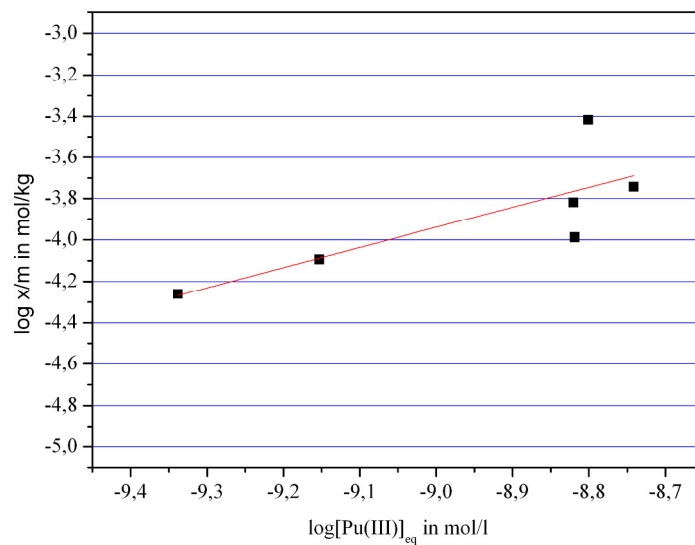


Abb. 63: Freundlich-Isotherme für Pu(III)<sub>anaerob</sub>, log[x/m] in Abhängigkeit von [Pu(III)]<sub>eq</sub>

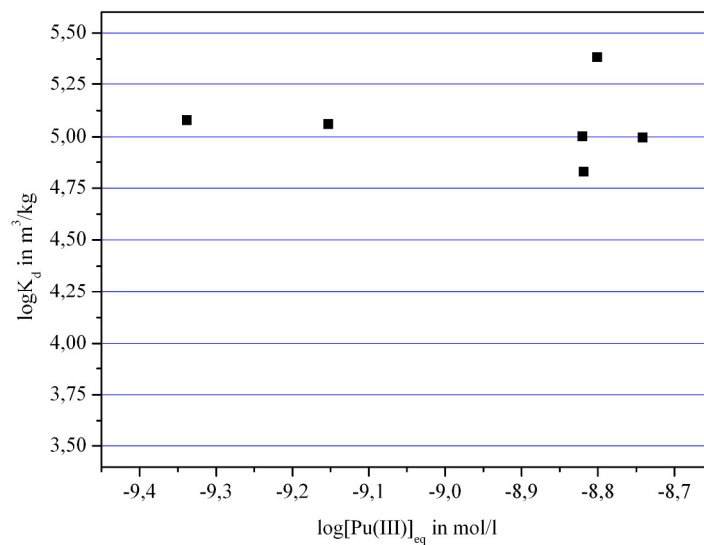


Abb. 64: log[K<sub>d</sub>] in Abhängigkeit von [Pu(III)]<sub>eq</sub> für Pu(III) unter anaeroben Bedingungen

Wiederum parallel zur Sorption des Pu(III) wurde die Sorption des Pu(IV) untersucht. Es wurden dabei die gleichen experimentellen Bedingungen gewählt, die Anfangsplutoniumkonzentration lag bei  $[Pu(IV)]_0 \approx 8,3 \cdot 10^{-8}$  mol/l des Isotops  $^{242}\text{Pu}$ . Aus den Experimenten wurden die in Abbildung 65 dargestellte Freundlich-Isotherme und der in Abbildung 66 gezeigte log des  $K_d(\text{Pu(IV)}, \text{anaerob})$ -Wertes gewonnen.

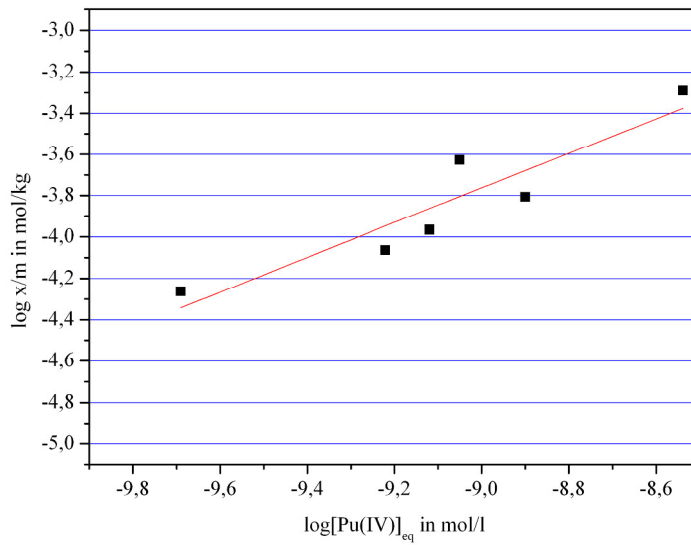


Abb. 65: Freundlich-Isotherme für Pu(IV)<sub>anaerob</sub>, log[x/m] in Abhängigkeit von [Pu(IV)]<sub>eq</sub>

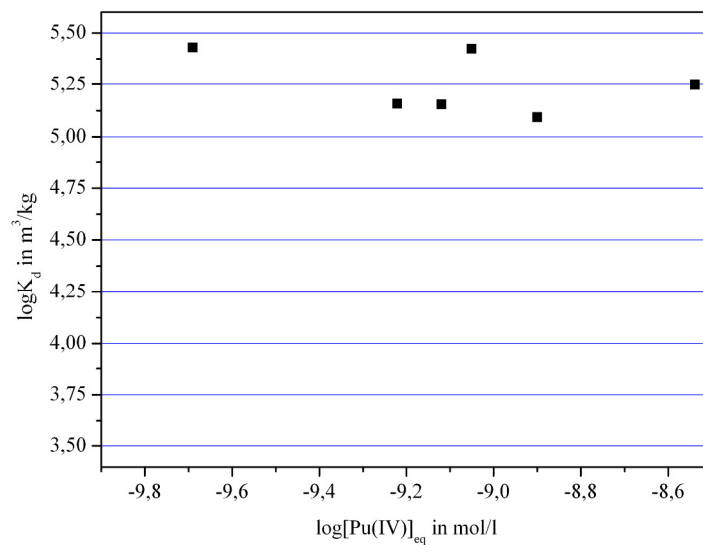


Abb. 66: log[K<sub>d</sub>] in Abhängigkeit von [Pu(IV)]<sub>eq</sub> für Pu(IV) unter anaeroben Bedingungen

Die aus den Mittelwerten der Einzelwerte, im Konzentrationsbereich des Experiments, bestimmten Verteilungskoeffizienten und ihre Standardabweichung sind:

$$\overline{\log K_{d(\text{anaerob})}}(\text{Pu(III)}) = 5,0585 \pm 0,1660 \qquad K_{d(\text{anaerob})}(\text{Pu(III)}) \approx 114 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$\overline{\log K_{d(\text{anaerob})}}(\text{Pu(IV)}) = 5,2510 \pm 0,1318 \qquad K_{d(\text{anaerob})}(\text{Pu(IV)}) \approx 178 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Diese K<sub>d</sub>-Werte deuten eine starke Sorption des Plutoniums an Opalinuston in synthetischem Porenwasser bei pH 7,6 an, was auf eine mögliche Immobilisierung des Plutoniums schliessen

lässt. Über ein ähnliches Verhalten von Pu(III) und Pu(IV) wird auch in [Marquardt2008] berichtet, dort wurde die Sorption von Plutonium an Kaolinit in  $\text{NaClO}_4$ -Lösung untersucht. Allerdings wirft die Ähnlichkeit der Messwerte eine weitere Frage auf: Welche Plutoniumspezies sorbiert am Opalinuston? Unter anaeroben Bedingungen kann bei Pu(IV) davon ausgegangen werden, dass dieses auch am Festkörper sorbiert. Bei Pu(III) kann man nicht sicher davon ausgehen. Es wurde bereits in [Neck2007] gezeigt, dass kein Pu(III)-Festkörper existiert. Ausserdem lassen die Eh- und pH-Werte in den Lösungen vermuten, dass kein Pu(III) mehr nach der Gleichgewichtseinstellung in den Lösungen vorliegt. Die Eh- und pH-Werte wurden vor dem Zentrifugieren der Lösungen und vor der Phasentrennung gemessen. Es zeichnete sich ab, dass in der Lösung von Porenwasser und Opalinuston deutlich reduzierendere Bedingungen herrschen als ohne Opalinuston. Der Eh-Wert nähert sich mit zunehmender Opalinuston-Konzentration einem Potential von 200 bis 225 mV (vgl. Abb. 67).

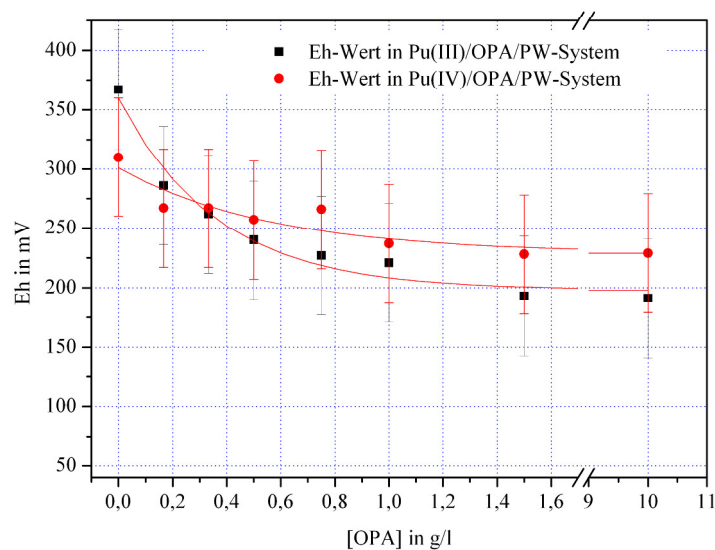


Abb. 67: Eh-Werte in Abhängigkeit der Opalinuston-Konzentration in den anaeroben Systemen Pu(III)/OPA/PW und Pu(IV)/OPA/PW

Eine genaue Aussage über den am Ton sorbierten Festkörper kann nur die XAS-Spektroskopie liefern. Diese konnte im Zeitrahmen der Promotion leider nicht mehr durchgeführt werden. Über die Spezies des Plutoniums welche nach der Gleichgewichtseinstellung in den Lösungen vorlag soll die CE-RIMS Aufschluss geben, da die Konzentrationen unter den Nachweisgrenzen der üblichen sonst anwendbaren Speziationmethoden liegen.

## 6.4. CE-RIMS

In den folgenden Abschnitten sollen die einzelnen Schritte bis zur CE-RIMS-Analyse von Plutonium im System Opalinuston/synthetisches Porenwasser unter anaeroben Bedingungen vorgestellt werden.

### 6.4.1. Trennung von Pu(III) und Pu(IV)

Zu einem Test der CE-RIMS wurden Proben untersucht, welche nur die drei- und vierwertige Oxidationsstufe des Plutoniums in gleicher hoher Konzentration enthielten. Dazu wurden die einzelnen Oxidationsstufen elektrolytisch hergestellt und mit UV/VIS-Spektroskopie auf ihre Reinheit überprüft. Dann erfolgte die Zugabe eines definierten Volumens in 1 M Essigsäure. Die Konzentration des Plutoniums betrug dann je 500 ppt, 5ppt und 0,05 ppt pro Spezies. Das entspricht  $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ ,  $\sim 2 \cdot 10^{-11}$  und  $\sim 2 \cdot 10^{-13}$  mol/l je Spezies. Die Proben wurden, wie in Kapitel 4.2.5. beschrieben, mit der CE getrennt und mit der RIMS auf den Plutoniumgehalt der einzelnen Fraktions-Filamente untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 32 zusammengefasst. Die Abbildungen 68a und 68b zeigen beispielhaft ein RIMS-Spektrum der isolierten Pu(III)-Fraktion bzw. Pu(IV)-Fraktion bei einer Konzentration von 5 ppt. Der grün eingefärbte Bereich dient der Bestimmung des Untergrundes, der blaue Bereich dient der Berechnung der Zählrate des Tracers  $^{244}\text{Pu}$ . Im roten Bereich des Spektrums wird die Zählrate für das zu analysierende Isotop  $^{239}\text{Pu}$  aufintegriert.

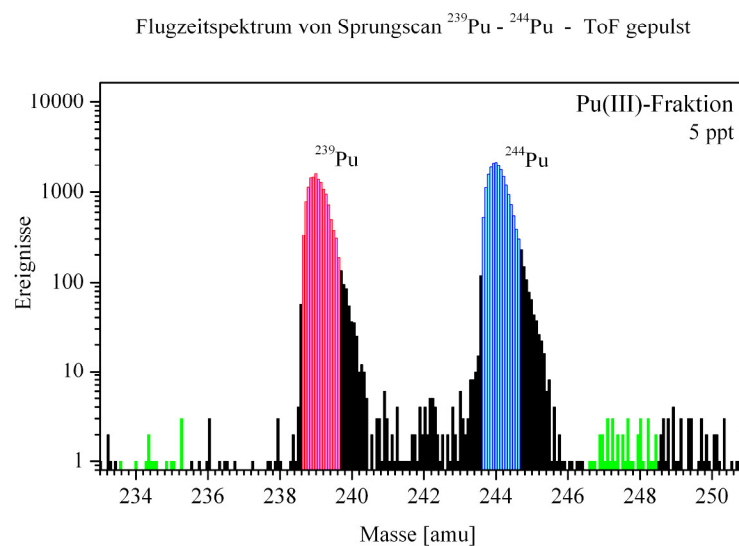


Abb. 68a: CE-RIMS-Spektrum der Pu(III)-Fraktion,  $[\text{Pu(III)}]_0 = 5$  ppt

Flugzeitspektrum von Sprungscan  $^{239}\text{Pu}$  -  $^{244}\text{Pu}$  - ToF gepulst

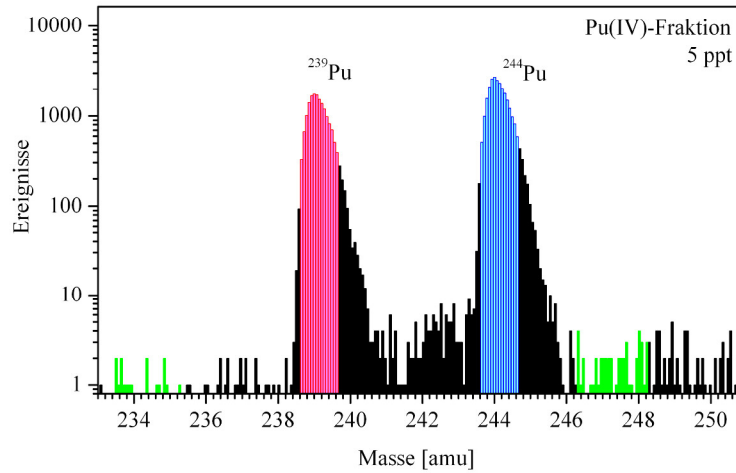


Abb. 68b: CE-RIMS-Spektrum der Pu(IV)-Fraktion,  $[\text{Pu(IV)}]_0 = 5 \text{ ppt}$

Tab. 32: Zusammenfassung der Messergebnisse für die CE-RIMS an Pu(III)/Pu(IV) von 0,05 ppt bis 500 ppt ( $10^{11}$  bis  $10^{15}$  Atome)

Konzentration [ppt]	0,05	5	500
Pu(III)-Fraktion	$2,77 \cdot 10^6$	$2,04 \cdot 10^9$	$4,39 \cdot 10^8$
Pu(IV)-Fraktion	$1,88 \cdot 10^7$	$1,88 \cdot 10^9$	$1,91 \cdot 10^9$
$\Sigma_{\text{theo}}$ Atome	$10^7$	$10^9$	$10^{11}$

Die in der letzten Tabellenzeile angegebene Summe an Atomen, stellt die theoretisch abgeschätzte Wiederfindung an Plutoniumatomen nach der Aufarbeitung dar. Diese stimmt z.B. bei 5 ppt sehr gut mit den experimentell erhaltenen Werten überein. Der für 500 ppt experimentell ermittelte Wert ist zu niedrig. Hier war möglicherweise die elektrolytische Abscheidung nicht vollständig. Die geringe Abweichung bei Pu(III)/0,05 ppt ist noch nicht völlig verstanden. Möglicherweise spielt die bei diesen geringen Mengen an Plutonium ablaufende Kinetik zwischen den Oxidationsstufen eine Rolle. Weiterhin machte sich bei der Konzentration ein Kontaminationseffekt bemerkbar. Die Plutoniummenge des Isotops  $^{239}\text{Pu}$ , die in diesen Proben enthalten war, ist bereits kleiner als die Anzahl an  $^{239}\text{Pu}$  Plutoniumatomen die als Kreuzkontamination im Labor, in dem auch grössere Aktivitäten gehandhabt werden, auftreten können. Deswegen wurde die Messreihe mit dem  $^{242}\text{Pu}$ -Isotop wiederholt (siehe Kap. 6.4.2.).

### 6.4.2. Bestimmung der Nachweisgrenze mit verschiedenen Isotopen

Die in Tabelle 32 angegebenen Werte für eine Konzentration von 0,05 ppt Plutonium stellen gleichzeitig die Nachweisgrenze der Methode dar. Dabei wird sich auf das Isotop  $^{242}\text{Pu}$  bezogen. Für das  $^{239}\text{Pu}$  lag die Nachweisgrenze unter den experimentellen Laborbedingungen höher. Vor jeglicher Aufarbeitung müssen deshalb auch Blindproben-Analysen durchgeführt werden, um ausschliessen zu können, dass Plutonium als mögliche Verunreinigung durch verwendete Chemikalien, Gefässe oder Laborgeräte in eventuelle reale Proben gelangen kann.

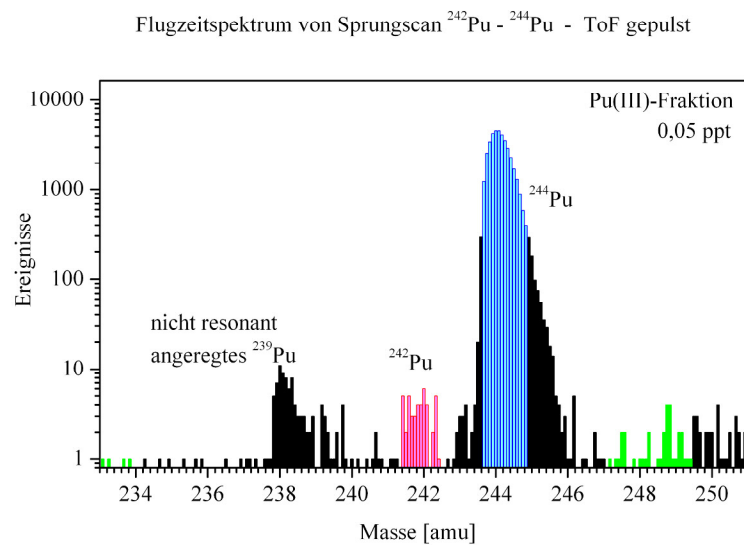


Abb. 69a: CE-RIMS-Spektrum der Pu(III)-Fraktion,  $[\text{Pu(III)}]_0 = 0,05$  ppt

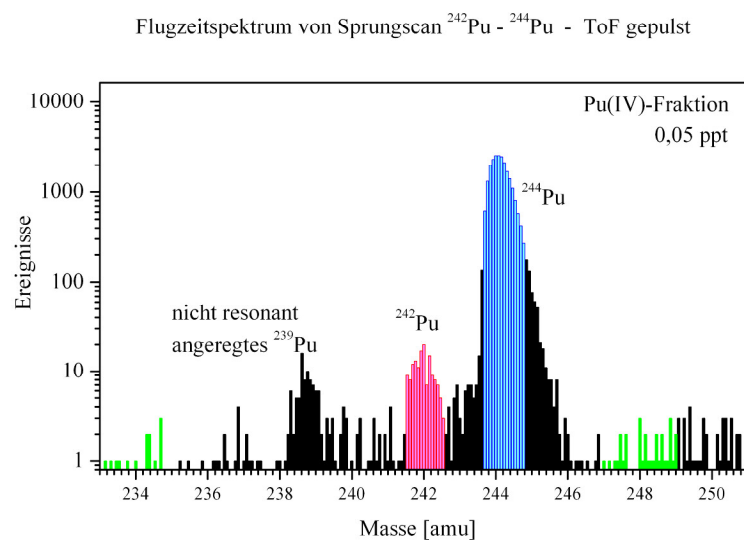


Abb. 69b: CE-RIMS-Spektrum der Pu(IV)-Fraktion,  $[\text{Pu(IV)}]_0 = 0,05$  ppt

In den Abbildungen 69a und 69b sind die erhaltenen Massenspektren aus der CE-RIMS-Analyse von 0,05 ppt  $^{242}\text{Pu}$  für die Pu(III)- und Pu(IV)-Fraktion dargestellt. Deutlich erkennbar sind die Isotope  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  und  $^{244}\text{Pu}$  (Tracer).  $^{239}\text{Pu}$ , das nicht resonant durch die Bandbreite der verwendeten Laser trotzdem ionisiert wird, ist die schon erwähnte Verunreinigung aus dem Labor.

### 6.4.3. Anwendung auf reale Proben der „anaeroben Batchversuche“

Geht man bei den in Kapitel 6.3. durchgeführten Batch-Experimenten von der Annahme aus, dass über 99 % des zu den Lösungen gegebenen Plutoniums in kurzer Zeit an den Opalinuston adsorbiert, so liegt der in den Lösungen verbleibende Anteil in einer so geringen Konzentration vor, dass mit herkömmlichen Methoden keine Speziation des Plutoniums möglich ist. Eine mögliche neue Alternative stellt jedoch die in Kapitel 4.2.5. vorgestellte Kopplung der CE-RIMS dar. Diese wurde erstmals auf reale Proben (siehe Tabelle 33) aus den Experimenten unter anaeroben Bedingungen angewandt. Die Probennummer ohne Klammer steht für die CE-RIMS-Probe, die Zahl in der Klammer gibt die dazugehörige Probennummer aus den Batch-Experimenten wieder (vgl. Tabelle 31). Dazu wurde der flüssigen Phase nach dem Zentrifugieren ein Aliquot entnommen. Die in diesen Aliquoten enthaltenen Plutoniumspezies wurden mit der Kapillarelektrophorese getrennt und dann zu Filamenten für die RIMS aufbereitet. Für jede Probe wurde jeweils eine neue Kapillare benutzt und entsprechend vorkonditioniert. Die Durchführung der CE, der Filamentherstellung und der anschließenden RIMS-Analyse kann aus den entsprechenden Kapiteln entnommen werden.

Tab.33: Proben für die Analyse mit CE-RIMS

<b>Probe (Batch-Nummer)</b>	<b>Opalinustonanteil M/V [g/l]</b>	<b>Einwaage [g/30 ml]</b>
<b>1 (1)</b>	0,166	0,005
<b>2 (5)</b>	1,000	0,030
<b>3 (7)</b>	10,000	0,300

Für jede Probe wurden je vier Filamente mit den Fraktionen 1 bis 4 von „Pu(III)“, „Pu(VI)/(V)“, „Pu(IV)“ und dem „Plutonium-Untergrund/nicht getrennte Spezies“ angefertigt. Es wurden 12 Filamente hergestellt aus jeweils 3 Proben von den Lösungen,

denen Pu(III) zur OPA/PW - Suspension zugegeben wurde und ebenfalls 12 Filamente aus den Lösungen, denen Pu(IV) zugegeben wurde untersucht. Von diesen wurden insgesamt 20 Filamente mit CE-RIMS untersucht. In den Abbildungen 70a bis 70d sind beispielhaft die Massenspektren der Fraktionen 1 bis 4 der Probe 2(5), der Pu(III) zugegeben wurde, dargestellt.

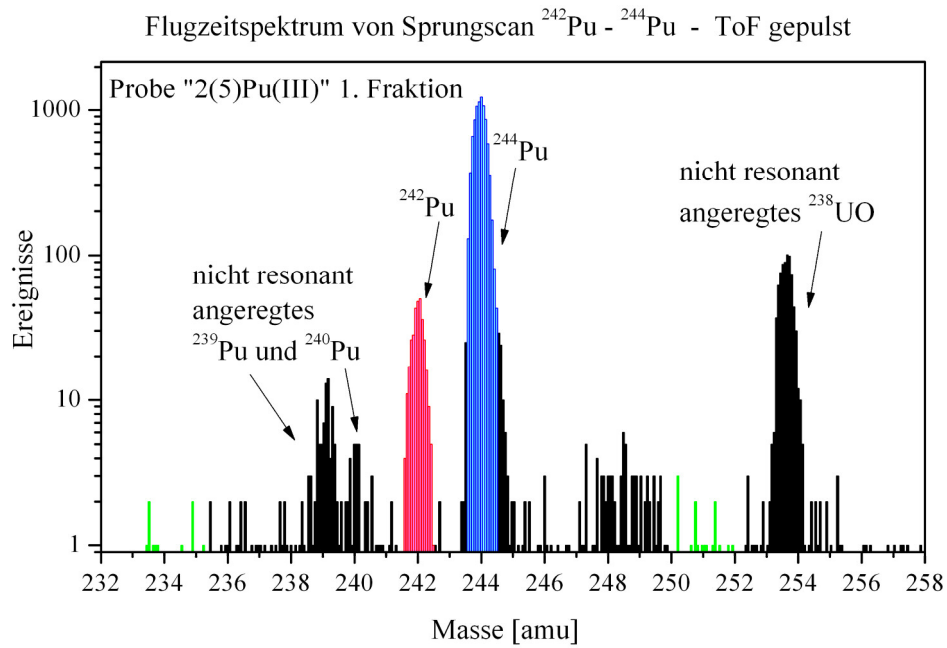


Abb. 70a: CE-RIMS-Spektrum der 1. Fraktion (enthält die dreiwertige Spezies) der Probe „2(5)Pu(III)“

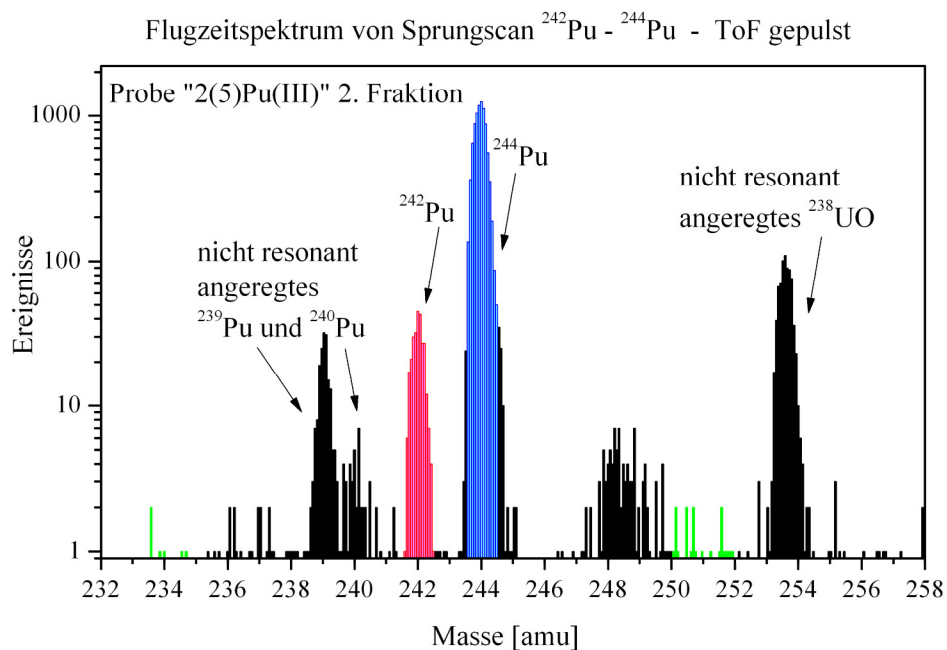


Abb. 70b: CE-RIMS-Spektrum der 2. Fraktion (enthält die fünf- und sechswertige Spezies) der Probe „2(5)Pu(III)“

Flugzeitspektrum von Sprungscan  $^{242}\text{Pu}$  -  $^{244}\text{Pu}$  - ToF gepulst

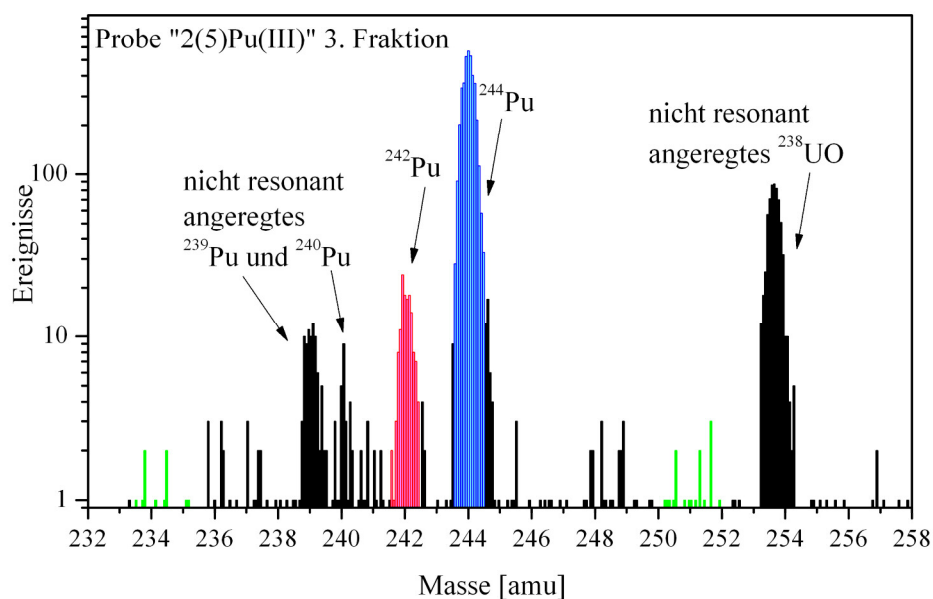


Abb. 70c: CE-RIMS-Spektrum der 3. Fraktion (enthält die vierwertige Spezies) der Probe „2(5)Pu(III)“

Flugzeitspektrum von Sprungscan  $^{242}\text{Pu}$  -  $^{244}\text{Pu}$  - ToF gepulst

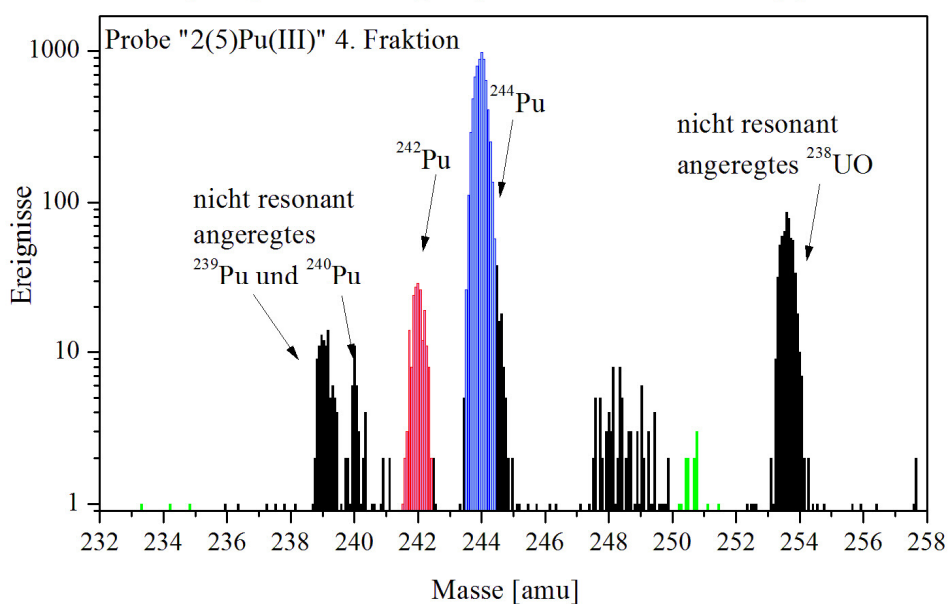


Abb. 70d: CE-RIMS-Spektrum der 4. Fraktion (enthält den Untergrund und nicht getrennte Spezies) der Probe „2(5)Pu(III)“

Sehr gut in den Massenspektren aufgelöst sind die einzelnen Isotope  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{240}\text{Pu}$  und das Molekülion  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$ , die als Verunreinigungen in den Proben vorkommen, das Analyseisotop  $^{242}\text{Pu}$  (rot) und das Tracerisotop  $^{244}\text{Pu}$  (blau).

In Tabelle 34 sind die Messergebnisse aller CE-RIMS Proben für einen leichteren Überblick zusammengefasst dargestellt.

Tab. 34: Zusammenfassung der Analysenergebnisse der CE-RIMS Proben

Probe	1. Fraktion [Atome $^{242}\text{Pu}$ ]	2. Fraktion [Atome $^{242}\text{Pu}$ ]	3. Fraktion [Atome $^{242}\text{Pu}$ ]	4. Fraktion [Atome $^{242}\text{Pu}$ ]
<b>Zugabe von Pu(III) zur OPA/PW - Suspension</b>				
<b>1 (1)</b>	n. a.*	n. a.	n. a.	n. a.
<b>2 (5)</b>	$3,436 \cdot 10^8 \pm 5,869 \cdot 10^7$	$2,889 \cdot 10^8 \pm 5,326 \cdot 10^7$	$3,221 \cdot 10^8 \pm 8,463 \cdot 10^7$	$2,589 \cdot 10^8 \pm 5,774 \cdot 10^7$
<b>3 (7)</b>	$5,521 \cdot 10^8 \pm 1,613 \cdot 10^8$	$3,001 \cdot 10^8 \pm 9,543 \cdot 10^7$	$5,003 \cdot 10^8 \pm 2,006 \cdot 10^8$	n. a.
<b>Zugabe von Pu(IV) zur OPA/PW - Suspension</b>				
<b>1 (1)</b>	$4,032 \cdot 10^8 \pm 8,293 \cdot 10^7$	$2,756 \cdot 10^8 \pm 5,736 \cdot 10^7$	$5,692 \cdot 10^8 \pm 9,367 \cdot 10^7$	$6,468 \cdot 10^8 \pm 1,136 \cdot 10^8$
<b>2 (5)</b>	$9,053 \cdot 10^8 \pm 1,195 \cdot 10^8$	$1,055 \cdot 10^9 \pm 1,257 \cdot 10^8$	$5,798 \cdot 10^8 \pm 1,068 \cdot 10^8$	$9,546 \cdot 10^8 \pm 1,580 \cdot 10^8$
<b>3 (7)</b>	$4,030 \cdot 10^{10} \pm 2,827 \cdot 10^9$	$1,169 \cdot 10^9 \pm 1,603 \cdot 10^8$	$5,016 \cdot 10^8 \pm 1,118 \cdot 10^8$	$4,235 \cdot 10^8 \pm 8,782 \cdot 10^7$

\*n. a. nicht analysierte Filamente

In Tabelle 35 sind die Atomzahlen in Gehaltsprozent umgerechnet, bezogen auf die Gesamtmenge an  $^{242}\text{Pu}$  Plutoniumatomen auf den jeweils 4 Filamenten einer Probe.

Tab. 35: Verteilung der Plutoniumspezies in den Proben in Prozent

Probe	Pu(III) [%]	Pu(VI/V) [%]	Pu(IV) [%]	UG [%]
<b>Zugabe von Pu(III) zur OPA/PW - Suspension</b>				
<b>1 (1)</b>	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
<b>2 (5)</b>	$28,3 \pm 4,8$	$23,8 \pm 4,4$	$26,5 \pm 7,0$	$21,3 \pm 4,8$
<b>3 (7)</b>	$40,8 \pm 11,9$	$22,2 \pm 7,1$	$37,0 \pm 14,8$	n. a.
<b>Zugabe von Pu(IV) zur OPA/PW - Suspension</b>				
<b>1 (1)</b>	$21,3 \pm 4,4$	$14,5 \pm 3,0$	$30,0 \pm 4,9$	$34,1 \pm 6,0$
<b>2 (5)</b>	$25,9 \pm 3,4$	$30,2 \pm 3,6$	$16,6 \pm 3,1$	$27,3 \pm 4,5$
<b>3 (7)</b>	$95,1 \pm 6,7$	$2,8 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,2$

\*n. a. nicht analysierte Filamente

Bei den durchgeführten Sprungscans wurden 5 Sekunden bei der Anregungswellenlänge des  $^{244}\text{Pu}$  die Ionen gezählt und dann 15 Sekunden bei der Anregungswellenlänge des  $^{242}\text{Pu}$ . Die höhere Zeit ergibt sich aus der viel geringeren Menge an  $^{242}\text{Pu}$  in den Proben.

Das eingesetzte elektronische Datenaufnahmesystem war eine neue Eigenentwicklung des Instituts für Kernchemie und wurde bei diesen Analysen zum ersten Mal eingesetzt. Die Erprobung erfolgte vorher mit Testfilamenten, auf dies soll hier nicht näher eingegangen werden. Das für die Umweltproben und Uranproben genutzte vorherige Datenaufnahmesystem konnte durch einen Totalausfall, bedingt durch Alterungserscheinungen, nicht mehr benutzt werden.

Man erkennt in den Spektren die Schwankungen in der Menge des enthaltenen  $^{239/240}\text{Pu}$ , dies kann ein Hinweis auf eine nicht kontrollierbare Verunreinigung in den Proben sein. Der Gehalt an  $^{238}\text{U}$  bleibt relativ konstant, ein Hinweis, dass dieses z.B. mit der Zugabe des  $^{242}\text{Pu}$  (und als Zerfallsprodukt des  $^{242}\text{Pu}$ ) in die Proben gelangt, aus denen es während einer CE-RIMS-Analyse nicht weiter abgetrennt wird. Auf den Massen 248 amu und 249 amu gibt es weitere unbekannte Molekülionen, die jedoch nicht in konstanter Menge auftreten.

Eine Auswertung der 4. Fraktion der Probe „3(7)Pu(III)“ war nicht möglich, da sie während der CE nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Durch den fehlenden Messwert sind die Fehler in der Gehaltsangabe der zugehörigen Fraktionen entsprechend grösser als bei den anderen Messwerten. In die 1. Fraktion der Probe „3(7)Pu(IV)“ ist aus ungeklärten Umständen eine hohe Kontamination durch  $^{242}\text{Pu}$  gelangt, die gesamte Probe kann dadurch nicht in eine Aussage über die Speziesverteilung einbezogen werden. Die weiteren Messwerte, der jeweiligen Fraktionen, stimmen im Rahmen des Fehlers gut überein. Aus ihnen kann man schliessen, dass sich im Porenwasser, aus den Batch-Experimenten unter anaeroben Bedingungen eine Mischung der Plutoniumspezies eingestellt hat.

In den Suspensionen, denen ursprünglich 100 % Pu(III) zugegeben wurde, liegen im überstehenden Porenwasser noch ca. 35 %  $\pm$  8 % als Pu(III), 23 %  $\pm$  6 % als Pu(V)/(VI) und 32 %  $\pm$  10 % als Pu(IV) vor. Die fehlenden Gehaltsprozentage konnten nicht nach Spezies aufgelöst werden. Man kann sagen, die Bedingungen (pH, Eh, Ionenzusammensetzung in Porenwasser) in den Proben, wirkten oxidierend auf das Pu(III). Ein stärkerer reduzierender Einfluss, durch die anaerobe Umgebung und den Opalinuston, konnte hier nicht bemerkt werden.

In den ebenfalls untersuchten Suspensionen, denen ursprünglich 100 % Pu(IV) zugegeben wurde, liegen im überstehenden Porenwasser ca. 24 %  $\pm$  4 % als Pu(III), 22 %  $\pm$  3 % als Pu(V)/(VI) und noch 23 %  $\pm$  4 % als Pu(IV) vor. Die fehlenden Gehaltsprozentage konnten

wiederum nicht nach Spezies getrennt werden. Hier lässt sich sagen, dass die Bedingungen der Proben, teils reduzierend (Einfluss des Opalinustons und der anaeroben Umgebung), teils oxidierend (Einfluss des synthetischen Porenwassers) auf das Pu(IV) wirkten. Die leicht geringere Menge an Pu(IV) in den Proben könnte wiederum ein Hinweis auf die starke Neigung des Pu(IV) an Oberflächen (Ton, Kapillarwände, Probengefässe) zu sorbieren, sein. Der hohe Gehalt an nicht nach Spezies getrenntem Pu könnte so ebenfalls erklärt werden. Pu(IV) sorbiert an den Kapillarwänden der CE während der Trennung, der Gehalt in der Probenzone nimmt ab. Die Sorption ist jedoch schwach genug, dass das Pu mit Druck wieder aus der Kapillare entfernt werden kann und dann in der 4. Fraktion zu finden ist. Der Unterschied zu den Proben von „Pu(III)“ ist allerdings nicht gross genug, um eine sichere Aussage treffen zu können. Ausserdem sollte dieser Effekt auf das Pu(IV) bei allen Proben auftreten.

Ein prägnantes Fazit ist, dass es keinen Unterschied macht, welche Ausgangspezies zu den Suspensionen zugegeben wurde. Egal ob Pu(III) oder Pu(IV) zugefügt wurde, stellte sich eine Verteilung über alle Oxidationsstufen des Plutoniums ein. Eine Gleichgewichtseinstellung in der Speziesverteilung könnte bei längerer Beobachtungszeit nachweisbar sein. Es ist durch die Analyse im Ultraspurenbereich möglich zu beobachten, dass auch Plutoniumspezies, von denen man nicht erwartet sie noch in Lösung vorzufinden, auftreten und somit migrieren können. Dies ist noch vollständig verstanden, da eine differenzierte Beurteilung der Einflüsse der Medien Opalinuston und Porenwasser in Suspension, mit den durchgeführten Experimenten, noch nicht möglich ist.

Eine signifikante Änderung der gemessenen Atomzahlen in Abhängigkeit der Opalinustonzkonzentration in den Proben konnte nicht beobachtet werden. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass trotz Verringerung um den Faktor 10 in der Tonkonzentration, genügend Ton vorliegt, um fast alles Pu zu sorbieren.

Die gemessenen Atomzahlen liegen gut im abgeschätzten Größenbereich von  $10^8$  der theoretisch zu erwartenden Atomzahlen. Der Fehler in der Bestimmung der Speziesverteilung ist etwas grösser, als durch Bestimmung mit CE-ICP-MS (vgl. Kapitel 6.2.). Dies war jedoch zu erwarten, da die untersuchten Konzentrationen im Ultraspurenbereich liegen.

Es bleibt zu sagen, dass die Methode CE-RIMS funktioniert und erstmals erfolgreich auf reale Proben angewandt wurde. Die durchgeführten Experimente lassen jedoch noch keine allgemein gültige Aussage über das Verhalten des, in Lösung verbleibenden, Plutoniums in einer Suspension aus synthetischem Porenwasser und Opalinuston unter anaeroben

Bedingungen zu. Die ausgeführten Messungen können nur über die Speziesverteilung der jeweiligen Proben eine Aussage liefern. Es sind noch weitere detaillierte Experimente nötig, um verlässliche Angaben machen zu können. Es konnte gezeigt werden, dass die Methode funktioniert, anwendbar ist und zur Verfügung steht. Ebenfalls sollte mit der XAS eine Speziation des am Opalinuston sorbierten Plutoniums durchgeführt werden, um weitere Schlüsse über das Redoxverhalten in den Proben aus Pu/OPA/PW treffen zu können.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Erweiterung der thermodynamischen Datenbasis von Actiniden zur Bewertung von möglichen Wirtsgesteinen als Endlager von radioaktiven Abfällen, müssen die Chemie und das Verhalten der Actiniden, insbesondere von Plutonium mit seiner hohen Radiotoxizität, untersucht werden.

Dazu wurden mehrere alte und neue Techniken der Ultraspurenanalyse und Speziation angewandt (Kapitel 4). Es konnte gezeigt werden, dass die RIMS eine sehr gute Routinemethode zur Ultraspurenanalyse des Plutoniums in Umweltproben ist (Kapitel 6.1.1). Sie wurde auch in der Nuklearen Forensik am Beispiel des Haigerlocher Reaktors eingesetzt (Kapitel 6.1.2. und 6.1.3.). Damit konnte ausgeschlossen werden, dass es deutschen Wissenschaftlern während des zweiten Weltkrieges gelungen war, eine sich selbst erhaltende Kettenreaktion in einem Kernreaktor mit Natururan zu erzeugen. Ebenso wurde die RIMS erfolgreich offline an die Kapillarelektrophorese gekoppelt, was die Speziation von Plutonium im umweltrelevanten Ultraspurenbereich ermöglichte (Kapitel 6.4.1 und 6.4.2.).

Die Kopplung der Kapillarelektrophorese an das ICP-MS wurde zur Untersuchung des Verhaltens des Plutoniums in höheren Konzentrationen in Verbindung mit synthetischem Porenwasser und Opalinuston eingesetzt (Kapitel 6.2.). Ein Eingriff der Kapillarelektrophorese in das Redoxsystem einer möglichen Probe konnte innerhalb der Nachweisgrenzen ausgeschlossen werden (Kapitel 6.2.1. bis 6.2.4.).

Es wurde nachgewiesen, dass Pu(III), Pu(IV) bzw. Pu(VI) unter umweltrelevanten Bedingungen in synthetischem Porenwasser bei einem pH von 7,6 unter aeroben und anaeroben Bedingungen innerhalb kurzer Zeiträume zu Pu(V) oxidiert bzw. reduziert wird (Kapitel 6.2.5. und 6.2.6.).

Dann wurden die Wechselwirkungen von Pu(III) und Pu(IV) mit Opalinuston, als Modellsubstanz und mit synthetischem Porenwasser, als Referenz-Tonwasser, unter aeroben und anaeroben Bedingungen untersucht (Kapitel 6.3.). Dazu wurde die Sorption der beiden Plutoniumspezies in Batchversuchen studiert. Es wurden die Verteilungskoeffizienten  $K_{d(\text{aerob})} \text{ Pu(III)} \approx 53 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $K_{d(\text{aerob})} \text{ Pu(IV)} \approx 14 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $K_{d(\text{anaerob})} \text{ Pu(III)} \approx 114 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $K_{d(\text{anaerob})} \text{ Pu(IV)} \approx 178 \text{ m}^3/\text{kg}$  bestimmt, die auf ein starkes Rückhaltevermögen des Tons gegenüber Plutonium schließen lassen.

Die aus den Batchversuchen erhaltenen Proben wurden dann zur Speziation des restlichen Plutoniums im Porenwasser mit der CE-RIMS untersucht (Kapitel 6.4.3.). Dabei konnte gezeigt werden, dass die Methode CE-RIMS funktioniert. Es stellte sich jedoch heraus, dass die durchgeführten Experimente noch keine allgemeine Aussage über das Verhalten des, in Lösung verbleibenden, Plutoniums in einer Suspension aus synthetischem Porenwasser und Opalinuston, unter anaeroben Bedingungen, zulassen. Für eine sichere Bestätigung sind weitere Experimente nötig. Die ausgeführten Messungen können nur über die Speziesverteilung der jeweiligen Proben eine Aussage liefern

In der Zukunft sollen weitere Experimente zur genauen Speziation des an der Oberfläche des Opalinustons sorbierten Plutoniums durchgeführt werden. Dabei soll die Röntgenabsorptionsspektroskopie zum Einsatz kommen. Ebenfalls sollte das Langzeitverhalten von Plutonium im System Porenwasser/Opalinuston unter anaeroben Bedingungen untersucht werden, um bei einer Gleichgewichtseinstellung, nach möglicherweise Tagen oder Monaten, nachweisen zu können, ob Pu(V) wirklich die alleinige dominante Spezies in diesem System ist.

## 8 Anhang

### 8.1. Bildverzeichnis

Abb. 1:	(links) Bild eines typischen CASTOR® Behälters [Atomforum2007].....	4
Abb. 2:	(rechts) Bild eines Zwischenlagers der FZ Karlsruhe und Jülich[Atomforum2007].....	4
Abb. 3:	Schema eines Endlagers in einer tiefen geologischen Formation [BMWi2008].....	4
Abb. 4:	Übersichtskarte von endlagergeeigneten Ton- und Salzvorkommen in Deutschland [BGR2007].....	5
Abb. 5:	Luftbild des Standortes Gorleben [BMWi2008].....	6
Abb. 6:	Foto von B28-Atombomben (Thule) [Spiegel2008].....	8
Abb. 7:	Schemazeichnung des Haigerlocher Reaktoraufbaus [Haig01].....	12
Abb. 8:	Der Deckel des Haigerlocher Reaktors [Haig01].....	12
Abb. 9:	Lösungen von Plutoniumoxidationsstufen in wässrigen Medien [Clark2000].....	16
Abb. 10:	Eh-pH-Diagramm für das System Pu/H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> [Takeno2005].....	17
Abb. 11:	Mit Uran grün gefärbte Tortenplatte.....	19
Abb. 12:	Typischer Yellow Cake aus Uranoxid.....	20
Abb. 13:	Uranpellets für Brennstäbe.....	20
Abb. 14:	α-Spektrum einer elektrolytisch abgeschiedenen Probe von <sup>236</sup> Pu und <sup>240</sup> Pu.....	22
Abb. 15:	Darstellung der Aerosolerzeugung in einer Sprühkammer [Agilent].....	25
Abb. 16:	Schematische Darstellung des Plasmas zur Ionenerzeugung [Agilent].....	25
Abb. 17:	Darstellung des Funktionsprinzips des Detektors [Agilent].....	26
Abb. 18:	Schematischer Aufbau des ICP-MS mit Gasversorgung, Proben- einführung, Ionenerzeugung, Massenfilter und Detektor [Agilent].....	27
Abb. 19:	Termschema zur Anregung von Plutonium.....	29
Abb. 20:	Experimenteller Aufbau des Lasersystems.....	31
Abb. 21:	Experimenteller Aufbau der RIMS-TOF-Apparatur [Klopp1997].....	32
Abb. 22:	Foto der aktuellen RIMS-TOF-Apparatur.....	34
Abb. 23:	Foto der elektronischen Ansteuerung der Laser, der TOF-MS und der Datenaufnahme.....	35

Abb. 24:	Pu auf Tantalblech mit Titan überzogen (Sandwich-Filament).....	36
Abb. 25:	Aufbau einer Elektrolysezelle.....	38
Abb. 26:	Komponenten der Elektrolysezelle.....	38
Abb. 27:	Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (HDEHP).....	45
Abb. 28:	Extraktionsschema zur vollständigen Speziation von Plutonium.....	45
Abb. 29:	Absorptionsspektren der unterschiedlichen Plutonium-Aquo- Ionen [Clark2000] .....	47
Abb. 30:	Schematischer Aufbau einer Kapillarelektrophorese.....	49
Abb. 31:	Diagramm einer typischen Kapillare (A) mit vergrössertem Ausschnitt zur Darstellung der Ionenschichten an der Kapillarinnenwand (B) und einer elektronenmikroskopischen Aufnahme einer Schnittstelle einer Kapillare [Landers1996].....	49
Abb. 32:	Schematische Darstellung der Kopplung zwischen CE und ICP-MS.....	53
Abb. 33:	Elektropherogramm von Plutonium, Zählrate in Abhängigkeit von der Zeit.....	54
Abb. 34:	Foto der experimentellen Kopplung zwischen CE und ICP-MS.....	55
Abb. 35:	Schematische Darstellung der Kopplung zwischen CE und RIMS.....	58
Abb. 36:	Elektropherogramm von Plutonium (oben) und Verlauf der Hochspannung (mittig) und des Stroms in Abhängigkeit der Zeit, mit Unterbrechungen zur Fraktionierung (unten).....	60
Abb. 37:	Foto der experimentellen Anordnung zur Fraktionierung der Pu-Spezies durch CE für RIMS-Filamente.....	60
Abb. 38:	Trialkylmethylammoniumnitrat.....	63
Abb. 39:	Styrol-Divinyl-Copolymer mit Quaternärem Amin, z.B. Dowex AG 1X8.....	64
Abb. 40:	UV/VIS-Spektrum von Pu(III) und Pu(VI) nach der Oxidation mit Perchlorsäure.....	66
Abb. 41:	Schematische Darstellung der Elektrolysezelle mit Potentiostat, Elektroden und Magnetrührer.....	67
Abb. 42:	UV/VIS-Spektrum von $[Pu(III)] = 3,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l und $[Pu(IV)] = 5,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l in 1 M $HClO_4$ .....	68
Abb. 43:	Erstellung einer Bohrung im Opalinuston (Mont Terri Schweiz) [BGR].....	69
Abb. 44:	Schematischer Ablauf zum Aufschluss der Umweltproben.....	73
Abb. 45:	Schema des Trennungsgangs für Plutonium aus metallischem Uran.....	76

Abb. 46:	Fotografische Dokumentation einiger ausgewählter Schritte der chemischen Aufarbeitung einer Uranprobe .....	77
Abb. 47:	Elektropherogramme in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung bei gleich bleibender Konzentration des Analyten(50 ppb <sup>239</sup> Pu).....	81
Abb. 48:	Spezieszusammensetzung von Pu in 1 M Essigsäure unter aeroben Bedingungen und bei pH 1,9, in Prozent in Abhängigkeit der Zeit, Startspezies Pu(III).....	82
Abb. 49:	Spezieszusammensetzung von Pu in 1 M Essigsäure unter aeroben Bedingungen und bei pH 1,9, in Prozent in Abhängigkeit der Zeit, Startspezies Pu(III) und Pu(IV) im Verhältnis 1:1.....	83
Abb. 50:	Spezieszusammensetzung von Pu in 1 M Essigsäure unter aeroben Bedingungen und bei pH 1,9, in Prozent in Abhängigkeit der Zeit, Startspezies Pu(III), um die Wandabsorption korrigiert .....	84
Abb. 51:	Spezieszusammensetzung von Pu in 1 M Essigsäure unter aeroben Bedingungen und bei pH 1,9, in Prozent in Abhängigkeit der Zeit, Startspezies Pu(III) und Pu(IV) im Verhältnis 1:1, um die Wandabsorption korrigiert.....	85
Abb. 52:	Spezieszusammensetzung in verschiedenen Medien, Gehaltsprozent von Pu(VI) in Abhängigkeit der Verdünnung.....	88
Abb. 53:	Eh-pH-Diagramm [Takeno2005] für die Oxidationsstufen des Plutoniums in wässriger Lösung; eingetragen sind farblich kodiert die Bedingungen der Experimente .....	89
Abb. 54:	Elektropherogramm von Pu nach Zugabe von 50 ppb Pu(III) in verschiedenen Lösungsmitteln und 5 Tagen Standzeit, Signal (CPS) in Abhängigkeit der Zeit, aerob.....	91
Abb. 55:	Elektropherogramm von Pu nach Zugabe von 50 ppb Pu(IV) in verschiedene Lösungsmittel und 5 Tagen Standzeit, Signal (CPS) in Abhängigkeit der Zeit, aerob.....	92
Abb. 56:	Eh-pH-Diagramm[Takeno2005] für die Stabilitätsbereiche der Plutoniumspezies in wässriger Lösung, eingetragen sind farblich Kodiert die Bedingungen der Experimente unter aerober Atmosphäre.....	93
Abb. 57a:	Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(III) in 0,2 M HNO <sub>3</sub> , in Abhängigkeit der Zeit, anaerob.....	95

Abb. 57b:	Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(III) in 0,4 M NaClO <sub>4</sub> , in Abhängigkeit der Zeit, anaerob .....	95
Abb. 57c:	Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(III) in synth. Porenwasser, in Abhängigkeit der Zeit, anaerob .....	96
Abb. 58a:	Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(IV) in 0,2 M HNO <sub>3</sub> , in Abhängigkeit der Zeit, anaerob .....	97
Abb. 58b:	Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(IV) in 0,4 M NaClO <sub>4</sub> , in Abhängigkeit der Zeit, anaerob .....	97
Abb. 58c:	Spezieszusammensetzung in Prozent nach Zugabe von 30 ppb Pu(IV) in synth. Porenwasser, in Abhängigkeit der Zeit, anaerob .....	98
Abb. 59:	Freundlich-Isotherme für Pu(III) <sub>aerob</sub> , log[x/m] in Abhängigkeit von [Pu(III)] <sub>eq</sub> .....	101
Abb. 60:	log[K <sub>d</sub> ] in Abhängigkeit von [Pu(III)] <sub>eq</sub> für Pu(III) unter aeroben Bedingungen.....	101
Abb. 61:	Freundlich-Isotherme für Pu(IV) <sub>aerob</sub> , log[x/m] in Abhängigkeit von [Pu(IV)] <sub>eq</sub> .....	102
Abb. 62:	log[K <sub>d</sub> ] in Abhängigkeit von [Pu(IV)] <sub>eq</sub> für Pu(IV) unter aeroben Bedingungen.....	102
Abb. 63:	Freundlich-Isotherme für Pu(III) <sub>anaerob</sub> , log[x/m] in Abhängigkeit von [Pu(III)] <sub>eq</sub> .....	104
Abb. 64:	log[K <sub>d</sub> ] in Abhängigkeit von [Pu(III)] <sub>eq</sub> für Pu(III) unter anaeroben Bedingungen.....	104
Abb. 65:	Freundlich-Isotherme für Pu(IV) <sub>anaerob</sub> , log[x/m] in Abhängigkeit von [Pu(IV)] <sub>eq</sub> .....	105
Abb. 66:	log[K <sub>d</sub> ] in Abhängigkeit von [Pu(IV)] <sub>eq</sub> für Pu(IV) unter anaeroben Bedingungen.....	105
Abb. 67:	Eh-Werte in Abhängigkeit der Opalinuston-Konzentration in den anaeroben Systemen Pu(III)/OPA/PW und Pu(IV)/OPA/PW.....	106
Abb. 68a:	CE-RIMS-Spektrum der Pu(III)-Fraktion, [Pu(III)] <sub>0</sub> = 5 ppt.....	107
Abb. 68b:	CE-RIMS-Spektrum der Pu(IV)-Fraktion, [Pu(IV)] <sub>0</sub> = 5 ppt.....	108
Abb. 69a:	CE-RIMS-Spektrum der Pu(III)-Fraktion, [Pu(III)] <sub>0</sub> = 0,05 ppt.....	109
Abb. 69b:	CE-RIMS-Spektrum der Pu(IV)-Fraktion, [Pu(IV)] <sub>0</sub> = 0,05 ppt.....	109
Abb. 70a:	CE-RIMS-Spektrum Spektrum der 1. Fraktion (enthält die dreiwertige Spezies) der Probe „2(5)Pu(III)“ .....	111

Abb. 70b:	CE-RIMS-Spektrum der 2. Fraktion (enthält die fünf- und sechswertige Spezies) der Probe „ $^{238}\text{Pu(III)}$ “ .....	111
Abb. 70c:	CE-RIMS-Spektrum der 3. Fraktion (enthält die vierwertige Spezies) der Probe „ $^{238}\text{Pu(III)}$ “ .....	112
Abb. 70d:	CE-RIMS-Spektrum der 4. Fraktion (enthält den Untergrund und nicht getrennte Spezies) der Probe „ $^{238}\text{Pu(III)}$ “ .....	112

## 8.2. Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Übersicht über die Volumina radioaktiver Reststoffe in Deutschland bis zum Jahr 2040 [BfS].....	3
Tab. 2:	Auswahl von existierenden Zwischen- und Endlagern in Deutschland [BfS],[GNS] (LAW = schwachaktiver Abfall, MAW = mittelaktiver Abfall).....	6
Tab. 3:	Wichtigste Isotope des Plutoniums.....	8
Tab. 4:	Typische Zusammensetzung von Plutonium aus verschiedenen Quellen, die angegebenen Werte sind Massenverhältnisse nicht Aktivitätsverhältnisse.....	10
Tab. 5:	Nachweisgrenzen verschiedener Methoden zur Bestimmung von <sup>239</sup> Pu.....	21
Tab. 6:	Zusammenstellung der $\alpha$ -Energien der wichtigsten Plutonium-Isotope und des <sup>241</sup> Am (Zerfallsprodukt des <sup>241</sup> Pu) [Karlsruhe1995].....	22
Tab. 7:	Verwendete Anregungswellenlängen für unterschiedliche Plutoniumisotope.....	30
Tab. 8:	Betriebsparameter der drei Ti/Sa-Laser.....	30
Tab. 9:	Betriebsparameter des Nd:YAG-Lasers.....	31
Tab. 10:	Verwendete Parameter der TOF-MS im Linear- bzw. Reflektor-Modus.....	33
Tab. 11:	Optimierte Parameter zur elektrolytischen Abscheidung von Plutonium auf Tantal-Unterlagen.....	37
Tab. 12:	Verwendete Parameter zur Beschichtung von Filamenten.....	41
Tab. 13:	Einsatztemperatur des Plutoniumsignals bei der RIMS-Analyse in Abhängigkeit der Titan-Schichtdicke.....	41
Tab. 14:	Speziationsmethoden und ihre Nachweisgrenze.....	44
Tab. 15:	Parameter in der optischen Absorptionsspektroskopie für die Hauptbanden der Plutoniumionen [Cohen1961a], [Cohen1961b], [Silva2002].....	48
Tab. 16:	Optimierte Parameter für die CE-ICP-MS von Plutonium.....	57
Tab. 17:	Verwendete Isotope zur Markierung und Ausbeutebestimmung.....	64
Tab. 18:	Parameter zur elektrolytischen Darstellung der Plutoniumspezies.....	68

Tab. 19:	Zusammensetzung des Synthetischen Porenwassers bei 23±2 °C [AKHAWProdukte].....	70
Tab. 20:	Mengen handelsüblicher Chemikalien für synth. Porenwasser.....	70
Tab. 21:	Zusammenfassung der Analysenergebnisse der Umweltproben.....	74
Tab. 22:	Zusammenfassung der Analysenergebnisse der Uranproben.....	79
Tab. 23:	Veränderung der Speziesverteilung in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung bei gleich bleibender Konzentration des Analyten (50 ppb <sup>239</sup> Pu).....	81
Tab. 24:	Zusammenfassung der Messwerte und Analyseergebnisse der Speziation von Pu(VI) in Verdünnungen unterschiedlicher Lösungsmittel, [Pu] <sub>0</sub> = 6*10 <sup>-5</sup> mol/l.....	87
Tab. 25:	Eh-pH-Werte der Lösungsmittel unter aeroben Bedingungen.....	90
Tab. 26:	Spezieszusammensetzung in Prozent von [Pu] <sub>0</sub> nach Zugabe von 50 ppb Pu(III) in verschiedene Lösungsmittel und 5 Tagen Standzeit, aerob.....	91
Tab. 27:	Spezieszusammensetzung in Prozent von der Ausgangsverteilung nach Zugabe von 50 ppb Pu(IV) in verschiedene Lösungsmittel und 5 Tagen Standzeit, aerob.....	92
Tab. 28a:	Eh-pH-Werte in den Lösungen Pu(III) unter anaeroben Bedingungen mit.....	94
Tab. 28b:	Eh-pH-Werte in den Lösungen mit Pu(IV) unter anaeroben Bedingungen.....	95
Tab. 29:	Spezieszusammensetzung in Prozent von der Ausgangsverteilung nach Zugabe von 30 ppb Pu(III) in verschiedene Lösungsmittel und 7 Tagen Standzeit, anaerob.....	96
Tab. 30:	Spezieszusammensetzung in Prozent von der Ausgangsverteilung nach Zugabe von 30 ppb Pu(IV) in verschiedene Lösungsmittel und 7 Tagen Standzeit, anaerob.....	98
Tab. 31:	Übersicht über die angesetzten Proben der Batch-Experimente.....	99
Tab. 32:	Zusammenfassung der Messergebnisse für die CE-RIMS an Pu(III)/Pu(IV) von 0,05 ppt bis 500 ppt (10 <sup>11</sup> bis 10 <sup>15</sup> Atome).....	108
Tab. 33:	Proben für die Analyse mit CE-RIMS.....	110
Tab. 34:	Zusammenfassung der Analysenergebnisse der CE-RIMS Proben.....	113
Tab. 35:	Verteilung der Plutoniumspezies in den Proben in Prozent.....	113

### 8.3. Verwendete und weiterführende Literatur

- [Ayranov] M. Ayranov et al.; Radiochemical Separation of Actinides from Environmental Samples for Determination with DF-ICP-MS and Alpha Spectrometry; Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy; Bulgaria; In Arbeit
- [Agilent] Agilent; Agilent 7500 ICP-MS Hardware Manual; Agilent Technologies; Tokyo; 2005
- [AKHAWProdukte] Empfehlung des Arbeitskreises HAW Produkte "Referenz-Tonwasser"; 2007
- [Ambard2005] C. Ambard et al.; Interfacing Capillary Electrophoresis with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Redox Speciation of Plutonium; Radiochimica Acta; 93; 2005
- [André2000] C. André et al.; Reduction of Pu(V) by Humic Acid; Radiochimica Acta; 88; 2000
- [Atomforum2007] Deutsches Atomforum e.V.; Aufbewahrung radioaktiver Abfälle – Zwischenlösung bis zur Endlagerung; Deutsches Atomforum e. V.; 2007
- [Atomforum2008] Deutsches Atomforum e.V.; Kernenergie – Aktuell 2008; Deutsches Atomforum e. V.; 2008
- [Bagnall1972] K. W. Bagnall; The Actinide Elements; Elsevier Publishing Company; Amsterdam; 1972
- [Banik2006] N. Banik; Dissertation; Speciation of Tetravalent Plutonium in Contact with Humic Substances and Kaolinite under Environmental Conditions; Institut für Kernchemie; Mainz; 2006
- N. Banik et al.; Sorption of tetravalent plutonium and humic substances onto kaolinite; Radiochimica Acta; 95; 2007
- [Becker2002] J. S. Becker et al.; State of the art in isotope ratio measurements by inductively coupled plasma mass spectrometry; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; 17; 2002
- [BfS] website; Bundesamt für Strahlenschutz; [www.bfs.de](http://www.bfs.de)
- [BGR] website; <http://www.bgr.bund.de>

- [BGR2007] BGR; Kurzbericht "Untersuchung und Bewertung von Regionen mit potenziell geeigneten Wirtsgesteinsformationen"; Bundesanstalt für Geowissenschaften; Hannover; 2007; nach [BMWi2008]
- [BMWi2007] BMWi; „Schwerpunkte zukünftiger FuE-Arbeiten bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle (2007 - 2010) – Förderkonzept des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie, veröffentlicht vom Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe; Wassertechnologie und Entsorgung (PTKA-WTE); Karlsruhe; 2007
- [BMWi2008] BMWi, Endlagerung hochradioaktiver Abfälle in Deutschland – Das Endlagerprojekt Gorleben; 2008
- [Bräuer1994] V. Bräuer et al.; Endlagerung stark wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen Deutschlands – Untersuchung und Bewertung von Regionen in nicht salinaren Formationen; BGR-Bericht; Hannover; 1994; nach [BMWi2008]
- [Buda2006] R. A. Buda; Dissertation; Speciation of Pu(III) in the Environmental System Humic Substances-Groundwater-Kaolinite; Institut für Kernchemie; Mainz; 2006
- R. A. Buda et al.; Studies of the ternary systems humic substances – kaolinite – Pu(III) and Pu(IV) ;Radiochimica Acta; 96; 2008
- [Bundschuh2000] T. Bundschuh et al.; Application of LIBD to the determination of the solubility product of thorium(IV)-colloids; Radiochimica Acta; 88; 2000
- [Bürger2005] S. Bürger; Spurenanalyse von Uran und Plutonium sowie Speziationsuntersuchungen an Plutonium mit massenspektrometrischen und kapillarelektrophoretischen Methoden; Dissertation; Institut für Kernchemie; Mainz; 2005
- [Carbol2003] P. Carbol et al.; Deposition and distribution of Chernobyl fallout fission products and actinides in a Russian soil profile; Journal of Environmental Radioactivity; 68; 2003
- [Cho2006] H. R. Cho et al.; Redox behaviour of plutonium(IV) in acidic solutions”, In: Recent Advances in Actinide Science; The Royal Society of Chemistry, Spec. Publ. No. 305, RSC Publishing; 2006
- [Chopin2004] G. R. Chopin et al.; Actinide Chemistry: From Weapons to Remediation to Stewardship; Radiochimica Acta; 92; 2004

- [Chopin1997] G. R. Chopin et al.; Redox Speciation of Plutonium; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry; 221; 1997
- [Clark2000] D. L. Clark; The chemical complexities of plutonium; Los Alamos Science; 26; 2000
- [Cleveland1979] J. M. Cleveland; The Chemistry of Plutonium; Am. Nucl. Soc. 2<sup>nd</sup> ed.; 1979
- [Cochran1993] T. B. Cochran et al.; Radioactive Contamination at Chelyabinsk-65, Russia; Annual Review of Energy and the Environment; 18; 1993
- [Cohen1961a] D. Cohen; Electrochemical Studies of Plutonium Ions in Perchloric Acid Solution; Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry; 18, 1961
- [Cohen1961b] D. Cohen; The Absorption Spectra of Plutonium Ions in Perchloric Acid Solutions; Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry; 18, 1961
- [Cotton2006] S. Cotton; Lanthanide and Actinide Chemistry; 1. Auflage; John Wiley & Sons Ltd; 2006
- [Cunningham1949] B. B. Cunningham et al.; The First Isolation Of Plutonium; Journal of the American Chemical Society; 71; 1949
- [Dörfler1994] H. D. Dörfler; Grenzflächen und Kolloidchemie; VCH; 1994
- [Eichler1985] B. Eichler et al.; Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf; Bericht Nr. 560; 1985
- [Eichler1986] B. Eichler et al.; Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf; Bericht Nr. 6009; 1986
- [Eichler1996] B. Eichler et al.; Eine Atomstrahlquelle für Actinoide – Konzeption, Aufbau und Wirkungsweise; PSI Bericht 96-03; 1996
- [EncBrit] Encyclopedia Britannica
- [Engelberger2006] F. M. Engelberger; Diplomarbeit; Institut für Kernchemie; Mainz; 2006
- [Erdmann1998] N. Erdmann; Resonanzionisationsmassenspektroskopie zur Bestimmung der Ionisationsenergien von Berkelium und Californium und zur Spurenanalytik von Plutonium;Dissertation; Institut für Kernchemie; Mainz; 1998

- [Euratom1989] European Council; Council Regulation No. 3945/87 laying down the maximum permitted levels of radioactive contamination of foodstuffs and feedingstuffs following a nuclear accident or any other case of radiological emergency; Off J Eur Commun; L371/11; 1987; in der geänd. Fassung von Council Regulation 2218/89; Off J Eur Commun; L211/1; 1989
- [Fanghänel2003] Th. Fanghänel et al.; Nanoscopic approaches to aquatic plutonium chemistry; Actinide Research Quarterly, Nuclear Materials Research and Technology; Los Alamos National Laboratory; 2003
- [Funk1996] H. Funk; Dissertation; Abtrennung von Neptunium und Plutonium aus Umweltproben und deren Präparation zur Resonanz-Ionisations-Massenspektroskopie; Institut für Kernchemie; Mainz; 1996
- [Gautschi1997] A. Gautschi; Hydrogeology of the Opalinus Clay. Implications for radionuclide transport; Nagra Bulletin Board 31; 1997
- [Gehmecker1985] H. Gehmecker; Dissertation; Chemische Auftrennung der Wertigkeitsstufen des Plutoniums; Institut für Kernchemie; Mainz; 1985
- [GNS] website; Gesellschaft für Nuklear-Service mbH, [www.gns.de](http://www.gns.de)
- [Greenpeace] website; [www.greenpeace.de](http://www.greenpeace.de)
- [Grüning2001] C. Grüning; Dissertation, Spektroskopie und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektroskopie; Institut für Kernchemie; Mainz; 2001
- [Grüning2004] C Grüning et al.; Resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of plutonium with a new solid state laser system; International Journal of Mass Spectrometry; 235, 2004
- [Hahn1939] O. Hahn et al.; Über den Nachweis und das Verhalten der bei der der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle; Die Naturwissenschaften; 27; 1939
- O. Hahn et al.; Nachweis der Entstehung aktiver Bariumisotope aus Uran und Thorium durch Neutronenbestrahlung; Nachweis weiterer aktiver Bruchstücke bei der Uranspaltung; Die Naturwissenschaften; 27; 1939
- [Haigerloch] website; [www.haigerloch.de](http://www.haigerloch.de)

- [Hardy1973] E. P. Hardy et al.; Global inventory and distribution of fallout plutonium; Nature; 241; 1973
- [Harvey1993] B. R. Harvey et al.; Applied Radiation and Isotopes; 44; 957; 1993
- [Herforth1981] L. Herforth et al.; Praktikum der Radioaktivität und Radiochemie; Birkhäuser Verlag, Basel; 1981
- [Holleman1995] Holleman-Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie; 101.Aufl.; de Gruyter; Berlin; 1995
- [Hoth2007] P. Hoth et al.; Endlagerung stark wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen Deutschlands – Untersuchung und Bewertung von Tongesteinen; Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe; Hannover/Berlin; 2007; nach [BMWi2008]
- [Houk1980] R. S. Houk et al.; Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements; Analytical Chemistry; 52; 1980
- [Hruska2006] V. Hruska et al.; Simul 5 – free dynamic simulator of electrophoresis; Electrophoresis; 27; 2006
- [IAEA2000] website; IAEA PRIS; Power Reactor Information System; www.iaea.org
- [Irving1969] D. Irving; Der Traum von der deutschen Atombombe; rororo-Verlag; 1969
- [Jarvis1992] K. E. Jarvis et al.; Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; Chapman and Hall, New York; 1992
- [JNC-TDB] Japan Nuclear Cycle Organization; website; migrationdb.jnc.go.jp
- [Jourdan2006] M. Jourdan; Private Mitteilung; Inst. für Physik; 2006
- [Katz1986] Joseph J Katz; The chemistry of the actinide elements Vol. 1; Chapman and Hall; London; 1986
- [Keller1971] C. Keller; The Chemistry of the Transuranium Elements; Verlag Chemie; Weinheim; 1971
- [Kennedy1946] J. W. Kennedy et al.; Properties of Element 94; Physical Review; 70; 1946
- [Klopp1997] P. Klopp, Aufbau eines Festkörper-Lasersystems für die Resonanzionisations-Massenspektroskopie am Plutonium, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie; Mainz, 1997

- [Kockel1977] F. Kockel et al.; Langzeitlagerung radioaktiver Abfall. Katalog geeigneter geologischer Formationen in der Bundesrepublik Deutschland; unveröff. Bericht; BGR; Archiv-Nr. 0078512; Hannover; 1977; nach [BMWi2008]
- [Kockel1995] F. Kockel et al.; Endlagerung stark wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen Deutschlands – Untersuchung und Bewertung von Salzformationen; Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe; Hannover/Berlin; 1995; nach [BMWi2008]
- [Koelzer1989] W. Koelzer; KfK-Bericht 4516 (1989) nach [Urban1994]
- [Kuczewski2003] B. Kuczewski et al.; Separation of Plutonium and Neptunium Species by Capillary Electrophoresis-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Application to Natural Groundwater Samples; Analytical Chemistry; 75; 2003
- [Kuczewski2004] B. Kuczewski; Dissertation; Trennung der Oxidationsstufen des Plutoniums mit CE-ICP-MS und Untersuchung des Redoxverhaltens von Plutonium im Grundwasser; Institut für Kernchemie; Mainz; 2004
- [Landers1996] J. P. Landers; Handbook of Capillary Electrophoresis, Second Edition; CRC; 1996
- [Langmuir1997] D. Langmuir; Aqueous Environmental Geochemistry; Prentice Hall; 1997
- [Larosa1990] J. LaRosa et al.; Environmental Contamination following a major nuclear Accident; 1; 457; Vienna; 1990
- [Lenssen1991] Lenssen; Nuclear Waste: The Problem that Won't Go Away; Worldwatch Institute; Washington, D.C.; 1991
- [Leonhard1967] B.R. Leonhard; Plutonium Handbook; 1; 5; 1967
- [Lewis1967] F. Lewis; H-Bombe vermisst. Dokumentarbericht über den Atomunfall von Palomares; Bertelsmann; 1967
- [Lützenkirchen2006] K. Lützenkirchen; Private Mitteilung; J. V. Kratz; Inst. für Kernchemie; Mainz; 2006
- [Mahajan1989] G. R. Mahajan et al.; Interaction of Humic Acid with Plutonium(III); Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry; 137; 1989

- [Mansel1995] A. Mansel; Diplomarbeit; Abtrennung von Plutonium aus Umweltproben und Herstellung von Filamenten für die Resonanzionisationsmassenspektroskopie; Institut für Kernchemie; Mainz; 1995
- [Marquardt2004] C. M. Marquardt et al.; The Redox Behavior of Plutonium in Humic Rich Groundwater; *Radiochimica Acta*; 91; 2004
- [Marquardt2008] C. M. Marquardt et al., Migration of Actinides in the System Clay, Humic Substances, Aquifer; *Wissenschaftliche Berichte; FZKA 7407; INE; Karlsruhe; 2008*
- [McKay1993] J. McKay et al.; The behaviour of plutonium and americium in the shoreline waters of the Irish Sea: A review of Harwell studies in the 1990s; *Journal of Environmental Radioactivity*; 18; 1993
- [Meitner1939] L. Meitner et al.; Disintegration of uranium by neutrons: a new type of nuclear reaction; *Nature*; 143; 1939
- [Montero2001] P. R. Montero et al.; Plutonium contamination from accidental release or simply fallout: study of soils at Palomares (Spain); *Journal of Environmental Radioactivity*; 55; 2001
- [Morss2006] L. R. Morss et al.; *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements; 3. Auflage; Springer; 2006*
- [Muramatsu2000] Y. Muramatsu et al.; Concentrations of <sup>239</sup>Pu and <sup>240</sup>Pu and their isotopic ratio determined by ICP-MS in soils collected from the Chernobyl 30-km zone; *Environmental Science and Technology*; 34; 2000
- [Nebel1961] E. Nebel et al.; *Kernenergie* 4; 15; 1961
- [Neck2007] V. Neck et al.; Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of PuO<sub>2+x</sub>(s, hyd); *Radiochimica Acta*; 95; 2007
- [Nitsche1988] H. Nitsche et al.; Determination of Plutonium Oxidation States at Trace Level Pertinents to Nuclear Waste Disposal, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*; 124; 1988
- [Olesik1995] J. W. Olesik et al.; Capillary Electrophoresis Inductively Coupled Plasma Spectrometry for Rapid Elemental Speciation; *Analytical Chemistry*; 67; 1995

- [Pawlak2009] A. Pawlak et al.; Uranverein: Die Würfel sind zerfallen; Physik Journal; 5; 2009
- [Pearson1998] F.J. Pearson; Opalinus Clay, experimental water A1-Type; Version 980318; PSI Internal Report TM-44-98-07, PSI, Villigen, Schweiz
- [Peuser1981] P. Peuser et al.; Methods Low-Level Counting Spectrometry; Proceedings Int. Symposium; 257 (Eng.); IAEA; Vienna; Austria; 1981
- [Pfennig2006] G. Pfennig et al.; Karlsruher Nuklidkarte; 7. Auflage; Marktdienste Haberbeck; 2006
- [Piet2006] Piet van Belle; Private Mitteilung; J. V. Kratz; Inst. für Kernchemie; Mainz; 2006
- [Pitois2002] A. Pitois; Diplomarbeit; Trennungsgang des Plutoniums: Anwendung für Umweltproben; Institut für Kernchemie; Mainz; 2002
- [Pluto1967] Plutonium as a reactor fuel; Symposium by the IAEA in Brussels 1967; Vienna; 1967
- [Prange1999] A. Prange et al.; A New Interface for Combining Capillary Electrophoresis with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; 364; 1999
- [Reiller2007] P. Reiller et al.; Conditional Stability Parameters for the Actinides(IV)-Humic Acid System: A Research for Consistency; Migration'07; München; 2007
- [Schmeide2005] K. Schmeide et al.; Neptunium(IV) complexation by humic substances studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy; Radiochimica Acta; 93; 2005
- [Seaborg1946] G. T. Seaborg et al.; Radioactive Element 94 from Deuterons on Uranium; Physical Review; 69; 1946
- [Seaborg1954] G. T. Seaborg et al.; The Actinide Elements 1<sup>st</sup> ed.; New York; 1954
- [Seaborg1990] G. T. Seaborg et al.; The elements beyond uranium; Wiley; New York; 1990.
- [Seibert2001] A. Seibert et al.; Complexation Behavior of Neptunium with Humic Acid; Radiochimica Acta; 89; 2001
- [Silva2002] Silva, R. J. et al.; Advances in plutonium chemistry: 1967-1997; Environmental Chemistry; Chapter 6; 89; 2002
- [Skoog1996] D. Skoog et al.; Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendung; 1996

- [Solatie2002] D. Solatie et al.; Sample Preparation Methods for the Determination of Plutonium and Strontium in Environmental Samples by Low Level Liquid Scintillation Counting and  $\alpha$ -Spectrometry; Radiochimica Acta; 90; 2002
- [Spiegel2008] website, [www.spiegel.de/wissenschaft/mensch/0,1518,589958,00.html](http://www.spiegel.de/wissenschaft/mensch/0,1518,589958,00.html)
- [Stumpf2005] T. Stumpf et al.; Uptake of Trivalent Actinides (Cm(III)) by Hardened Cement Paste: A Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) Study; Migration 2005; Avignon; 2005
- [Takeno2005] N. Takeno; Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases; Geological Survey of Japan Open File Report No.419; National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments; 2005
- [Taylor2000] H. E. Taylor; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Practices and Techniques; Academic Pr. Inc.; 2000
- [Thompson1897] J. J. Thompson; Cathode Rays; Philosophical Magazine; 1897
- [Thörle2008] P. Thörle; Private Mitteilung; NAA; Institut für Kernchemie; Mainz; 2008
- [Trautmann2004] N. Trautmann, et al.; Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS); Analytical and Bioanalytical Chemistry 378; 2004
- [Urban1994] F.-J. Urban; Resonanzionisationsmassenspektroskopie an Plutonium mit einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer; Dissertation; Institut für Physik; Mainz; 1994
- [Valentine2002] H. C. Valentine; Relevance of Nuclear Weapons Clean-up Experience to Dirty Bomb Response; website; Lawrence Livermore National Laboratory; [https://eed.llnl.gov/ans/2002/vantine/vantine\\_ans\\_2002.pdf](https://eed.llnl.gov/ans/2002/vantine/vantine_ans_2002.pdf)
- [VanLoon2003] L. van Loon et al.; Diffusion of HTO,  $^{36}\text{Cl}$  and  $^{125}\text{I}$  in Opalinus Clay samples from Mont Terri; Journal of Contaminat Hydrology; 61; 2003
- [Wallenius2005] M. Wallenius; Private Mitteilung, Institut für Transurane , Karlsruhe; 2005
- [Wendt2003] K. D. A. Wendt et al.; Laser resonance ionization for efficient and selective ionization of rare species; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research; B 204; 2003

- [Winkler2004] S. Winkler et al.; Developing a detection method of environmental  $^{244}\text{Pu}$ ; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research; B223 - 224; 2004
- [Wunderlich2006] T. Wunderlich; Abtrennung von Plutonium aus Umweltproben; Diplomarbeit, Institut für Kernchemie; Mainz, 2006
- [Wunderlich2008] T. Wunderlich et al.; Einrichtung eines neuen Laserlabors für die RIMS und SIMS; Jahresbericht; Institut für Kernchemie; 2008
- [Zanini2003] A. Zanini; 28th International Cosmic Ray Conference; 2003

