

**”Spurenanalyse von Uran und Plutonium sowie
Speziationsuntersuchungen an Plutonium mit
massenspektrometrischen und
kapillarelektrophoretischen Methoden”**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

”Doktor der Naturwissenschaften”

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

Stefan Bürger

geb. in Mainz

Mainz, 2005

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	3
2 Kapillarelektrophorese (CE & CE-ICP-MS) und Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS)	10
2.1 Kapillarelektrophorese (CE & CE-ICP-MS)	10
2.1.1 Allgemeines	10
2.1.2 Prinzip der Kapillarelektrophorese	11
2.1.3 Aufbau des Messsystems (CE und CE-ICP-MS)	14
2.1.4 Messvorbereitungen, -prozedur und Datenauswertung	17
2.2 Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS)	21
2.2.1 Allgemeines	21
2.2.2 Prinzip der RIMS	22
2.2.3 Aufbau des Messsystems	25
2.2.4 Messvorbereitungen, -prozedur und Datenauswertung	33
3 Spurenanalyse von Uran und Plutonium mittels RIMS	37
3.1 Spurenanalyse von Uran	37
3.1.1 Allgemeines	37
3.1.2 Laserspektroskopische Untersuchungen zur Vorbereitung der Spurenanalyse von Uran mittels RIMS	43
3.2 Spurenanalyse von Plutonium	50
3.2.1 Allgemeines	50
3.2.2 Ultraspurenanalyse von Plutonium in panzerbrechender Uranmunition aus dem Kosovo-Konflikt	58
3.2.3 Ultraspurenanalyse von Plutonium in Wasser- und Klärschlammproben aus Rheinland-Pfalz	63
4 Speziation von Plutonium in Wechselwirkung mit Huminstoffen und Ton (Kaolinit)	69
4.1 Allgemeines	69
4.2 Redoxkinetik von Gorleben-Fulvinsäure mit Plutonium	74
4.3 Sorption von Plutonium an Kaolinit	81

4.4	Untersuchungen zur Migration von Plutonium in Granitgestein des Grimsel Felslabors	90
5	Offline-Kopplung der Kapillarelektrophorese an die Resonanz- ionisationsmassenspektrometrie (CE-RIMS offline)	95
5.1	Allgemeines	95
5.2	Prinzip der Offline-Kopplung der CE an die RIMS	96
5.3	Erste Validierung der Methode und Abschätzung der Nachweis- grenze	99
6	Zusammenfassung und Ausblick	102
	Anhang	104
A	Literatur	104
B	Abbildungsverzeichnis	118
C	Tabellenverzeichnis	120

Zusammenfassung

Die Elemente Uran und Plutonium besitzen seit Entdeckung der Kernspaltung und der technischen Nutzung der Kernenergie eine globale Bedeutung. So trägt Plutonium hauptsächlich zur Radiotoxizität von abgebrannten Brennelementen bei und erfordert im Falle einer Endlagerung in einer tiefen geologischen Formation einen sicheren Verschluss für bis zu einer Million Jahre. Das Wissen über die vorliegenden chemischen Spezies ist dabei entscheidend für das Verständnis der chemisch-physikalischen Wechselwirkungen im jeweiligen geochemischen System, insbesondere mit dem Wirtsgestein (hier Ton) und den allgegenwärtigen Huminstoffen (hier Fulvinsäure). Längerfristig sind so Vorhersagen über einen Transport des hochradioaktiven Abfalls nach Auslaugung und Austritt aus einem Endlager bis in die Biosphäre möglich. Gerade der Ultraspurenbereich, im Fernfeld eines Endlagers zu erwarten, ist dabei von besonderem Interesse. Darüber hinaus machen nuklearforensische Untersuchungen – in Hinblick auf illegal benutztes Nuklearmaterial, Schmuggel oder Nuklearterrorismus – zur Bestimmung der Herkunft, des Alters oder der Radiotoxizität isotopenselektive Nachweismethoden im Ultraspurenbereich notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierfür die Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS) zur isotopenselektiven Spuren- und Ultraspurenanalyse von Uran und Plutonium sowie die Kapillarelektrophorese (CE) gekoppelt an die induktiv gekoppelte Plasma (ICP)-Massenspektrometrie (CE-ICP-MS) zur Speziation von Plutonium eingesetzt.

Für den isotopenselektiven Nachweis von Ultraspurenmengen von Uran mittels RIMS wurden vorbereitende Studien durchgeführt und mehrere zweifach resonante Anregungsleitern mit nichtresonanter Ionisation untersucht. Eine Effizienz von 10^{-10} bei einer Nachweisgrenze von 10^{12} Atomen ^{238}U konnte erzielt werden. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Radiochemie, TU München, wurde mittels RIMS die Isotopenzusammensetzung von Plutonium, abgetrennt aus einem panzerbrechenden Urangeschoss aus dem Kosovokonflikt, bestimmt und dieses als Waffenplutonium mit einem Gehalt von 15 pg ^{239}Pu pro g Uran identifiziert. Rückschlüsse über Herkunft und Alter des Plutoniums konnten daraus gewonnen werden. Für Studien zur Umweltüberwachung von Plutonium in Rheinland-Pfalz wurden Grund-, Oberflächen- und Klärwasserproben mittels RIMS untersucht. Oberhalb der Nachweisgrenze von $\approx 10^7$

Atomen ^{239}Pu /500 mL konnte kein signifikanter Gehalt bestimmt werden. Zusätzlich wurden Klärschlammproben untersucht, wobei in einer Probe $5,1 \cdot 10^7$ Atome ^{239}Pu /g gemessen wurde, was auf eine Anreicherung von Pu im Klärschlamm aus großen Wasservolumina hindeuten könnte.

Speziationsuntersuchungen von Plutonium in Kontakt mit Fulvinsäure und dem Tonmineral Kaolinit wurden in Hinblick auf die Wechselwirkungen im Umfeld eines nuklearen Endlagers durchgeführt. Die Redoxkinetik von Pu(VI) in Kontakt mit Gorleben-Fulvinsäure zeigt eine mit steigendem pH zunehmend schnellere und vollständige Reduktion und ein vergleichbares Verhalten zur Huminsäure. Für ein Plutoniumgemisch aus allen vier umweltrelevanten Oxidationsstufen in Kontakt mit Gorleben-Fulvinsäure konnte nach ca. 1 Monat Kontaktzeit eine fast vollständige Reduktion zum tri- und tetravalenten Plutonium beobachtet werden. Sorptionsuntersuchungen der stabilsten Oxidationsstufe, Pu(IV), in Kontakt mit Kaolinit bei pH = 0 bis 13 im Konzentrationsbereich 10^{-7} bis 10^{-9} mol/L verdeutlichen das ausgeprägte Sorptionsverhalten von Pu(IV) (ca. 60% bis 90% Sorption) im umweltrelevanten pH-Bereich bei einem Einsetzen der Sorption bei pH = 0 bis 2. Im Rahmen des "Colloid and Radionuclide Retardation" (CRR) Experiments im Felslabor Grimsel, Schweizer Alpen, wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Nukleare Entsorgung, Karlsruhe, die kolloidgetragene Migration von Pu(IV) in einem Grundwasserstrom durch Scherzonen im Granitgestein unter umweltrelevanten Bedingungen untersucht. Bei Zugabe von im Grundwasser stabilen Bentonitkolloiden – Bentonit wird als ein geeignetes Verschlussmaterial für nukleare Abfälle erforscht – konnte ein erhöhter Transport des Pu(IV) beobachtet werden, der durch Sorption des Plutoniums an die mobilen Kolloide hervorgerufen wird.

Zur Speziation von Plutonium im Ultraspurenbereich wurde im Rahmen dieser Arbeit an der Entwicklung der Kopplung der CE mit der sehr sensitiven RIMS gearbeitet. Das Prinzip der offline-Kopplung basiert auf dem Sammeln der zu unterschiedlichen Zeiten am Ende der Kapillare eluierten Oxidationsstufen in einzelnen Fraktionen. Aus jeder Fraktion wird ein eigenes Filament hergestellt und mit RIMS auf seinen Plutoniumgehalt untersucht. Eine erste Validierung der Methode konnte durch Bestimmung der Oxidationsstufenzusammensetzung eines bekannten Gemischs erfolgreich für einen Gehalt von ca. $6 \cdot 10^9$ Atomen ^{239}Pu durchgeführt werden. Dies stellt einen möglichen Zugang zu dem erwartenden Konzentrationsbereich im Fernfeld eines Endlagers dar.

1 Einleitung

Gegen Ende des Jahres 1938 gelang O. Hahn und F. Straßmann durch Neutronenbestrahlung von Uran die Identifizierung von Reaktionsprodukten, die "die Eigenschaften des Bariums" haben und eine bis zu jener Zeit nicht vorstellbaren Spaltung des Urankerns in kleinere Bruchstücke nahelegte. "Als der Physik in gewisser Weise nahestehende "Kernchemiker" können wir uns zu diesem, allen bisherigen Erfahrungen der Kernphysik widersprechenden Sprung [einer Spaltung des Urankerns] noch nicht entschließen" (Hahn und Strassmann, 1939a). Die im darauffolgenden Jahr unter anderem von L. Meitner und O. Frisch durchgeführten Arbeiten bewiesen die Entdeckung der Kernspaltung (Hahn und Strassmann, 1939b), (Meitner und Frisch, 1939), (Frisch, 1939) und die damit verbundene Freisetzung großer Mengen an Energie. F. Joliot und Mitarbeiter wiesen im gleichen Jahr auf die Möglichkeit einer Kettenreaktion durch Spaltung des Urans aus den daraus wiederum freigesetzten Neutronen hin (Joliot *et al.*, 1939) und E. Fermi und Mitarbeiter entwickelten in Chicago, USA, den ersten Nuklearreaktor, der am 2. Dezember 1942 das erste mal kritisch wurde. Am 16. Juli 1945 explodierte in der Wüste von New Mexiko, USA, die erste Spaltbombe. Diese Ereignisse werden rückblickend als der Beginn des Atomzeitalters angesehen.

Die technische Nutzung der Radioaktivität, der radioaktiven Strahlung und der Kernspaltung besitzt heute in vielen Bereichen des menschlichen Lebens eine wichtige Rolle.

In der Medizin (Möbius und Keller, 2001a), speziell in der Radiologie und Nuklearmedizin, sind Diagnoseverfahren wie das PET (positron emission tomography), SPECT (single photon emission computer tomography), Computertomographie oder die Lungenfunktionsmessung mittels radioaktiver Edelgase nicht mehr wegzudenken. Dies gilt auch in der Therapie, insbesondere in der Krebsbehandlung. Hier sind die Strahlentherapie, Neutroneneinfangtherapie, Radioimmunotherapie oder die Schwerionentherapie zu nennen.

Neben der Kernspaltung zur Energiegewinnung sind in der technischen Anwendung (Möbius und Keller, 2001b) der Einsatz von Radioaktivität und radioaktiver Strahlung für Materialanalysen, wie Dickemessungen, Verschleißmessungen oder Leckstellensuche, für Radionuklidbatterien, unter anderem bei Weltraummissionen, als Rauchmelder oder zur Detektion von Landminen und

Explosivstoffen zu nennen. Die Methode der Neutronenenergiemoderation ist eine auf Wasserstoff sensitive Technik, die seit vielen Jahren bei der Messung des Feuchtigkeitsgehalts in Agrarlandböden oder zur Erfassung des Ölgehalts in Bohrlöchern Anwendung findet. Weitere Einsatzgebiete sind die Sterilisation und Haltbarmachung von Lebensmitteln, als Leit- und Tracerisotope zur Erforschung von biologischen, chemischen, geologischen oder ozeanographischen Kreisläufen, zur Altersdatierung von kosmologischen, geologischen oder archeologischen Proben, sowie der zerstörungsfreien Untersuchung von Kunstgegenständen und archeologischen Funden auf Herkunft oder Echtheit. Ebenso erlaubt der radioaktive Zerfall den Nachweis einzelner Atome und damit unter anderem die Erforschung der künstlich hergestellten schwersten Elemente (Transactinide, Ordnungszahl $Z > 103$) des Periodensystems.

Neben der im Nachfolgenden beschriebenen Gewinnung von elektrischer Energie durch Kernspaltung wird die technische Nutzung der Kernfusion und die Entwicklung von Fusionreaktoren als eine Alternative zur Bereitstellung von Kernenergie für die Zukunft erforscht und entwickelt. Anzumerken sei, dass bereits 1934, also ein halbes Jahrzehnt vor der Entdeckung der Kernspaltung, M. Oliphant, P. Harteck und E. Rutherford am Cavendish Laboratory, England, als erste experimentell die (thermonukleare) Kernfusion mittels schwerem Wasser demonstrierten (Oliphant *et al.*, 1934), dessen Potential zur Gewinnung von Energie jenes der Kernspaltung übertrifft.

Über die genannten medizinischen und technischen Nutzungen der Radioaktivität und radioaktiver Strahlung hinaus kommt der Kernspaltung eine große Bedeutung für die Bereitstellung elektrischer Energie zu. Als nuklearer Brennstoff wird zur Zeit hauptsächlich Uran eingesetzt. Das Uran durchläuft von der Gewinnung über die Nutzung im Kernkraftwerk bis zur Endlagerung als nuklearer Abfall den sogenannten nuklearen Brennstoffkreislauf.

Uran wird in Lagerstätten abgebaut, vorbehandelt, auf den notwendigen Anteil (mit thermischen Neutronen) spaltbaren ^{235}U angereichert und zu Brennelementen verarbeitet. Die Gewinnung der elektrischen Energie im Kernkraftwerk durch die kontrollierte Kettenreaktion mittels neutroneninduzierter Kernspaltung führt zu einem Abbrand des Kernbrennstoffs ^{235}U und der Produktion von einer Vielzahl von Spaltprodukten und längerlebiger Actiniden, darunter Neptunium und Plutonium. Durch Neutroneneinfang des ^{235}U wird das langlebige ^{236}U gebildet, das durch erneuten Neutroneneinfang das

$^{237}\text{Uran}$ erzeugt, welches zum langlebigen $^{237}\text{Neptunium}$ zerfällt (siehe Abbildung 1). Ebenso entsteht durch Neutroneneinfang aus $^{238}\text{Uran}$ das $^{239}\text{Uran}$, welches über das $^{239}\text{Neptunium}$ in $^{239}\text{Plutonium}$ zerfällt. Die höheren, zu meist sehr langlebigen Plutoniumisotope $^{240}\text{Plutonium}$ bis $^{244}\text{Plutonium}$ werden durch weiteren Neutroneneinfang aus ^{239}Pu erbrütet. Darüber hinaus kommt es durch β^- -Zerfall des $^{241}\text{Plutonium}$ und $^{243}\text{Plutonium}$ zur Bildung von Americium und in Folge auch von Curium. Diese α -strahlenden Actiniden, Neptunium, Plutonium, Americium und Curium, mit Halbwertszeiten von bis zu vielen Millionen Jahren, tragen hauptsächlich zur Radiotoxizität (Giftigkeit radioaktiver Materialien) von abgebrannten Brennelementen bei (siehe unten).

Der Kernbrennstoff kann nun über die Wiederaufarbeitung, also der Abtrennung der Spalt-, Zerfallsprodukte und der Actiniden, in den Brennstoffkreislauf rückgeführt werden. Zusammen mit einigen Prozent wiedergewonnenem Plutonium, dessen Isotope $^{239}\text{Plutonium}$ und $^{241}\text{Plutonium}$ ebenso (mit thermischen Neutronen) spaltbar sind und zur Energiegewinnung beitragen, wird es zu Uran-Plutonium-Mischoxid (MOX)-Brennelementen verarbeitet und erneut in Kernkraftwerken eingesetzt. Eine Wiederaufarbeitung von Brennelementen in deutschen Reaktoren ist mit Beschluss vom April 2002 (Novellierung des Atomenergiewetzes) ab 1. Juli 2005 gesetzlich nicht mehr zulässig (Beckmerhagen *et al.*, 2004). Neuere Reaktorgenerationen oder alternative Reaktortypen, wie der Thorium-Hochtemperaturreaktor oder Beschleuniger gestützte Reaktoren ADS (accelerator driven systems), setzten sich zum Ziel, den nuklearen Brennstoff effizienter zu nutzen und damit die Menge an hochradioaktivem Abfall zu verringern oder gar durch Transmutation (Kernumwandlungen) die langlebigen und radiotoxischen Actiniden in kurzlebige Nuklide umzuwandeln (Knebel und Heusener, 2001). Nach der Novellierung des Atomenergiewetzes ist in Deutschland nur die direkte Endlagerung von Brennelementen in einer tiefen geologischen Formation gesetzlich zulässig (Beckmerhagen *et al.*, 2004).

Die durch den Abbrand der Brennelemente in einem Kernreaktor entstehenden langlebigen α -strahlenden Actiniden, darunter Neptunium, Plutonium und Americium, tragen hauptsächlich zur Radiotoxizität von abgebrannten Brennelementen bei (siehe Abbildung 2) (Gompper, 2001). Die Spaltprodukte zerfallen innerhalb eines Zeitraums von ca. 500 bis 1000 Jahren auf das Radiotoxizitätslevel von natürlichem Uran. Die Actiniden, darunter Plutonium und Americium, und die entstehenden Zerfallsprodukte erreichen dagegen

nes robusten Multibarrierensystems, bestehend aus Verschlussbehältern, Verfüllmaterial, technischer und geotechnischer Barrieren, sowie dem Wirtsgestein und Deckgebirge zum Einschluss des Abfalls verfolgt und erforscht (Kim *et al.*, 2001), (Closs, 2001). Derzeit existiert kein genehmigtes Endlager zur Einlagerung hochradioaktiver Abfälle in Deutschland, die Errichtung und Eröffnung eines solchen ist bis zum Jahr 2030 in Deutschland geplant (Beckmerhagen *et al.*, 2004).

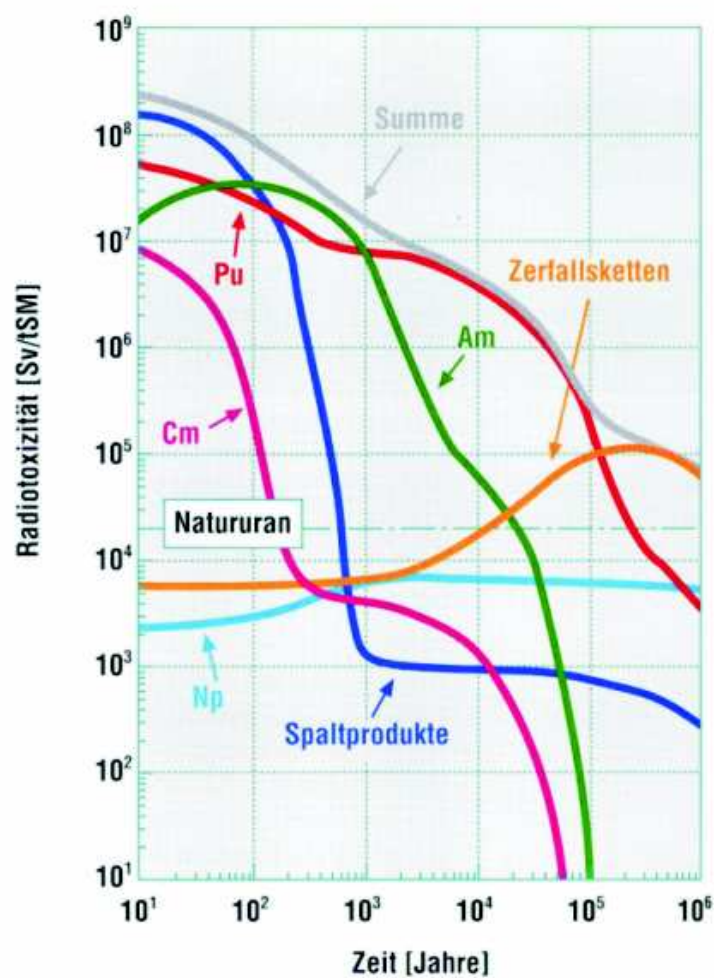


Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf des Radiotoxizitätsinventars (in Sievert Sv pro Tonne Schwermetall tSM) von einer Tonne abgebranntem Kernbrennstoff aus einem modernen Druckwasserreaktor (Anfangsgehalt: 4% ^{235}U , Abbrand: 40 GWd/t, Radiotoxizität bezogen auf Ingestion) (Gompper, 2001)

Das Verhalten der Actiniden in der Umwelt ist in Hinblick auf eine mögliche Auslaugung und Freisetzung von hochradioaktivem Abfall aus einem Endlager

in die Geo- und/ oder Biosphäre gerade bei sehr niedrigen Konzentrationen unterhalb oder im Bereich der Löslichkeitsgrenze ($10^{-7} - 10^{-11}$ mol/L für Pu(IV) $\text{pH} > 4$ (Knopp *et al.*, 1999), (Neck und Kim, 2001), (Kulyako *et al.*, 2002)) von besonderer Bedeutung. Gleichzeitig ist das Wissen über die vorliegenden chemischen Spezies, die Speziation, entscheidend für die Vorhersage der chemisch-physikalischen Wechselwirkungen im jeweiligen geochemischen System und damit auch der Migration der Actiniden von einem möglichen Endlagerstandort bis in die Biosphäre (siehe Kapitel 4).

Unter chemischer Speziation, insbesondere der Speziationsanalyse, versteht die "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC) die Bestimmung

- der Isotopenzusammensetzung
- der Oxidationsstufen und elektronischen Zuständen
- der Komplex- und Molekülstruktur

des oder der chemischen Elemente von Interesse (Templeton *et al.*, 2000). Eine chemische Spezies ist hiernach eine Substanz, die sich in eine oder mehrere der drei genannten Punkte einordnet.

Gerade aber im Bereich oder unterhalb der Löslichkeitsgrenze (Fernfeld eines Endlagers) sind alle bis jetzt etablierten Methoden zur Speziation von zum Beispiel Plutonium unzureichend (siehe Kapitel 5) und machen somit den im Fall eines unerwünschten Austritts von Plutonium zu erwartenden Konzentrationsbereich im Fernfeld eines Endlagers experimentell nicht zugänglich. Modelltheoretische Vorhersagen zur Beurteilung der Langzeitsicherheit eines Endlagers sind daher schwierig und experimentell nur teilweise überprüfbar.

Die Elemente Uran und Plutonium sind aufgrund ihrer Spaltbarkeit, der daraus resultierenden Energiefreisetzung und dem Gefahrenpotenzial von globaler politischer Bedeutung. Die kritische Masse von zum Beispiel ^{239}Pu und ^{235}U kann auf unter 1 kg reduziert werden, daher unterliegen Uran und Plutonium strengen internationalen Überwachungen (Lovins, 1980), (Cochran, 1995), (Donohue, 1998). Die nukleare Forensik versucht mit analytischen Methoden, hauptsächlich radiometrischen und massenspektrometrischen, illegal benutztes Nuklearmaterial zu ermitteln, meist im Zusammenhang mit Nuklearschmuggel, Nuklearterrorismus oder Proliferation, und dieses auf Herkunft, Al-

ter, Radiotoxizität, Abbrand und ausgesetztem Neutronenfluss, chemischer Behandlung, oder Herstellung und Hersteller zu charakterisieren (siehe Kapitel 3).

Methoden der Speziation und der Spuren- und Ultraspurenanalytik von Radionukliden werden im Rahmen dieser Arbeit auf Fragestellungen der Endlagerung hochradioaktiver, wärmeentwickelnder Abfälle sowie der nuklearen Forensik angewandt und weiterentwickelt. Im Mittelpunkt stehen die Elemente Uran und Plutonium.

2 Kapillarelektrophorese (CE & CE-ICP-MS) und Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS)

2.1 Kapillarelektrophorese (CE & CE-ICP-MS)

2.1.1 Allgemeines

Die Möglichkeit, individuelle chemische Komponenten (Spezies) einer Probe zu trennen und zu quantifizieren, ist eine der wichtigsten Anforderungen und Herausforderungen in der analytischen Chemie. Zu Anfang des 20. Jahrhunderts wurden als Trennmethode hauptsächlich die Filtration, Zentrifugation, Fällung und Kristallisation eingesetzt. Modernere Methoden wie Zentrifugation, Chromatographie (in der Gas- oder Flüssigphase) oder Elektromigration (Elektrophorese) (Landers, 1997) nutzen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der zu trennenden Spezies.

Der Ausdruck Elektrophorese wurde erstmals von L. Michaelis 1909 gebraucht, als er die Trennung von Proteinen aufgrund ihres isoelektrischen Punktes entdeckte. Erste Versuche zur elektrophoretischen Trennung von Proteinen wurden 1937 von A. Tiselius durchgeführt. Danach wurde die Eignung der Papierelektrophorese, also die Trennung mittels Papierstreifen, für eine Vielzahl von Molekülen gezeigt. Die steigende Nachfrage nach hochauflösenden Trennungen und quantitativ präzisen Bestimmungen von Biopharmaka und toxischen Substanzen in Abfällen und in der Umwelt trug zur Verbreitung der Kapillarelektrophorese (CE) bei. Die CE stellt heute eine der leistungsfähigsten Trennmethode für flüssige Proben dar (Cornelis *et al.*, 2003). Sie zeigt im Gegensatz zur high performance liquid chromatography (HPLC), eine weit verbreitete Trenn- und Speziationsmethode, eine geringere Beeinflussung des existierenden chemischen Gleichgewichts zwischen den zu bestimmenden Spezies (Cornelis *et al.*, 2003). Die CE findet in einem weiten Spektrum Anwendung, angefangen vom Nachweis und der Bestimmung von toxischen Substanzen in der Umwelt, bis zur Analyse von Komponenten in einer einzelnen biologischen Zelle oder dem Auffinden von veränderten Proteinen oder DNA-Fragmenten in der klinischen Chemie (Landers, 1997).

2.1.2 Prinzip der Kapillarelektrophorese

Die Kapillarelektrophorese (CE), genauer die Kapillarzonenelektrophorese, nutzt die unterschiedliche Ionenmobilität geladener Teilchen, hier die chemische Spezies, in einem Elektrolyten bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes.

Das geladene Teilchen erfährt in einem konstanten elektrischen Feld \vec{E} eine Kraft \vec{F} abhängig von seiner Ladung $z_{Ion} e$ mit e der Elementarladung.

$$\vec{F} = z_{Ion} e \vec{E} \quad (1)$$

Unter der Annahme, dass auf das sich bewegende Teilchen mit Stokes-Radius r_{Ion} (hier einschließlich Hydratradius) konstanter Geschwindigkeit v_{Ion} im Elektrolyten mit Viskosität η eine Stoke'sche Reibungskraft \vec{F}_R wirkt,

$$\vec{F}_R = 6 \pi r_{Ion} \eta \vec{v}_{Ion} \quad (2)$$

ergibt sich im Gleichgewicht aus Gleichung 1 und 2

$$\mu_{Ion} = \frac{|\vec{v}_{Ion}|}{|\vec{E}|} = \frac{z_{Ion}}{r_{Ion}} \cdot \frac{e}{6 \pi \eta} \quad (3)$$

mit μ_{Ion} der elektrophoretischen Mobilität. Die Ladung des Teilchens z_{Ion} entscheidet über die Richtung der Bewegung relativ zum angelegten elektrischen Feld \vec{E} und das Verhältnis der effektiven Ladung zum Stokes-Radius z_{Ion}/r_{Ion} über die Geschwindigkeit \vec{v}_{Ion} . Es kommt somit zu einer Trennung der Analyten (Spezies) mit unterschiedlicher Mobilität μ_{Ion} aufgrund ihrer unterschiedlichen Retentionszeiten in der Kapillare. Diese Eigenbewegung der geladenen Spezies durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird von einer weiteren Geschwindigkeitskomponente, dem elektroosmotischen Fluss (EOF), überlagert (siehe unten). Typischerweise wird eine Hochspannung von (20 – 30) kV (Cornelis *et al.*, 2003) zur Erzeugung des elektrischen Feldes an die Kapillare angelegt.

Eine schematische Darstellung der Methode der CE findet sich in Abbildung 3. Über eine Injektion wird die flüssige Probe in die zuvor mit dem Elektrolyten gefüllte Kapillare eingebracht und anschließend wird das Injektionsende der Kapillare wieder in Kontakt mit dem Elektrolytvorrat gebracht. Durch Anlegen der Hochspannung werden die verschiedenen Spezies aufgrund ihrer unterschiedlichen Mobilität im Elektrolyten getrennt und treten zu unterschiedlichen Retentionszeiten am Ende der Kapillare aus. Über eine geeignete

Detektionsmethode erfolgt der anschließende Nachweis der einzelnen Spezies.

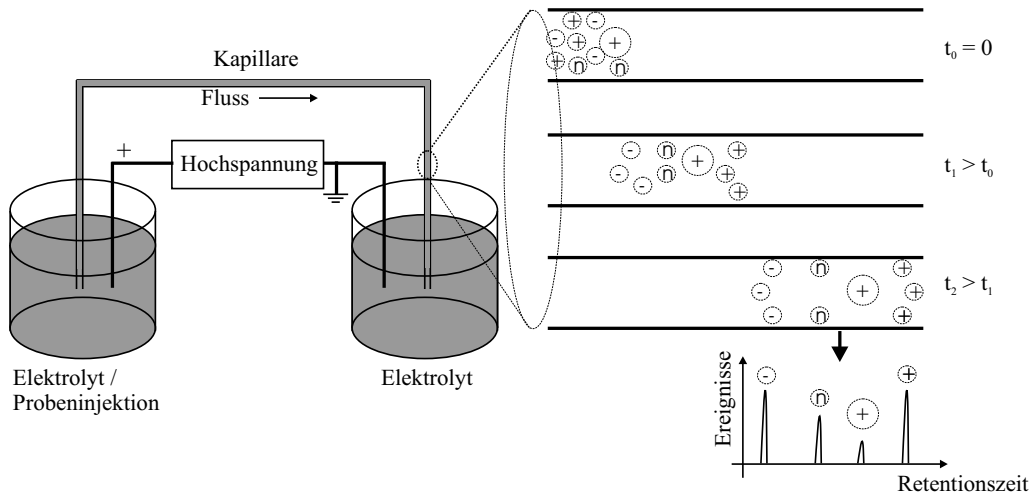


Abbildung 3: Prinzip der Kapillarelektrophorese (CE) (nach Landers (1997))

Die Injektion der Probenflüssigkeit in die Kapillare kann durch Anlegen eines Überdrucks am Kapillarenanfang oder einem Unterdruck am Kapillarende erfolgen, die sogenannte hydrostatische Injektion. Alternativ kann durch Einstellen einer Höhendifferenz des Kapillarenanfangs zum -ende eine hydrodynamische Injektion erfolgen, wodurch die Gravitation die Probenflüssigkeit in die Kapillare drückt. Bei einer homogenen Probenzusammensetzung wird bei den beiden genannten Injektionsprinzipien die Probe auch repräsentativ für ihre Zusammensetzung in die Kapillare injiziert.

Das Injektionsvolumen V_{Inj} der hydrostatischen Methode kann für einen laminaren Fluss in einer Kapillare mit innerem Radius r_{Kap} , Länge L_{Kap} , Differenzdruck Δp , Injektionszeit t_{Inj} und Viskosität des Elektrolyten η (das Volumen der Probe ist wesentlich kleiner als das Gesamtvolumen der Kapillare, das vom Elektrolyten ausgefüllt ist) durch die Hagen-Poiseuille'sche Gleichung abgeschätzt werden.

$$V_{Inj} = \frac{\Delta p \pi r_{Kap}^4 t_{Inj}}{8 \eta L_{Kap}} \quad (4)$$

Bei der hydrodynamischen Methode ist der Differenzdruck Δp durch die Höhendifferenz Δh zwischen Kapillarenanfang und -ende, der Erdbeschleunigung $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ und der Dichte der Injektionsflüssigkeit ρ_{Probe} durch nachstehende Gleichung gegeben.

$$\Delta p = \rho_{Probe} g \Delta h \quad (5)$$

Typische Injektionsvolumina sind 5 bis 50 nl (Cornelis *et al.*, 2003). Dieses kleine Probenvolumen sowie der niedrige Bedarf an Elektrolyt stellt einen der größten Vorteile der CE dar.

Eine weite Verbreitung in der CE haben Kapillaren aus Quarzglas (fused silica). Sie besitzen typischerweise einen inneren Radius r_{Kap} von 20 bis 100 μ , die Länge der Kapillare variiert je nach Anwendung und liegt im Bereich von 20 bis 100 cm (Landers, 1997). Das hohe Oberflächen zu Volumenverhältnis einer Kapillare erlaubt einen sehr effizienten Abtransport von Joule'scher Wärme, die einer Trennleistung durch daraus resultierender erhöhter Diffusion der Analyten entgegenwirkt.

Neben der Eigenbewegung der geladenen Spezies im elektrischen Feld tritt eine zusätzliche Geschwindigkeitskomponente aufgrund des sogenannten elektroosmotischen Flusses (EOF) auf. Dieser wurde bereits im späten neunzehnten Jahrhundert von Helmholtz experimentell entdeckt (Landers, 1997). Die Kapillarwand einer Quarzkapillare besteht aus Silanolgruppen ($\text{SiOH} \leftrightarrow \text{SiO}^- + \text{H}^+$), die je nach pH-Wert des Elektrolyten eine unterschiedliche Oberflächenladung der Kapillare erzeugen. Dies führt zu einer Anreicherung von positiven Ladungen entlang der Oberfläche der Kapillare, die bei Anlegen einer Spannung Richtung Kathode wandern. Es kommt dadurch zu der Ausbildung einer Strömung in der Kapillare, die die ganze Flüssigkeit, also den Elektrolyten, antreibt. Der EOF bewirkt somit auch den Transport von elektrisch neutralen Spezies. Die Addition der Geschwindigkeitsvektoren aus EOF und Eigenbewegung der Spezies führt zur resultierenden Geschwindigkeit v mit Hilfe von Gleichung 3.

$$\vec{v} = (\mu_{Ion} + \mu_{EOF}) \vec{E} \quad (6)$$

Im Elektropherogramm, also dem aufgezeichneten Spektrum der zu unterschiedlichen Retentionszeiten austretenden Spezies am Ende der Kapillare, finden sich (im Fall einer positiven Spannung am Kapillarenanfang) zuerst die mobilsten positiv geladenen Spezies, danach die neutralen und schließlich die negativ geladenen Spezies, falls die Geschwindigkeitskomponente des EOF größer ist als die Eigenbewegung negativer Spezies in entgegengesetzter Richtung (siehe Abbildung 3). Durch Anlegen eines Überdrucks am Kapillarenanfang oder

durch einen Unterdruck am Kapillarenende kann eine zusätzliche Geschwindigkeitskomponente erzeugt werden.

$$\vec{v} = (\mu_{Ion} + \mu_{EOF}) \vec{E} + \vec{v}_{Druck} \quad (7)$$

Der gewählte Elektrolyt ist abhängig von den zu trennenden Spezies. Für eine ausführliche Auflistung verschiedener Elektrolyten und ihrer Anwendungen siehe Landers (1997), Kannamkumarath *et al.* (2002) und Kuczewski (2004). Zu erwähnen ist, dass die Mobilität der Spezies von der Stärke des elektrischen Feldes und dem pH-abhängigen EOF abhängt. Der pH des Elektrolyten kann lokal durch den Analyten beeinflusst werden. Die elektrische Feldstärke kann sich aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeit der Analyten entlang der Kapillare zudem ändern. Dadurch können sich die Retentionszeiten von Probe zu Probe ändern (migration time shift). Die Reproduzierbarkeit innerhalb einer Probe ist gewöhnlich aber hoch. Auch kann es aufgrund der hohen Spannung zu einer Änderung der Struktur einer Metallspezies kommen (Cornelis *et al.*, 2003).

Die Detektionsmethode ist je nach Anwendung und zu bestimmender Spezies unterschiedlich. Verwendet werden unter anderem UV- oder laserinduzierte Fluoreszenz-Detektion (LIF), inductively coupled plasma (ICP) oder electro spray ionisation (ESI) Massenspektrometrie. Die einzelnen Detektionsmethoden werden bei Landers (1997) beschrieben, die Detektion mittels ICP-MS und ihre Anwendungen ist bei Kannamkumarath *et al.* (2002) ausführlich diskutiert. Die Methode der CE-ICP-MS und der in dieser Arbeit verwendete instrumentelle Aufbau zur Speziation von Plutonium wird im Folgenden beschrieben, in Kapitel 5 wird die Offline-Kopplung der CE an die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) als alternative Detektionsmethode zur Ultraspu-renanalyse vorgestellt.

2.1.3 Aufbau des Messsystems (CE und CE-ICP-MS)

Zur Redoxspeziation von Plutonium und Neptunium wurde in der Doktorarbeit von B. Kuczewski die Methode der online gekoppelten Kapillarelektrophorese an die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (CE-ICP-MS) entwickelt und optimiert und für die Actinidenspeziation von Plutonium und Neptunium eingesetzt (Kuczewski *et al.*, 2003), (Kuczewski, 2004).

Die Apparatur besteht aus einem per Software steuerbaren Injektionssystem für Probenaufnahme in die Kapillare mit Drücken zwischen 50 bis 1000 mbar (hydrostatische Injektion). Für die Probenaufnahme werden entweder 20 ml liquid scintillation counting (LSC)-Gefäße oder für Proben mit kleinem Volumen ($\geq 100 \mu\text{L}$) Mikro-Gefäße verwendet werden (Kuczewski, 2004).

Für die Speziation von Plutonium werden Quarzglas Kapillaren (fused silica) mit einem Innenradius von $50 \mu\text{m}$ und einer Länge von ca. 60 bis 70 cm eingesetzt. Der Elektrolyt ist 1 M Essigsäure (AcOH) bei $\text{pH} = 2,4$ (Kuczewski, 2004).

Bis zu 16 Proben können durch einen softwaregesteuerten Probenwechsler verwaltet und die Injektion der Probe in die Kapillare gesteuert werden (Kuczewski, 2004).

Die Hochspannung kann ebenso über eine Software ausgelesen und gesteuert werden und liefert Spannungen zwischen 0 und $\pm 30 \text{ kV}$. Diese wird an den Anfang der Kapillare angelegt, das Ende der Kapillare ist auf Masse gesetzt. Bei 1 M Essigsäure als Elektrolyt und 2% HNO_3 mit 10 ppb Rh als Zusatzelektrolyt (siehe unten) treten Ströme bis zu $50 \mu\text{A}$ auf, die über die Software aufgezeichnet werden.

Die Kopplung der CE an die ICP-MS für die Speziation von Plutonium und Neptunium basiert auf der Technik von Schaumlöffel und Prange (1999). Die Kopplung besteht aus einer Vier-Wege-Verbindung (aus Polyetheretherketon PEEK gefertigt) und führt das Ende der CE-Kapillare von oben an den Einlass des Verneblers (siehe unten). Seitlich ist ein Anschluss für die Elektrode eingebaut (Platindraht), der als Masse fungiert, dazu gegenüber ist der vierte Einlass, der über einen Schlauch den Zusatzelektrolyten (2% HNO_3) zuführt. Durch den Zusatzelektrolyten wird der Fluss aus der Kapillare, der im Bereich weniger Mikroliter pro Minute liegt, auf den für den Vernebler notwendigen Fluss von der Größenordnung hundert Mikroliter pro Minute aufgefüllt (Schaumlöffel und Prange, 1999). Der Abstand zwischen Kapillarenende und Einlass zum Vernebler ist ein wichtiger Parameter für die Trennung und sollte im Bereich 1 bis 3 mm liegen (Kuczewski, 2004). Aufgrund eines entstehenden hydrostatischen Drucks durch Höhendifferenz des Flüssigkeitspegels von Zusatzelektrolyt und Elektrolyt auf der Probenseite kann es zu einer Beeinflussung der Trennung in der Kapillare kommen. Beide Flüssigkeitspegel sollten deshalb auf gleicher Höhe sein.

Die Verneblung zu Aerosolen nach Trennung in der Kapillare und Auffüllen durch den Zusatzelektrolyten geschieht in einem Micromist Vernebler (MicroMist 50 oder 200 von GlassExpansion, West Melbourne, Australien). Dazu wird Argon dem Vernebler zugeführt und der aus der Kapillare austretende Flüssigkeitsstrom kontinuierlich in einer feinen Düse zu Aerosolen vernebelt. Die Aerosole werden, getragen durch den Argonstrom, in einer Sprühkammer durch Größenausschluss selektiert und die kleine Aerosolfraction über eine Aerosolleitung direkt ins Plasma der ICP-MS geleitet. Eine Schlauchpumpe führt die ausgeschiedenen größeren Aerosolfractionen aus der Sprühkammer ab. Als Sprühkammer wurde entweder eine liegende Zyklonsprühkammer (Cinnebar Cyclonic Small Volume) oder eine doppelzylinder Sprühkammer (Scott-type, verschiedene Hersteller, Standardausrüstung) eingesetzt. Abbildung 4 zeigt eine Aufnahme der CE-ICP-MS Apparatur.

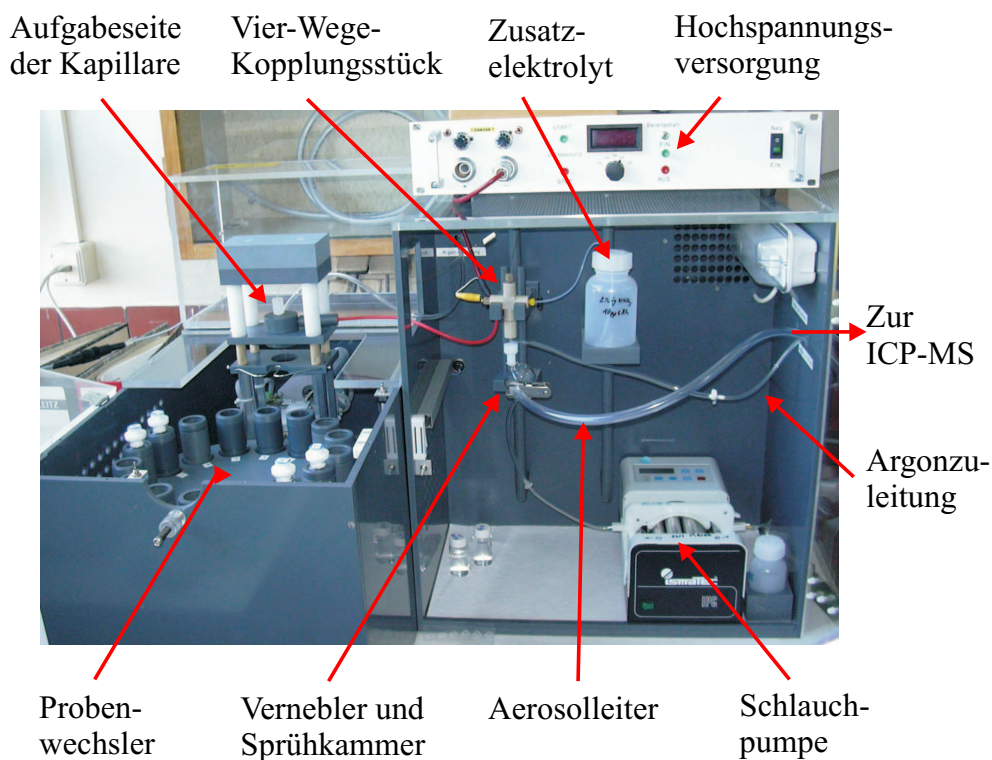


Abbildung 4: Aufbau der CE-ICP-MS Apparatur (Kuczewski, 2004)

Für die hier beschriebene Anwendung der CE-ICP-MS steht im Institut für Kernchemie eine ICP-MS HP 4500 der Firma Agilent zur Verfügung. Als interner Marker für die ICP-MS wird Rh (10 ppb) dem Zusatzelektrolyt zugesetzt.

2.1.4 Messvorbereitungen, -prozedur und Datenauswertung

Die experimentellen Bedingungen zur Trennung der Oxidationsstufen von Plutonium (und Neptunium) mittels CE wurden von Kuczewski (2004) ermittelt und für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente übernommen.

Verwendet wird eine 60 bis 70 cm lange Kapillare (fused silica) mit einem Innendurchmesser von 50 μm , als Elektrolyt 1 M Essigsäure (AcOH) bei $\text{pH} = 2,4$. Die anliegende Hochspannung ist +30 kV ohne zusätzlichen Druck an der Kapillare während der Trennung. Der Zusatzelektrolyt ist 2% HNO_3 mit 10 ppb Rh als Marker für die ICP-MS und die Flussrate des Argonstroms zum Vernebler beträgt 1 bis 1,2 L/min. Die Messeinstellungen der ICP-MS-Messung sind 100 ms auf dem Rh-Marker und 1000 ms auf dem Plutoniumsignal. Eine vollständige Trennung der Oxidationsstufen mit Nachweis durch die ICP-MS dauert unter diesen Bedingungen ca. 15 min.

Die Kapillare wird vor dem ersten Gebrauch mit Aceton zum Reinigen der Kapillareninnenseite von organischen Substanzen (5 min, 1000 mbar), danach zweimal abwechselnd mit 0,1 M NaOH und 0,1 M HCl zum Vorkonditionieren der SiOH-Oberfläche (je 5 min, 1000 mbar) und abschließend mit H_2O MilliQ (10 min, 1000 mbar) gespült. Zum Reinigen der Kapillare nach mehrfachem Gebrauch können kürzere Spülzeiten (2 min) verwendet werden. Vor und nach jeder Trennung wird die Kapillare mit dem Elektrolyten (1 M AcOH) kurz gespült (1 bis 2 min). Zur Lagerung wird die Kapillare gereinigt und mit Argon trockengespült. Beim Anfertigen und Schneiden einer Kapillare ist unbedingt darauf zu achten, dass die Schnittflächen beider Enden flach und nicht ausgefranst oder brüchig sind (Kontrolle per Mikroskop). Dies kann die Qualität der Trennungen stark reduzieren. Zur Konditionierung, Reinigung, Lagerung und Schneiden von Kapillaren siehe auch Landers (1997).

Die Injektion der Probe geschieht bei einem Druck von 50 bis 100 mbar für 5 bis 10 s, je nach Konzentration des Analyten.

Die Trennleistung des CE-ICP-MS Systems mit den in Tabelle 1 zusammengefassten Parametern kann über einen Modellionenstandard überprüft werden. Als Modellionenstandard wird eine Lösung, bestehend aus Li(I), Cs(I), Sr(II), La(III), Th(IV), Np(V) und U(VI) (Merck, Darmstadt, ICP-MS Standards) mit einer Konzentration von ca. 1 ppm angesetzt. Sie dienen als Modellionen für die Oxidationsstufen I bis VI. Abbildung 5 zeigt ein Elektropherogramm

Tabelle 1: Parameter und Bedingungen für eine CE-ICP-MS Messung

Parameter	Bedingung
Kapillare	fused silica, 50 μm Innenradius (60 – 70) cm Länge
Vorkonditionieren der Kapillare	Aceton (5 min, 1 bar), zwei mal abwechselnd 0,1 M NaOH und 0,1 M HCl (je 5 min, 1 bar), dann H ₂ O MilliQ (10 min, 1 bar)
Reinigen der Kapillare	zwei mal abwechselnd 0,1 M NaOH und 0,1 M HCl (je 2 min, 1 bar), dann H ₂ O MilliQ (5 min, 1 bar)
Injektion der Probe	(5 – 10) s bei (50 – 100) mbar
Elektrolyt	1 M Essigsäure (AcOH), pH = 2,4
Zusatzelektrolyt	2% HNO ₃ mit 10 ppb Rh als Marker für die ICP-MS
Trennbedingungen	+30 kV, 0 mbar, (0 – 50) μA , ca. 15 min
Argonstrom zum Vernebler	(1 – 1,2) L/min
ICP-MS Messungen	100 ms Rh, 900 ms Pu (für Plutonium), 100 ms Rh, 100 ms je Element (für Modellionen) Rh als Marker
Bedingungen	Raumtemperatur und Normaldruck

einer Trennung von Modellionen für die beschriebenen Parameter (Np(V) ist hier nicht aufgeführt).

Die Trennung eines Gemischs der Oxidationsstufen Pu(III) bis Pu(VI) unter den genannten Bedingungen ist in Abbildung 6 gezeigt. Alle Oxidationsstufen können ausreichend voneinander getrennt werden. Eine Zuordnung der Peaks erfolgte über Lösungen mit bekannter Oxidationsstufenzusammensetzung sowie über Vergleich mit UV/Vis-Spektroskopie (Kuczewski, 2004).

Für den beschriebenen experimentellen Aufbau und mit den aufgeführten Parametern sind die Schwankungen der Peakflächen für aufeinanderfolgende Messungen an einer Probe unter gleichen Bedingungen $\leq 5\%$, die der Retenti-

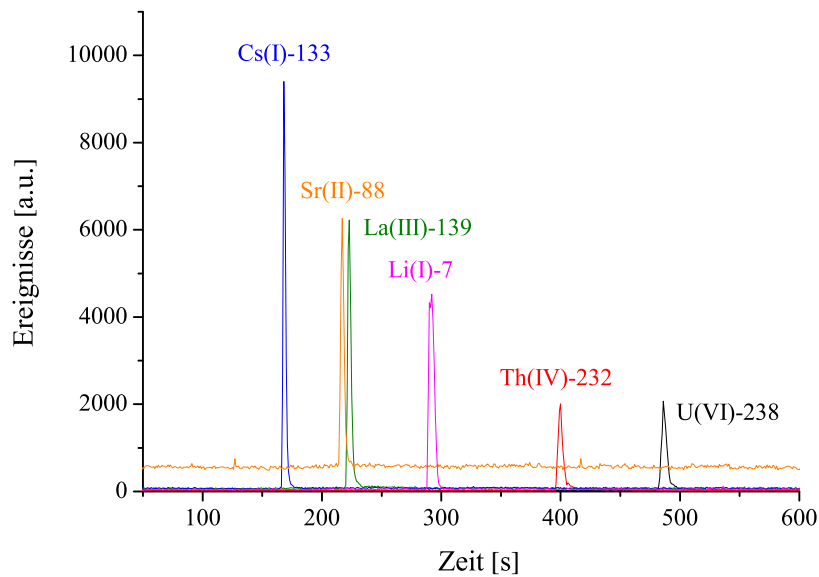
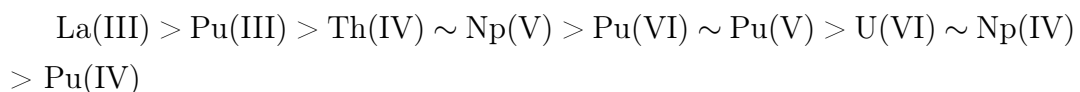


Abbildung 5: Modellionentrennung von ein- bis sechswertigen Elementen mit der CE-ICP-MS. Np(V) ist hier nicht abgebildet, die Retentionszeit liegt zwischen Th(IV) und U(VI).

onszeiten $\leq 1\%$ (jeweils 1σ Standardabweichung). Die Retentionszeiten können sich für verschiedene Proben und Zusammensetzungen oder unterschiedliche experimentelle Bedingungen etwas ändern (migration time shift, siehe oben). Die Nachweisgrenze der CE-ICP-MS wurde für die oben genannten Bedingungen zu ca. 20 ppb Plutonium bestimmt.

Über die Komplexbildung des Acetats der Essigsäure (1 M AcOH, pH = 2,4) mit den Metallkationen La(III), Th(IV), Np(IV), Np(V), U(VI) und Pu(III) bis Pu(VI) ist bei Kuczewski (2004) eine Abschätzung der Mobilität und damit der Reihenfolge der einzelnen Spezies im Elektropherogramm durchgeführt worden. Qualitativ ergibt sich die nachstehende Reihenfolge für die Mobilitäten, die mit den experimentellen Beobachtungen weitestgehend übereinstimmt (vergleiche Abbildungen 5 und 6).



Np(V) ist in Abbildung 5 nicht gezeigt, seine Retentionszeit liegt zwischen Th(IV) und U(VI).

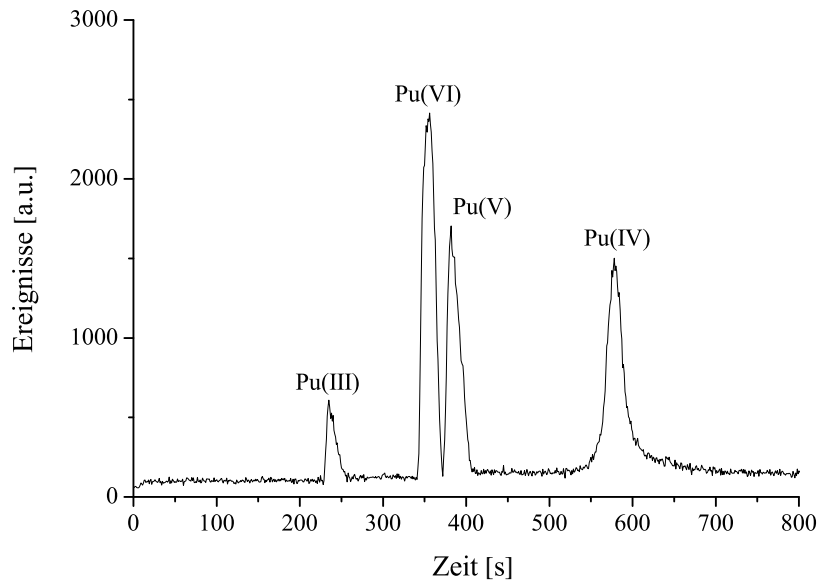


Abbildung 6: Trennung von drei- bis sechswertigem Plutonium mit der CE-ICP-MS

Die Ermittlung der relativen Häufigkeit einer Spezies in einer Probe erfolgt aus dem aufgezeichneten Elektropherogramm nach Trennung mit der CE. Die Peakflächen der einzelnen Spezies sind dabei proportional zum Gehalt der jeweiligen Spezies in der Probe. Aufgrund von leichten Schwankungen in der Effizienz der Verneblung, dem Aerosoltransport zur ICP-MS und der Effizienz der ICP-MS selbst wird dem Zusatzelektrolyten Rh als Marker (10 ppb) zugesetzt. Das Rh-Signal ist somit ein direktes Maß für die Effizienz der Verneblung bis hin zur Detektion in der ICP-MS. Der Rh-Marker wird bei der CE-ICP-MS-Messung mit aufgezeichnet. Die Peakflächen der Spezies werden normiert auf die relative Signalstärke des Rh-Signals zur entsprechenden Retentionszeit. Untersuchungen zur Eignung weiterer Marker sind bei Kuczewski (2004) ausführlich diskutiert.

2.2 Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS)

2.2.1 Allgemeines

Massenspektrometrische Methoden sind weit verbreitete analytische Routineverfahren und ermöglichen in vielen Fällen Analysen von Elementen und Isotopen im Spuren- oder Ultraspurenbereich. Aufgrund von Isobareninterferenzen und Störungen durch Molekülonen sind sie jedoch in der Selektivität und auch in der Nachweisgrenze limitiert. Unterschiedliche Ansätze zur Verbesserung der Sensitivität und Selektivität führten zu einer Reihe von massenspektrometrischen Methoden, wie die inductively coupled plasma (ICP)-MS, thermal ionisation (TI)-MS, Beschleunigermassenspektrometrie (AMS), Sekundärionen (SI)-MS, electro spray ionisation (ESI)-MS und die Resonanzionisations (RI)-MS.

Die Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS) wurde von R. V. Ambartzumian und V. S. Letokhov in den siebziger Jahren zur Spurenanalytik vorgeschlagen (Ambartzumian und Letokhov, 1972), (Payne *et al.*, 1994). Die RIMS hat sich zusammen mit der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) (Tuniz *et al.*, 2004) und der thermal ionisation (TI) Massenspektrometrie (Huber *et al.*, 2003) zu den leistungsfähigsten Methoden zum Nachweis von langlebigen Radionukliden entwickelt. Die RIMS nutzt die resonante Anregung und Ionisation von Atomen mittels Laserlicht. Diese element- und isotopenselektive Ionisationsmethode zeigt eine Anzahl von Vorteilen (Passler *et al.*, 1997), (Trautmann *et al.*, 2004):

- Die fast vollständige Unterdrückung von atomaren oder molekularen Isobareninterferenzen, die durch die mehrstufige Anregung und Ionisation erreicht wird
- Eine gute Gesamteffizienz mit Nachweisgrenzen im Femtogramm- oder Subfemtogramm-Bereich. Dies wird durch eine hohe Ionisationseffizienz, bedingt durch den hohen optischen Wirkungsquerschnitt, die hohe Transmission des Massenspektrometers und die effiziente Ionendetektion bestimmt
- Eine hervorragende Isotopenselektivität, welche durch die optische Isotopenselektivität der Laseranregung und der Massenselektivität des Massenspektrometers gegeben ist

Die hohe Selektivität der RIMS führte zu einer Reihe von Anwendungen in den vielfältigsten Bereichen von Wissenschaft und Forschung.

In der Grundlagenforschung wurde die RIMS unter anderem zur Bestimmung der Isotopenverschiebung und des Kernmoments von kurzlebigen Radionukliden (Huber *et al.*, 2003), (Kluge und Nörtershäuser, 2004), der Messung der Ionisationsenergie, von Sm (Schmitt *et al.*, 2004), Gd (Bushaw *et al.*, 2003), oder von Actinium ($Z = 89$) bis Einsteinium ($Z = 99$) (Köhler *et al.*, 1997), (Erdmann *et al.*, 1998).

Ein spezieller Anwendungsbereich der RIMS ist die Analytik von langlebigen Radionukliden im Ultraspurenbereich mit Nachweisgrenzen von $\approx 10^6$ Atomen pro Probe. Zu nennen sind hier die langlebigen, hauptsächlich α -emittierenden Elemente Uran (Donohue *et al.*, 1984) (P. Schuhmann, Doktorarbeit in Vorbereitung, Institut für Physik), Neptunium (Trautmann, 1992), (Riegel *et al.*, 1993) oder Plutonium (Passler *et al.*, 1997), (Nunnemann *et al.*, 1998), (Trautmann *et al.*, 2004), (Grüning *et al.*, 2004), (Bürger *et al.*, 2005) des nuklearen Brennstoffkreislaufs, oder Spalt-, Zerfalls oder Aktivierungsprodukte wie $^{135,137}\text{Cs}$ (Pibida *et al.*, 2004), $^{89,90}\text{Sr}$, ^{99}Tc (Passler *et al.*, 1997), (Wendt *et al.*, 1999), (Trautmann *et al.*, 2004), Gadolinium (Blaum *et al.*, 2002) oder ^{41}Ca (Wendt *et al.*, 2000), (Müller *et al.*, 2000), (Bushaw *et al.*, 2001), die zum Teil für kosmochemische, chronometrische oder medizinische Studien eingesetzt werden. Ebenso ist die Bestimmung von Spuren Mengen von Edelmetallen wie Gold, Platin, Rhodium, Paladium zu nennen (Payne *et al.*, 1994), (Dimov und Chryssoulis, 2003).

Die in dieser Arbeit durchgeführten Spuren- und Ultraspurenanalysen an Uran und Plutonium werden in Kapitel 3 diskutiert.

2.2.2 Prinzip der RIMS

Als Ionisationsverfahren nutzt die Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS) die resonante Absorption von Laserlicht bei Atomen oder Molekülen. Die Wellenlängen des Laserlichts sind dabei auf die energetischen Niveaus des in der Regel äußersten Elektrons (Valenzelektron) der Elektronenhülle abzustimmen. Die Anregung und anschließende Ionisation erfolgen in der Regel in mehreren Schritten, wobei verschiedene Anregungsschemata gewählt werden können, um die Ionisationsgrenze von ca. (5 – 10) eV zu überschreiten (siehe

Abbildung 7).

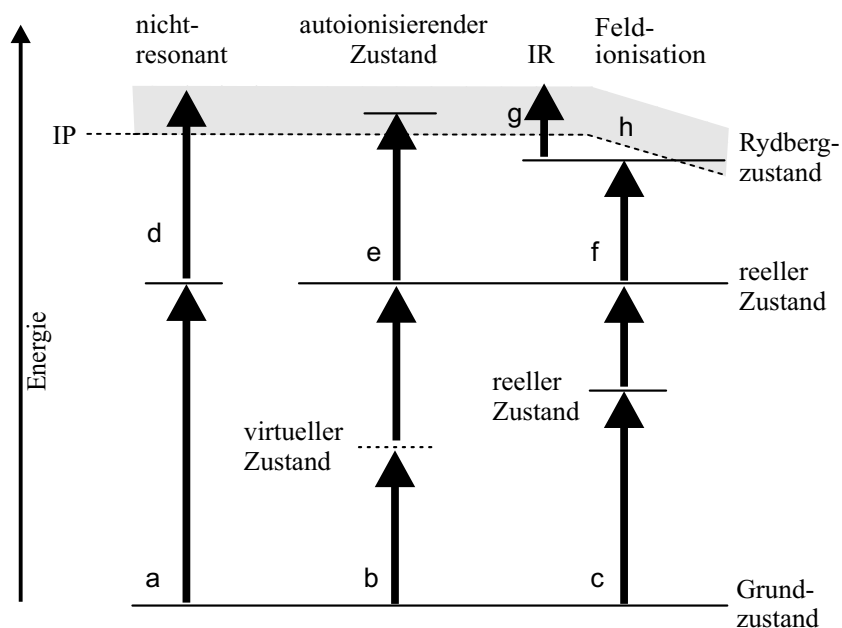


Abbildung 7: Verschiedene Anregungsschemata für die Resonanzionisation. IP Ionisationspotential, IR Infrarot

Im Fall (a) wird ein Valenzelektron in der Elektronenhülle des Atoms oder Moleküls aus seinem Grundzustand durch ein energiereiches Photon in ein höherliegendes Niveau angeregt, im Fall (b) durch die Absorption zweier Photonen über einen virtuellen (nicht reellen) Zwischenzustand. Die Anregung über einen virtuellen Zustand besitzt einen vergleichsweise niedrigen Wirkungsquerschnitt, wohingegen die Anregung (c) über einen reellen Zustand in das höherliegende Niveau einen größeren Wirkungsquerschnitt bietet. Zudem verbessern mehrere Anregungsschritte die Element- und Isotopenselektivität, erhöhen aber im Gegenzug den experimentellen Aufwand. Der optische Wirkungsquerschnitt für resonante Anregungen zwischen gebundenen atomaren Zuständen liegt im Bereich $10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^2$. Diese Übergänge können leicht mit gepulsten oder continuous wave Lasern (cw-Laser) gesättigt werden (Trautmann *et al.*, 2004).

Für die Effizienz der Ionisation ausschlaggebend, und damit auch für die Effizienz der RIMS Methode selbst, ist der Wirkungsquerschnitt für den letzten ionisierenden Schritt. Für die nichtresonante (d) Absorption eines Photons mit ausreichender Energie kann das Elektron zwar ins Kontinuum angeregt werden, der Wirkungsquerschnitt ist aber um mehrere Größenordnungen kleiner als der

für die resonante Ionisation wie im Fall (e) – (h) (siehe Tabelle 2). Im Fall (e) wird aus dem reellen Zustand in einen autoionisierenden Zustand (AI) durch resonante Absorption eines Photons angeregt. Ein AI ist ein angeregter Zustand mit mehreren Valenzelektronen, dessen Gesamtenergie oberhalb der Ionisationsgrenze liegt. Dieser zerfällt effizient in ein freies Elektron und das ionisierte Atom. Die Anregung eines AI erhöht zudem die Selektivität. Alternativ kann vom höherliegenden reellen Zustand eine Anregung in einen Rydberg-Zustand nur wenig unterhalb der Ionisationsgrenze erfolgen (f), bei dem anschließend nichtresonant durch einen Infrarotlaser (IR-Laser) (g) oder durch Anlegen eines elektrischen Feldes (h) die Ionisation durchgeführt wird.

Tabelle 2: Mögliche Ionisationsschritte für die RIMS mit Wirkungsquerschnitten (Lethokov, 1987)

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

Die herausragende Eigenschaft der RIMS ist die hohe Elementselektivität. Die Dichte der durch elektrische Dipolübergänge zugänglichen Elektronenniveaus in einem Atom liegt im Bereich 1 pro 1 eV für tiefliegende Niveaus und ≈ 100 pro 1 eV für höherliegende ($n = 20$) bei einer typischen Linienbreite von ca. $7 \cdot 10^{-8}$ eV (für 10 ns Lebensdauer). Die Bandbreite eines gewöhnlichen gepulsten Lasers liegt in der Größenordnung 10^{-4} eV, für cw-Laser ist dieser Wert noch kleiner, wodurch die Wahrscheinlichkeit, einen elektronischen Übergang ungewollt anzuregen, gering ist, insbesondere für zwei- oder dreistufige Anregung (Trautmann *et al.*, 2004). Beiträge durch thermische Ionisation von anderen Elementen oder Molekülen oder durch nichtresonante Ionisation, insbesondere durch energiereiches ultraviolettes Licht, können jedoch zu einer Erhöhung des Untergrunds und Verringerung der Selektivität führen.

Die Wahl des Anregungsschemas hängt von der Aufgabenstellung, der benötigten und erreichbaren Ionisationseffizienz und Element- und Isotopenselektivität ab. Der Nachweis der durch die Resonanzionisation erzeugten Ionen erfolgt bei der RIMS durch ein Massenspektrometer, wodurch eine gute Massenselekti-

vität und zusätzliche Untergrundunterdrückung erreicht wird. Bei cw-Lasern bietet sich die Verwendung von Quadrupol-Massenspektrometern (QMS) an, für gepulste Laser wird die Flugzeitmassenspektrometrie (time-of-flight TOF) eingesetzt. Der experimentelle Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Lasersystems und Flugzeitmassenspektrometers ist nachfolgend in Kapitel 2.2.3 beschrieben.

Die Resonanzionisation lässt sich durch den Dichtematrixformalismus im allgemeinen Fall, sowie für gepulste breitbandige Laser mit einigen Gigahertz Linienbreite durch den Ratengleichungsformalismus beschreiben (Lethokov, 1987).

2.2.3 Aufbau des Messsystems

Der in dieser Arbeit benutzte experimentelle Aufbau des Lasersystems und des Massenspektrometers ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Es besteht aus drei Titan-Saphir-Lasern (Ti:Sa), die von einem gepulsten Nd:YAG-Laser (Neodym:Yttrium-Aluminium-Granat) gepumpt werden, sowie einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF).

Titan-Saphir-Lasersystem

Das Titan-Saphir-Lasersystem wurde von C. Grüning (2001) und P. Klopp (1997) aufgebaut und in den Routinebetrieb überführt. Es erfüllt die Anforderungen eines leistungsstarken gepulsten Lasersystems, um die atomaren Übergänge aller Anregungsschritte möglichst zu sättigen und besitzt eine hohe Repetitionsrate, um viele der kontinuierlich abdampfenden Atome zu ionisieren. Für das Element Plutonium, wie auch für viele weitere Actinide, ist die Ionisationsenergie ca. 6 eV. Somit bietet sich ein dreistufiges Anregungsschema im sichtbaren Wellenlängenbereich an.

Als Pumplaser kommt ein intern frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Clark ORC-1000) zum Einsatz (Grüning, 2001), (Klopp, 1997). Er wird für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit einer Repetitionsrate von 6,6 kHz betrieben, die bis 25 kHz erhöht werden kann. Seine nominelle Ausgangsleistung ist 50 W bei einer Wellenlänge von 532 nm (intern frequenzverdoppelte 1064 nm). Die Pulslänge beträgt minimal 200 ns bei einer maximalen Pulsenergie von 10 mJ und kann sich auf bis zu 600 ns erhöhen je nach Repetitionsrate

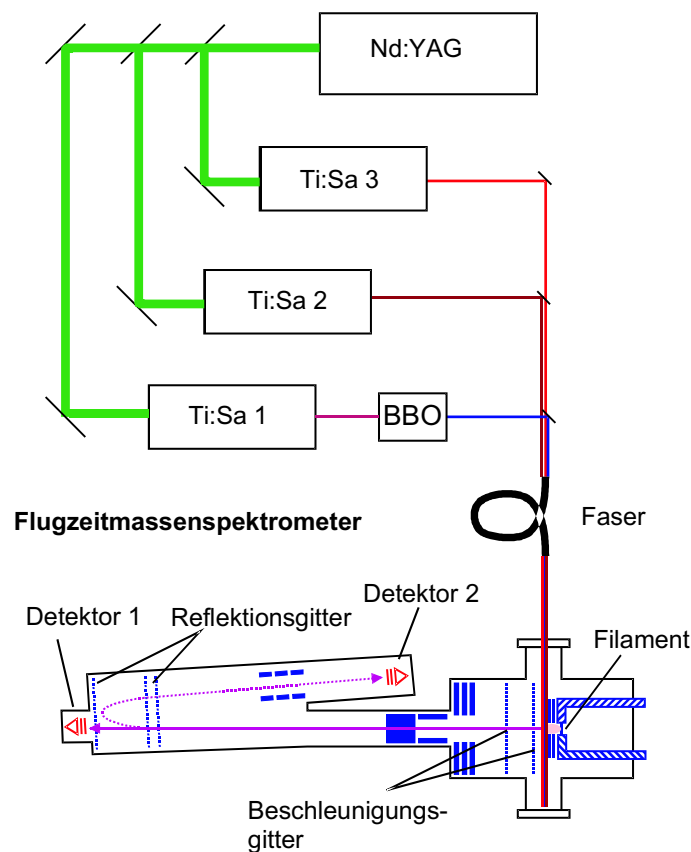


Abbildung 8: Experimenteller Aufbau der RIMS mit Nd:YAG / Titan-Saphir-Lasersystem und Flugzeitmassenspektrometer (Grüning, 2001)

und Leistung. Die lange Pulslänge erlaubt nicht das Pumpen von Farbstofflasern, die gut für spurenanalytische Untersuchungen geeignet sind.

Alternativ zu Farbstofflaser kommen drei baugleiche durchstimmbare Titan-Saphir-Laser (Ti:Sa) zum Einsatz (Grüning, 2001), (Klopp, 1997). Der Titan-Saphir-Kristall zeigt ein breites Fluoreszenzspektrum im Bereich von ca. 700 – 1100 nm mit einer hohen Zerstörschwelle, die den Einsatz im gepulsten Betrieb mit hohen Pulsleistungen ermöglicht. Durch die lange Fluoreszenzlebensdauer des Kristalls kann die gesamte Pulsenergie des Pumpasers gespeichert werden, bevor sie durch den Laserpuls emittiert wird (Grüning, 2001).

Die Ti:Sa-Laser sind in Z-Resonatorform aufgebaut. Der Kristall ist zwischen Hohlspiegeln angebracht und der Pumpstrahl des Pumpasers wird mit Hilfe einer Linse in den Kristall fokussiert. Ein Drei-Platten-Birefringent-Filter dient zur groben, breitbandigen Wellenlängenselektion und reduziert die Bandbreite auf ca. 200 GHz, während ein darauf abgestimmtes Etalon mit freiem

Spektralbereich von 300 GHz für die schmalbandige Wellenlängenselektion zum Einsatz kommt und die Bandbreite der Ti:Sa-Laser auf ca. (2 – 3) GHz verringert. Über eine Pockelszelle werden alle drei Laser durch Verzögerung synchronisiert. Der verfügbare freie Spektralbereich der Ti:Sa-Laser liegt für den verwendeten Spiegelsatz und die wellenlängenselektiven Elemente zwischen 730 und 880 nm. Die Pulslänge der Ti:Sa-Laser beträgt typischerweise 70 ns.

Zum Erreichen der Ionisationsenergie wird der erste Ti:Sa-Laser mit einem BBO-Kristall (β -BaB₂O₄) frequenzverdoppelt. Durch Verkippen des BBO-Kristalls kann über den Wellenlängenbereich des ersten Ti:Sa-Lasers eine Effizienz von ca. 8% für die Leistung des frequenzverdoppelten Laserlichts erzielt werden. Übergänge zu niedrigen atomaren Energieniveaus benötigen im allgemeinen niedrige Sättigungsenergien, weshalb für die Verdopplung der erste Anregungsschritt und damit der erste Ti:Sa-Laser gewählt wurde.

Der Nd:YAG-Laser pumpt synchron alle drei Ti:Sa-Laser mit einem Pumplicht im Verhältnis 1,6:1:1. Es können Ausgangsleistungen von 2,7 W für Ti:Sa-Laser 1 und je 1,6 W für Laser 2 und 3 bei 6,6 kHz und 50 W Pumpleistung des Nd:YAG-Lasers erzielt werden.

Ein kleiner Teil des Lichts jedes Ti:Sa-Lasers wird am Ausgang des Lasers für die Bestimmung der Wellenlänge sowie des zeitlichen Überlapps der drei Laserstrahlen zueinander abgegriffen. Die Wellenlängenbestimmung wird über ein Wavemeter der Firma ATOS (LM007) durchgeführt (Genauigkeit $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-7}$). Dazu wird ein kleiner Anteil des Ti:Sa-Strahls in die Eingangsfaser eines faseroptischen Schalters (JDS Uniphase) eingekoppelt und die Ausgangsfaser auf das Wavemeter justiert. Durch Umschalten des faseroptischen Schalters können die Wellenlängen des jeweils angesteuerten Ti:Sa-Lasers über ein Messprogramm auf einem Monitor abgelesen werden. Der zeitliche Überlapp aller drei Ti:Sa-Laser wird mittels Photodioden auf einem Oszilloskop abgebildet und kann über ein elektronisches Delay geregelt werden.

Die drei Ti:Sa-Laserstrahlen werden über hochreflektierende dielektrische Spiegel mit Reflektivitäten $R > 99\%$ geführt, mit zwei dichroitischen Spiegeln überlagert und in die Fasereinkopplung eingeleitet. Eine 200 μm dicke Multimodefaser transportiert das Laserlicht zum Flugzeitmassenspektrometer und wird dort in die Quellenregion eingeleitet. Die Transmission der Fasereinkopplung und der Transport durch die Faser beträgt für alle drei Wellenlängen über 60%.

Abbildung 9 zeigt eine fotografische Aufnahme des Lasersystems mit dem Nd:YAG-Pumplaser (grünes Laserlicht 532 nm), den drei Ti:Sa-Lasern und der Frequenzverdopplung des ersten Ti:Sa-Laser (blaues Laserlicht ca. 420 nm).

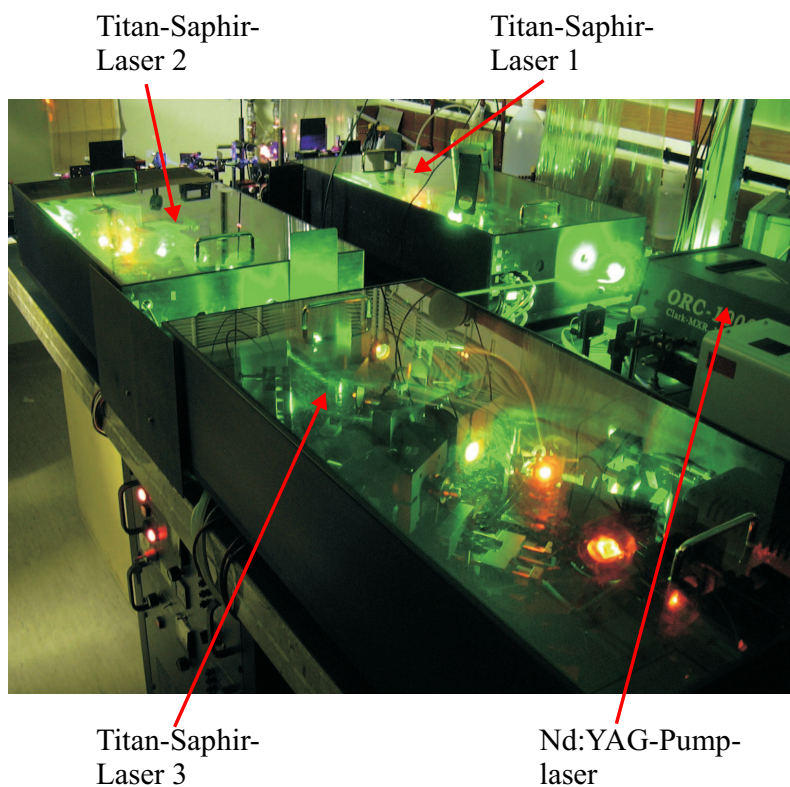


Abbildung 9: Fotografische Aufnahme des Lasersystems mit dem Nd:YAG-Pumplaser (grünes Laserlicht 532 nm), den drei Ti:Sa-Lasern und der Frequenzverdopplung des ersten Ti:Sa-Laser (blaues Laserlicht ca. 420 nm)

Filament als Atomstrahlquelle

Eine effiziente, für die Resonanzionisation geeignete Methode zur Erzeugung eines Atomstrahls für Actiniden mit Hilfe eines Filaments ist bei Eichler *et al.* (1996) beschrieben und wurde für verschiedene Actiniden angewandt. Dazu wird ein sogenanntes Sandwich-Filament benutzt (siehe Abbildung 10).

Das Plutonium wird auf eine Tantalunterlage durch Elektrolyse als Fleck von 3 mm Durchmesser abgeschieden. Dabei liegt das Plutonium als $\text{Pu}(\text{OH})_4$ vor. Die Tantaloberfläche wird in einer Sputteranlage mit einer Titanschicht von ca. $1 \mu\text{m}$ überzogen. Dieses Sandwich-Filament wird in die RIMS-Apparatur eingebaut und zur Erzeugung des atomaren Strahls mittels Stromfluss aufgeheizt. Beim Heizen des Filaments wird das $\text{Pu}(\text{OH})_4$ zu Plutoniumoxid um-

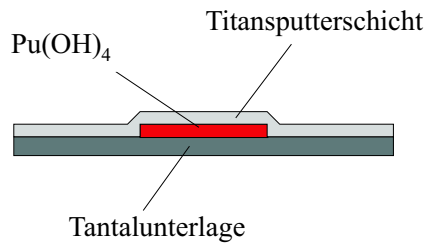


Abbildung 10: Filament zur Erzeugung eines atomaren Plutoniumstrahls (Beschreibung siehe Text)

gewandelt. Aufgrund der größeren Lösungsenthalpie des Tantals im Vergleich zum Titan diffundiert das Plutoniumoxid bevorzugt in das Titan. Dort wird es zu atomarem Plutonium reduziert und von der heißen Oberfläche des Filamentes abgedampft. Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei Eichler *et al.* (1996). Der Vorteil dieser Sandwichstruktur und Materialkombination Tantal/Titan für Plutonium ist eine effiziente Reduktion des Plutoniumoxids und Atomisierung. Zudem werden so vergleichsweise niedrige Abdampftemperaturen erreicht, so dass es zu einem geringeren Anteil an thermischer Oberflächenionisation kommt. Die Temperatur der Filamentoberfläche kann mit einer Pyrometer-Kamera (Minolta) online gemessen werden. Die Parameter für das Titansputtern sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Herstellung eines Filaments für Uran erfolgt in gleicher Weise.

Tabelle 3: Parameter für die Sputteranlage zum Sputtern einer ca. 1 μm dicken Titanschicht

Dicke des Titantargets	0,25 oder 0,5 mm
Rezipientenhöhe	ca. 6,5 cm
Argonfluss (über Schraube)	entsprechend dem Vakuum anpassen
Vakuum	ca $3 \cdot 10^{-2}$ mbar
Sputterdauer	ca. (25 – 35) min
Abkühlzeit	≥ 10 min
Kühlwasser	an (auch beim Abkühlen)

Die Dicke der Sputterschicht kann α -spektrometrisch überprüft werden (Mansel, 1995). Die α -Teilchen erfahren beim Durchgang durch die Titanschicht eine Abbremsung und ihre Energien werden dadurch im α -Spektrum zu kleineren Werten verschoben. Der mittlere Energieverlust dE je Wegstrecke dx wird durch die Bethe-Bloch-Formel (Gleichung 8) beschrieben.

$$\begin{aligned} -\frac{dE}{dx} &= \frac{e^4 z^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 v^2} N_A \rho \frac{Z}{A} \ln\left(\frac{2m_0 v^2}{I}\right) \\ &= (0,3071 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^2/\text{g}) \rho \frac{Z}{A} \frac{c^2}{v^2} \ln\left(\frac{2m_0 v^2}{I}\right) \end{aligned} \quad (8)$$

Hierbei sind z Ordnungszahl des α -Teilchens ($z = 2$), Z Ordnungszahl des Absorbers (Titan $Z = 22$), A Massenzahl des Absorbers (Titan $A = 47,867$), v relativistische Geschwindigkeit, N_A Avogadro-Konstante, ρ Dichte des Absorbers (Titan $\rho = 4,505 \text{ g/cm}^3$), m_0 Ruhemasse des Elektrons und I die mittlere Ionisationsenergie des Absorbers. Tabelle 4 fasst die α -Energie mit der größten Häufigkeit, die entsprechende Geschwindigkeit des α -Teilchens und den Energieverlust des α -Teilchens für $1 \mu\text{m}$ Titanschicht für verschiedene Nuklide zusammen.

Tabelle 4: Bestimmung der Titanschichtdicke über die Verschiebung der α -Energie für verschiedene Nuklide

Nuklid	α -Energie [MeV]	Geschwindigkeit [m/s]	Energieverlust [keV/ μm]
^{236}Pu	5,768	$1,660 \cdot 10^7$	207
^{238}U	4,198	$1,416 \cdot 10^7$	248
^{239}Pu	5,157	$1,569 \cdot 10^7$	221
^{240}Pu	5,168	$1,571 \cdot 10^7$	221

Quellenregion des Massenspektrometers

Der Aufbau der Quellenregion des Massenspektrometers ist in Urban (1994) detailliert beschrieben. Das Filament wird nach Präparation in die Quellenregion eingebaut. Durch Widerstandsheizten bei einem Heizstrom bis 40 A wird das Filament auf $(900 - 1200)^\circ\text{C}$ erhitzt und der Atomstrahl erzeugt. Durch die Überlagerung des Atomstrahls mit den eingekoppelten Laserstrahlen kommt es zur resonanten Ionisation.

Zur Unterdrückung von thermischen Ionen wird zuerst ein Elektronenwall mit Hilfe einer Kupferelektrode (Cu-Elektrode) erzeugt, der thermische Elektronen zurückhält und eine mögliche Ionisation von Restgas und Molekülen verhindert. Eine weitere Elektrode (VA-Elektrode) bildet einen Ionenwall, der thermische Ionen zurückhält. Die Spannungen am Filament, der Cu-Elektrode und der VA-Elektrode werden so angepasst, dass der Untergrund minimiert und das eigentliche Signal, also Plutonium oder Uran, maximiert wird. Die Quellenregion ist auf ein Potential von 2,7 kV gegenüber Masse hochgesetzt. Das Anlegen der gepulsten Gitterspannung (Beschleunigungsgitter) beschleunigt die untergrundunterdrückten Ionen (ca. 200 ns zeitverzögert zu den Laserpulsen) in das Massenspektrometer (siehe Abbildung 8). Die sowohl für Uran als auch für Plutonium benutzten Spannungswerte sind in Tabelle 5 für den Reflektorbetrieb zusammengefasst. Die Spannungswerte müssen vor Beginn der Messungen im Messprogramm eingestellt werden.

Tabelle 5: Auf Untergrund und Effizienz optimierte Spannungen der Quellenregion für das Flugzeitmassenspektrometer im Reflektorbetrieb (Grüning, 2001)

	einzustellende Spannung [V]
Quellenregion (Master)	2700
Beschleunigungsgitter	1291
Cu-Elektrode	48
VA-Elektrode	44
Filament	36

Flugzeitmassenspektrometer

Bei einem gepulsten Lasersystem erfolgt die Ionisation der Atome nicht kontinuierlich, sondern gepulst. Jeder Laserpuls kann somit als ein Flugzeitstartsignal (Start-Puls) dienen, bei dem die Ionen in das Flugzeitmassenspektrometer (TOF) beschleunigt werden. Als Flugzeitstoppsignal (Stop-Puls) dient die Detektion der Ionen im Ionendetektor nach Durchlaufen der Flugzeitstrecke.

Bei gegebener kinetischer Energie $E_{kin} = 1/2 m v^2$ und Flugstrecke $s = v t$ ist $t \propto \sqrt{m}$. Erhalten also verschieden schwere Ionen die gleiche kinetische Anfangsenergie, so ist ihre Flugzeit t durch das Massenspektrometer bei fester Flugstrecke proportional zu ihrer Masse m .

Das in dieser Arbeit benutzte Flugzeitmassenspektrometer ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Die Laserstrahlen werden senkrecht zum erzeugten Atomstrahl eingekoppelt und überlagern in der Wechselwirkungszone. Die Atome dampfen von der Oberfläche des Filamentes ab und durchlaufen die Wechselwirkungszone. Das gepulste Erzeugen der Ionen durch die drei synchronisierten Ti:Sa-Laser liefert einen digitalen Start-Puls. Die Ionen werden durch zwei Gitterspannungen (Beschleunigungsgitter) mit einer Verzögerung von ca. 200 ns nach dem Laserpuls beschleunigt und durch ein Ablenkplattenpaar (horizontal und vertikal), sowie einer Einzellinse fokussiert. Die Ionen durchlaufen eine feldfreie Driftstrecke und werden am Reflektor umgelenkt. Durch das thermische Abdampfen der Atome von der Filamentoberfläche resultiert eine kinetische Energieunschärfe der Atome, die durch die unterschiedliche Wegstrecke, resultierend aus der unterschiedlichen Eindringtiefe der Ionen in den Reflektor, zum Teil kompensiert wird. Nach Reflektion werden die Ionen erneut durch eine zweite Sammellinse fokussiert und in einem Mikrokanalplattendetektor (micro channel plates MCP) nachgewiesen. Der Nachweis im Ionendetektor liefert ein digitales Stop-Signal. Die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stop-Puls wird gemessen und ergibt das Flugzeitspektrum der Ionen und somit das Massenspektrum. Die beiden Einzellinsen und das Ablenkplattenpaar dienen zur Strahlführung und bilden den Strahl auf den Detektor ab, um Verluste in der Transmission zu verringern und damit die Gesamteffizienz und Nachweisgrenze zu optimieren. Die auf Effizienz und Massenauflösung optimierten Spannungen für das Flugzeitmassenspektrometer im Reflektronbetrieb sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Unter den hier diskutierten Bedingungen hat das TOF im Reflektronmode eine Massenauflösung von $m/\Delta m \approx 600$ im höheren Massenbereich, ausreichend für den isotopenselektiven Nachweis von Uran und Plutonium.

Messelektronik und Datenerfassung

Ein Rechnersystem mit einem VME-Bus Rechner und Echtzeit-Betriebssystem erlaubt die schnelle Datenerfassung und Geräteansteuerung. Über ein TCP/IP-Protokoll ist das Rechnersystem mit einem gewöhnlichen PC verbunden, von dem aus sich die Spannungen der Quellenregion, das Verkippen der Etalons der drei Ti:Sa-Laser zur schmalbandigen Wellenlängenselektion und weitere Geräte ansteuern lassen. Ebenso können die Messungen über eine Soft-

Tabelle 6: Auf Effizienz und Massenauflösung optimierte Spannungen für das Flugzeitmassenspektrometer im Reflektronbetrieb (Grüning, 2001)

	einzustellende Spannung [V]
Beschleunigungsgitter 1	1291
Beschleunigungsgitter 2	0
Ablenkspannung horizontal	3,75
Ablenkspannung vertikal	17,5
Einzellinse Quelle	2400
Einzellinse Hinflug	600
Reflektor (Master)	3000
Einzellinse Rückflug	1000
MCP-Detektor	2700

ware durchgeführt, die Flugzeitspektren online graphisch dargestellt und auf dem PC gespeichert werden.

2.2.4 Messvorbereitungen, -prozedur und Datenauswertung

Nach Optimierung des Lasersystems auf Leistung, Synchronisation und Wellenlängen geht einer Messung einer Serie von Proben die Bestimmung der Gesamteffizienz der RIMS-Methode und somit die Nachweisgrenze, sowie die Verifizierung der Bestimmung von Isotopenverhältnissen mittels eines bekannten Isotopengemischs gewöhnlich voraus. Die einzelnen Punkte sind nachfolgend beschrieben, die Datenauswertung wird abschließend diskutiert.

Wellenlängeneinstellung und Sprungscan

Die Wellenlängen aller drei Ti:Sa-Laser müssen je nach analytischer oder spektroskopischer Aufgabenstellung eingestellt werden. Für die spektroskopischen Untersuchungen zur Vorbereitung der Ultrapurenanalyse von Uran mittels RIMS ist dies in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Für Plutonium wird eine dreistufige Anregungsleiter (Grüning, 2001) zur Ultrapurenanalyse benutzt.

Für Isotopenverhältnismessungen müssen die Laserstrahlen für definierte Zeiten auf die Wellenlängen der zu untersuchenden Isotope eingestellt werden. Dazu wird ein Sprungscan durchgeführt. Die Laser werden eine Sekunde aus den Resonanzen herausgefahren (Position A). Im Falle des Plutoniums werden

danach der erste und der zweite Laser gleichzeitig für gewöhnlich (4 – 12) s Messzeit (je nach Zählrate) auf die Resonanzwellenlängen eines Isotops eingestellt (Position B) und dann synchron für (4 – 12) s Messzeit (je nach Zählrate) auf die Wellenlängen des anderen Isotops verfahren (Position C). Die Wellenlängen der Laser werden in einer Wiederholungsschleife von Position A nach B nach C nach A verfahren (um Hystereseeffekte der Schrittmotorsteuerung zu minimieren) und so lange wiederholt, bis ausreichend Ereignisse zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses aufgezeichnet oder das Filament ausgeheizt ist. In Tabelle 7 sind die Wellenlängen aller relevanten Plutoniumisotope für die drei Anregungsschritte zusammengefasst.

Für Effizienzmessungen, wie nachfolgend beschrieben, werden die Wellenlängen dagegen konstant auf dem zu bestimmenden Isotop eingestellt und nicht verfahren.

Tabelle 7: Für das Titan-Saphir-Lasersystem verwendete Wellenlängen der Anregungsleiter für alle relevanten Plutoniumisotope, sowie Linienbreiten und Sättigungsleistungen (Grüning, 2001)

Isotop	λ_1 [cm ⁻¹]	λ_2 [cm ⁻¹]	λ_3 [cm ⁻¹]
²³⁸ Pu	23766,40(2)	11802,45(2)	13028,80(2)
²³⁹ Pu	23766,32(2)	11802,52(2)	13028,80(2)
²⁴⁰ Pu	23766,16(2)	11802,59(2)	13028,81(2)
²⁴¹ Pu	23766,11(4)	11802,64(4)	13028,79(4)
²⁴² Pu	23765,98(2)	11802,72(2)	13028,81(2)
²⁴⁴ Pu	23765,75(2)	11802,84(2)	13028,81(2)
Linienbreite [cm ⁻¹]	≈ 0,18	≈ 0,12	≈ 0,57
Sättigungsleistung [mW]	2	30	400

Effizienz und Nachweisgrenze

Zur Bestimmung der Effizienz und Nachweisgrenze wird ein Filament mit bekannter Atomzahl N_0 eingesetzt. Für Plutonium wird hierfür gewöhnlich das Isotop ²⁴⁰Pu benutzt, da der Gehalt N_0 auf dem Filament über α -Spektrometrie genau bestimmt werden kann. Die Wellenlängen der Laser werden auf die Resonanz des Isotops justiert (siehe Tabelle 7), das Filament geheizt

und die Ereignisse aufgezeichnet, bis der thermische Untergrund, der mit der Temperatur zunimmt, zu hoch wird oder das Filament ausgeheizt ist. Die Effizienz ϵ errechnet sich aus dem Quotienten der insgesamt gemessenen Ereignisse (Ionen) N dieses Isotops zu dem bekannten Gehalt vor der Messung N_0 .

$$\epsilon = \frac{N}{N_0} \quad (9)$$

Die 3σ Nachweisgrenze NWG ist gegeben durch

$$NWG \approx \frac{3 \cdot \sqrt{N_{UG}}}{\epsilon} \quad (10)$$

in Anlehnung an DIN32645. Der homogene (thermische) Untergrund N_{UG} wird aus dem Massenspektrum bestimmt. Dazu wird abseits des nachzuweisenden Isotops auf einer leichteren und einer schwereren Masse ein gemittelter Untergrundwert errechnet.

Bei Effizienzmessungen konnte für Plutonium eine Effizienz von $\epsilon \geq 10^{-5}$ und eine Nachweisgrenze von $\approx 1 \cdot 10^6$ Atomen erreicht werden. Effizienzmessungen für Uran werden in Kapitel 3.1.2 diskutiert.

Validierung der Bestimmung von Isotopenverhältnissen

Die Validierung der Bestimmung von Isotopenverhältnissen geschieht mittels eines bekannten Isotopengemischs und dem Sprungscan-Verfahren (siehe oben). Hierfür wird für Plutonium ein 88% Pu-244-Cocktail mit einer bekannten Isotopenzusammensetzung verwendet (siehe Tabelle 8). Diese Isotopenverhältnisse müssen innerhalb der Messunsicherheit reproduziert werden.

Tabelle 8: Isotopenzusammensetzung (in Atome) des ^{244}Pu -Cocktails (Grüning, 2001)

Isotopenverhältnis	Wert
$^{238}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$	0,00011
$^{239}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$	0,00046
$^{240}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$	0,031
$^{241}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$	0,0046
$^{242}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$	0,103

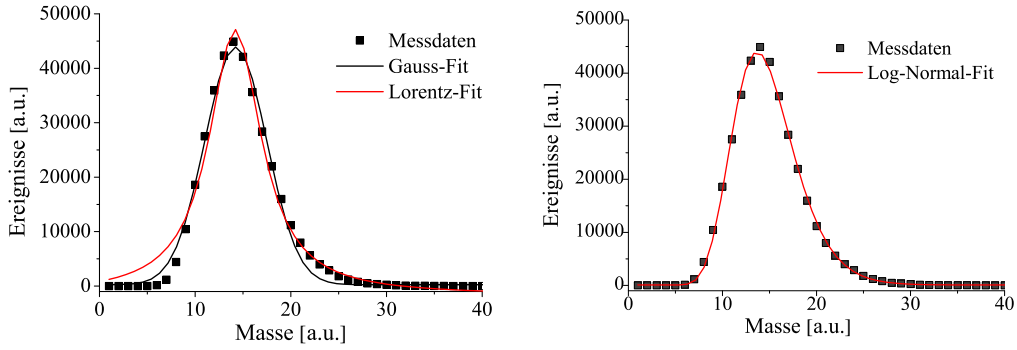


Abbildung 11: Anpassung einer Lorentz- bzw. einer Gauss-Verteilung (links) und einer Log-Normal-Verteilung an einen Massenpeak eines gemessenen Flugzeitmassenspektrums

Messdatenauswertung

Aus den gewonnenen Flugzeit- und damit Massenspektren wird durch Aufsummieren der gemessenen Ereignisse des jeweiligen Isotops die Fläche des Peaks bestimmt. Das Verhältnis der Flächen der jeweiligen Isotope zueinander entspricht direkt dem Isotopenverhältnis.

Bei sehr großen Peaks, also hoher Teilchenanzahl eines Isotops, kann es zu einem Tailing dieses Peaks aufgrund seiner Peakbreite in einen Nachbarpeak kommen, das gerade bei großen Unterschieden im Isotopenverhältnis zu signifikanten Beiträgen im Nachbarpeak führen kann. Die Massenpeaks des Flugzeitmassenspektrometers sind asymmetrisch und können durch eine einfache Gauss- oder Lorentzverteilung nicht gut beschrieben werden (siehe Abbildung 11). Insbesondere werden hier die Flanken nicht gut angepasst.

Die Peakform der Messdaten kann besser durch die Log-Normal-Verteilung $f(x)_{LogNormal}$ mit Erwartungswert μ und Standardabweichung σ beschrieben werden.

$$f(x)_{LogNormal} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{x} e^{-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (11)$$

Durch Anpassen (Fit) dieser Funktion an die Messdaten kann gegebenenfalls der Anteil eines Peaks an seinem Nachbarpeak herausgerechnet werden.

Eine physikalische Erklärung für die gute Beschreibung der Flugzeitmessdaten durch die Log-Normal-Verteilung kann nicht gegeben werden.

3 Spurenanalyse von Uran und Plutonium mittels RIMS

3.1 Spurenanalyse von Uran

3.1.1 Allgemeines

Physikalische und chemische Eigenschaften

Uran (Element U) ist das schwerste in der Natur in größeren Mengen vorkommende Element (Ordnungszahl $Z = 92$). Es wurde von M. H. Klaproth 1789 in Berlin entdeckt und trägt seinen Namen nach dem Planeten Uranus. Es zählt zu den Actiniden, ist ein Schwermetall (Dichte $\rho = 18,97 \text{ g/cm}^3$ (α -U)) und in metallischer Form ein silbriges, verformbares Metall (Schmelzpunkt 1132°C , Siedepunkt ca. 3900°C). An der Luft läuft es als unedles Metall an und in Pulverform ist es pyrophor und sehr aktiv (Holleman *et al.*, 1987). Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$, die Ionisationsenergie $6,1939 \text{ eV}$.

Alle Isotope des Urans sind radioaktiv, wobei die häufigsten Isotope durch α -Strahlung in das Element Thorium zerfallen. Die physikalischen Eigenschaften der wichtigsten Isotope sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Das häufigste in der Natur vorkommende Isotop des Urans ist ^{238}U mit 99,2745% Atomhäufigkeit, sowie den Isotopen ^{234}U und ^{235}U im Subprozentbereich. Die molare Masse des natürlich vorkommenden Urans ist $238,0289 \text{ g/mol}$ (Holleman *et al.*, 1987). ^{238}U ist das Ausgangsisotop der natürlichen $(4n+2)$ -Zerfallsreihe und ^{235}U das Ausgangsisotop der natürlichen $(4n+3)$ -Zerfallsreihe.

Vorkommen in der Umwelt

Das wichtigste Uranmineral ist Uranpecherz UO_2 (Uranpechblende), dass unter anderem in großen Lagerstätten in Afrika, Kanada und Joachimsthal (Tschechoslowakei) zu finden ist. Weitere wichtige Erze sind Uraninit U_3O_8 (Michoxid $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$) oder Uranglimmer wie Torbernit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Zeunerit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ oder Autunit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Uranit).

Uran findet sich zu etwa 3 mg/kg in der Erdkruste und ist häufiger als Arsen, Molybdän, Quecksilber, Cadmium, Blei oder Silber (Bleise *et al.*, 2003). Es kommt in den verschiedensten chemischen Formen in Böden, Gestein und

Tabelle 9: Atomhäufigkeit, Kernspin, Hauptzerfallsart und Zerfallseigenschaften der wichtigsten Uranisotope (Firestone, 1996)

Isotop	Häufigkeit [%]	Kernspin	$T_{1/2}$ [a]	Zerfall	Anteil [%]	Energie [MeV]
232		0^+	68,9	α	68,0	5,320
					31,7	5,263
233		$5/2^+$	$1,592 \cdot 10^5$	α	84,4	4,824
					13,2	4,783
					1,61	4,729
234	0,0055	0^+	$2,455 \cdot 10^5$	α	71,38	4,775
					28,42	4,722
235	0,7200	$7/2^-$	$7,038 \cdot 10^8$	α	55,3	4,398
					17	4,366
					5,7	4,215
					5,0	4,596
236		0^+	$2,342 \cdot 10^7$	α	73,8	4,494
					25,9	4,446
238	99,2745	0^+	$4,468 \cdot 10^9$	α	79,0	4,198
					20,9	4,152

Ozeanen weltweit vor und findet sich ebenso in kleinsten Konzentrationen in der Nahrung und im Trinkwasser. Dadurch reichert sich Uran auf durchschnittlich $90 \mu\text{g}$ im menschlichen Körper an (Betti, 2003). Typische Urankonzentrationen in der Umwelt sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Uran tritt in den Oxidationsstufen U(III), U(IV), U(V) und U(VI) auf, am beständigsten sind die Verbindungen des vier (U^{4+}) und sechswertigen (UO_2^{2+}), welche als reines U(VI) O_3 orangegelb bzw. als U(IV) O_2 braunschwarz sind (Holleman *et al.*, 1987). Das U(IV)/U(VI)-Mischoxid U_3O_8 ist von grün-schwarzer Farbe. Das vierwertige Uran zeigt ausgeprägte Hydrolyseeigenschaften, das sechswertige $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ist bei hohen Carbonatkonzentrationen die dominante gelöste Spezies (Allard *et al.*, 1984).

Radiologische und toxische Eigenschaften

Uran ist chemotoxisch, wird aber aufgrund der langen Halbwertszeiten der Isotope des natürlichen Urans als schwach radioaktiv und schwach radiotoxisch betrachtet (Priest, 2001), (Bleise *et al.*, 2003). Die unterschiedlichen Uraniso-

Tabelle 10: Urankonzentrationen in der Umwelt

	U [g/g]
Erdkruste	
(Allard <i>et al.</i> , 1984)	$(2 - 5) \cdot 10^{-6}$
durchschnittlich (Bleise <i>et al.</i> , 2003)	$3 \cdot 10^{-6}$
Gestein	
Granit (Katz <i>et al.</i> , 1986)	$4,8 \cdot 10^{-6}$
Basalt (Katz <i>et al.</i> , 1986)	$0,6 \cdot 10^{-6}$
Sandstein (Katz <i>et al.</i> , 1986)	$(1,2 - 1,3) \cdot 10^{-6}$
Böden	
durchschnittlich (Eisenbud und Gesell, 1997)	$1,8 \cdot 10^{-6}$
(Bleise <i>et al.</i> , 2003)	$0,3 \cdot 10^{-6} - 11,7 \cdot 10^{-6}$
Ozeane (Allard <i>et al.</i> , 1984)	$3,3 \cdot 10^{-9}$
Süßwasser	
Oberflächenwasser (Bleise <i>et al.</i> , 2003)	$3 \cdot 10^{-11} - 2,1 \cdot 10^{-9}$
Grundwasser (Bleise <i>et al.</i> , 2003)	$3 \cdot 10^{-12} - 2,0 \cdot 10^{-9}$
Grenzwert Trinkwasser (Bleise <i>et al.</i> , 2003)	$2 \cdot 10^{-9}$
Luft [†] (Bleise <i>et al.</i> , 2003)	$2,5 \cdot 10^{-11} - 10^{-10} \text{ g/m}^3$
Minerale und Erze	
Pechblende (Katz <i>et al.</i> , 1986)	$\approx (0,1 - 0,5)$
Monazit (Katz <i>et al.</i> , 1986)	$\approx (0,002 - 0,02)$
Kohle, durchschn. (Eisenbud und Gesell, 1997)	$1,74 \cdot 10^{-6}$
Meteoriten (Eisenbud und Gesell, 1997)	$3 \cdot 10^{-9}$
Meeresalgen (Toole <i>et al.</i> , 1990)	$8,8 \cdot 10^{-7}$
Mensch (durchschnittlich) (Betti, 2003)	$\approx 10^{-9}$

tope haben aufgrund ihrer unterschiedlichen radioaktiven Zerfallseigenschaften auch unterschiedliche radiologische Bedeutungen. Durch die geringe Eindringtiefe der hauptsächlich auftretenden α -Strahlung (z.B. in die Haut) stellt Uran weniger eine Gefahr durch externe Strahlenbelastung dar als vielmehr durch interne nach Aufnahme, wie Inhalation (Atmung), Ingestion (Nahrung) oder über Verwundungen direkt in die Blutbahn. Als Uranyl (U(VI)O_2^{2+}) zeigt es im chemischen Verhalten Ähnlichkeit mit den Erdalkali-Metallen und kann unter anderem zusammen mit Kalzium an Knochenoberflächen angelagert werden und dort für viele Jahre verweilen (Priest, 2001). Zur Frage der Kanzerogenität von abgereichertem Uran (depleted uranium DU, siehe unten) fasst Priest

(2001) ausgedehnte Studien an über 30000 Uranarbeitern in den letzten Jahrzehnten aus verschiedenen Nationen folgendermaßen zusammen: "It can be safely concluded that at any conceivable level of uptake depleted uranium [DU] will have no appreciable radiological or chemical carcinogenic potential".

Technische Verwendung und Unfälle

Nach der Entdeckung der Kernspaltung durch O. Hahn und F. Strassmann erlangte Uran eine große technische Bedeutung. Es wird sowohl als Kernbrennstoff in Kernreaktoren zur Stromgewinnung oder zum Erbrüten von Plutonium eingesetzt, als auch zum Bau von Nuklearwaffen. Als zumeist abgereichertes Uran (depleted uranium DU), mit $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} \approx (0,2 - 0,4)\%$, fand oder findet es im zivilen Bereich als Hüllmaterial in Brutreaktoren, als Fluoreszenzadditiv in Zahnkronen, zur Behandlung von Diabetis, in Krankenhäusern oder bei Transporten zur Abschirmung von radioaktiver Strahlung, als chemische Katalysatoren, zur Färbung von Glass- oder Keramikwaren oder der Emaillierung von Schmuckstücken, als Ausgleichsgewichte in Flugzeugen oder im Kiel von Segeljachten vielfältige Anwendung. Für militärische Zwecke wird DU aufgrund seiner hohen Dichte als panzerbrechende Munition (siehe Kapitel 3.2.2) oder Panzerung in Militärfahrzeugen benutzt (Bleise *et al.*, 2003), (Betti, 2003), (Priest, 2001). Darüber hinaus wird Uran zur Altersdatierung von geologischen, archeologischen oder extraterrestrischen Proben (Meteorite) mittels der Uran-Thorium-Methode oder der Uran-Blei-Methode benutzt.

Neben der gezielten Freisetzung von Uran durch Kernwaffentests, darunter der Abwurf über Hiroshima am 6. August 1945, oder der kontrollierten Abgabe aus kerntechnischen Anlagen, wie z.B. der Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield/U.K., ereigneten sich mehrere Unfälle in den letzten Jahrzehnten, wobei zum Teil größere Mengen in verschiedenen Isotopenzusammensetzungen in die Umwelt gelangt sind. Zu nennen sind der Reaktorunfall in Tschernobyl 1986 (Krivokhatsky *et al.*, 1991), das Kritikalitätsereignis in der Uranverarbeitungsanlage Tokai-mura/Japan 1999, (Yoshida *et al.*, 2000), (Bellis *et al.*, 2001), der Nuklearunfall auf einem U.S. Militärflughafen in Berkshire/U.K. 1958 (Warneke *et al.*, 2002), die Abstürze von mit thermonuklearen Waffen beladenen U.S. Militärflugzeugen 1961 über Goldsboro/USA (Lewis, 1967), 1966 über Palomares/Spanien (Lewis, 1967) oder 1968 über Thule/Grönland (Lind *et al.*, 2005), sowie Unfälle mit nuklearreaktorgetriebenen Unterseebooten. In

den Jahren 1978 und 1983 kam es zum Wiedereintritt und zur Zerstörung von mit Reaktoren (Cosmos-954 und -1402) bestückten russischen Satelliten, wobei es zur Freisetzung von hoch angereichertem Uran in die Erdatmosphäre kam (Krey *et al.*, 1979), (Leifer *et al.*, 1987).

Die Isotopenzusammensetzung (Isotopensignatur) des Urans, wie auch für Plutonium (siehe Kapitel 3.2), ist je nach Verwendungszeit, Herkunft, Alter, ausgesetztem Neutronenfluss oder Abbrand unterschiedlich. So zeigen natürliches Uran, abgereichertes Uran, Uran der Brennelemente verschiedener Reaktortypen oder stark angereichertes Uran zum Bau von Nuklearwaffen jeweils eine charakteristische Isotopensignatur, die eine nuklearforensische Identifizierung und Charakterisierung ermöglicht (siehe Tabelle 11). So wurde der Oklo-Naturreaktor in einer Uranerzlagerstätte in Gabon/Afrika, wo es vor 2 Milliarden Jahren aufgrund von geeigneten hydrogeologischen und geochemischen Bedingungen zu einer selbsterhaltenden Kettenreaktion kam, unter anderem durch die signifikante Abweichung in der Isotopenzusammensetzung des Urans im Jahre 1972 entdeckt (Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996). Weitere kritische Naturreaktoren können in der geologischen Vergangenheit der Erde möglich gewesen sein (Ravnik und Jeraj, 2005). Zudem wurden Abweichungen vom $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Gleichgewicht in Uranerzproben der Lagerstätten in Gabon beobachtet, die durch den α -Rückstoßeffect erklärt werden können (Sheng und Kuroda, 1984). Ebenso sind geringe Anreicherungen an ^{235}U in vulkanischen Proben, unter anderem von Hawaii (vor 1942 gesammelt), bestimmt worden (Fried *et al.*, 1985). Einige Isotopenzusammensetzungen des Urans für verschiedene, zumeist anthropogene Quellen sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

In Zusammenhang mit illegal benutztem Nuklearmaterial, Nuklearterrorismus und Nuklearschmuggel, Proliferation, Safeguard oder Unfällen stellt die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Uran und Plutonium (siehe Kapitel 3.2) mit massenspektrometrischen Methoden eines der wichtigsten Hilfsmittel für die nukleare Forensik dar und erlaubt damit Rückschlüsse über Gefahrenpotential, Herkunft, Alter, Radiotoxizität, Verwendungszweck und chemische Behandlung des nuklearen Materials (Cochran, 1995), (Donohue, 1998), (Betti *et al.*, 1999) (Zheltonozhsky *et al.*, 2001), (Warneke *et al.*, 2002), (Wallenius *et al.*, 2002), (Tuniz *et al.*, 2004), (Mayer *et al.*, 2005).

Tabelle 11: Isotopenzusammensetzung von Uran in Atomprozent aus verschiedenen Quellen. DWR: Druckwasserreaktoren, SWR: Siedewasserreaktor, RBMK: Reaktor russischer Bauart. * $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, # kein Abbrand

Uranquelle	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
Natururan (Firestone, 1996)	0,0055	0,7200		99,2745
Natururan (Firestone, 1996)		0,0072526 *		
Uran (vulkanische Proben)		0,00725 –		
(Fried <i>et al.</i> , 1985)		0,00727 *		
abgereichertes Uran (DU)		0,002 –		
(Warneke <i>et al.</i> , 2002)		0,004 *		
Fallout (Warneke <i>et al.</i> , 2002)				
Eisbohrkern		$\leq 0,00784$ *		
Erntepflanzen		$\leq 0,007289$ *		
Uran für Kernwaffen		> 0.1 *		
(Warneke <i>et al.</i> , 2002)				
Low enriched uranium (LEU)		< 20		
High enriched uranium (HEU)		> 20		
Oklo-Naturreaktor, Afrika (-2.0 Ga)		0,037 *		
(Gauthier-Lafaye <i>et al.</i> , 1996)				
DWR# (Friberg, 1999)		3,65		$\approx 96,35$
SWR# (Friberg, 1999)		3,05		$\approx 96,95$
RBMK-1000/1500# (Friberg, 1999)		2,0		$\approx 98,0$
Tschernobyl	0,016 –	0,9 –	0,16 –	98,65 –
(Krivokhatsky <i>et al.</i> , 1991)	0,018	1,17	0,19	98,89
Tokai-mura-Unfall		0,0072 –		
(Yoshida <i>et al.</i> , 2000)		0,0193 *		

Analytischer Nachweis

Der isotopenselektive Nachweis von Uran in Umwelt- oder Materialproben erfolgt zumeist mit radiometrischen oder massenspektrometrischen Methoden. Zu nennen sind hier die α - oder γ -Spektrometrie, Beschleunigermassenspektrometrie (AMS), thermal ionisation (TI) Massenspektrometrie, inductively coupled plasma (ICP) Massenspektrometrie, Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS) oder auch die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA). Eine Zusammenfassung der Methoden und ihrer Nachweisgrenzen ist in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12: Nachweismethoden für die Bestimmung von Uran und deren Nachweisgrenzen, NAA: Neutronenaktivierungsanalyse, AMS: accelerator mass spectrometry, TIMS: thermal ionisation mass spectrometry, ICP-MS: inductively coupled plasma mass spectrometry, RIMS: resonance ionisation mass spectrometry

Nachweismethode	Nachweisgrenze Uran [g]
α -Spektroskopie	
^{238}U (Toole <i>et al.</i> , 1990)	$8 \cdot 10^{-9}$
^{235}U (Toole <i>et al.</i> , 1990)	$1,3 \cdot 10^{-9}$
NAA	
^{238}U (Hoffmann und Lieser, 1991)	$10^{-11} - 10^{-10}$
^{235}U (Eberhardt und Kronenberg, 2000)	10^{-11}
AMS ^{236}U (Zhao <i>et al.</i> , 1997)	$\approx 10^{-16}$
TIMS (Rokop <i>et al.</i> , 1982)	$\approx 10^{-15} - 10^{-14}$
SIMS (Betti <i>et al.</i> , 1999)	$(10^{-9} - 10^{-12}) \text{ g/g}$
ICP-MS (Toole <i>et al.</i> , 1990)	$\approx 9 \cdot 10^{-12}$

3.1.2 Laserspektroskopische Untersuchungen zur Vorbereitung der Spurenanalyse von Uran mittels RIMS

Zur Vorbereitung der Ultrapurenanalyse von Uran mittels RIMS unter Verwendung des beschriebenen Nd:YAG-Titan-Saphir-Lasersystems in Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer wurden grundlegende spektroskopische Untersuchungen zur mehrstufigen resonanten Ionisation durchgeführt und das Abdampfverhalten von Uran für die Titan-Tantal-Filamentstruktur untersucht.

Filamentherstellung

Für die spektroskopischen Untersuchungen an Uran wurde zwischen 10^{13} bis 10^{14} Atomen ^{238}U (angereichertes Uran) elektrolytisch auf einer Tantalunterlage ($50 \mu\text{m}$ Dicke, ca. 1,2 mm Länge und ca. 4 mm Breite) mit einem Durchmesser von 3 mm abgeschieden. Die Elektrolyse erfolgte in 20% Ammoniumsulfatlösung (ca. 6 ml, pH 1,5) bei einem Strom von ca. (300 – 360) mA und einer Spannung von (14 – 20) V innerhalb von 90 min. Das Filament wurde

mit einer Titanschicht von ca. 1 μm übersputtert (siehe 2.2.2).

Abdampftemperatur und thermische Grundzustandsbesetzung

Von Eichler *et al.* (1996) wird eine Abdampftemperatur von ca. 1800 K \approx 1530°C für die Tantal-Titan-Filamentstruktur für Uran theoretisch vorhergesagt. Experimentell wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Abdampftemperatur von (1040 – 1200)°C ermittelt (siehe Abbildung 12).

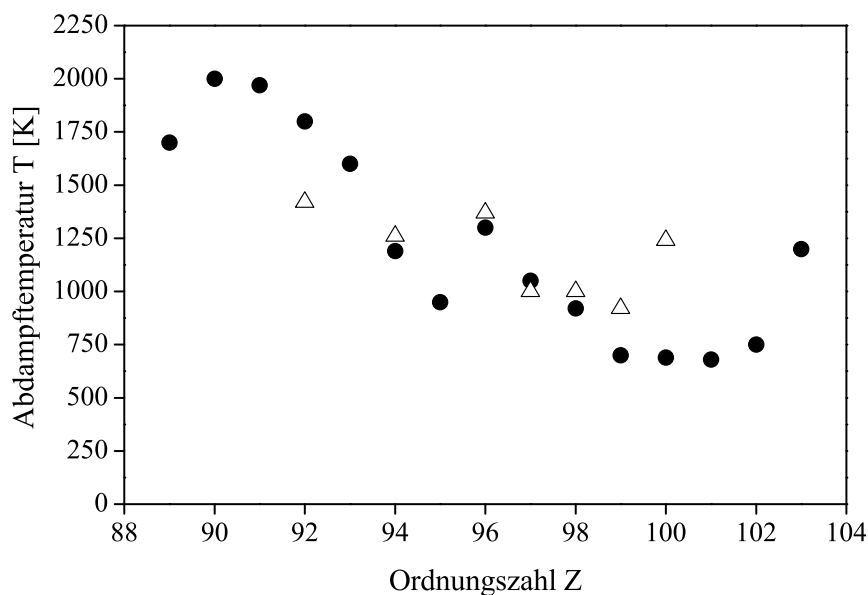


Abbildung 12: Theoretisch bestimmte Abdampftemperaturen (Kreise) für das Sandwich-Filament für verschiedene Actiniden nach Eichler *et al.* (1996) im Vergleich zu experimentell bestimmten (Dreiecke) Temperaturen (verschiedene Arbeiten, Institut für Kernchemie)

In diesem Temperaturbereich wird der Grundzustand des Valenzelektrons ($E = 0 \text{ cm}^{-1}$, Elektronenkonfiguration: $[\text{Rn}] 5f^3 6d 7s^2$, $J^P = 6^-$) durch thermische Anregung zum Teil entvölkert, indem zahlreiche Energieniveaus im Bereich $> 0 \text{ cm}^{-1}$ bis ca. 10000 cm^{-1} besetzt werden. Die Besetzung des Grundzustands (und der höher liegenden Niveaus) kann mit Hilfe der Boltzmannverteilung für das thermische Gleichgewicht berechnet werden und ist für den Temperaturbereich von (1000 – 1300)°C in Tabelle 13 zusammengestellt. Die für die Berechnung benutzten elektronischen Übergänge sind in Blaise und Wyart (1992)

und Palmer *et al.* (1980) tabelliert.

Tabelle 13: Besetzung des elektronischen Grundzustands $E = 0 \text{ cm}^{-1}$ für Uran im thermischen Gleichgewicht

Temperatur T [°C]	Besetzung des Grundzustands [%]
1000	68,5
1100	66,8
1200	65,0
1300	63,2

Tabelle 13 verdeutlicht, dass die elektronischen Niveaus oberhalb des Grundzustands im Vergleich zum Grundzustand geringer besetzt sind. In den hier durchgeführten spektroskopischen Studien wurden daher zur Maximierung der Effizienz und damit der Nachweisgrenze nur Übergänge aus dem Grundzustand und nicht aus einem geringer bevölkerten, thermisch angeregten Zustand untersucht.

Untersuchte spektroskopische Übergänge

Der Grundzustand des äußersten Elektrons des Isotops ^{238}U mit $E = 0 \text{ cm}^{-1}$ hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}] 5f^3 6d 7s^2$ mit $J^P = 6^-$. Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für photoneninduzierte atomare Übergänge ($\Delta J = 0$ bzw. ± 1 und $\Delta P = -1$), sowie dem verfügbaren Wellenlängenbereich der Ti:Sa-Laser von $\approx 750 \text{ nm}$ bis $\approx 880 \text{ nm}$ (für den verwendeten Spiegelsatz) und die zu erreichende Ionisationsgrenze des Urans von $6,1939 \text{ eV} = 49957(1) \text{ cm}^{-1}$ (1. Anregungsschritt frequenzverdoppelt) wurden fünf mögliche, zweifachresonante Anregungsschemata (A bis E) aus dem Grundzustand mit Hilfe der von Blaise und Wyart (1992) und Palmer *et al.* (1980) publizierten Daten zusammengestellt (siehe Tabelle 14).

Alle fünf spektroskopisch untersuchten Anregungsschemata A bis E sind zweifach resonant mit dem letzten Schritt, der Ionisation, nichtresonant ($E_3 = 13477,46 \text{ cm}^{-1}$). Die Elektronenkonfigurationen der angeregten Zustände sind angegeben, falls sie bekannt und keine Mischzustände sind (Blaise und Wyart, 1992). Mit Energie E_i und λ_i ist die Energie und Wellenlänge des i -ten Lasers bezeichnet, mit der Gesamtenergie die Energie des i -ten elektronischen Niveaus

Tabelle 14: Mit dem Titan-Saphir-Lasersystem untersuchte Anregungsschemata zur Ultrapurenanalyse von Uran

Wert	1. Anregungs- schritt/Niveau	2. Anregungs- schritt/Niveau	3. Anregungs- schritt/Niveau
Anregungsschema A			
Energie E_i [cm^{-1}]	24066,57	12443,09	nichtresonant
Wellenlänge λ_i [nm]	2 x 831,028	803,659	
J^P des Niveaus	7^+	7^-	
Gesamtenergie E [cm^{-1}]	24066,57	36509,65	$> \text{IP} = 49957$
Elektronenkonfiguration	$5f^4 6d 7s$		
Anregungsschema B			
Energie E_i [cm^{-1}]	24433,26	12076,39	nichtresonant
Wellenlänge λ_i [nm]	2 x 818,556	828,062	
J^P des Niveaus	6^+	7^-	
Gesamtenergie E [cm^{-1}]	24433,26	36509,65	$> \text{IP} = 49957$
Anregungsschema C			
Energie E_i [cm^{-1}]	24185,80	12323,85	nichtresonant
Wellenlänge λ_i [nm]	2 x 826,931	811,435	
J^P des Niveaus	7^+	7^-	
Gesamtenergie E [cm^{-1}]	24185,80	36509,65	$> \text{IP} = 49957$
Anregungsschema D			
Energie E_i [cm^{-1}]	25348,98	12374,00	nichtresonant
Wellenlänge λ_i [nm]	2 x 788,986	808,146	
J^P des Niveaus	6^+	7^-	
Gesamtenergie E [cm^{-1}]	25348,98	37722,98	$> \text{IP} = 49957$
Anregungsschema E			
Energie E_i [cm^{-1}]	25235,75	12487,23	nichtresonant
Wellenlänge λ_i [nm]	2 x 792,526	800,818	
J^P des Niveaus	6^+	7^-	
Gesamtenergie E [cm^{-1}]	25235,75	37722,98	$> \text{IP} = 49957$

und J^P der Gesamtdrehimpuls J und die Parität P des i -ten Niveaus (0. Niveau ist der Grundzustand).

Sättigungsleistungen und Linienbreiten

Für das effizienteste Anregungsschemata D (siehe unten) wurden die Linienbreiten und Sättigungsleistung bestimmt. Die Linienbreite des ersten Niveaus ist 3,2(3) GHz, des zweiten 4,7(5) GHz (siehe Abbildung 13), was ungefähr den Linienbreiten der Ti:Sa-Laser von ca. (2 – 3) GHz entspricht.

Die Sättigungsleistung des ersten, frequenzverdoppelten Schritts beträgt $P_{1sät} = 14(6)$ mW (siehe Abbildung 14). Für die Laserleistung des ersten Schritts standen $P_1 = (16 - 19)$ mW, für den zweiten $P_2 = (410 - 440)$ mW und für den nichtresonanten Ionisationsschritt $P_3 = (435 - 480)$ mW in der Wechselwirkungsregion des Massenspektrometers zur Verfügung.

Abschätzung der Effizienz und Nachweisgrenze

Anhand von Effizienz- und Untergrundmessungen wurde die Effizienz und die Nachweisgrenze für alle zweifach resonanten Anregungsschemata A bis E mit nichtresonanter Ionisation bestimmt. Die Effizienz für das Anregungsschema D ist am größten und beträgt $\epsilon = 10^{-10}$ mit einer daraus resultierenden Nachweisgrenze von 10^{12} Atomen ^{238}U . Abbildung 15 zeigt das RIMS-Massenspektrum mit dem resonanten Signal ^{238}U und dessen Oxiden ^{238}UO und $^{238}\text{UO}_2$ für Anregungsschema D. Der Anteil an Uranoxiden zum atomaren Uran konnte in allen Messungen in ähnlichem Verhältnis beobachtet werden und beträgt ca. 1:3 für U zu UO und ebenso für U zu UO_2 . Durch den großen Anteil an Oxiden verringert sich die Effizienz, und damit verschlechtert sich die Nachweisgrenze um fast eine Größenordnung.

Durch eine resonante Ionisation über einen autoionisierenden Zustand (AI) oder einen Rydbergzustand und anschließende Feldionisation (siehe Tabelle 2) kann die NWG in der Regel um ca. zwei Größenordnungen verbessert werden. Autoionisierende Zustände werden zur Zeit von P. Schumann (Doktorarbeit in Vorbereitung, Institut für Physik, Universität Mainz) spektroskopisch für Uran detailliert untersucht. Durch Optimieren der Sputterschicht (z.B. Zirkon statt Titan oder durch Verändern der Sputterschichtdicke) könnte eine Reduktion der Uranoxide bewirkt werden, die den Anteil an atomarem Uran erhöht und damit die Nachweisgrenze verbessert. Ebenso können die Untergrundspannungen zum Unterdrücken des thermischen Untergrunds bei den benötigten Abdampfem-

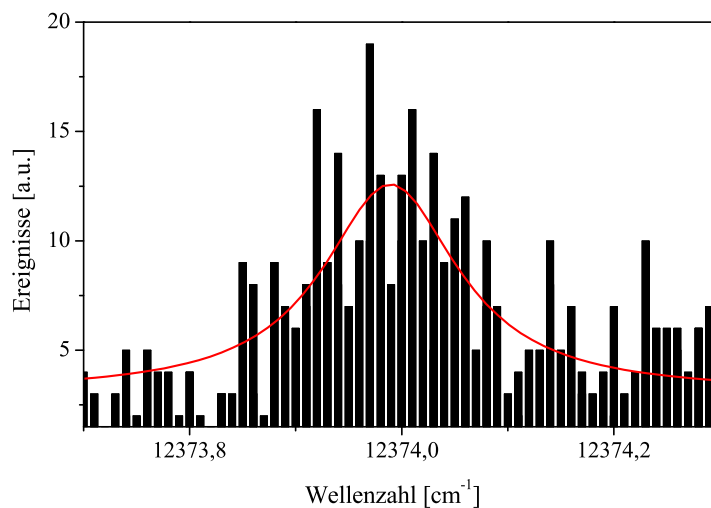
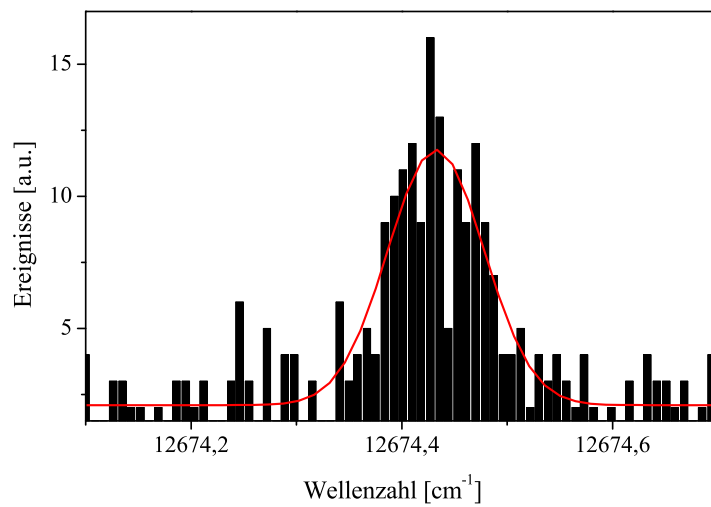


Abbildung 13: Linienbreite der Resonanzen von Uran des 1. (oben) und 2. Schritts (unten) für Anregungsschema D

peraturen optimiert werden, um eine verbesserte Untergrundunterdrückung zu ermöglichen und damit weiter die Nachweisgrenze zu senken. Die hier vorgestellten Ergebnisse können nur als Ausgangspunkt für weitere Optimierungen angesehen werden, die erforderlich sind, um die RIMS mit dem verwendeten Lasersystem zu einer leistungsfähigen Ultrapurenanalyse für Uran auszubauen.

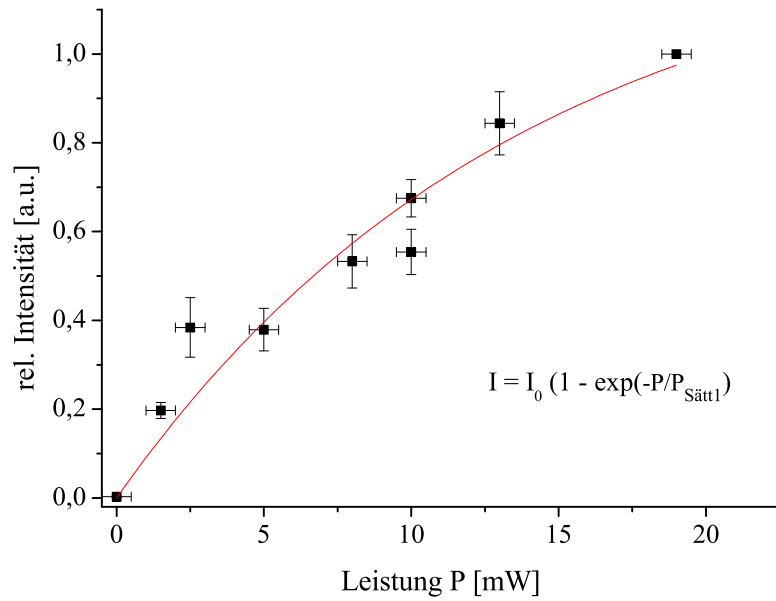


Abbildung 14: Sättigungsleistung von Uran des 1. Schritts für Anregungsschema D

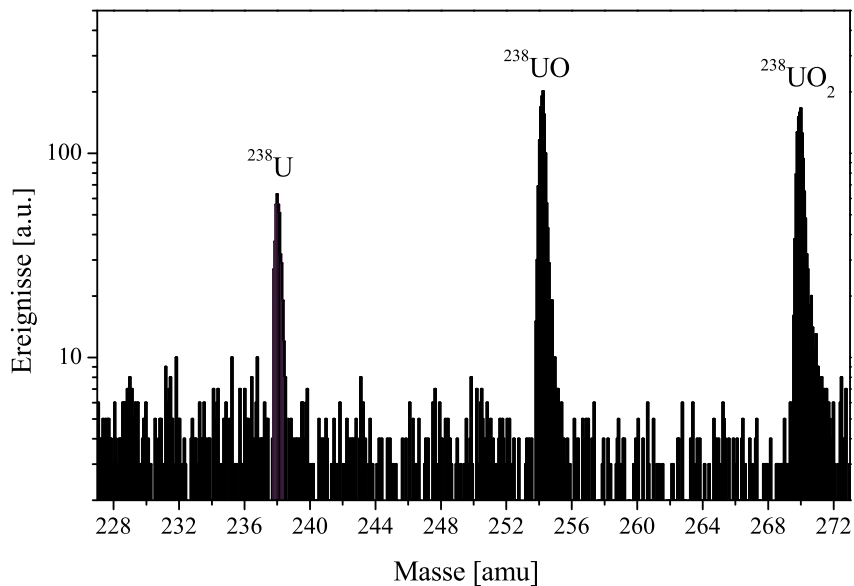


Abbildung 15: RIMS-Massenspektrum von ^{238}U mit seinen Oxiden für Anregungsschema D

3.2 Spurenanalyse von Plutonium

3.2.1 Allgemeines

Physikalische und chemische Eigenschaften

Plutonium (Element Pu, Ordnungszahl $Z = 94$) wurde von G. T. Seaborg und Mitarbeitern 1941 in Berkeley/USA entdeckt (Seaborg *et al.*, 1946) und trägt seinen Namen nach dem Planeten Pluto. Es zählt zu den Actiniden, ist ein Schwermetall (Dichte $\rho = 19,84 \text{ g/cm}^3$ (α -Pu)) und in metallischer Form fest und silberglänzend (Schmelzpunkt ca. 640°C , Siedepunkt ca. 3200°C) (Holleman *et al.*, 1987), (IAEA, 1998). Mehrere Plutoniumoxide können sich aus dem metallischen Pu in Kontakt mit Sauerstoff und Wasser bilden, wie das PuO_2 und Pu_2O_3 . Massives Plutoniummetall entzündet sich und brennt, wenn es auf 500°C erhitzt wird, Pulver brennt ab einer Temperatur von $(150 - 250)^\circ\text{C}$ (IAEA, 1998). Einige Phasen zeigen ungewöhnliche thermische und elektrische Eigenschaften, unter anderem Supraleitung (Sarraf *et al.*, 2002). Metallisches Plutonium beschlägt an Luft und zeigt eine oliv-grüne Färbung bei längerem Kontakt mit Sauerstoff. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Rn}] 5f^6 7s^2$, die 1. Ionisationsenergie $6,0258(2) \text{ eV}$ (Köhler *et al.*, 1997).

Alle Isotope des Plutoniums sind radioaktiv. Die physikalischen Eigenschaften der wichtigsten Isotope sind in Tabelle 15 zusammengefasst, ihre Zerfallsprozesse und die Kernreaktionen zur Bildung in Abbildung 1 auf Seite 6 schematisch dargestellt.

Vorkommen in der Umwelt

In der Natur kommt Plutonium in Ultrapurenmengen hauptsächlich als ^{239}Pu und ^{240}Pu vor, resultierend aus dem weltweiten Fallout der oberirdischen Kernwaffentests (Hardy *et al.*, 1973), (Perkins und Thomas, 1980). Typische Konzentrationen für Plutonium sind für Böden $(0,6 - 3,2) \cdot 10^{-13} \text{ g/g}$ (Watters *et al.*, 1980), ca. $3,8 \cdot 10^{-18} \text{ g/g}$ für die Ozeane (Baxter *et al.*, 1995), (Hirose *et al.*, 2001), ca. $10^{-17} - 10^{-18} \text{ g/g}$ für Süßwasser (Nordamerika) (Cornett *et al.*, 1995) und durch Anreicherung über die Nahrungskette durchschnittlich ca. $10^{-14} - 10^{-16} \text{ g/g}$ im Menschen (Taylor, 1995) (siehe Tabelle 16). Desweiteren kommt es als nichtanthropogener Eintrag in kleinsten Mengen in uranhaltigen Mineralen, wie Pechblende vor (Katz *et al.*, 1986). Durch die Spontanspaltung des Urans und Neutronenemission, Neutroneneinfang des ^{238}U und anschließendem

Tabelle 15: Kernspin, Hauptzerfallsart und Zerfallseigenschaften der wichtigsten Plutoniumisotope nach Firestone (1996).

Isotop	Kern- spin	$T_{1/2}$	Zerfall	Anteil [%]	Energie [MeV]
236	0^+	2,858 a	α	69,26	5,768
				30,56	5,721
238	0^+	87,74 a	α	70,91	5,499
				28,98	5,456
239	$1/2^+$	$2,411 \cdot 10^4$ a	α	73,3	5,157
				15,1	5,144
				11,5	5,106
240	0^+	6563 a	α	72,8	5,168
				27,1	5,124
241	$5/2^+$	14,35 a	β^-		
242	0^+	$3,733 \cdot 10^5$ a	α	77,5	4,901
				22,4	4,856
244	0^+	$8,08 \cdot 10^7$ a	α	80,6	4,589
				19,4	4,546

β -Zerfall wird es als ^{239}Pu gebildet und findet sich dadurch durchschnittlich im Konzentrationsbereich $(6 - 15) \cdot 10^{-18}$ g/g (Allard *et al.*, 1984) in der Erdkruste. Kleine Mengen an primordialem ^{244}Pu konnten in terrestrischen Proben nachgewiesen werden (Hoffman *et al.*, 1971), (Faestermann *et al.*, 1999). In meteoritischem Material wird es mit Hilfe der ^{244}Pu -Xe-Methode für die Altersbestimmung von Meteoriten benutzt. Eine Anreicherung von Plutonium um viele Größenordnungen in vulkanischen Proben vor 1942 konnte von Fried *et al.* (1985) beobachtet werden.

Plutonium kann in den Oxidationsstufen Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) vorliegen und unter bestimmten Umweltbedingungen auch gleichzeitig in diesen auftreten (Watters *et al.*, 1980), (Allard *et al.*, 1984), (Choppin, 2004). Die Chemie des Plutoniums ist daher sehr vielfältig und komplex. Das dreiwertige Pu^{3+} zeigt eine blaue Färbung, ist leicht oxidierbar zum vierwertigen Pu^{4+} und zeigt in seinen chemischen Eigenschaften sehr ähnliches Verhalten wie die dreiwertigen Actiniden Am und Cm. Das Pu^{4+} ist gelbgrün und die stabil-

Tabelle 16: Plutoniumkonzentrationen in der Umwelt resultierend hauptsächlich aus dem weltweiten Fallout der oberirdischen Kernwaffentests. * nichtanthropogen

	Pu [g/g]	$^{239+240}\text{Pu}$ [Bq/kg]
Erdkruste (aus Uranerzen) *		
durchschnittlich (Allard <i>et al.</i> , 1984)	$(6 - 15) \cdot 10^{-18}$	
Böden		
durchschnittlich (Watters <i>et al.</i> , 1980)	$(6 - 32) \cdot 10^{-14}$	0,17 - 0,83
Ozeane		
durchschnittlich (Baxter <i>et al.</i> , 1995)	$3,8 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Süßwasser		
Nordamerika (Cornett <i>et al.</i> , 1995)	$(4 - 77) \cdot 10^{-18}$	$(1 - 20) \cdot 10^{-5}$
Eisschild, Mont Blanc (Warneke <i>et al.</i> , 2002)	$10^{-18} - 10^{-16}$	$10^{-5} - 10^{-3}$
Minerale und Erze *		
Pechblende (Katz <i>et al.</i> , 1986)	$\approx 10^{-12}$	
Monazit (Katz <i>et al.</i> , 1986)	$\approx 10^{-14}$	
Erz (Hoffman <i>et al.</i> , 1971)	$1 \cdot 10^{-18}$ ^{244}Pu	
Mensch (Taylor, 1995)		
durschnittlich	$(1,3 - 7) \cdot 10^{-14}$	$(35 - 179) \cdot 10^{-3}$
Leber	$(8,5 - 21) \cdot 10^{-15}$	$(22 - 54) \cdot 10^{-3}$
Skelett	$(1,9 - 41) \cdot 10^{-15}$	$(5 - 106) \cdot 10^{-3}$
Lunge	$(3,8 - 27) \cdot 10^{-16}$	$(1 - 7) \cdot 10^{-3}$

ste Oxidationsstufe mit ausgeprägter Neigung zur Hydrolyse, Polymerisierung (Knopp *et al.*, 1999) und Sorption an Oberflächen (siehe Kapitel 4.3). Es ist chemisch ähnlich dem vierwertigen Thorium oder Neptunium. Als fünfwertiges PuO_2^+ ist Plutonium rosafarben und zeigt Disproportionierung bei saurem pH-Wert zum vier- und sechswertigen und wird häufig mit den chemischen Eigenschaften des Np(V) verglichen. Das PuO_2^{2+} ist leicht reduzierbar, gelbgrünlich, und wird häufig mit den chemischen Eigenschaften des Uran(VI) verglichen. Das fünf- und sechswertige Plutonium ist um Größenordnungen löslicher als das drei- und vierwertige. In den Ozeanen findet sich Plutonium hauptsächlich in gelöster Form als Pu(V) (Baxter *et al.*, 1995), (Hirose und Aoyama, 2002), in Sedimenten und Böden als vierwertiges (Watters *et al.*, 1980), (Allard *et al.*, 1984).

Radiologische und toxische Eigenschaften

Plutonium wird als extrem gefährliches und radiotoxisches Material betrachtet (IAEA, 1998). Über die chemische Toxizität ist jedoch wenig oder widersprüchliches bekannt (Taylor, 1995), (IAEA, 1998), es wird aber oft mit Schwermetallen wie Blei verglichen. Die biologischen Effekte von Plutonium im menschlichen Körper werden hauptsächlich durch die α -Strahlung der Plutoniumisotope sowie durch die γ -Strahlung des ^{241}Am , Zerfallsprodukt von ^{241}Pu hervorgerufen (IAEA, 1998). Plutoniumkontaminationen auf der Haut liefern vernachlässigbare Strahlendosen.

Plutoniumaufnahme in den menschlichen Körper kann über Inhalation (Lunge), über Ingestion (orale Aufnahme), oder über Wunden stattfinden, wobei Inhalation unzweifelhaft der entscheidendste Aufnahmeweg ist (IAEA, 1998). Die Aufnahme über Wunden kann ebenso von großer Bedeutung sein, da das Plutonium dadurch direkt in den Blutkreislauf gelangt. Ingestion ist dagegen von minimaler Bedeutung, nur ein Bruchteil des Plutoniums von ca. 10^{-4} (Transferfaktor) (IAEA, 1998), (Ham und Harrison, 2000) wird über den Verdauungsapparat aufgenommen. Der weitaus größte Teil wird direkt wieder ausgeschieden.

Das aufgenommene und in den Blutkreislauf gelangte Plutonium verteilt sich zu ca. 80% auf das Skelett und die Leber (siehe Tabelle 16), die verbleibenden 20% werden ausgeschieden oder auf andere Organe oder Gewebe verteilt (IAEA, 1998). Kleine Mengen des aufgenommenen Plutoniums werden nur langsam, im Verlauf von Jahren und Jahrzehnten, über den Urin wieder ausgeschieden (Ham und Harrison, 2000), (Poppell *et al.*, 1994). Aufgenommenes Plutonium in höheren Dosen kann zu einer erhöhten Krebssterblichkeitsrate führen; Taylor (1995) berichtet jedoch, dass noch kein eindeutig durch Plutonium hervorgerufener Tumor in einem Menschen identifiziert werden konnte.

Technische Verwendung und Unfälle

Plutonium wird großtechnisch als Kernbrennstoff in Kernreaktoren sowie zum Bau von Nuklearwaffen verwendet (Lovins, 1980). So existieren (Stand 1999) an abgetrennten, unbestrahlten Mengen in den wesentlichen Ländern mehr als 235 t Plutonium im zivilen Bereich und mehr als 200 t Plutonium im militärischen Bereich (Pistner und Liebert, 2001). Es wird als ^{239}Pu in Kernreaktoren als Folge des Neutroneneinfangs des ^{238}U und anschließendem β -

Zerfall über das Neptunium produziert. Die schwereren Isotope (^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu und ^{244}Pu) entstehen durch sukzessiven Neutroneneinfang aus dem ^{239}Pu (siehe Abbildung 1). Das Isotop ^{238}Pu wird durch eine $^{239}\text{Pu}(n,2n)$ Reaktion gebildet (IAEA, 1998). Plutonium kann in einem Reaktor mit einem breiten Neutronenenergiespektrum erzeugt werden (IAEA, 1998), und die Isotopenzusammensetzung variiert mit dem Abbrand des Kernbrennstoffs und dem Anreicherungsgrad des Urans (siehe unten).

Seit Beginn der technischen Nutzung des Plutoniums kam es zu mehreren Freisetzungen von Plutonium in die Umwelt. Die hauptsächlich in den Jahren 1950 bis 1960 von Amerika und der UDSSR durchgeführten oberirdischen Kernwaffentests (mehr als 420 bis zum Ende der 80iger Jahre (Choppin, 2004)), darunter dem ersten 1945 in Alamogordo, New Mexico oder dem Abwurf einer Plutoniumbombe über Nagasaki/Japan am 9. August 1945 (Kudo, 2001), verursachten einen globalen Niederschlag von Plutonium (Fallout) (Perkins und Thomas, 1980), der sich etwa 3:1 auf die nördliche und die südliche Hemisphäre verteilte (Warneke *et al.*, 2002) und heute durch seine charakteristische Isotopenzusammensetzung in der Geosphäre, Atmosphäre, den Ozeanen und der Biosphäre nachweisbar ist. Unfälle wie die Reaktorkatastrophe in Tschernobyl/Ukraine 1986 (Krivokhatsky *et al.*, 1991), der Absturz von mit Nuklearwaffen beladenen U.S. Militärflugzeugen 1957 über Sidi Slimane/Marokko (Lewis, 1967), 1966 über Palomares/Spanien (Lewis, 1967), (Manjón *et al.*, 1995), (Mitchell *et al.*, 1997) oder 1968 über Thule/Grönland (Mitchell *et al.*, 1997), (Lind *et al.*, 2005), oder Unfälle mit nuklearreaktorgetriebenen Unterseebooten (Oughton *et al.*, 2004), (Baxter *et al.*, 1995) trugen mit jeweils charakteristischer Isotopenzusammensetzung Plutonium in die Umwelt ein. Zwischen 1961 und 1976 wurden 19 Raumfahrzeuge mit Plutoniumbatterien (^{238}Pu) für die eigene elektrische Energieversorgung im Weltall benutzt (Dobry, 1980). 1964 kam es dabei zu einem Wiedereintritt des SNAP-9A Satelliten in die Erdatmosphäre, wobei ^{238}Pu in die Atmosphäre freigesetzt wurde (Hardy *et al.*, 1973). Ein weiterer Unfall ereignete sich im Zusammenhang mit der missglückten Apollo 13 Mission im Jahre 1970 (Pentreath, 1995). Darüber hinaus erfolgten kontrollierte Abgaben aus kerntechnischen Anlage, wie der Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield/UK (Jones *et al.*, 1996) oder durch Leckage aus russischen Atommüllanlagen, z.B. in der Karasee (Oughton *et al.*, 2004), (Baxter *et al.*, 1995). Die Reaktorunfälle von Windscale/U.K. 1957 und Harrisburg/Amerika

1979 setzten eine begrenzte Menge an Spaltprodukten in die Umwelt frei, ein Austritt von Plutonium ist nicht berichtet. In Tabelle 17 sind die freigesetzten Mengen an Plutonium durch einige der diskutierten Ereignisse zusammengefasst (IAEA, 1998).

Tabelle 17: Quellen und Mengen atmosphärischen Plutoniums in der Umwelt (IAEA, 1998)

Quelle	Menge	α -Emitter				Gesamt
		^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{242}Pu	
Kernwaffen- tests	Aktivität [TBq]	330	7400	5200	16	13000
	Menge [kg]	0,5	3260	590	100	3950
Satelliten- unfälle	Aktivität [TBq]	560				560
	Menge [kg]	0,9				0,9
zivile Wieder- aufarbeitung	Aktivität [TBq]	~300	~700			~1000
	Menge [kg]	~0,5	~300			~300
Tschernobyl- unfall	Aktivität [TBq]	~30	~30	~30		~90
	Menge [kg]	<0,1	12	~3		~15
natürliche Quellen	Aktivität [TBq]		10			10
	Menge [kg]		~4			~4
Gesamt	Aktivität [TBq]	~1200	~8100	~5200	16	~14600
	Menge [kg]	2	~3600	~600	~100	~4300

Die Isotopenzusammensetzung (Isotopensigantur) des Plutoniums, analog zum Uran (siehe Kapitel 3.1.1), ist je nach Verwendungszeck, Herkunft, Alter, ausgesetztem Neutronenfluss oder Abbrand unterschiedlich. Tabelle 18 stellt die Isotopenzusammensetzung für verschiedene Quellen wie Fallout der Kernwaffentests, verschiedener Reaktoren oder Waffenplutonium gegenüber. In Zusammenhang mit illegal benutztem Nuklearmaterial, Nuklearschmuggel und Nuklearterrorismus, Proliferation, Safeguard oder Unfällen stellt die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Plutonium mit massenspektrometrischen Methoden eines der wichtigsten Hilfsmittel für die nukleare Forensik dar

Tabelle 18: Isotopenzusammensetzung von Plutonium in Atomprozent aus verschiedenen Quellen. LWR: Leichtwasserreaktoren, MAGNOX: magnesium non oxidizing, Natururanbrennelemente, CANDU: Kanadischer Reaktortyp, * $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$

Plutoniumquelle	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
Globaler Fallout					
nördl. Hemisphäre, durchsch. ^a		83,5	15,0	1,2	0,3
nördl. Hemisphäre, durchsch. ^a			0,17–0,18*		
nördl. Hemisphäre, 1952–77 ^h			0,06–0,306*		
^{238}Pu (Isotopenbatterie) ^b	80	16,3	3,0	0,6	0,1
^{238}Pu (medizinische Qualität) ^b	90,4	9,0	0,6	0,3	0,1
Kernreaktoren					
LWR, 20 GWd/t Abbrand ^b	0,5	73,5	20,0	5,0	1,0
LWR, 30 GWd/t Abbrand ^b	1	60	22	13	4
LWR, 60 GWd/t Abbrand ^b	4,4	46,3	24,9	12,7	11,7
MAGNOX, 5 GWd/t Abbrand ^b		68,5	25,0	5,3	1,2
CANDU, 7,5 GWd/t Abbrand ^b		66,5	26,5	5,3	1,5
Plutonium für Kernwaffen					
Waffenproduktion ^h			0,07–0,1*		
Palomares, Spanien ^c	0,0094	94,4	5,3	0,34	
Thule, Grönland ^c	0,0053	96,7	3,2	0,13	
Kernwaffenexplosionen					
Nagasaki, Japan ^g		94,5	5,5		
Nevada Testgelände, USA ^c		93,8	6,0	0,25	
Mururoa-Atoll, Pazifik ^d		97	3		
Tschernobyl-Unfall					
Erdboden ^d	0,21 –	66,2 –	22,0 –	4,7 –	1,2 –
	0,31	70,5	26,1	5,9	1,8
Brennstoffpartikel, Erdboden ^e	0,22 –	67,74 –	21,98 –	4,80 –	1,20 –
	0,27	71,80	24,04	6,21	1,73
Wiederaufarbeitungsanlagen					
Sellafield, Oberflächensediment ^f			0,22*		
Cap La Hague, Abwasser ^f			0,34*		
Deponie für radioaktive Abfälle					
Abrosimov Fjord, Russland ^f			0,13–0,20*		
Stepovogo Fjord, Russland ^f			0,17–0,28*		

^a (Perkins und Thomas, 1980), (Perkins und Thomas, 1980), ^b (IAEA, 1998),

^c (Mitchell *et al.*, 1997), ^d (Erdmann, 1998), ^e (Krivokhatsky *et al.*, 1991)

^f (Oughton *et al.*, 2004), ^g (Kudo, 2001), ^h (Warneke *et al.*, 2002)

und erlaubt damit Rückschlüsse über Gefahrenpotential, Herkunft, Alter, Radiotoxizität, Verwendungszweck und chemische Behandlung des nuklearen Materials (Lovins, 1980), (Cochran, 1995), (Donohue, 1998), (Betti *et al.*, 1999) (Wallenius und Mayer, 2000), (Wallenius *et al.*, 2000), (Wallenius *et al.*, 2001) (Zheltonozhsky *et al.*, 2001), (Warneke *et al.*, 2002), (Tuniz *et al.*, 2004), (Bürger *et al.*, 2005).

Ebenso beeinflusst die Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen und die Herstellung von Uran-Plutonium-Mischoxid (MOX)-Brennelementen die Zusammensetzung der Plutoniumisotope in Abhängigkeit der Anzahl der Rezyklierungen, wodurch sich die höheren Plutoniumisotope bis hin zum ^{244}Pu mehr und mehr anreichern (siehe Tabelle 19).

Tabelle 19: Isotopenzusammensetzung von Plutonium in Gewichtsprozent in Abhängigkeit von der Anzahl der Rezyklierungen von MOX-Brennelementen eines Druckwasserreaktors (DWR) mit 33 GWd/t Abbrand pro Zyklus. Für die Rezyklierung wurde 5% Pu und 95% abgereichertes Uran angenommen (Choppin, 2001)

Anzahl Rezyklie- rungen	^{236}Pu	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu	^{244}Pu
0	$7,2 \cdot 10^{-7}$	1,5	56,6	26,0	10,8	5,2	0,0004
1	$4,6 \cdot 10^{-8}$	4,7	32,2	33,7	10,0	19,5	0,0013
2	$6,6 \cdot 10^{-8}$	5,9	22,7	25,5	7,9	38,1	0,01
3	$9,2 \cdot 10^{-8}$	4,4	19,8	20,2	5,0	50,6	0,02
4	$1,1 \cdot 10^{-7}$	2,9	18,2	19,9	3,9	55,1	0,04
5	$1,2 \cdot 10^{-7}$	2,3	17,6	20,3	3,6	56,1	0,08
6	$1,2 \cdot 10^{-7}$	2,1	17,4	20,4	3,6	56,3	0,16
7	$1,2 \cdot 10^{-7}$	2,1	17,4	20,5	3,5	56,3	0,29
8	$1,2 \cdot 10^{-7}$	2,1	17,4	20,4	3,5	56,1	0,53
9	$1,2 \cdot 10^{-7}$	2,0	17,3	20,4	3,5	55,8	0,96

Analytischer Nachweis

Plutonium kann durch eine Vielzahl von analytischen Methoden nachgewiesen werden. Die Standardmethode ist die α -Spektrometrie, die alle wichtigen Nuklide, außer dem β^- -Strahler ^{241}Pu , vom ^{236}Pu bis zum ^{244}Pu nachweisen

kann (Tabelle 20). Aufgrund der sehr ähnlichen α -Energien des ^{239}Pu und ^{240}Pu kann gewöhnlich jedoch nicht zwischen diesen beiden gerade für die nukleare Forensik wichtigen Isotope unterschieden werden. Gleiches gilt für die Nuklide ^{238}Pu und ^{241}Am , dem Zerfallsprodukt des ^{241}Pu . Die Nachweisgrenze der α -Spektrometrie ist abhängig von der Halbwertszeit des Nuklids und liegt für ^{239}Pu und ^{240}Pu , den beiden wichtigsten Isotopen, im Bereich $\leq 10^{-14}$ g (Tabelle 20). Neben der α -Spektrometrie kommen als Methoden für den Routinenachweis die ICP-MS (Becker und Dietz, 1999), (Truscott *et al.*, 2001), (Taylor *et al.*, 2003), TIMS (Taylor *et al.*, 2003), AMS (Fifield *et al.*, 1996), (McAninch *et al.*, 2000), (Fifield *et al.*, 2004) und die RIMS (Passler *et al.*, 1997), (Trautmann *et al.*, 2004), (Grüning *et al.*, 2004) zum Einsatz und bieten von der Halbwertszeit des Radionuklids unabhängige Nachweisgrenzen (siehe Tabelle 20).

3.2.2 Ultraspurenanalyse von Plutonium in panzerbrechender Uranmunition aus dem Kosovo-Konflikt

Uran zeichnet sich durch seine hohe Dichte aus und besitzt als Geschoss eine panzerbrechende Wirkung (siehe Abbildung 16). Als abgereichertes Uran (depleted uranium DU) wurde es als panzerbrechende Munition vom U.S. Militär im Irak-Krieg 1991 (ca. 321 t DU), Bosnien-Herzegovina (ca. 3 t DU) und im Kosovo-Konflikt 1999 (ca. 10 t DU) eingesetzt (Bleise *et al.*, 2003). Die Diskussion über das Gesundheitsrisiko des abgereicherten Urans in Form von panzerbrechender Munition hat eine Reihe von Untersuchungen veranlasst, darunter durch das United Nations Environmental Programme (2001). Von DU-Munition geht weitestgehend kein akutes Gesundheitsrisiko durch externe Strahlenbelastung aus, da die spezifische Radioaktivität niedrig ist (Pöllänen *et al.*, 2001). Bei Auftreffen auf ein festes Ziel erzeugt das DU-Geschoss Uranstaub, der sowohl phyrophor ist, als auch zu einer Exposition der Lunge und anderen Organen führen kann. Verschiedene Studien an DU-Munition zeigen, dass $^{239+240}\text{Pu}$ und ^{236}U im verwendeten DU vorhanden ist. Es ist ein Indikator dafür, dass das abgereicherte Uran wenigstens teilweise aus nuklearem Material stammt, welches bereits einem hohen Neutronenfluss ausgesetzt war und danach wiederaufgearbeitet wurde (Danesi *et al.*, 2003), (McLaughlin *et al.*, 2003), (Pöllänen *et al.*, 2001), (Burger und Schmid, 2001), (Boulyga *et al.*,

Tabelle 20: Nachweisverfahren für die Bestimmung von Plutonium und deren Nachweisgrenzen, NAA: Neutronaktivierungsanalyse, AMS: Beschleunigermassenspektrometrie, TIMS: thermal ionisation Massenspektrometrie, SIMS: Sekundärionenmassenspektrometrie, ICP-MS: inductively coupled plasma Massenspektrometrie, RIMS: Resonanzionisationsmassenspektrometrie

Nachweismethode	Nachweisgrenze Plutonium	
	[Atome]	[g]
α -Spektrometrie		
$^{239,240}\text{Pu}$ ^a	10^8	10^{-14}
^{242}Pu ^a	10^9	10^{-13}
^{244}Pu ^a	10^{11}	10^{-11}
NAA/DNAA		
^{239}Pu ^b	10^9	10^{-13}
^{242}Pu ^c	$10^{10} - 10^{11}$	$10^{-12} - 10^{-11}$
^{244}Pu ^c	$10^{11} - 10^{12}$	$10^{-11} - 10^{-10}$
AMS ^d	$10^5 - 10^6$	$10^{-17} - 10^{-16}$
TIMS ^e	10^8	10^{-14}
SIMS ^f		$10^{-9} - 10^{-12}$ g/g
ICP-MS ^{e,g}	$10^7 - 10^8$	$10^{-15} - 10^{-14}$
RIMS ^h	$10^6 - 10^7$	$10^{-16} - 10^{-15}$

^a (Peuser *et al.*, 1981), (Toole *et al.*, 1990),

^b (Perelygin und Chuburkov, 1997), ^c (Hoffmann und Lieser, 1991),

^d (Fifield *et al.*, 1996), (McAninch *et al.*, 2000),

^e (Taylor *et al.*, 2003), ^f (Betti *et al.*, 1999), ^g (Truscott *et al.*, 2001)

^h (Grüning *et al.*, 2004), (Trautmann *et al.*, 2004)

2001). Die Radiotoxizität des DU und die damit von DU-Fragmenten oder DU-Staub ausgehende Gefahr könnte sich durch einen anteilmäßig höheren Gehalt an Plutonium erhöhen.

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Radiochemie der TU München wurden Proben eines DU-Geschosses aus dem Kosovo-Konflikt auf den Plutoniumgehalt und die Isotopenzusammensetzung untersucht. Die Probenvorbereitung und chemische Abtrennung des Plutoniums aus der Uranmatrix wird bei Remmert (2002) beschrieben und sei hier nur kurz zusammengefasst. 96,11



Abbildung 16: Darstellung eines panzerbrechenden Urangeschosses (United Nations Environmental Programme, 2001). Zu sehen ist der Kern aus DU (depleted uranium penetrator), der die panzerbrechende Wirkung erzeugt.

g eines Urangeschosses wurden angeätzt und die verbleibenden 92,57 g Uran mit konzentrierter HNO_3 und wenig HF gelöst. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in 2 M HNO_3 gelöst. Ein gebildeter TiO_2 -Niederschlag wurde abzentrifugiert und verworfen. Anschließend wurde die Lösung aufgeteilt in die Teillösungen DU(1) und DU(2). Beide Teillösungen wurden mit 2,5 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt, wobei zu DU(2) zusätzlich 2,05 Bq ^{236}Pu -Tracer hinzugegeben wurde. Nach Zugabe von $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ zur Überführung des Plutoniums in Pu^{3+} wurde HF zur Fällung zugegeben, wobei LaF_3 zusammen mit PuF_3 ausfallen. Der LaF_3 -Niederschlag wurde mit dem mitgefällten PuF_3 abzentrifugiert und mit HNO_3/HF gewaschen. Der Niederschlag wurde mit warmer, gesättigter H_3BO_3 -Lösung und konzentrierter HCl in einem Ultraschallbad gelöst. Diese Lösung wurde über eine Anionenaustauschersäule (Dowex 1x2) gegeben und mit konz. HNO_3 gespült. Das Plutonium wurde mit HCl/HI eluiert. Im Pu-Eluat wurde das Iod mit konz. HNO_3 vertrieben und der Rückstand mit 2 M HNO_3 aufgenommen. Beide Teillösungen wurden nun jeweils ein weiteres Mal geteilt und jeweils ein Aliquot für die RIMS-Messungen. Diese Aliquote wurden mit $1,4 \cdot 10^{10}$ Atomen hochreinem ^{244}Pu (gelagert in PFA (Perflour-

alkoxy-Copolymer-Behältern in 1 M HCl) als Tracer für die RIMS-Messungen versetzt. Zur Bestimmung des Blindwertes wurde der gesamte Trennungsgang zusätzlich ohne Zugabe von Probenmaterial durchgeführt.

Zur Herstellung des Filaments wurden die aufgearbeiteten Proben eingedampft, in 20% Ammoniumsulfatlösung (ca. 6 mL, pH 1,5) aufgenommen und bei einem Strom von ca. 300 mA und einer Spannung von 14 V das Plutonium als $\text{Pu}(\text{OH})_4$ innerhalb von 90 min auf eine Tantalunterlage durch Elektrolyse als Fleck von 3 mm Durchmesser abgeschieden und mit einer 1 μm dicken Titanschicht übersputtert (siehe Kapitel 2.2.3).

Abbildung 17 zeigt das Massenspektrum für eine Isotopenverhältnismessung $^{242}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$. Die anderen Isotope ^{239}Pu , ^{240}Pu und ^{241}Pu sind unterdrückt durch die Isotopieverschiebung, aber im Massenspektrum noch sichtbar. Die Isotopenverhältnismessungen der einzelnen Aliquote sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

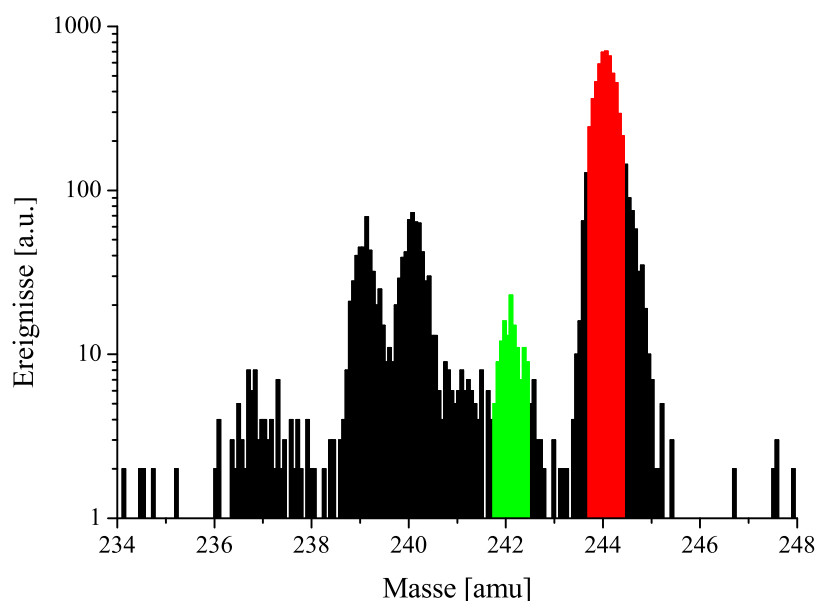


Abbildung 17: RIMS-Massenspektrum einer Isotopenverhältnismessung Pu-242/Pu-244. Die anderen Isotope sind unterdrückt, aber im Massenspektrum noch zu sehen.

Die Isotopenzusammensetzung errechnet sich aus den in Tabelle 21 angegebenen, mit RIMS gemessenen, Verhältnissen und wurde zu ^{239}Pu : 93,6(5,9)%,

Tabelle 21: Mittels RIMS bestimmte Isotopenverhältnisse des Plutoniums in dem untersuchten Urangeschoss (Messunsicherheit 3σ). * Bei dieser Messung waren die Laserwellenlängen nicht exakt in Resonanz. Der Wert wird daher nicht zur weiteren Auswertung benutzt, ** Doppelte Tracer-Menge

Aliquot	$^{239}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$
1	9,9(1,2)	0,70(11)		0,008(2)
2	10,9(1,6)	0,34(07)*	0,011(3)	0,009(3)
3	5,8(5)**	0,37(5)**		0,0025(12)**
4		$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} = 0,0006(2)$		

^{240}Pu : 6,2(0,7)%, ^{241}Pu : 0,09(0,03)% und ^{242}Pu : 0,06(0,01)% bestimmt. Sie ist in Tabelle 22 mit Daten aus Fetter *et al.* (1990) und IAEA (1998) für Plutonium in Nuklearwaffen gegenübergestellt. Sie stimmen innerhalb der Messunsicherheit (3σ) für ^{239}Pu und ^{240}Pu überein. ^{241}Pu hat eine relativ kurze Halbwertszeit ($T_{1/2} = 14,35$ a). Unter der Annahme, dass die Differenz durch den radioaktiven Zerfall des ^{241}Pu hervorgerufen wird, ergibt sich für das "Alter" des Plutoniums ca. 33 bis 39 Jahre (datiert 2002). Fetter *et al.* (1990) gibt für das durchschnittliche Alter für Waffenplutonium im U.S. Waffenarsenal 33 Jahre an (datiert 2002).

Tabelle 22: Mittels RIMS bestimmte Isotopenzusammensetzung des Plutoniums in dem untersuchten Urangeschoss mit Gegenüberstellung zu Werten für Waffenplutonium (Messunsicherheit 3σ)

Plutonium- isotop	Anteil [%]	Anteil [%] in Waffenplutonium	
	(diese RIMS- Messungen)	(Fetter <i>et al.</i> , 1990)	(IAEA, 1998)
^{239}Pu	93,6(59)	93,5	93,3
^{240}Pu	6,2(7)	6,0	6,0
^{241}Pu	0,09(3)	0,44	0,6
^{242}Pu	0,06(1)	0,015	0,04

Das "AD HOC Committee on Depleted Uranium" veröffentlichte in einer Stellungnahme im Jahr 2001 (Ad HOC Committee on Depleted Uranium, 2001): "The machinery used for the enrichment process was also used in the 1950 – 1970's to enrich uranium extracted from recycled reactor fuel. This re-

sulted in the contamination of those facilities with amounts of transuranics, uranium-236 and technetium. These trace amounts were picked up in the DU processed in the facility. In addition, a small fraction of the raw material used for producing our DU came from the uranium extracted from reactor fuel.”

Der Gehalt an ^{239}Pu , bestimmt mittels RIMS, beträgt 15 pg pro g Uran, d.h. 15 ppt, dass entspricht 43 mBq $^{239+240}\text{Pu/g}$ (Bürger *et al.*, 2005). McLaughlin *et al.* (2003) berichtet von Plutoniumanalysen an Urangeschossen aus dem südlichen Serbien. Die Aktivität für $^{239+240}\text{Pu}$ wird mit 45,5(7) mBq/g angegeben. Der Gehalt an $^{239+240}\text{Pu}$, bestimmt mit α -Spektrometrie an einem Urangeschoss aus dem Kosovo, beträgt nach Boulyga *et al.* (2001) 70 mBq/g.

3.2.3 Ultrapurenanalyse von Plutonium in Wasser- und Klärschlammproben aus Rheinland-Pfalz

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz wurden in den Jahren 2002, 2003 und 2004 Grund-, Oberflächen- und Klärwasserproben, sowie Klärschlammproben (2003 und 2004) des Landes Rheinland-Pfalz auf ihren Plutoniumgehalt untersucht.

Die Probennahme erfolgte durch das Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz. Aufbewahrt wurden die Wasserproben in Polyethylen-Behältern (Proben angesäuert, $\text{pH} \approx 2$), die Klärschlammproben in Polyethylen-Behältern (Proben getrocknet).

Zur chemischen Aufarbeitung der wässrigen Proben wurden Aliquote von jeweils 500 mL der jeweiligen Probe entnommen und mit $1,4 \cdot 10^{10}$ Atomen hochreinem ^{244}Pu -Tracer (gelagert in PFA (Perfluoralkoxy-Copolymer-Behältern in 1 M HCl), sowie 5 μL ^{236}Pu (gelagert in PFA-Behälter, 4 M HNO_3) versetzt. Der Lösung wurden 2 mg Eisen (FeCl_3) und 5 mL konz. HCl zugegeben. Durch Kochen und Zugabe von NH_3 wurde das Plutonium mit Eisen als Hydroxid ausgefällt und so von den leichtlöslichen Metallhydroxiden abgetrennt. Nach dem Filtrieren über Membranfilter wurde der Rückstand mit 20 mL 8 M HNO_3 vom Filter gelöst. Danach wurde erneut gekocht, mit NH_3 gefällt, filtriert und mit 4 mL 8 M HNO_3 der Niederschlag gelöst. Nach Zugabe von 4 mL H_2O (Millipore) und 4 mL 4 M HNO_3 wurde die Lösung über eine TEVA·SPEC Säule gegeben, 3 mal mit 4 mL 4 M HNO_3 gewaschen. Unter diesen Bedingungen bleibt das Plutonium als Pu(IV)-Nitratkomplex an der

Säule haften. Dann wurde das Plutonium mit 3 mal 4 mL 0,5 M HCl eluiert und das Eluat anschließend eingedampft und in die Elektrolysezelle überführt (siehe unten).

Zur chemischen Aufarbeitung der Klärschlammproben (Messserie 2004) wurden jeweils 2 g der getrockneten Probe nach Zugabe von 10 g NaOH und 10 g Na₂O₂ bei 600°C 2 h im Nickeltiegel aufgeschlossen und danach in 200 mL Wasser aufgekocht. Die Lösung wurde zentrifugiert und der Niederschlag 3 mal mit 2 M NaOH gewaschen, dann mit 8 M HCl gelöst und das Eisen in den Proben (und daran das Pu) mit NH₃ gefällt (zum Abtrennen des Nickel aus dem Nickeltiegel vom Aufschluss). Dieser Niederschlag wurde abzentrifugiert, 3 mal mit verdünnter NH₃ gewaschen, mit 8 M HCl gelöst und erneut mit NH₃ gefällt. Der Niederschlag wurde 3 mal mit H₂O gewaschen und mit 50 mL 10 M HCl gelöst. Zum Abtrennen des Eisens wurde 3 mal ausgeäthert (das Fe verbleibt als anionischer Chloridkomplex im Äther), der wässrigen Lösung eine kontrollierte Menge von 2 mg Eisen zugegeben und das Fe als Hydroxid mit NH₃ gefällt, wobei das Pu mitgefällt wird. Der Niederschlag wird in 10 mL 10 M HCl und 5 Tropfen konz. HNO₃ (zum Oxidieren des Pu zum Pu(IV)) aufgenommen, 10 min aufgekocht und die Lösung auf eine Anionenaustauschersäule (Dowex 1x8 <400 mesh) gegeben, wobei Eisen und Pu als anionische Chloridkomplexe an der Anionenaustauschersäule verbleiben. Die Säule wird 4 mal mit 2,5 mL 8 M HCl gewaschen und danach das Pu und Fe eluiert (4 mal mit 5 mL 0,5 M HCl). Das Eluat wird aufgekocht, mit NH₃ gefällt, der Niederschlag abfiltriert, in 8 M HNO₃ aufgenommen und erneut gefällt mit NH₃. Dieser Niederschlag wird mit 8 mL H₂O gewaschen und mit 4 mL 4 M HNO₃ aufgenommen. Die Lösung wurde auf eine TEVA·SPEC Säule zum Abtrennen des Eisens gegeben, wobei das Pu(IV) als Nitratkomplex an der Säule verbleibt. Die Säule wird 3 mal mit 4 mL HNO₃ gewaschen und danach das Pu mit 0,5 M HCl eluiert. Das Eluat wird eingedampft und in die Elektrolysezelle überführt.

Zur Herstellung des Filaments wurden die eingedampften Proben in 20% Ammoniumsulfatlösung (ca. 6 mL, pH 1,5) aufgenommen und bei einem Strom von ca. (300 – 360) mA und einer Spannung von (14 – 20) V das Plutonium innerhalb von 90 min auf eine Tantalunterlage durch Elektrolyse als Fleck von 3 mm Durchmesser abgeschieden und mit einer 1 µm dicken Titanschicht übersputtert (siehe Kapitel 2.2.3).

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute (mit Elektrolyse) geschieht über

den zugesetzten ^{236}Pu -Tracer mittels α -Spektrometrie. Es wurden mindesten zwei unabhängige Messungen (2 Aliquote) zu einer Probe durchgeführt.

Der Gehalt an ^{239}Pu in den fünf Wasserproben der Messserie 2002 ist $< (1,2 - 2,5) \cdot 10^7$ Atome für 500 mL aufgearbeitete Probe. Die einzelnen RIMS-Messungen sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 23: Mit Hilfe der RIMS bestimmte ^{239}Pu -Gehalte für die 5 Wasserproben (Aliquote a und b) der Messserie 2002

Wasserprobe	Gehalt ^{239}Pu [Atome/500 mL]
02-0301a	$< 2,5 \cdot 10^7$
02-0301b	$< 2,0 \cdot 10^7$
02-0244a	$< 1,4 \cdot 10^7$
02-0244b	$< 1,2 \cdot 10^7$
02-0288a	$< 1,2 \cdot 10^7$
02-0288b	$< 1,3 \cdot 10^7$
02-0243a	$< 1,8 \cdot 10^7$
02-0243b	$< 1,5 \cdot 10^7$
02-0275a	$< 1,5 \cdot 10^7$
02-0275b	$< 1,3 \cdot 10^7$

Der Gehalt an ^{239}Pu in den acht Wasserproben der Messserie 2003 ist $< (1 - 5,1) \cdot 10^7$ Atome für 500 mL Probe. Für sechs von acht Proben wurde auch der ^{240}Pu -Gehalt bestimmt, der $< (1,4 - 10) \cdot 10^7$ Atome für 500 mL Probe ist. Die einzelnen RIMS-Messungen der Wasserproben sind in Tabelle 24 zusammengestellt. Bei den zwei Klärschlammproben ist der ^{239}Pu -Gehalt $< (7,4 - 55) \cdot 10^7$ Atome für 2 g Probe.

Der Gehalt an ^{239}Pu in den acht Wasserproben der Messserie 2004 ist $< (1 - 4,2) \cdot 10^7$ Atome für 500 mL Probe. Für sechs von acht Proben wurde auch der ^{240}Pu -Gehalt bestimmt, der ebenfalls $< (1,1 - 11) \cdot 10^7$ Atome für 500 mL Probe ist. Die einzelnen RIMS-Messungen der Wasserproben sind in Tabelle 25 zusammengestellt. Bei einer von zwei Klärschlammproben konnte ein Gehalt an ^{239}Pu von $5,1 \cdot 10^7$ Atomen $^{239}\text{Pu}/\text{g}$ bestimmt werden. Der Gehalt an ^{239}Pu für die zweite Klärschlammprobe liegt unterhalb des Blindwertes, ist aber innerhalb der Messunsicherheit (3σ) mit der Nachweisgrenze von $1 \cdot 10^7$

Tabelle 24: Mit Hilfe der RIMS bestimmte ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Gehalte für die 8 Wasserproben (Aliquote a, b und c) der Messserie 2003

Wasserprobe	Nachweisgrenze [Atome/500 mL]	
	^{239}Pu	^{240}Pu
03-0178 b	$< 2,7 \cdot 10^7$	
03-0178 c	$< 8,9 \cdot 10^6$	$< 1,4 \cdot 10^7$
03-0182 a	$< 10 \cdot 10^7$	$< 10 \cdot 10^7$
03-0182 b	$< 5,1 \cdot 10^7$	
03-0182 c	$< 9,6 \cdot 10^7$	
03-0184 b	$< 2,9 \cdot 10^7$	
03-0184 c	$< 1,8 \cdot 10^7$	$< 4,4 \cdot 10^7$
03-0213 b	$< 3,6 \cdot 10^7$	$< 2,2 \cdot 10^7$
03-0213 c	$< 2,6 \cdot 10^7$	
03-0214 b	$< 6,1 \cdot 10^7$	
03-0214 c	$< 1,4 \cdot 10^7$	$< 3,2 \cdot 10^7$
03-0283 b	$< 3,0 \cdot 10^7$	
03-0283 c	$< 1,3 \cdot 10^7$	$< 2,6 \cdot 10^7$
03-0298 b	$< 1,7 \cdot 10^7$	
03-0298 c	$< 1,8 \cdot 10^7$	
03-Erlen. b	$< 1,1 \cdot 10^7$	$< 4,2 \cdot 10^7$
03-Erlen. c	$< 2,8 \cdot 10^7$	

Atomen/g gleich. Der Gehalt an ^{240}Pu für beide Klärschlammproben ist $< (1 - 2) \cdot 10^7$ Atome/g.

Tabelle 26 gibt eine Gegenüberstellung der durchgeführten Messungen für die wässrigen Proben der Jahre 2002, 2003 und 2004 im Vergleich zu publizierten Daten für den Plutoniumgehalt aus dem globalen Fallout in Süßwasser der großen nordamerikanischen Seen (Cornett *et al.*, 1995) und dem Grenzwert für ^{239}Pu nach der Strahlenschutzverordnung (Strahlenschutzverordnung, 2001). Tabelle 27 listet eine Gegenüberstellung der durchgeführten Messungen der Jahre 2003 und 2004 für die Klärschlammproben im Vergleich zu publizierten Daten für den Plutoniumgehalt aus dem Fallout in Böden auf. Publierte Daten für Klärschlämme liegen nicht vor. Der gegenüber den Nachweisgrenzen in den Wasserproben deutlich erhöhte Gehalt an ^{239}Pu in einer der Klärschlamm-

Tabelle 25: Mit Hilfe der RIMS bestimmte ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Gehalte für die 8 Wasserproben (Aliquote a und b) der Messserie 2004

Wasserprobe	Nachweisgrenze [Atome/500 mL]	
	^{239}Pu	^{240}Pu
04-0187 a	$< 1,3 \cdot 10^7$	$< 11 \cdot 10^7$
04-0187 b	$< 9,7 \cdot 10^6$	$< 2,2 \cdot 10^7$
04-0218 a	$< 2,5 \cdot 10^7$	
04-0218 b	$< 4,2 \cdot 10^7$	
04-0233 a	$< 6,7 \cdot 10^6$	$< 7,8 \cdot 10^7$
04-0233 b	$< 2,3 \cdot 10^7$	
04-0245 a	$< 1,3 \cdot 10^7$	$< 1,1 \cdot 10^7$
04-0245 b	$< 1,8 \cdot 10^7$	
04-0253 a	$< 1,4 \cdot 10^7$	$< 9,8 \cdot 10^7$
04-0253 b	$< 7,7 \cdot 10^7$	$< 2,1 \cdot 10^7$
04-0281 a	$< 1,1 \cdot 10^7$	
04-0281 b	$< 1,9 \cdot 10^7$	
04-0301 a	$< 8,4 \cdot 10^6$	$< 5,0 \cdot 10^7$
04-0301 b	$< 2,5 \cdot 10^7$	
04-0303 a	$< 7,7 \cdot 10^6$	$< 4,1 \cdot 10^7$
04-0303 b	$< 2,2 \cdot 10^7$	

proben ($5,1 \cdot 10^7$ Atome) deutet an, dass im Klärschlamm eine Anreicherung von Plutonium aus großen Wasservolumina stattfinden könnte.

Tabelle 26: ^{239}Pu -Gehalte in Wasserproben aus Rheinland-Pfalz, bestimmt mit RIMS im Vergleich zu publizierten Daten für die nördliche Hemisphäre, * $^{239+240}\text{Pu}$

Probe	^{239}Pu -Gehalt	
	Atome/L	$\mu\text{Bq/L}$
Wasserproben Messungen 2002	$< (2 - 5) \cdot 10^7$	$< (19 - 46)$
Wasserproben Messungen 2003	$< (2 - 10) \cdot 10^7$	$< (19 - 92)$
Wasserproben Messungen 2004	$< (2 - 8) \cdot 10^7$	$< (19 - 75)$
Süßwasser, Nordamerika (Cornett <i>et al.</i> , 1995)		10 – 200 *
Grenzwert nach Strahlenschutzverordnung (2001)		200000

Tabelle 27: ^{239}Pu -Gehalte in Klärschlämmen aus Rheinland-Pfalz, bestimmt mit RIMS im Vergleich zu publizierten Daten für Böden, * $^{239+240}\text{Pu}$

Probe	^{239}Pu -Gehalt	
	Atome/g	$\mu\text{Bq/g}$
Klärschlämme Messungen 2003	$< (3,7 - 28) \cdot 10^7$	$< (34 - 260)$
Klärschlämme Messungen 2004	$\leq 5,1 \cdot 10^7$	≤ 47
Böden		
durchschnittlich (Watters <i>et al.</i> , 1980)		170 – 830 *
Deutschland (Bunzl und Kracke, 1987)		≈ 230 *

4 Speziation von Plutonium in Wechselwirkung mit Huminstoffen und Ton (Kaolinit)

4.1 Allgemeines

Die chemischen und physikalischen Wechselwirkungen von Radionukliden, hier Plutonium, mit Festphasen, hier Tonmineralen, und organischen Substanzen, hier Huminstoffe (Humin- und Fulvinsäuren), in aquatischen Systemen führen zu einer Mobilisation oder Immobilisation der Radionuklide und bestimmen damit dessen Migrationsverhalten im jeweiligen geologischen und geochemischen System. Wichtige beeinflussende Parameter sind der pH, E_h -Wert (Redoxpotenzial), Temperatur T und Ionenstärke I des aquatischen Systems, redoxsensitive Elemente wie Sauerstoff, Eisen oder Manganoxide, sowie der Kontakt zu einer Gasphase (O_2 und CO_2) (Watters *et al.*, 1980), (Allard *et al.*, 1984), (Choppin, 1988), (Pentreath, 1995), (Moulin und Moulin, 2001), (Choppin, 2003). Der Einfluss von Licht wird ebenfalls diskutiert (André und Choppin, 2000). Abbildung 18 skizziert schematisch die möglichen Wechselwirkungsprozesse in einem Endlagerszenario nach Austritt von Plutonium in ein aquatisches System.

Nach Auslaugung und Austritt des Plutoniums aus dem Endlager zum Beispiel in ein Aquifer (wasserführende Schicht) im Wirtsgestein kann Plutonium je nach E_h , pH und redoxsensitiven Elementen in den umweltrelevanten Oxidationsstufen Pu(III) bis Pu(VI) auftreten (Watters *et al.*, 1980), (Allard *et al.*, 1984), (Choppin, 2004). Die Oxidationsstufenzusammensetzung und die Redoxkinetik, also die Umwandlung der Oxidationsstufen, werden zudem signifikant von gelösten Huminstoffen beeinflusst (Choppin, 1988), (Allard *et al.*, 1984), (Kim und Czerwinski, 1996), (Choppin, 2003).

Huminstoffe sind Makromoleküle und entstehen durch die biologische Zersetzung von Biomasse. Sie finden sich unter anderem in Böden und Grundwässern im parts per million (ppm) Konzentrationsbereich. Die löslichen Anteile der Huminstoffe, Huminsäure (humic acid HA) und Fulvinsäure (fulvic acid FA), besitzen komplexbildende und reduzierende Eigenschaften (Choppin, 1988), für die hauptsächlich Carboxylgruppen und die phenolischen Hydroxylgruppen verantwortlich gemacht werden.

Zur molaren Masse von Humin- und Fulvinsäuren finden sich unterschiedliche Angaben in der Literatur, je nach Herkunft der HA und FA oder auch nach

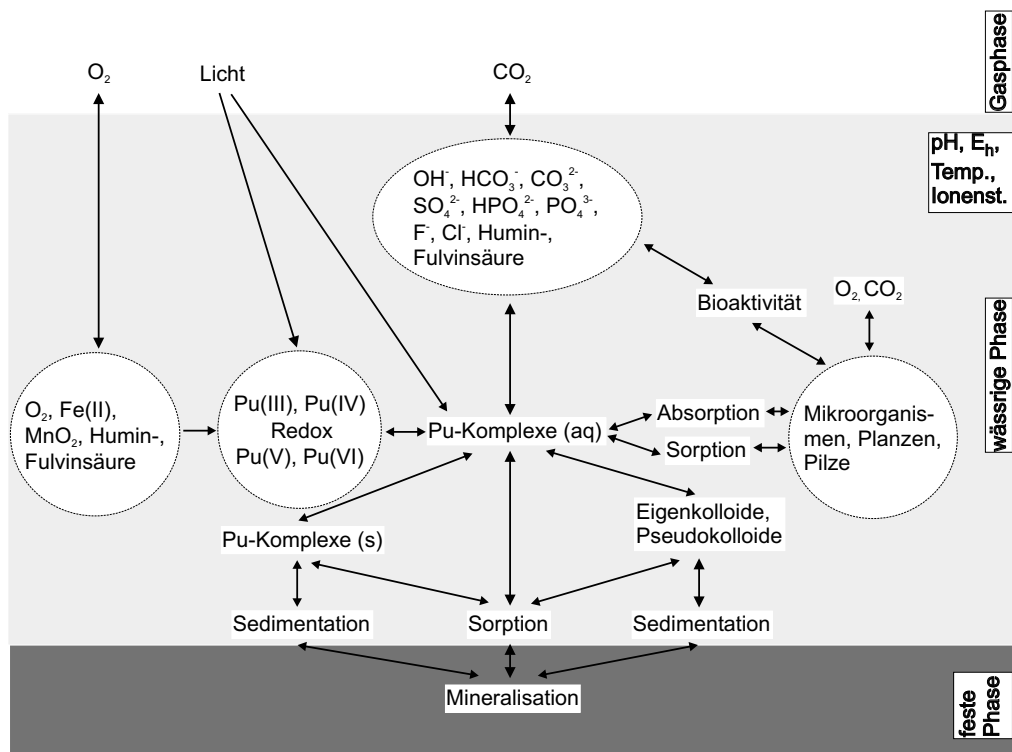


Abbildung 18: Schematische Darstellung der möglichen, die Migration beeinflussenden Wechselwirkungen von Plutonium in einem aquatischen System nach Austritt aus einem Endlager (nach Choppin (2003)). Erklärung siehe Text.

der jeweiligen Bestimmungsmethode. Typische Werte sind 1000 bis 100000 Da, wobei die Fulvinsäure etwas kleiner ist als die Huminsäure (Choppin, 1988), (Kim *et al.*, 1990), (Baxter *et al.*, 1995), (Tanaka *et al.*, 2002). Die Akkumulation von mehreren FA- oder HA-Molekülen zu größeren Molekülen wird ebenfalls diskutiert und für die zum Teil beobachteten sehr großen molaren Massen von 10000 – 100000 Da verantwortlich gemacht. Von M. Wolf, G. Buckau und G. Geyer (persönliche Mitteilung) werden für die in dieser Arbeit verwendete Gorleben-FA und HA 500 Da und 1000 Da angegeben. Aus dem Ladungsneutralisationsmodell kann über den bei Kim und Czerwinski (1996) diskutierten Zusammenhang $[HA] = (HA) \cdot PEC / z$, mit PEC der Protonenaustauschkapazität (proton exchange capacity), $[HA]$ Konzentration der Huminsäure in mol/L, (HA) Einwaage der Huminsäure in g/L und z der Ladung, molare Massen in ähnlichem Bereich $< 1000 \text{ mol/L} = 1000 \text{ Da}$ errechnet werden.

Diese kleineren molaren Massen bestätigen Ultrafiltrationsexperimente von Aldrich-Humin- und Gorleben-Fulvinsäure mit Porengrößen 1000 Da. Dazu

wurden 20 und 50 mg/L Gohy-573-Fulvinsäure ohne und mit Kontakt mit 10^{-4} mol/L Ca(II), La(III) und Zr(IV) (Kontaktzeit 1 Tag und 7 Tage) bei $\text{pH} \approx 6$ ultrafiltriert. Der Nachweis der Fulvinsäure im Filtrat erfolgte durch UV/Vis-Spektroskopie. Daraus wurde der Rückhalt an Fulvinsäure auf dem Filter ermittelt (siehe Abbildung 19). Zum Vergleich sind die Werte für die Aldrich-Huminsäure angegeben, die experimentell auf die gleiche Weise bestimmt wurden.

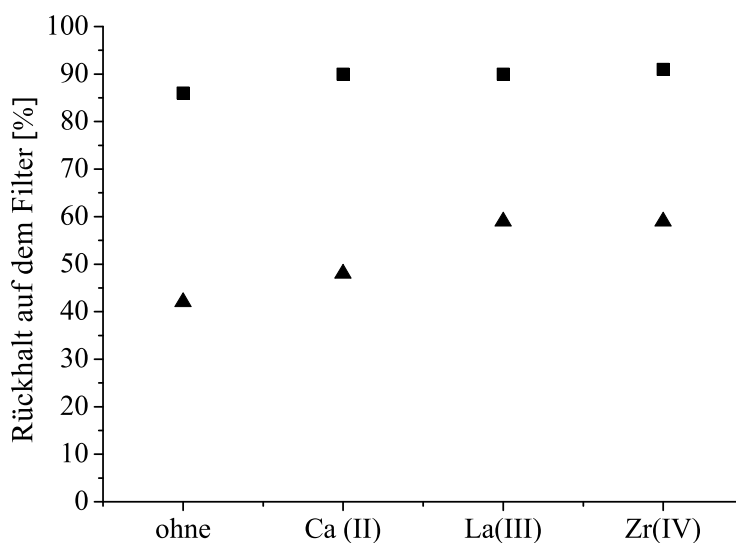


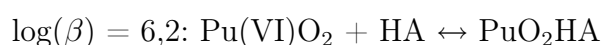
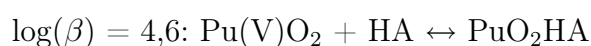
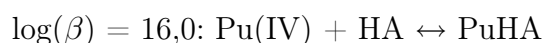
Abbildung 19: Prozentualer Rückhalt von Aldrich-Huminsäure (Rechtecke) und Fulvinsäure (Dreiecke) auf einem Filter mit 1 kDa Porengröße nach Ultrafiltration für 20 mg/L HS bzw. FS ohne und mit Zugabe von Metallionen (10^{-4} mol/L)

Die Aldrich-Huminsäure wird zu 85% – 90% (20 mg/L) bzw. bis zu 95% (50 mg/L) auf dem Filter zurückgehalten. Bei Zugabe von Metallionen nehmen die Werte in der Reihenfolge $\text{Ca} < \text{La} < \text{Zr}$ zu. Im Gegensatz dazu werden für die Gohy-Fulvinsäure nur Rückhaltewerte von 60% – 40% (20 mg/L) bzw. bis zu 80% (50 mg/L) ermittelt. Bei Zugabe von Metallionen nehmen die Werte in gleicher Reihenfolge $\text{Ca} < \text{La} < \text{Zr}$ zu (jeweils kein Unterschied für 1 Tag oder 7 Tagen Kontaktzeiten).

Die in dieser Arbeit verwendete Gorleben Fulvin- und Huminsäure ist bei Kim *et al.* (1990) und Buckau *et al.* (2000) ausführlich diskutiert und charak-

terisiert.

Die Mobilisierung von Radionukliden, hier Plutonium, kann durch die Komplexierung mit Humin- oder Fulvinsäure stark erhöht werden und zu einer Migration der Radionuklide führen, da HA und FA in aquatischen Systemen transportiert werden können (Choppin, 1988) (siehe Abbildung 18). Für Plutonium gibt Reiller (2005) theoretisch berechnete thermodynamische Komplexbildungskonstanten von



an. Zuverlässige experimentell bestimmte $\log(\beta)$ -Werte für Pu(III) oder Pu(IV) mit HA oder FA sind bislang nicht publiziert. Die Komplexierung von Huminstoffen mit Pu(III) und Pu(IV) wird in den Arbeiten von R. Buda (Doktorarbeit in Vorbereitung) und N. L. Banik (Doktorarbeit in Vorbereitung) untersucht und diskutiert.

Die Reduktion des Plutoniums durch den Einfluss der Fulvin- und Huminsäure überführt den möglicherweise vorliegenden fünf- oder sechswertigen Oxidationszustand zum vierwertigen (siehe Kapitel 4.2). Die Löslichkeit des Plutoniums im aquatischen System verringert sich dadurch deutlich, da das fünf- und sechswertige Plutonium um Größenordnungen löslicher ist als das drei- und vierwertige. Pu(IV) ist die stabilste Oxidationsstufe und zeigt ausgeprägte Hydrolysebildung und Eigenkolloidbildung (Knopp *et al.*, 1999), welche das chemische Verhalten stark beeinflussen.

Der Mobilisierung durch Huminstoffe wirkt die Immobilisierung durch Sorption des Plutoniums, hauptsächlich des Pu(IV), an Festphasen (im Endlagerszenario z.B. Wirtsgestein) entgegen (siehe Abbildung 18). Als mögliches Wirtsgestein wird Ton, neben Granit und Salzstöcken, diskutiert und erforscht.

Tonminerale sind das Verwitterungsprodukt von Primärgesteinen und deshalb auf der Erdoberfläche die häufigsten Minerale. Sie sind wichtiger Bestand-

teil von Sedimenten, Böden und Klärschlämmen. Ton zeigt als Wirtsgestein für die Endlagerung ein günstiges plastisches Verhalten und kann somit Hohlräume oder mögliche Risse bei Deformation des Tongesteins schließen, ist gewöhnlich quellfähig und verringert dadurch den Kontakt des radioaktiven Abfalls mit Wasser, kann mögliche gelöste Radionuklide sorbieren und damit immobilisieren und zeigt günstige thermische Eigenschaften zum Ableiten der durch den radioaktiven Abfall produzierten Wärme (Kim *et al.*, 2001), (Geckeis *et al.*, 2004a). Der im Rahmen dieser Arbeit für die Sorptionsexperimente benutzte Kaolinit, als ein Vertreter der Tonminerale, wird in Kapitel 4.3 diskutiert.

Die ausgeprägte Sorptionseigenschaft des tetravalenten Plutoniums kann neben der Immobilisierung am Wirtsgestein auch zu einer Mobilisierung durch Sorption an Kolloiden führen (siehe Abbildung 18). Diese natürlichen oder auch künstlichen Kolloide können über einen Grundwasserstrom transportiert werden und das daran sorbierte Plutonium (Pseudokolloide) proliferieren. Experimente zur kolloid- und radiokolloidgetragenen Migration von Plutonium in Granitgestein werden in Kapitel 4.4 vorgestellt.

Die Wechselwirkung der drei wichtigen Komponenten in diesem diskutierten Endlagerszenario (Plutonium, Huminstoffe und Wirtsgestein – auch ternäres System genannt) ist im Detail noch nicht verstanden, insbesondere für Plutoniumkonzentrationen unterhalb der Löslichkeitsgrenze des Pu(IV) aufgrund fehlender Daten in diesem Konzentrationsbereich (siehe Kapitel 5.1). Ebenso haben Mikroorganismen einen für Plutonium bis jetzt noch nicht im Detail vollständig untersuchten und verstandenen Einfluss auf die Migration von Plutonium (Neu *et al.*, 2000) (siehe Abbildung 18).

4.2 Redoxkinetik von Gorleben-Fulvinsäure mit Plutonium

Zur Untersuchung der Redoxkinetik der umweltrelevanten Oxidationsstufen des Plutoniums in Kontakt mit Fulvinsäure (FA) wurden in Zusammenarbeit mit N. L. Banik (Doktorarbeit in Vorbereitung) verschiedene Experimente unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt und mit Untersuchungen der Aldrich-Huminsäure (HA) verglichen (Kuczewski, 2004).

In einem ersten Experiment wurde eine Plutonium(VI) (Isotop ^{239}Pu) Stammlösung hergestellt (Cohen, 1961a), (Cohen, 1961b), (Kuczewski, 2004) und davon vier Aliquote (Versuch 1R, 2R, 3R und 4R) mit $[\text{Pu(VI)}] \approx 2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L bei pH = 1 (Versuch 1R), pH = 2,5 (Versuch 2R), pH = 5 (Versuch 3R) und pH = 9 (Versuch 4R), Ionenstärke $I = 1$ mol/L (NaClO_4) angesetzt (Werte der Lösungen nach Kontakt mit Fulvinsäure). Zum Zeitpunkt $t = 0$ wurden die Lösungen mit Gorleben-Fulvinsäure (Gohy-573) ($[\text{FA}] = 0,5$ mg/L) in Kontakt gebracht. Das Verhältnis Konzentration Plutonium zu Konzentration FA wurde zwecks Vergleichbarkeit mit Aldrich-Huminsäure wie in den Experimenten von Kuczewski (2004) eingestellt. In Tabelle 28 sind die experimentellen Bedingungen der Reduktionsversuche zusammengefasst. In regelmäßigen Abständen wurde aus jeder Probe ein Aliquot entnommen ($100 \mu\text{L}$) und mit dem Elektrolyten für die CE-ICP-MS ($400 \mu\text{L}$ 1 M AcOH) kontaktiert und unmittelbar mittels CE-ICP-MS die Oxidationsstufen bestimmt.

Abbildung 20 zeigt die Reduktion des Pu(VI) durch FA (oben) im Vergleich zu den von Kuczewski (2004) durchgeführten Experimenten mit Aldrich-Huminsäure (HA) bei gleichem Verhältnis Plutonium zu Huminstoff und Ionenstärke. Die Streuung der Messdaten ist ca. ± 5 Prozentpunkte. Der E_h -Wert konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden.

Die Reduktion sowohl mit FA als auch mit HA zeigt in erster Näherung eine lineare Abnahme (bei halb-logarithmischer Auftragung) und eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert. Jianxin *et al.* (1993) finden ähnliche Resultate für die Reduktion von Pu(VI) zu Pu(V) mit HA (Fluka Chimic AG, Schweden). Die Beschleunigung der Reduktion mit Erhöhung des pH-Wertes wird durch die Zunahme des dissoziierten Anteils der HA erklärt. Mit zunehmendem pH ist somit die Reduktion schneller (Jianxin *et al.*, 1993). Bei neutralem pH ist bereits nach weniger als 1 Tag das Pu(VI) durch GoHy-FA vollständig redu-

Tabelle 28: Experimentelle Bedingungen der Reduktionsversuche von Plutonium mit Fulvinsäure

Versuch	1R	2R	3R	4R	5R	6R
Oxidationsstufe(n) der Anfangslösung	VI	VI	VI	VI	VI	III bis VI
pH	1	2,5	5	9	1	≈ 1
I [mol/L]	1 (NaClO ₄)					
[Pu-239] [mol/L]	$\approx 2,5 \cdot 10^{-6}$			$\approx 6 \cdot 10^{-5}$		
[FA] [mg/L] (Gohy-573)	0,5	0,5	0,5	0,5	5	0 bis 36
Methode	CE-ICP-MS					
Bedingungen	unter Luft- (CO ₂) und Lichteinfluss Raumtemperatur und Normaldruck					

ziert (Versuche 1R bis 4R). Eine schnelle Reduktion von Pu(VI) wird auch bei Choppin (2003) zusammenfassend für Huminstoffe berichtet und bei Marquardt *et al.* (2004) für Gorleben-Grundwasser diskutiert. Bei saurem pH dauert die Reduktion sowohl für Fulvinsäure als auch für Huminsäure mehrere Tage bis Wochen (bis 1000 h). Die Reduktion durch HA kann bei saurem pH ≤ 3 durch das Ausfallen der HA (Choppin, 1988) und Mitfällung des Plutoniums beeinflusst werden und ist bei Kuczewski (2004) diskutiert. Dies tritt aufgrund der Löslichkeit der FA auch bei saurem pH nicht auf.

Die aus der Reduktion des Pu(VI) in den Versuchen 1R bis 4R entstehenden Oxidationsstufen konnten mit CE-ICP-MS ebenfalls ermittelt werden. Abbildung 21 zeigt exemplarisch für den Versuch 2R bei pH = 2,5 die Reduktion von Pu(VI) zu Pu(V) im Vergleich mit den bei Kuczewski (2004) durchgeführten Versuchen mit Aldrich-Huminsäure ebenfalls bei pH = 2,5. Die Streuung der Messdaten ist ca. ± 5 Prozentpunkte. Das Verhältnis Konzentration Plutonium zu Konzentration Huminstoff ist jeweils gleich. Es ist in beiden Fällen eine annähernd lineare Abnahme (in halb-logarithmischer Auftragung) des Pu(VI) zum Pu(V) innerhalb von 100 bis 1000 h zu beobachten. Im gleichen Zeitraum erfolgt sowohl bei der FA als auch bei der HA keine signifikante Bildung des Pu(IV) oder daraus Pu(III). Äquivalentes Verhalten ist bei den Versuchen 1R, 3R und 4R zu beobachten. Im neutralen pH-Bereich kommt es insbesondere für

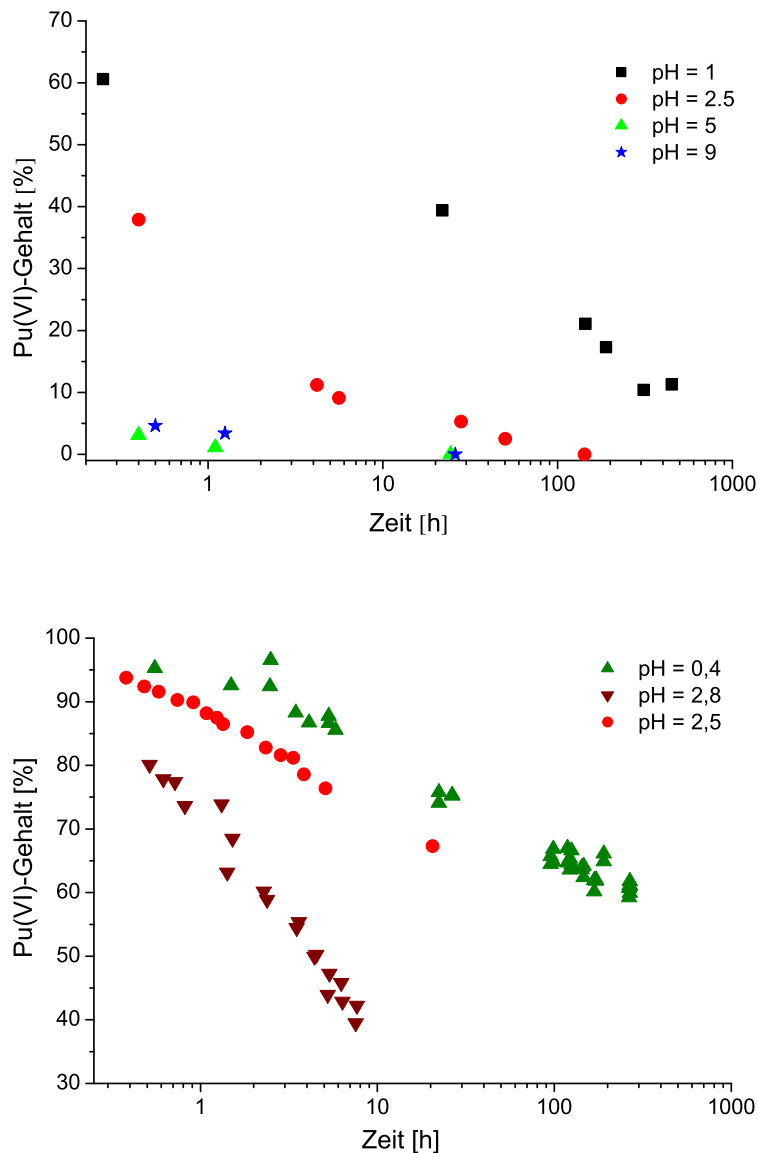


Abbildung 20: Reduktion von Plutonium(VI) durch Gorleben-Fulvinsäure bei pH = 1; 2,5; 5 und 9 (oben) im Vergleich zur Reduktion mit Aldrich-Huminsäure bei pH = 0,4; 2,5 und 2,8 (unten).

das tetravalente Plutonium zu einer ausgeprägten Hydrolyse und zu vermehrter Wandsorption, Komplexbildung mit dem Huminstoff und Eigenkolloidbildung. Diese drei Effekte verringern den mittels CE-ICP-MS nur bestimmbar gelösten Anteil an Plutonium, insbesondere Pu(IV). Eine Bildung des Pu(IV) aus Pu(V) ist somit nicht ausgeschlossen, es kann jedoch aufgrund der aufgezählten

Effekte zu einer Abnahme des in der Lösung vorkommenden Pu(IV) kommen.

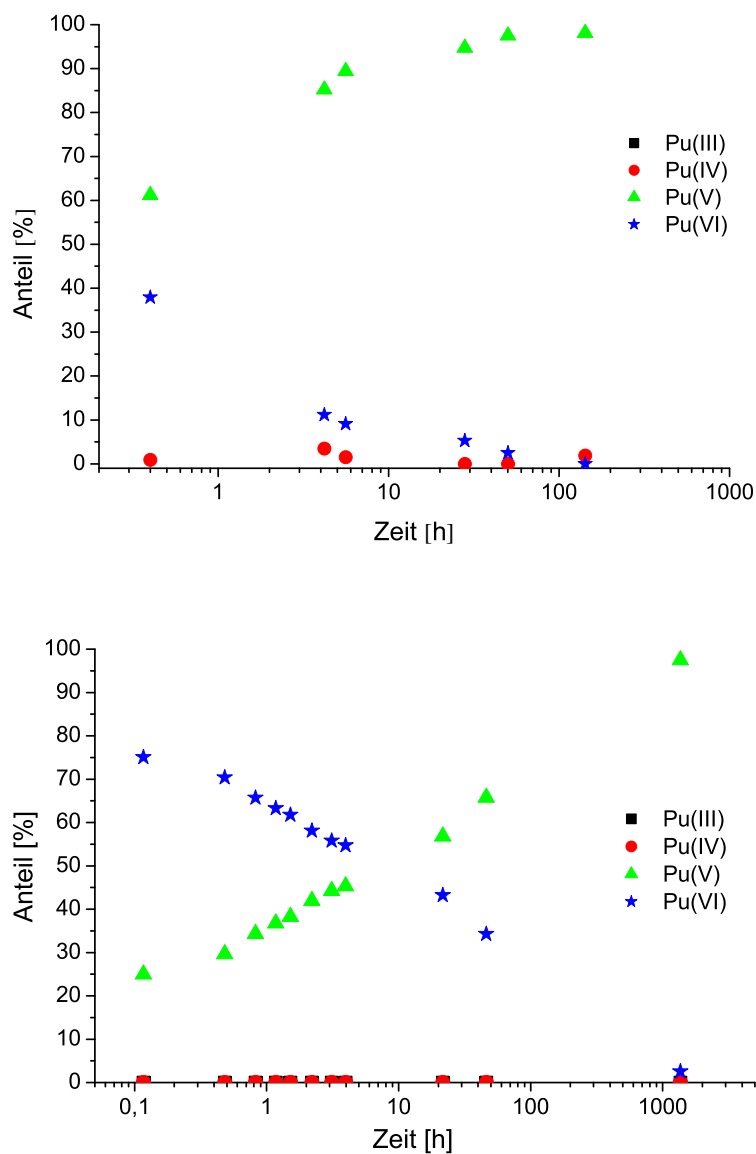


Abbildung 21: Reduktion von Plutonium(VI) durch Gorleben-Fulvinsäure bei pH = 2,5 (oben) im Vergleich zur Reduktion mit Aldrich-Huminsäure bei pH = 2,5 (unten).

Aus diesem Grund wurde für sauren pH, bei dem die Wandsorption, Komplexbildung und Eigenkolloidbildung weniger ausgeprägt sind, ein Versuch (5R) äquivalent zu Versuch 4R durchgeführt und zusätzlich die Fulvinsäurekonzentration verzehnfacht, um die Reduktion zu beschleunigen (siehe Tabelle 28). In-

nerhalb eines Zeitraums von 100 h ist eine vollständige Reduktion des Pu(VI) zu Pu(V) zu beobachten und (im Gegensatz zu Versuch 4R von ca. 1000 h) danach eine weitere Reduktion zum Pu(IV) und Pu(III), wobei bis 1000 h etwa 25% bis 30% Pu(III+IV) gebildet wurden. Die kinetische Behinderung bei der Reduktion von Pu(V)O_2^+ zu Pu(IV)^{4+} ist durch die Abspaltung der beiden axialen Sauerstoffe zu erklären und von verschiedenen Autoren bei Reduktionsexperimenten für unterschiedliche Bedingungen und Huminstoffe beobachtet werden (Choppin, 1988), (Jianxin *et al.*, 1993), (André und Choppin, 2000), (Choppin, 2003), (Marquardt *et al.*, 2004).

Zur Untersuchung der Redoxkinetik eines Gemischs aller umweltrelevanten Oxidationsstufen des Plutoniums (Versuch 6R) wurde eine Lösung bestehend aus Pu(III) 5,1%, Pu(IV) 39,2%, Pu(V) 22,1% und Pu(VI) 33,6% mit $[\text{Pu}] \approx 6 \cdot 10^{-5}$ mol/L schrittweise in Kontakt mit Gorleben Fulvinsäure (von $[\text{FA}] = 0$ bis 36 mg/L innerhalb der ersten 3 Stunden) gebracht. Der pH-Wert wurde zur Unterdrückung von Wandsorption, Eigenkolloidbildung und Hydrolyse sehr sauer eingestellt ($\text{pH} \approx 1$). Die Oxidationsstufenzusammensetzung der Probe wurde fortlaufend zu verschiedenen Zeiten nach Kontakt mittels CE-ICP-MS bestimmt. Abbildung 22 zeigt die Redoxkinetik bis ca. 1 Monat nach Kontakt. Die Streuung der Messdaten ist ca. ± 5 Prozentpunkte. Der zu Beginn vorhandene Anteil an Pu(IV) und Pu(VI) wird innerhalb von ca. 2 h vollständig reduziert und es entsteht Pu(V) und Pu(III). Über einen Zeitraum von 1 Monat wird das Pu(V) weiter reduziert zu Pu(IV) und es liegt danach hauptsächlich (zusammen ca. 80%) nur noch das tri- und tetravalente Plutonium vor. Auch hier sei angemerkt, dass mit der CE-ICP-MS nur das freie, in Lösung befindliche Plutonium quantifiziert werden kann.

Zusammenfassend bestätigen die hier durchgeführten Experimente für Fulvinsäure den bereits für Huminsäure gefundenen Trend, dass die Reduktionsrate von $\text{Pu(VI)} \rightarrow \text{Pu(V)} > \text{Pu(V)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$ ist, wobei für HA weiterhin $\text{Pu(V)} \rightarrow \text{Pu(IV)} \gg \text{Pu(IV)} \rightarrow \text{Pu(III)}$ beobachtet werden konnte (Choppin, 1988), (Jianxin *et al.*, 1993), (André und Choppin, 2000), (Choppin, 2003), (Marquardt *et al.*, 2004), (Kuczewski, 2004). Das vierwertige Pu wird durch die ausgeprägte Hydrolyse $(\text{Pu(IV)(OH)}_x)^{(4-x)+}$, insbesondere im neutralen pH-Bereich (Pu(OH)_4), und der Eigenkolloidbildung stabilisiert und verlangsamt dadurch die Reduktion zum dreiwertigen Pu. In einem weiten pH-Bereich sowohl für die Gorleben-Fulvinsäure als auch für die Aldrich-Huminsäure wird

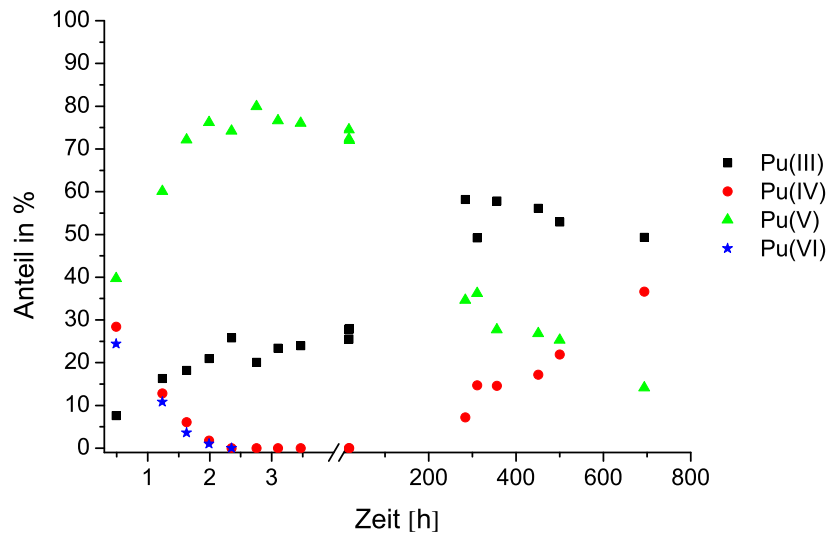


Abbildung 22: Redoxkinetik eines Gemischs aller umweltrelevanten Oxidationsstufen des Plutoniums mit Gorleben-Fulvinsäure bei $\text{pH} \approx 1$

eine vollständige Reduktion des Plutonium(VI) in der wässrigen Phase innerhalb weniger Stunden bis Wochen beobachtet, wobei in den hier verglichenen Experimenten unter gleichen Bedingungen die Gohy-FA eine schnellere Reduktionskinetik zeigt als die Aldrich-HA (siehe Abbildung 20 und 21).

Unter solchen reduzierenden Bedingungen ist somit der Anteil des sechswertigen Plutoniums in einem Humin- oder Fulvinsäure haltigen Aquifer sehr gering. Eine weitere Reduktion des freien, in Lösung befindlichen Plutoniums vom Pu(V) zu dem tetra- und trivalenten Plutonium wird hier im sauren pH beobachtet, wie auch bei anderen Autoren für HA diskutiert (Choppin, 1988), (André und Choppin, 2000), (Choppin, 2003), (Marquardt *et al.*, 2004), (Kuczewski, 2004). In geologischen Systemen mit einem Gehalt an Humin- und/oder Fulvinsäuren würde es durch die Reduktion des freien Pu(VI) und Pu(V) zu Pu(IV) (und zum Teil zum Pu(III)) aufgrund der ausgeprägten Sorptionseigenschaften von Pu(IV) im Gegensatz zu Pu(V) und Pu(VI) zu einer erhöhten Immobilisierung des Plutoniums durch Sorption an die mineralischen Phasen kommen (siehe Kapitel 4.3). Dieser Prozess wirkt der Komplexbildung des Pu(IV) mit den Humin- und Fulvinsäuren entgegen, die aufgrund ihrer Migrationseigenschaften das Plutonium mobilisieren können (Allard *et al.*, 1984), (Choppin, 1988), (Righetto *et al.*, 1991), (Moulin und Moulin, 2001), (Tanaka

et al., 2002), (Choppin, 2003).

Die hier durchgeführten Versuche wurden unter Licht und unter Luftkontakt (O_2 und CO_2) durchgeführt. Eine deutlich geringere Reduktion des Pu(V) zu Pu(IV) unter Ausschluss von Licht, wie es in einer tiefen geologischen Formation eines Endlagers zu erwarten ist, wurde bei André und Choppin (2000) für HA beobachtet. Ebenso können gelöste Carbonate, z.B. durch das CO_2 aus der Luft, durch die Bildung von $Pu(OH)_x(CO_3)_y^z$ -Komplexen das Plutonium stabilisieren und eine Reduktion verlangsamen. Weiterführende Experimente zum tieferen Verständnis der Redoxkinetik von Plutonium unter verschiedensten umweltrelevanten Bedingungen sind hierfür notwendig.

4.3 Sorption von Plutonium an Kaolinit

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens und damit der möglichen Immobilisierung des in geogenen Systemen wichtigen tetravalenten Plutoniums an Mineraloberflächen (siehe Abbildung 18), hier dem Tonmineral Kaolinit, wurden in Zusammenarbeit mit N. L. Banik (Doktorarbeit in Vorbereitung) verschiedene Experimente unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt.

Kaolinit ist ein silikatisches Tonmineral ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$), das aus Al-Oktaedern und SiO_4 -Tetraedern besteht, die als Schichtsilikat (1:1) mit abwechselnd einer Si-Tetraederschicht und einer Al-Oktaederschicht ohne eine Zwischenschicht angeordnet sind. Durch den isomorphen Ersatz von Si(IV) durch Al(III) (oder andere dreiwertige Ionen), oder Al(III) durch zweiwertige Ionen, besitzt Kaolinit eine permanente negative Ladung, die verglichen mit anderen Tonmineralen aber gering ist, wodurch eine verhältnismäßig kleine Kationenaustauschkapazität (cation exchange capacity CEC) für Kaolinit resultiert (Huertas *et al.*, 1998). Die Oberfläche des Kaolinit besteht aus Si-OH und Al-OH-Gruppen, die je nach pH-Wert ein H^+ abspalten oder ein weiteres anlagern. Aufgrund der nur kleinen permanenten Ladung wird die Oberflächenladung des Kaolinit durch die Hydroxylgruppen (Si-OH und Al-OH) und damit stark vom pH-Wert bestimmt. Im Rahmen des BMWA-Verbundprojekts "Migration von Actiniden im System Ton, Huminstoff, Aquifer" wurde Kaolinit, speziell Georgia Kaolinit GKa-1, als Modellton für die Untersuchungen der Wechselwirkung von Actiniden mit Ton (und Huminstoffen) im Zuge der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle ausgewählt und in allen in dieser Arbeit diskutierten Experimenten benutzt. Der Kaolinit GKa-1 besitzt kleine Verunreinigungen von TiO_2 (2,83%) und Fe_2O_3 (0,60%). Die CEC variiert zwischen (0,6 – 2) meq/100 g, die Oberfläche von natürlichem Kaolinit beträgt $8,16 \text{ m}^2/\text{g}$ und der point of zero charge (pzc) (pH-Wert, bei dem die Nettooberflächenladung Null ist) ist $\text{pH} \approx 5,5$ (Huertas *et al.*, 1998).

Mittels Elektrolyse hergestellte Plutonium(IV)-Lösungen (Isotop ^{239}Pu) mit Plutoniumkonzentrationen von $[\text{Pu}] = 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ (Versuch 1S), $6,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ (Versuch 2S) und $6,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$ (Versuch 3S) im pH-Bereich $\text{pH} \approx 0$ bis 13 (eingestellt mit 0,1 M NaOH und 0,1 M HCl) wurden in Kontakt gebracht mit 4 g/L Kaolinit (suspendiert in der Lösung) unter Luft- und Lichteinfluss ($\text{pCO}_2 = 10^{-3,5} \text{ atm}$). Der Kaolinit wurde zuvor 2 bis 3 Tage bei dem jeweiligen

pH-Wert vorkonditioniert und mit definierten Mengen NaHCO_3 mit Carbonat ins Gleichgewicht ($p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm) gebracht und der pH-Wert regelmäßig kontrolliert und stabilisiert. Die Ionenstärke wurde auf $I = 0,1$ mol/L (NaClO_4) eingestellt. Die Sorption des Plutoniums an den Kaolinit wurde für verschiedene Kontaktzeiten untersucht und im Bereich von 120 bis 200 h konnten keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden. Nach der Kontaktzeit wurden die Proben zur Abtrennung des Kaolinit von der wässrigen Phase 1 h zentrifugiert (≈ 2500 rpm) und Aliquote der wässrigen Phase zur Bestimmung des nichtsorbierten Plutoniumanteils mit LSC (liquid scintillation counting) entnommen. Der Anteil des an den Gefäßwänden sorbierten Plutoniums wurde mittels Spülen des entleerten Probengefäßes mit 0,36 M HCl/ 0,05 M HF auf ca. (5 – 20)% bestimmt und bei der Berechnung des an den Kaolinit sorbierten Plutoniums berücksichtigt. Zur Kontrolle wurden ausgewählte Kaolinitproben getrocknet und mittels DNAA (delayed neutron activation analysis) am TRIGA Reaktor Mainz direkt auf ihren sorbierten Plutoniumgehalt gemessen (Rohrpostanlage 2, 1 min Bestrahlungszeit bei 100 kW Leistung, 10 s Neutronenmessung ca. 20 s nach Bestrahlungsende). In Tabelle 29 sind die experimentellen Bedingungen der Sorptionsversuche zusammengefasst.

Tabelle 29: Experimentelle Bedingungen der Sorptionsversuche von Plutonium an Kaolinit

Versuch	1S	2S	3S
Oxidationsstufe(n) der Startlösung	IV	IV	IV
pH	1 – 10	1 – 13	0 – 13
I [mol/L]		0,1 (NaClO_4)	
[Kaolinit] [g/L] (KGa-1)		4	
Vorkonditionierung		2 – 3 Tage	
[Pu-239] [mol/L]	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-8}$	$6,9 \cdot 10^{-9}$
Kontaktzeit		120 – 200 h	
Methode	Zentrifugation und LSC, DNAA		
Bedingungen	unter Luft- ($p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm) und Lichteinfluss Raumtemperatur und Normaldruck		

Abbildung 23 zeigt den sorbierten Anteil des Plutoniums für die Versuche 1S bis 3S. Dies wurde über den in der Lösung verbleibenden nichtsorbierten Anteil des Plutoniums mittels LSC bestimmt. Abbildung 24 stellt den sorbierten Anteil, bestimmt über LSC, im Vergleich zu mit dem über DNAA direkt bestimmten sorbierten Anteil für ausgewählte Proben der Versuche 1S bis 3S gegenüber. Die Streuung der Messdaten ist ca. ± 5 Prozentpunkte.

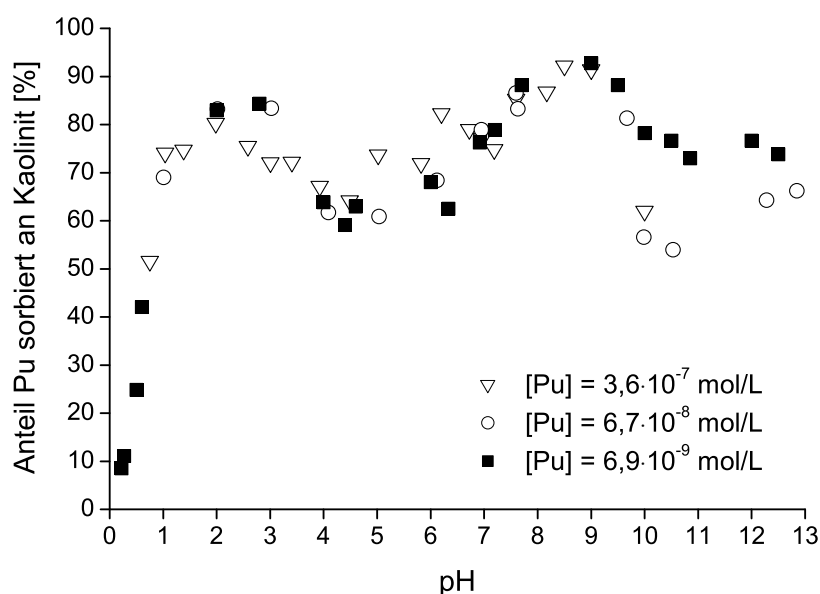


Abbildung 23: Sorption von Plutonium an Kaolinit in Anwesenheit von CO₂ bei verschiedenen Konzentrationen der Pu(IV)-Lösung

Das als tetravalent mit Kaolinit in Kontakt gebrachte Plutonium zeigt in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich eine ausgeprägte Sorption von ca. 60% bis 90% im umweltrelevanten Bereich von pH = 4 bis 10. Die Sorption beginnt bereits bei pH = 0 bis 1 (pH-edge). Bei Righetto *et al.* (1991) findet sich für Sorptionsexperimente mit Th(IV) in Kontakt mit amorphem SiO₂ (die Si-Stellen des Kaolinit zeigen ähnliches Verhalten wie amorphes Si (Huertas *et al.*, 1998)) eine pH-edge im Bereich pH = 0 – 1 und eine Sorption von ca. 80% bis zum untersuchten pH ≤ 3 (Abbildung 25). Sanchez *et al.* (1985) beobachtet eine pH-edge im Bereich pH = 2 – 4 bei Sorptionsversuchen von Pu(IV) an Goethit, einem Eisenmineral. Die in diesen Experimenten (Versuche 1S bis 3S) gefundene pH-edge deutet auf das Vorhandensein von Pu(IV) im saueren pH-

Bereich auch nach der Kontaktzeit von 120 bis 200 h hin. Dies ist für höhere pH-Werte, insbesondere im neutralen und basischen, nicht sichergestellt, da es zu einer Oxidation des Pu(IV) an Luft zu Pu(V) kommen kann.

Die DNAA-Messungen des sorbierten Plutoniums am Kaolinit für ausgewählte Proben (Abbildung 24 (unten)) zeigen den gleichen relativen Sorptionsverlauf (mit der pH-edge, dem Minimum und dem zweiten Maximum, sowie dem Abfall bei $\text{pH} > 9$) wie die Messungen mittels LSC. Zur Bestimmung des absoluten Gehalts wurde Plutonium einer bekannten Menge auf Kaolinitproben bekannter Masse aufgetropft, vollständig vom Kaolinit aufnehmen lassen und mit DNAA eine Kalibrierkurve bestimmt (Abbildung 24 (oben)). Die so kalibrierten Sorptionsdaten (Abbildung 24 (unten)) zeigen eine systematische Differenz von ca. 10 Prozentpunkten, die nicht erklärt werden kann. Der relative Sorptionsverlauf wird mit den DNAA-Messungen jedoch vollständig bestätigt.

In dem hier untersuchten Plutoniumkonzentrationsbereich ist sowohl die Bestimmung der Oxidationsstufen des nicht sorbierten, freien Plutonium, z.B. mittels CE-ICP-MS oder UV/Vis, oder des an dem Kaolinit sorbierten Plutoniums, z.B. mittels EXAFS (extended x-ray absorption fine structure), nicht mehr möglich. Das Auftreten eines Sorptionsminimums bei $\text{pH} = 5 - 6$ (Abbildung 23) und eines zweiten Sorptionsmaximums bei $\text{pH} = 7 - 9$ könnte auf eine Änderung der Oxidationsstufe zu Pu(V) in diesem pH-Bereich hindeuten.

Einen signifikanten Unterschied im Sorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Konzentration des Plutoniums in dem hier untersuchten Bereich kann nicht eindeutig beobachtet werden. Sanchez *et al.* (1985) findet eine Verschiebung der pH-edge um ca. $\Delta\text{pH} = +0,5$ für Pu(IV) bei Erhöhung der Konzentration von 10^{-11} auf 10^{-10} mol/L.

Zum Verständnis des Sorptionsprozesses ist sowohl die Kenntnis der Al- und Si-Oberflächenspezies des Kaolinit als auch die damit wechselwirkenden Plutoniumspezies in der wässrigen Phase notwendig. Abbildung 26 zeigt die Speziation der Kaolinitoberfläche (KGa-1) in Abhängigkeit des pH-Wertes (ohne CO_2 -Kontakt, Daten im CO_2 -Gleichgewicht sind nicht bekannt) für $I = 0,1$ mol/L (links) und die Oberflächenladung mit dem point of zero charge (pzc) bei $\text{pH} \approx 5,5$ (rechts) (Huertas *et al.*, 1998). Abbildung 27 zeigt die mit dem für geochemische Modellierungen verbreiteten Programm PhreeqC (Parkhurst und Appelo, 1999) berechneten gelösten Plutoniumspezies der wässrigen Phase für $[\text{Pu(IV)}] = 10^{-8}$ mol/L, $I = 0,1$ mol/L im CO_2 -Gleichgewicht

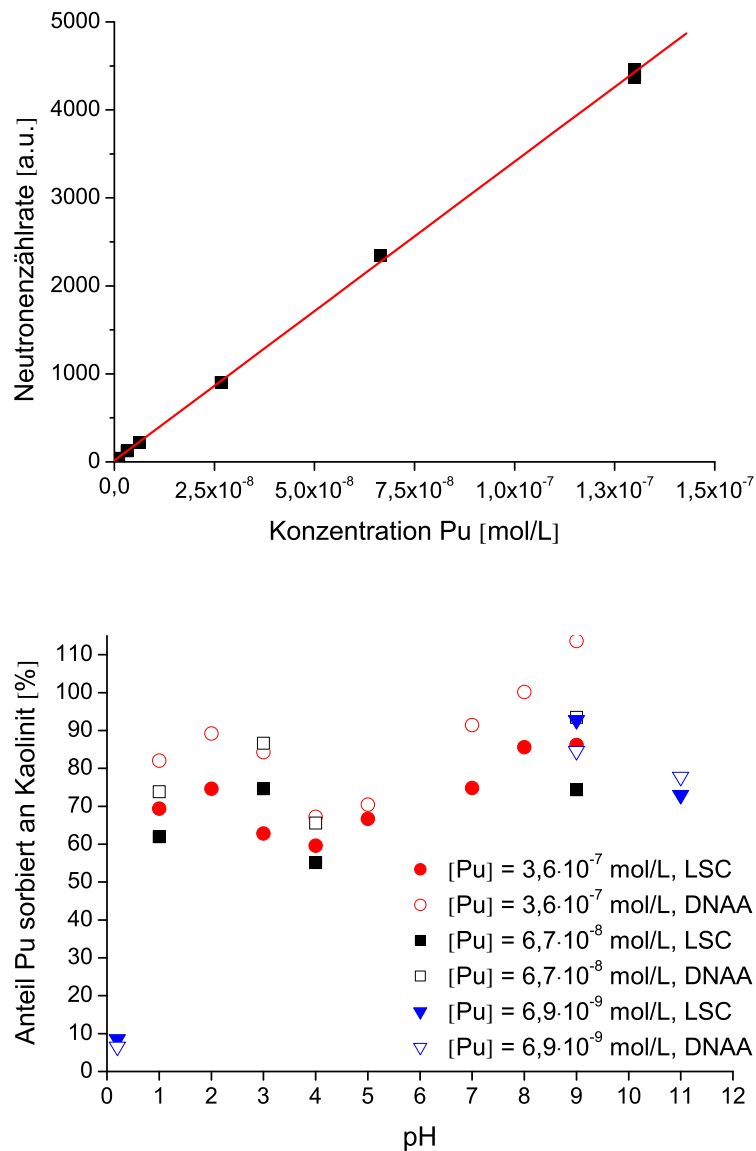


Abbildung 24: Kalibriergerade für die Sorptionsmessungen von Plutonium an Kaolinit mittels DNAA (oben) und DNAA Messungen im Vergleich mit den mittels Zentrifugation und LSC bestimmten Daten

($p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm). Es wurden die bei Knopp *et al.* (1999) und Zavarin *et al.* (2005) diskutierten thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten benutzt. Weitere thermodynamische Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Plutonium(IV)carbonat- und weiteren Plutonium(IV)hydroxocarbonatspezies sind nicht als allgemein anerkannte Daten in der Literatur akzeptiert. Die

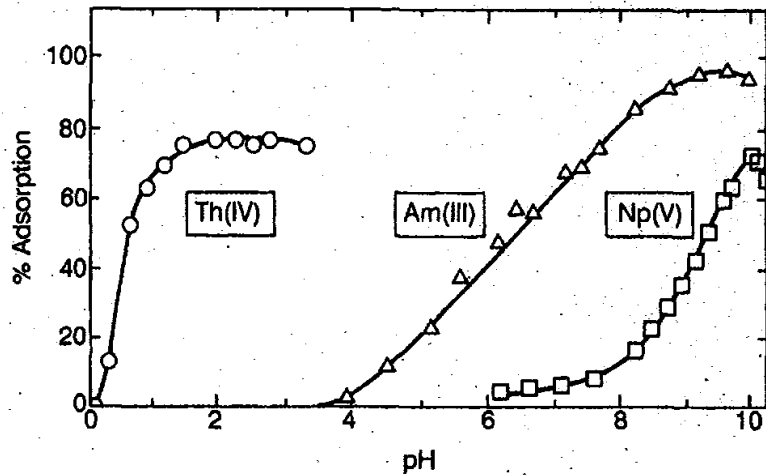


Abbildung 25: Sorbierter Anteil der Actiniden Am(III), Th(IV) und Np(V) an amorphem SiO_2 (Righetto *et al.*, 1991)

auf diesen berechneten wässrigen, gelösten Plutonium(IV)spezies folgende Interpretation des Sorptionsverhaltens kann somit nicht vollständig sein.

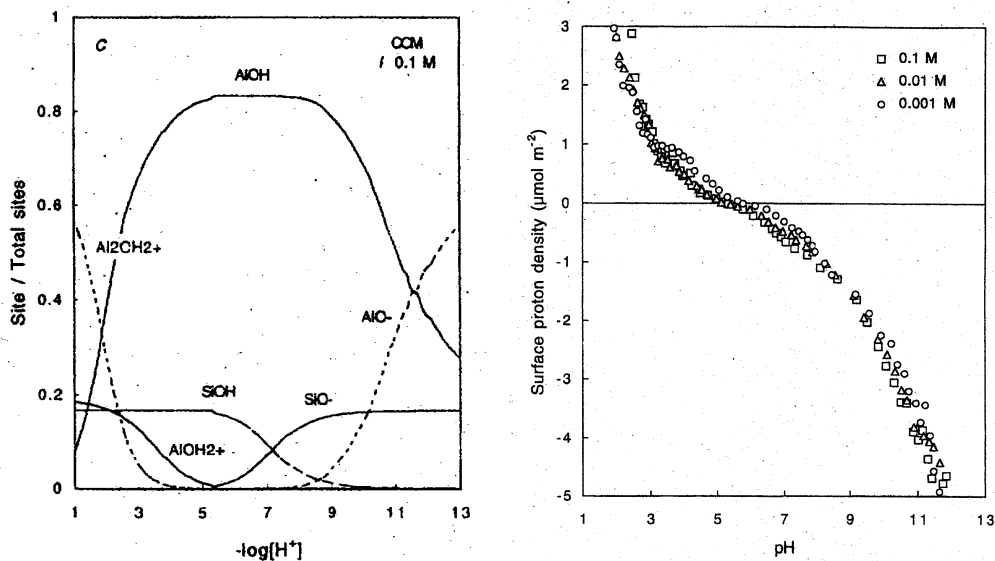


Abbildung 26: Speziation der Kaolinitoberfläche (KGa-1) in Abhängigkeit des pH-Wertes (ohne CO_2 -Kontakt) für $I = 0,1 \text{ mol/L}$ (links) und die Oberflächenladung des Kaolinitis mit point of zero charge (pzc) bei $\text{pH} \approx 5,5$ (rechts) (Huertas *et al.*, 1998)

Die ausgeprägte Sorption des tetravalenten Plutoniums wird mit der starken Hydrolyse des Pu(IV) erklärt (siehe Abbildung 27) (Allard *et al.*, 1984),

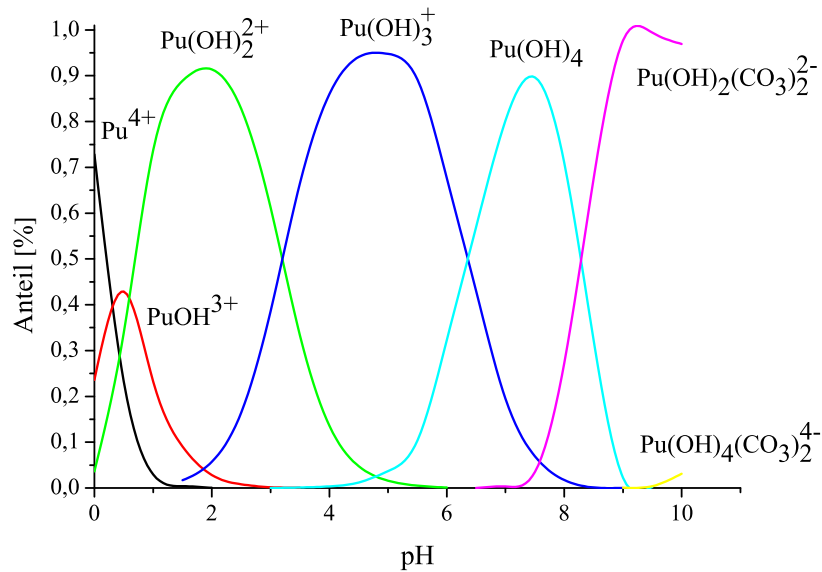
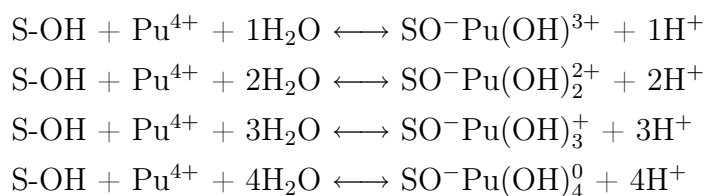


Abbildung 27: Speziation der gelösten Plutonium(IV)spezies der wässrigen Phase für $[\text{Pu(IV)}] = 10^{-8} \text{ mol/L}$, $I = 0,1 \text{ mol/L}$, $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5} \text{ atm}$ für die in der Literatur vorhandenen thermodynamischen Komplexbildungskonstanten

(Sanchez *et al.*, 1985), (Choppin, 2003). Die Hydrolyse des Pu(IV) setzt bereits bei pH 0 – 1 ein, ähnlich dem Th(IV), während die dreiwertigen Actiniden Pu(III), Am(III) und Cm(III) und pentavalenten Actiniden U(V)O_2^+ , Np(V)O_2^+ und Pu(V)O_2^+ erst im neutralen pH-Bereich hydrolysieren und damit ihre pH-edge in den neutralen pH-Bereich verschoben ist (siehe Abbildung 25). In der Literatur werden die folgenden chemischen Oberflächenreaktionen zwischen Mineraloberfläche S (surface S, hier Si oder Al) und wässriger Metallspezies M (hier Pu(IV)) vorgeschlagen (Sanchez *et al.*, 1985) (ohne Carbonat-Spezies).



Bei saurem pH ist der Kaolinit positiv geladen und die Oberfläche protoniert, die Oberflächenspezies sind Al_2OH_2^+ , AlOH_2^+ und SiOH (siehe Abbildung 26). Das Pu(IV) beginnt im Bereich $\text{pH} = 0$ bis 2 zu hydrolysieren und sorbiert nach den oben diskutierten chemischen Gleichungen, indem die Oberfläche H^+

abgibt. Die experimentell beobachtete pH-edge für Pu(IV) an Kaolinit im Bereich $\text{pH} = 0 - 1$ lässt sich somit erklären.

Im Bereich $\text{pH} = 4 - 5$ zeigt sich ein Minimum in der Nähe des point of zero charge bei $\text{pH} \approx 5,5$, und ein darauffolgendes zweites Maximum. Eine Änderung der Oxidationsstufe des Pu(IV) ist nicht auszuschließen, eine befriedigende Erklärung für dieses Sorptionsverhalten kann im Rahmen dieser Arbeit noch nicht gegeben werden.

Im alkalischen bei $\text{pH} > 9$ sind die Carbonatspezies des Pu(VI) dominant und negativ geladen (Abbildung 27), die Oberfläche des Kaolinit ist in diesem pH-Bereich ebenfalls negativ, so dass es zu einer Abstoßung (Yamaguchi *et al.*, 2004) und damit Behinderung der Sorption kommt, wodurch diese sich verringert und bei den hier diskutierten Sorptionskurven (Abbildung 23) auch zu beobachten ist. Neutrale Plutoniumspezies (z.B. $\text{Pu}(\text{OH})_4$) dagegen können an der negativ geladenen Kaolinitoberfläche sorbieren (Yamaguchi *et al.*, 2004).

Desorptionversuche (N. L. Banik, Doktorarbeit in Vorbereitung) von sorbierten Pu(IV) an Kaolinit zeigen eine sehr geringe Desorption des Plutoniums, welches eine physikalische Sorption (Physisorption) unwahrscheinlich macht und eine chemische Sorption (Chemisorption) nahelegt (Allard *et al.*, 1984), da aufgrund der geringen Ionenaustauschkapazität des Kaolinit eine elektrostatische Sorption (Ionenaustausch) vernachlässigbar sein sollte. Der genaue Sorptionsmechanismus, sowie die miteinander komplexierenden Spezies und die daraus resultierenden Kaolinit-Plutonium-Oberflächenspezies sind für Plutonium mit Kaolinit noch ungeklärt.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass Kaolinit, als ein Vertreter der Tonminerale, einen hohen Anteil des Plutoniums von ca. 60% bis 90% im gesamten umweltrelevanten Bereich von $\text{pH} = 4$ bis 10 sorbiert und damit eine Immobilisierung des als tetravalent kontaktierten Plutoniums bewirkt. Untersuchungen zur Desorption des Plutoniums vom Kaolinit zeigen eine hohe Irreversibilität und deuten auf Chemisorption hin.

Geplante EXAFS-Untersuchungen (extended x-ray absorption fine structure) bei mit dieser Speziationmethode voraussichtlich noch nachweisbaren 10^{-5} bis 10^{-6} mol/L Plutonium sollen Aufschluss über die Struktur der chemischen Bindung geben. In diesem Konzentrationsbereich ist jedoch mit hohem Anteil an kolloidalem Plutonium (Eigenkolloide) zu rechnen. Mit dem redoxstabilen Th(IV), das im gesamten relevanten pH-Bereich tetravalent vorliegt und

keine Oxidation zum pentavalenten oder Reduktion zum trivalenten Thorium zeigt, soll die Sorption an Kaolinit wiederholt werden, um Aufschluss über die Sorptionskurve und mögliche Änderungen der Oxidationsstufe des Pu(IV) zu erhalten. Durch Ausschluss des CO₂ (Glovebox) bzw. Zugabe von Huminstoffen kann der Einfluss dieser beiden wichtigen Parameter auf das Sorptionsverhalten untersucht werden. Mit Blick auf das Nahfeld eines Endlagers und der dort zu erwartenden Erhöhung der Temperatur aufgrund der Wärmeentwicklung durch die radioaktiven Abfälle sind Experimente bei veränderten Temperaturen von Interesse. Bei den hier durchgeführten Sorptionsexperimenten im Konzentrationsbereich [Pu] $\approx 10^{-7}$ bis 10^{-9} mol/L ist eine Bildung von Eigenkolloiden, insbesondere im neutralen und basischen pH, nicht auszuschließen. Durch Verwenden des kürzerlebigen Isotops ²³⁸Pu (T_{1/2} = 87,7 a) im Gegensatz zu ²³⁹Pu (T_{1/2} = 24110 a) erhöht sich die spezifische Aktivität und die mit LSC nachweisbare Plutoniumkonzentration verringert sich entsprechend um ein bis zwei Größenordnungen auf 10^{-10} – 10^{-11} mol/L. Dies liegt unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Pu(IV) (pH > 4) (Knopp *et al.*, 1999), (Neck und Kim, 2001), (Kulyako *et al.*, 2002) und kommt den Bedingungen im Fernfeld eines Endlagers näher.

4.4 Untersuchungen zur Migration von Plutonium in Granitgestein des Grimsel Felslabors

Die Immobilisierung des für umweltrelevante Prozesse wichtigen und stabilen tetravalenten Plutoniums durch Sorption an Oberflächen, insbesondere an Mineraloberflächen (siehe Kapitel 4.3), kann durch das Auftreten von Kolloiden, suspendierte Partikel im sub-mikrometer Bereich, beeinflusst werden (vergleiche Abbildung 18). Plutonium(IV) kann an der Kolloidoberfläche (Pseudokolloide) sorbieren und erlangt dadurch die gleiche Mobilität in einem Aquifer (wasserleitende Schicht) wie die Kolloide selbst (Allard *et al.*, 1984), (Honeyman, 1999). Dies konnte am Nevada Kernwaffentestgelände, USA, beobachtet werden, wo mehrere unterirdische Kernwaffentests in der Vergangenheit durchgeführt wurden. Das in Grundwasserproben ca. 1,3 km vom Testgelände gemessene $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis zeigt, dass das Plutonium im Grundwasser vom Testgelände stammt und durchgeführte Ultrafiltrationsexperimente zeigen, dass Kolloide eine wichtige Rolle dabei spielten (Kersting *et al.*, 1999). Ein detailliertes Wissen über das Migrationsverhalten von Plutonium in aquatischen Systemen ist besonders für Langzeitsicherheitsanalysen zur Endlagerung radioaktiver Abfälle von großer Bedeutung.

Im Rahmen einer internationalen Kooperation wurden dazu in-situ Experimente im NAGRA (Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle) Untergrund Laboratorium Grimsel, Schweiz, durchgeführt (Hauser *et al.*, 2002), (Möri *et al.*, 2003), (Geckeis *et al.*, 2004b). Das Ziel der "colloid and radionuclide retardation" (CRR) Experimente war die Untersuchung des Migrationsverhaltens von Actiniden, unter anderem von Plutonium, in Scherzonen (Frakturen) von Granitgestein (als ein mögliches Wirtsgestein für die Endlagerung) unter natürlichen Bedingungen und im besonderen Maße unter dem Einfluss von aquatischen Kolloiden.

Im Rahmen der CRR Studie wurden für Plutoniummigrationsuntersuchungen zwei Experimente, das CRR#31 ohne zusätzliche Zugabe von Bentonitkolloiden in den Grundwasserstrom und CRR#32 mit Zugabe von Bentonitkolloiden, durchgeführt. Als Verschluss- und Füllmaterial zur Endlagerung hochradioaktiver wärmeentwickelnder Abfälle wird Bentonit, ein Tongestein aus Aluminiumsilikat, aufgrund seiner günstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften diskutiert und erforscht. Es zeigt plastisches Verhalten und kann

Hohlräume oder mögliche Risse bei Deformation des Tongesteins schließen, ist quellfähig und verringert somit den Kontakt des radioaktiven Abfalls mit Wasser, kann mögliche gelöste Radionuklide sorbieren und damit immobilisieren und zeigt günstige thermische Eigenschaften zum Ableiten der durch den radioaktiven Abfall produzierten Wärme (Kim *et al.*, 2001), (Geckeis *et al.*, 2004a). Bentonit kann aber in Kontakt mit Wasser Kolloide bilden, die im Grundwasser der granitischen Formation des Grimsel Felslabors (niedriger Carbonatgehalt, niedrige Ionenstärke $I \approx 10^{-3}$ mol/L, hoher pH $\approx 9 - 10$, $T \approx 12^\circ\text{C}$, $E_h \leq -0,2$ V (Geckeis *et al.*, 2004b), (Möri *et al.*, 2003)) stabil sind und durch die Scherzonen (Frakturen) im Gestein mit dem Grundwasser migrieren können.

^{242}Pu als Plutonium-Tracer für das CRR#31 Experiment (ohne Bentonitkolloide) und ^{244}Pu als Plutonium-Tracer für das CRR#32 Experiment (mit 20 mg/L im Grundwasser suspendierte Bentonitkolloide) wurde als Pu(IV) in eine definierte Scherzonen des Granitgesteins der Länge 2,23 m mit einem induzierten Wasserstrom eingebracht. Die Kolloide wurden aus einem natürlichen Bentonit hergestellt. Nach Durchlaufen der definierten Strecke wurden Proben des eluierten Grundwassers zu verschiedenen Zeiten am Auslauf der Scherzonen entnommen (Hauser *et al.*, 2002), (Möri *et al.*, 2003), (Geckeis *et al.*, 2004b).

Die Proben wurden in Polyethylen-Behältern nach Ansäuerung mit HNO_3 (ultrapure) auf pH < 1 gelagert. Die Plutoniumkonzentrationen wurden mit ICP-MS am Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Institut für Nukleare Entsorgung (INE), und für Proben mit Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze der benutzten ICP-MS ($\approx 0,1$ ng/L) mit RIMS bis zu einer Nachweisgrenze von 10^7 Atomen pro Probe ($\approx 8 \cdot 10^{-5}$ ng/L) bestimmt. Die RIMS-Messungen sind in Tabelle 30 zusammengefasst. Für die RIMS-Messungen standen sieben Proben aus dem CRR#31 Experiment (^{242}Pu ohne Bentonitkolloide) und sechs Proben aus dem CRR#32 Experiment (^{244}Pu mit Bentonitkolloide) zur Verfügung. 50 mL Aliquote der CRR#31 und CRR#32 Proben wurden mit ^{244}Pu ($1,4 \cdot 10^{10}$ Atome) bzw. ^{240}Pu ($1,67 \cdot 10^{10}$ Atome), als Tracer für die RIMS-Messungen und mit ^{236}Pu -Tracer zur Kontrolle der chemischen Ausbeute versetzt. Die Proben wurden eingedampft und in 4 M HNO_3 aufgenommen. Die Lösungen wurden auf eine TEVA·SPEC SPS resin (Aliquat 336N) Anionenaustauschersäule gegeben, mit 4 M HNO_3 gewaschen und das Plutonium mit 0,5 M HCl eluiert. Das eingedampfte Eluat wurde zur Herstellung der Filamente in 20% Ammoniumsulfatlösung (ca. 6 mL, pH 1,5) aufgenommen und bei einem Strom von ca. 300

mA und einer Spannung von 14 V das Plutonium innerhalb von 90 min auf eine Tantalunterlage elektrolytisch als Fleck von 3 mm Durchmesser abgeschieden und mit einer 1 μm dicken Titanschicht übersputtert (siehe Kapitel 2.2.3).

Tabelle 30: Mit Hilfe der RIMS bestimmte ^{242}Pu - (CRR#31) bzw. ^{244}Pu -Gehalte (CRR#32) der Sickerproben des "colloid and radionuclide retardation" Experiments; gewichteter Mittelwert und Messunsicherheit 3σ aus mindestens 2 Wiederholungsmessungen

Probe	^{242}Pu -Gehalt [Atome/50 mL]	Probe	^{244}Pu -Gehalt [Atome/50 mL]
CRR#31-541	$2,5(5)\cdot 10^8$	CRR#32-250302	$< 1\cdot 10^8$
CRR#31-537	$3,0(2)\cdot 10^8$	CRR#32-030402	$< 1\cdot 10^7$
CRR#31-529	$2,0(7)\cdot 10^8$	CRR#32-257	$4,0(8)\cdot 10^7$
CRR#31-517	$2,5(2)\cdot 10^8$	CRR#32-242	$3,7(3)\cdot 10^8$
CRR#31-510	$4,8(5)\cdot 10^8$	CRR#32-232	$3,2(2)\cdot 10^9$
CRR#31-502	$14(1)\cdot 10^8$	CRR#32-227	$2,2(1)\cdot 10^{10}$
CRR#31-496	$24(2)\cdot 10^8$		

Abbildung 28 zeigt die sogenannte Tracerdurchbruchkurve des Plutoniums (^{242}Pu) in Abwesenheit und (^{244}Pu) in Anwesenheit der Bentonitkolloide. Die normierte Plutoniumkonzentration der Proben ist aufgetragen gegen die Retentionszeit (Transportzeit durch die Scherzone).

Die mit Bentonitkolloiden bestimmte Tracerdurchbruchkurve nach Migration des Plutoniums durch die 2,23 m lange Scherzone des Granitgesteins ist höher als die ohne Kolloide (beachte logarithmische Darstellung); d.h. es ist mehr Plutonium durch die Kolloidzugabe in gleicher Zeit durch die Scherzone transportiert worden. Der parallel zum Plutonium bestimmte Gehalt an eluierten Bentonitkolloiden (bestimmt über die Al-Konzentration) zeigt eindeutig, dass der Plutoniumtransport unter den hier diskutierten Bedingungen durch das Vorhandensein der Bentonitkolloide erhöht wird (Möri *et al.*, 2003). Aber auch ohne Zugabe der Bentonitkolloide scheint ein Teil des Pu(IV) in kolloidaler Form zu migrieren (Möri *et al.*, 2003). In diesem Fall werden natürliche Kolloide im Grundwasser für die unretardierte Migration des Plutoniums verantwortlich gemacht (Geckeis *et al.*, 2004b). Der eindeutige Effekt der Kolloide auf die Plutoniummigration erklärt sich durch die Zusammensetzung des

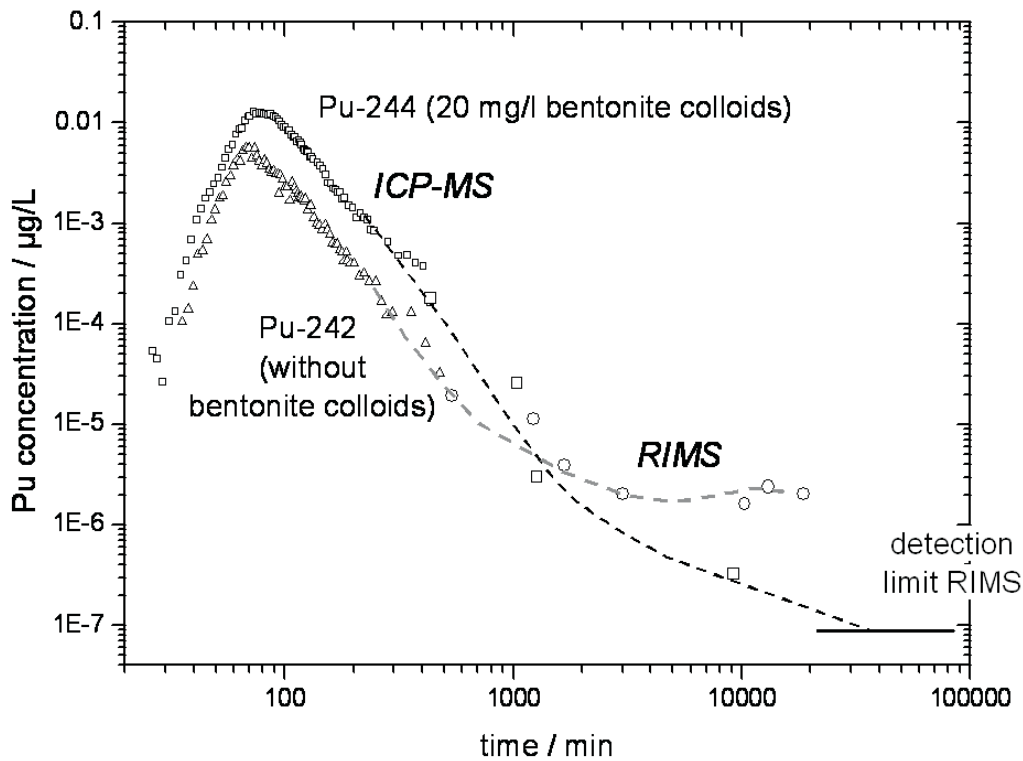


Abbildung 28: Tracerdurchbruchskurve von tetravalentem Plutonium ohne und mit Bentonitkolloide in einer Scherzone von Granitgestein des Grimsel Felslabors

Grimsel-Grundwassers (hoher pH $\approx 9 - 10$ und niedrige Ionenstärke $I \approx 10^{-3}$ mol/L), was zu einer Stabilisation von aquatischen Kolloiden führt, und den relativ hohen in diesen Studien induzierten Geschwindigkeiten des Grundwassers (Geckeis *et al.*, 2004b).

Die unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-MS durchgeführten RIMS-Messungen ermöglichten das Verhalten des Plutoniums für längere Retentionszeiten $t > 1000$ min (siehe Abbildung 28) im CRR#31 Experiment (^{242}Pu) ohne Bentonitkolloide im Vergleich zum CRR#32 Experiment (^{244}Pu) mit Kolloide zu beobachten. Dieses Verhalten ohne Kolloidzusatz deutet auf eine verzögerte Desorption von Plutonium hin, dass zuvor an den Oberflächen des Granits in der Scherzone absorbiert wurde und nun retardiert eluiert wird. In Anwesenheit von Bentonitkolloiden dagegen ist eine kontinuierliche Abnahme der Plutoniumkonzentration bis unterhalb der Nachweisgrenze der RIMS zu beobachten (Bürger *et al.*, 2005).

Experimente zur Untersuchung der Actinidmigration unter relevanten natürlichen Bedingungen tragen zum Verständnis der in Laborexperimenten gewonnenen Daten und den geochemischen modelltheoretischen Verhersagen wesentlich bei. Die extrem niedrige Löslichkeitsgrenze des Plutonium(IV) von ($10^{-7} - 10^{-11}$ mol/L (pH > 4) (Knopp *et al.*, 1999), (Neck und Kim, 2001), (Kulyako *et al.*, 2002)) sowie die Notwendigkeit für das Einhalten der jeweiligen nationalen Strahlenschutzregulierungen machen den Einsatz von hochsensitiven Methoden zur Ultrapurenanalyse zwingend notwendig. Das Beispiel zeigt, dass die RIMS in Kombination mit vorherigen Maßnahmen zur Speziation (^{242}Pu ohne Bentonitkolloide, ^{244}Pu mit Bentonitkolloid-Zusatz) in der Lage ist, einmalige Beiträge zur Charakterisierung des Migrationsverhaltens des Plutoniums unter umweltrelevanten Bedingungen zu leisten.

5 Offline-Kopplung der Kapillarelektrophorese an die Resonanzionisationsmassenspektrometrie (CE-RIMS offline)

5.1 Allgemeines

Das Verhalten der leichten Actiniden, insbesondere Plutonium, in der Umwelt ist in Hinblick auf die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle gerade bei sehr niedrigen Konzentrationen unterhalb oder im Bereich der Löslichkeitsgrenze ($10^{-7} - 10^{-11}$ mol/L für Pu(IV), $\text{pH} > 4$) von besonderer Bedeutung. Gleichzeitig ist die Bestimmung der Oxidationsstufen entscheidend für die Vorhersage der chemisch-physikalischen Wechselwirkungen im jeweiligen geochemischen System und damit auch der Migration der Actiniden von einem möglichen Endlagerstandort bis in die Biosphäre (siehe Kapitel 4.1). Gerade aber im Bereich unterhalb der Löslichkeitsgrenze (Fernfeld eines Endlagers) sind alle bis jetzt etablierten Methoden zur Speziation von Plutonium unzureichend. Tabelle 31 fasst einige der wichtigsten Speziationsmethoden für Plutonium und ihre Nachweisgrenzen zusammen. Sie sind alle durch, im besten Fall, Nachweisgrenzen von 10^{-6} bis 10^{-8} mol/L Pu limitiert und machen somit den im Fall eines unerwünschten Austritts von Plutonium zu erwartenden Konzentrationsbereich im Fernfeld eines Endlagers experimentell nicht oder nur schwer zugänglich und somit modelltheoretische Vorhersagen nicht überprüfbar.

Zur Speziation von Plutonium (und Neptunium) wurde die Kopplung der Kapillarelektrophorese (CE) mit der ICP-MS in der Doktorarbeit von B. Kuczewski (2004) entwickelt. Die Oxidationsstufen des Pu und Np werden in der CE aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladungs-/Radius-Verhältnisse im Elektrolyten (1 M AcOH) getrennt und die separierten Spezies in einer ICP-MS nachgewiesen. Es können damit die Oxidationsstufen III, IV, V und VI des Plutoniums sowie IV und V des Neptuniums getrennt werden. Eine Nachweisgrenze von ca. 20 ppb $\approx 10^{-7} - 10^{-8}$ mol/L für die hier zum Einsatz kommende ICP-QMS (Agilent 4500) wird erreicht.

Weiterführend wurde im Rahmen dieser Arbeit an der Entwicklung der Kopplung der CE mit der sehr sensitiven Resonanzionisationsmassenspektrometrie (siehe Kapitel 2.2) gearbeitet. Bei einer Nachweisgrenze von $10^6 - 10^7$

Tabelle 31: Methoden für die Speziation von Plutonium und deren Nachweisgrenzen. EXAFS: extended x-ray absorption fine structure, UV/Vis: UV-visible spectroscopy, LCW UV/Vis: liquid core waveguide coupled to a fiber optic UV/Vis, TRLIF: time resolved laser induced fluorescence, LIPAS: laser induced photoacoustic spectroscopy, TL: thermal lensing, LIBS: laser induced breakdown spectroscopy

Speziationsmethode	Nachweisgrenze Pu [mol/L]
EXAFS	$\approx 10^{-5} - 10^{-6}$
UV/Vis (Choppin, 2004)	$10^{-5} - 10^{-6}$
LCW UV/Vis (Wilson <i>et al.</i> , 2005)	$10^{-5} - 10^{-7}$
TRLIF (Moulin und Moulin, 2001)	keine Pu-Fluoreszenz, d.h. Nachweis nicht möglich
LIPAS (Stumpe <i>et al.</i> , 1984)	10^{-8}
TL (Moulin und Moulin, 2001)	10^{-7}
LIBS	$\approx 10^{-8}$ (Pu(IV)-Kolloide)
CE-ICP-MS (Kuczewski, 2004)	$10^{-7} - 10^{-8}$

Atomen $\approx 10^{-15} - 10^{-16}$ g $\approx 10^{-17} - 10^{-18}$ mol (für alle relevanten Plutoniumisotope) sollte so eine Verbesserung um bis zu 2 Größenordnungen gegenüber der CE-ICP-MS möglich sein. Damit wäre sowohl die Bestimmung der Oxidationsstufen sowie der Isotopenzusammensetzung für Plutonium im Ultrapurenbereich möglich.

5.2 Prinzip der Offline-Kopplung der CE an die RIMS

Das Prinzip der Offline-Kopplung der CE an die RIMS basiert auf dem Sammeln der zu unterschiedlichen Zeiten am Ende der Kapillare eluierten Oxidationsstufen in einzelnen Fraktionen. Aus jeder Fraktion wird ein eigenes Filament hergestellt und mit RIMS auf den Analytgehalt, hier Plutonium, untersucht. Aus dem Vergleich der Plutoniumgehalte der einzelnen Filamente, also der einzelnen Oxidationsstufenfraktionen, kann die prozentuale Zusammensetzung der Oxidationsstufen der Probe errechnet werden. Bei Zugabe eines Tracers (z.B. ^{236}Pu) zur Bestimmung der chemischen Ausbeute bei der Herstellung der Filamente kann zudem der Gesamtplutoniumgehalt in der Probe ermittelt werden.

Die Kopplung wird im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der Art der Ionisa-

tion des Plutoniums in der RIMS mittels des Sandwich-Filaments (siehe 2.2.2) offline realisiert. Dies birgt gegenüber einer online-Kopplung den Vorteil einer deutlich einfacher technisch zu realisierenden und etablierenden Methode, den Nachteil eines erhöhten zeitlichen Aufwands für die Messungen im Routinebetrieb.

Die einzelnen Schritte zur Entwicklung und Realsierung der Methode sind nachfolgend aufgezählt.

- Bestimmen der Retentionszeiten der Oxidationsstufen mittels CE-ICP-MS für die verwendete Kapillare und experimentellen Bedingungen bei den für die ICP-MS erforderlichen, relativ hohen Plutoniumkonzentrationen
- Überprüfen der Trennleistung der CE für die Plutoniumoxidationsstufen bei kurzfristigem Unterbrechen der Hochspannung an der Kapillare, die nötig sind, um innerhalb der Spannungsunterbrechungen die Gefäße zum Sammeln der Fraktion zu wechseln
- Daraus können genau abgestimmte Zeitfenster zum Fraktionieren der einzelnen Oxidationsstufen des Plutoniums definiert werden
- Aufgabe der Probe und Trennen der Oxidationsstufen mittels CE mit den definierten Zeitfenstern, innerhalb derer die Sammelgefäße gewechselt werden
- Präparieren der Filamente (eines aus jeder Fraktion), bestimmen des Pu-Gehalts mittels RIMS (CE-RIMS offline) und vergleichen mit der CE-ICP-MS für Konzentrationen innerhalb des Nachweisbereichs der ICP-MS
- Bestimmen der Nachweisgrenze der Methode CE-RIMS (offline) im Konzentrationsbereich unterhalb der Nachweisgrenze der CE-ICP-MS

Abbildung 29 zeigt eine Trennung eines Plutoniumoxidationsstufengemischs mit Unterbrechung der Hochspannung zur gewünschten Fraktionierung. Das Abschalten der Hochspannung kann zwar zu einer Peakverbreiterung (durch Diffusion) führen, verändert aber die mittleren Migrationszeiten für die verschiedenen Oxidationszustände im Vergleich zur Messung ohne Unterbrechung

nur unwesentlich, so dass getrennte Fraktionen für Pu(III), Pu(V+VI) und für Pu(IV) genommen werden können. Die Oxidationsstufen Pu(V) und Pu(VI) können aufgrund der sehr ähnlichen Retentionszeiten nicht in zwei unterschiedlichen Fraktionen getrennt werden (siehe Abbildung 29). Tabelle 32 stellt herkömmliche CE-ICP-MS-Messungen mit CE-ICP-MS-Messungen mit kurzfristigen Unterbrechungen der HV der Kapillare für ein Plutoniumoxidationsstufengemisch gegenüber (jeweils Mittelwert und Standardabweichung aus 3 Wiederholungsmessungen).

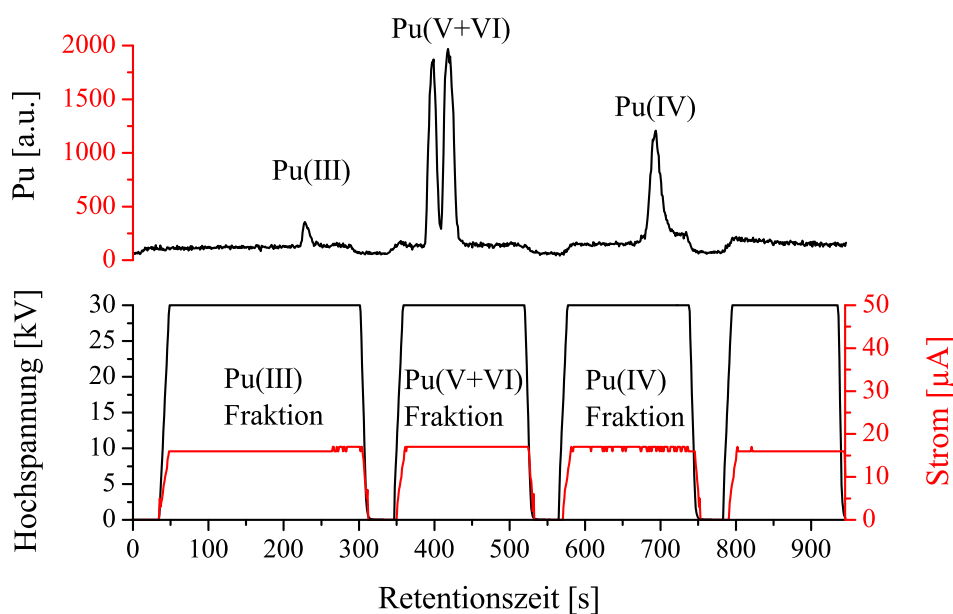


Abbildung 29: Elektropherogramm der CE mit den getrennten Plutoniumoxidationsstufen (oben) und zeitlicher Verlauf der Hochspannung (HV) und des Stroms an der Kapillare mit kurzzeitigen Unterbrechungen zur Fraktionierung (unten)

Die Vorarbeiten verdeutlichen die prinzipielle Realisierbarkeit der Methode der offline-gekoppelten CE an die RIMS. Sie wird im weiteren charakterisiert und im ersten Schritt validiert.

Tabelle 32: Gegenüberstellung CE-ICP-MS-Messungen im Vergleich zu CE-ICP-MS-Messungen mit kurzfristigen Unterbrechungen der Hochspannung an der Kapillare (Mittelwert und Standardabweichung aus 3 Wiederholungsmessungen)

	Pu(III) [%]	Pu(V+VI) [%]	Pu(IV) [%]
CE-ICP-MS	4,0(7)	64,8(4,3)	31,2(5,1)
CE-ICP-MS mit Unterbrechung der Hochspannung	3,8(8)	65,0(4,1)	31,3(4,8)

5.3 Erste Validierung der Methode und Abschätzung der Nachweisgrenze

In einem ersten Schritt zur Realisierung der CE offline-gekoppelt an die RIMS wurde für einen höheren Plutoniumgehalt (ca. 10^{11} Atome) die Oxidationsstufen eines Gemischs mit CE getrennt, die Fraktionen gesammelt, Aliquote entnommen und auf Unterlagen zum α -spektrometrischen Nachweis eingedampft. Tabelle 33 zeigt die Gegenüberstellung der mit CE-ICP-MS herkömmlich bestimmten Zusammensetzung der Oxidationsstufen im Vergleich zur Trennung mit CE und offline Nachweis mit α -Spektrometrie. Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Messunsicherheit (1σ) gegeben, lediglich die anteilmäßig kleine Fraktion Pu(V+VI) zeigt eine signifikante Abweichung. Diese Abweichung ist mit einer in der Messung nicht ausreichend berücksichtigten Korrektur des Plutoniumuntergrundgehalts erklärbar. Der Untergrund entsteht durch Sorption von Plutonium an der Kapillarenwand beim ersten Gebrauch der Kapillare und späterer Desorption während den darauffolgenden Messungen. Die Kontamination der Kapillare ist auch durch Reinigen nicht vollständig zu beheben. Aus diesem Grund wurden in allen weiteren Messungen eine weitere Fraktion zur Ermittlung des Untergrundgehalts des Plutoniums mit bestimmt.

Die Erfahrungen aus den Experimenten mit der α -Spektrometrie wurden nun auf die RIMS übertragen. Für ein Plutoniumgehalt von $\approx 1 \cdot 10^{11}$ Atomen wurde mittels CE-ICP-MS die Oxidationsstufen eines Plutoniumgemischs mit einer anteilmäßig großen Fraktion Pu(IV) und einer kleinen Fraktion Pu(V+VI) bestimmt. Im Vergleich dazu wurde erneut mittels der offline-Kopplung der CE getrennt, fraktioniert und auf RIMS relevante Gehalte ($\approx 6 \cdot 10^9$ Atomen) ver-

Tabelle 33: Gegenüberstellung der mit CE-ICP-MS im Vergleich zu mit CE getrennt, fraktioniert und offline-gekoppelt an die α -Spektrometrie bestimmten Zusammensetzung der Oxidationsstufen eines Plutoniumgemischs

	Pu(III) [%]	Pu(V+VI) [%]	Pu(IV) [%]
CE-ICP-MS	30,9(5,2)	5,5(1,0)	63,6(4,5)
CE offline-gekoppelt an die α -Spektrometrie	31,9(4,8)	10,8(1,6)	57,2(8,6)

dünnt. Nach Kapitel 2.2.2 wurde aus jeder Fraktion ein Filament präpariert, indem die Fraktion (500 μ L) direkt in die Elektrolysezelle eingegeben wurde und mit RIMS über den Pu-Gehalt die Oxidationsstufenzusammensetzung bestimmt. Tabelle 34 zeigt die Gegenüberstellung der mit CE-ICP-MS herkömmlich bestimmten Zusammensetzung der Oxidationsstufen im Vergleich zu mit CE getrennt und mit RIMS bestimmt (offline-gekoppelt CE-RIMS). Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Messunsicherheit gegeben (Messunsicherheit 1σ geschätzt), eine Bestimmung des Untergrundgehalts sowie dessen Korrektur wurden vorgenommen. Desweiteren zeigt die chemische Aufarbeitung der CE-Fractionen (mit dem Elektrolyten AcOH) keine unerwünschten Einflüsse auf die Elektrolyse oder chemische Ausbeute bei der Filamentherstellung.

Tabelle 34: Gegenüberstellung der mit CE-ICP-MS im Vergleich zu mit CE getrennt, fraktioniert und offline-gekoppelt an die RIMS bestimmten Zusammensetzung der Oxidationsstufen eines Plutoniumgemischs (CE-RIMS offline)

	Pu(V+VI) [%]	Pu(IV) [%]
CE-ICP-MS	19,2(2,0)	80,8(3,0)
CE offline-gekoppelt an die RIMS	15,2(5,0)	84,8(5,0)

Die hier mit der RIMS durchgeführten Speziationsmessungen im Bereich $\approx 6 \cdot 10^9$ Atomen liegen bereits unterhalb der Möglichkeiten des in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbaus der CE-ICP-MS und ist noch ca. 2 bis 3 Größenordnungen oberhalb der Nachweiggrenze der RIMS. Offen ist der Einfluss des konstanten Untergrundsignals auf die weitere Reduzierung des

Plutoniumsgehalts und damit Verbesserung der Nachweisgrenze, sowohl für die CE-Trennung als auch für die RIMS-Messung. Dazu könnte ein zweites, nicht in der zu untersuchenden Probe vorkommendes Isotop zur Kalibrierung des Systems genutzt werden, um die Zeitfenster und die Trennleistung einer neu konditionierten und damit plutoniumfreien Kapillare zu kalibrieren, während die eigentliche CE-RIMS Messung mit dem gegebenen Isotop der Probe durchgeführt wird. Dies würde für die erste Messung der Probe eine für das zu quantifizierende Isotop untergrundfreie Kapillare gewährleisten, die gegebenenfalls für jede weitere Messung erneuert werden muss. Sowohl diese Prozedur, als auch die bedingt durch die Fraktionierung vervielfachte Anzahl an RIMS Messungen (eine pro Oxidationsstufenfraktion), erhöhen den zeitlichen Aufwand und verdeutlichen die Nachteile einer offline-Kopplung gegenüber einer möglichen online-Kopplung.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass ein möglicher und realisierbarer Zugang zur Speziation von Plutonium im Ultraspurenbereich mit der hier diskutierten Methode der offline-Kopplung der CE an die RIMS demonstriert werden konnte.

6 Zusammenfassung und Ausblick

*„Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens
enden nicht mit einem Schlusspunkt,
sondern mit einem Fragezeichen.“* (Hermann Hesse)

RIMS mit Thorium, Neptunium und Uran

Die isotopenselektive Ultrapurenanalyse von Uran mittels Resonanzionisationsmassenspektrometrie, in dieser Arbeit begonnen (Kapitel 3.1), ist im Bereich der nuklearen Forensik von ebenso großem Interesse wie für das Element Plutonium. Durch eine resonante Ionisation über einen autoionisierenden Zustand oder einem Rydbergzustand mit anschließender Feldionisation sollte die Nachweisgrenze um ein bis zwei Größenordnungen verbessert werden können. Durch Optimieren der Sputterschicht (z.B. Zirkon statt Titan oder durch Verändern der Schichtdicke) könnte eine Reduktion der Uranoxide bewirkt werden, die den Anteil an atomarem Uran erhöht und damit die Nachweisgrenze zusätzlich verbessern würde. Der isotopenselektive Nachweis von Uran könnte neben der Bestimmung der Isotopenzusammensetzung, Anreicherung und die daraus möglichen Rückschlüsse auf Neutronenfluss, Abbrand oder Herkunft auch Altersdatierungen von Nuklearmaterial (z.B. $^{238}\text{Pu} \rightarrow ^{234}\text{U}$, $^{239}\text{Pu} \rightarrow ^{235}\text{U}$, $^{240}\text{Pu} \rightarrow ^{236}\text{U}$) erlauben.

In Kombination mit der Etablierung der RIMS-Methode für die Elemente Thorium und Neptunium könnte ebenso neben dem ultraspurenanalytischen Nachweis mit der Kopplung an die CE eine Speziation von Neptunium im Ultrapurenbereich ermöglicht werden, welche gerade in Hinblick auf die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle von großem Interesse ist.

Sorptionsexperimente

Die Sorptionsexperimente von Pu(IV) an Kaolinit (Kapitel 4.3), einem Vertreter der Tonminerale, konnten das in der Literatur qualitativ beschriebene Verhalten genauer quantifizieren, welches im Hinblick auf die Sicherheitsanalysen von Endlagern in tiefen geologischen Formationen von großer Bedeutung ist.

Geplante EXAFS-Untersuchungen (extended x-ray absorption fine structure) bei mit dieser Speziationsmethode voraussichtlich noch nachweisbaren

Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-6} mol/L Plutonium sollen Aufschluss über die unbekanntete Struktur der chemischen Bindungen an die Kaolinitoberfläche geben. Sorptionsuntersuchungen mit dem redoxstabilen Th(IV), welches im gesamten umweltrelevanten pH-Bereich als tetravalent vorliegt, können Aufschluss über die Sorptionskurve und mögliche Änderungen der Oxidationsstufe des Pu(IV) liefern. Durch Ausschluss des CO_2 (Glovebox) bzw. Zugabe von Huminstoffen kann der Einfluss dieser beiden wichtigen Parameter für die Sorption untersucht werden. Bei den hier durchgeführten Sorptionsexperimenten mit Pu(IV) ist eine Bildung von Eigenkolloiden, insbesondere im neutralen und basischen pH-Bereich nicht auszuschließen. Durch Verwendung des kürzerlebigen Isotops ^{238}Pu im Gegensatz zu ^{239}Pu kann die Plutoniumkonzentration um ein bis zwei Größenordnungen auf 10^{-10} – 10^{-11} mol/L für die LSC Messungen reduziert werden, so dass der Bereich unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Pu(IV) ($\text{pH} > 4$) erreicht wird. Mit Blick auf das Nahfeld eines Endlagers und der dort zu erwartenden Erhöhung der Temperatur aufgrund der Wärmeentwicklung durch die radioaktiven Abfälle wären Experimente bei erhöhten Temperaturen von Interesse.

Kopplung der CE an die RIMS

Die Arbeiten zur Kopplung der CE an die RIMS (Kapitel 5) zeigen ein vielversprechendes Potenzial zur Speziation von Plutonium im Ultraspurenbereich. Offen ist der Einfluss des konstanten Untergrundsignals auf die weitere Reduzierung des Plutoniumgehalts und damit der Verbesserung der Nachweisgrenze, sowohl bei der CE-Trennung als auch bei der RIMS-Messung. Dazu könnte ein zweites, nicht in der zu untersuchenden Probe vorkommendes Isotop zur Kalibrierung des Systems benutzt werden, um die Zeitfenster und die Trennleistung einer neu konditionierten und damit plutoniumfreien Kapillare zu kalibrieren, während die eigentliche CE-RIMS-Messung mit dem gegebenen Isotop der Probe durchgeführt wird. Dies würde für die erste Messung der Probe eine für das zu quantifizierende Isotop untergrundfreie Kapillare gewährleisten, die gegebenenfalls für jede weitere Messung ersetzt werden müsste.

Literatur

- Ad HOC Committee on Depleted Uranium (2001). U.S. Information Paper on Depleted Uranium.
- Allard, B., Olofsson, U., und Torstenfelt, B. (1984). Environmental actinide chemistry. *Inorganic Chimica Acta*, **94**, 205–221.
- Ambartzumian, R. V. und Letokhov, V. S. (1972). *Applied Optics*, **11**, 354.
- André, C. und Choppin, G. R. (2000). Reduction of Pu(V) by humic acid. *Radiochimica Acta*, **88**, 613–616.
- Baxter, M. S., Fowler, S. W., und Povinec, P. (1995). Observation on plutonium in the oceans. *Applied Radiation and Isotopes*, **46**, 1213–1223.
- Becker, J. S. und Dietz, H.-J. (1999). Precise isotope ratio measurements for uranium, thorium and plutonium by quadrupole-based inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **364**, 482–488.
- Beckmerhagen, I. A., Berg, H.-P., und Brennecke, P. W. (2004). Recent waste management related developments in Germany. *Journal of Nuclear Science and Technology*, **41**, 393–398.
- Bellis, D., Ma, R., Bramall, N., und McLeod, C. W. (2001). Airborne emission of enriched uranium at Tokai-mura, Japan. *The Science of the Total Environment*, **264**, 283–286.
- Betti, M. (2003). Civil use of depleted uranium. *Journal of Environmental Radioactivity*, **64**, 113–119.
- Betti, M., Tamborini, G., und Koch, L. (1999). Use of secondary ion mass spectrometry in nuclear forensic for the characterization of plutonium and highly enriched uranium particles. *Analytical chemistry*, **71**(14), 2616–2622.
- Blaise, J. und Wyart, J.-F. (1992). *Energy levels and atomic spectra of actinides*. Tables internationales de constantes, Université P. et M. Curie, Paris.
- Blaum, K., Geppert, C., Schreiber, W. G., Hengstler, J. G., Müller, P., Nörtershäuser, W., Wendt, K., und Bushaw, B. A. (2002). Trace determination of gadolinium in biomedical samples by diode laser-based multi-step resonance ionization mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **372**, 759–765.
- Bleise, A., Danesi, P. R., und Burkart, W. (2003). Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. *Journal of Environmental Radioactivity*, **64**, 93–112.

- Boulyga, S. F., Testa, C., Desideri, D., und Becker, J. S. (2001). Optimisation and application of ICP-MS and alpha-spectrometry for determination of isotopic ratios of depleted uranium and plutonium in samples collected in Kosovo. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry (JAAS)*, **16**, 1283–1289.
- Bürger, S., Buda, R. A., Geckeis, H., Huber, G., Kratz, J. V., Kunz, P., von Gostomski, C. L., Passler, G., Remmert, A., und Trautmann, N. (2005). Isotope selective ultratrace analysis of plutonium by resonance ionisation mass spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity*, **accepted**.
- Buckau, G., Artinger, R., Geyer, S., Wolf, M., Fritz, P., und Kim, J. I. (2000). Groundwater in-situ generation of aquatic humic and fulvic acids and the mineralization of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*, **15**, 819–832.
- Bunzl, K. und Kracke, W. (1987). Simultaneous determination of plutonium and americium in biological and environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **115**(1), 12–21.
- Burger, M. und Schmid, E. (2001). REPORT of the Swiss Members of UNEP-Team. *Spiez Laboratory*.
- Bushaw, B. A., Nörtershäuser, W., Müller, P., und Wendt, K. (2001). Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry of the long-lived radionuclide ^{41}Ca with $<10^{-12}$ sensitivity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **247**, 351–356.
- Bushaw, B. A., Blaum, K., und Nörtershäuser, W. (2003). Determination of the ^{160}Gd ionization energy. *Physical Review A*, **67**, 022508–1–022508–5.
- Choppin, G. (2001). *Radiochemistry and nuclear chemistry*. Butterworth-Heinemann, third edition.
- Choppin, G. (2004). Actinide chemistry: from weapons to remediation to stewardship. *Radiochimica Acta*, **92**, 519–523.
- Choppin, G. R. (1988). Humics and radionuclide migration. *Radiochimica Acta*, **44/45**, 23–28.
- Choppin, G. R. (2003). Actinide speciation in the environment. *Radiochimica Acta*, **91**, 645–649.
- Closs, K.-D. (2001). Internationaler Stand der Entsorgung radioaktiver Abfälle. *Radioaktivität und Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe*, Seiten 130–151.
- Cochran, T. B. (1995). Proliferation and the nuclear disarmament process. *Energy Policy*, **23**, 195–207.

- Cohen, D. (1961a). Electrochemical studies of plutonium ions in perchloric acid solution. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **18**, 207–210.
- Cohen, D. (1961b). The absorption spectra of plutonium ions in perchloric acid solutions. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **18**, 211–218.
- Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., und Heumann, K. (2003). *Handbook of elemental speciation*. Wiley.
- Cornett, R. J., Eve, T., Docherty, A. E., und Cooper, E. L. (1995). Plutonium in freshwaters: Sources and behaviour in the Ottawa River basin. *Applied Radiation and Isotopes*, **46**(11), 1239–1243.
- Danesi, P. R., Bleise, A., Burkart, W., Cabianca, T., Campbell, M. J., Makarewicz, M., Moreno, J., Tuniz, C., und Hotchkis, M. (2003). Isotopic composition and origin of uranium and plutonium in selected samples collected in Kosovo. *Journal of Environmental Radioactivity*, **64**, 121–131.
- Dimov, S. S. und Chryssoulis, S. L. (2003). Trace element analysis of precious metals in minerals by time-of-flight resonance ionization mass spectrometry. *Applied Surface Science*, **203-204**, 235–237.
- Dobry, T. J. (1980). Transuranic elements in space nuclear power systems. in *W. C. Hanson: Transuranic elements in the environment*, Seiten 83–85.
- Donohue, D. L. (1998). Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, **271-273**, 11–18.
- Donohue, D. L., Smith, D. H., Young, J. P., McKown, H. S., und Pritchard, C. A. (1984). Isotopic analysis of uranium and plutonium mixtures by resonance ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **56**, 379–381.
- Eberhardt, K. und Kronenberg, A. (2000). The research reactor TRIGA Mainz, a neutron source for versatile applications in research and industry. *Kerntechnik*, **65**, 269.
- Eichler, B., Hübener, S., Erdmann, N., Eberhardt, K., Funk, H., Herrmann, G., Köhler, S., Trautmann, N., Passler, G., und Urban, F.-J. (1996). Eine Atomstrahlquelle für Actinoide - Konzeption, Aufbau und Wirkungsweise. *PSI-Bericht*, **96-03**.
- Eisenbud, M. und Gesell, T. (1997). *Environmental radioactivity – From natural, industrial, and military sources*. Academic Press, fourth edition.
- Erdmann, N. (1998). Resonanzionisationsmassenspektroskopie zur Bestimmung der Ionisationsenergie von Berkelium und Californium und zur Spurenanalytik von Plutonium. *Doktorarbeit, Universität Mainz, Institut für Kernchemie*.

- Erdmann, N., Nunnemann, M., Eberhardt, K., Herrmann, G., Huber, G., Köhler, S., Kratz, J. V., Passler, G., Peterson, J. R., Trautmann, N., und Waldek, A. (1998). Determination of the first ionization potential of nine actinide elements by resonance ionization mass spectroscopy (RIMS). *Journal of Alloys and Compounds*, **271-273**, 837–840.
- Faestermann, T., Gerstmann, U., Hillebrandt, W., Knie, K., Korschinek, G., Lierse, C., Rugel, G., und Wallner, C. (1999). Antropogenic and supernova produced plutonium isotopes in deep-sea manganese encrustations. *Jahresbericht, Universität München, TU München*, Seite 28.
- Fetter, S., Frolov, V. A., Prilutsky, O. F., und Sagdeev, R. Z. (1990). Fissile materials and weapon design. *Science & Global Security*, **1**, 225–302.
- Fifield, L. K., Cresswell, R. G., di Tada, M. L., Ophel, T. R., Day, J. P., Clacher, A. P., King, S. J., und Priest, N. D. (1996). Accelerator mass spectrometry of plutonium isotopes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **117**, 295–303.
- Fifield, L. K., Synal, H.-A., und Suter, M. (2004). Accelerator mass spectrometry of plutonium at 300 kV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **223-224**, 802–806.
- Firestone, R. B. (1996). *Table of isotopes*, Band 2. John Wiley & Sons, New York.
- Friberg, I. (1999). Prediction of the relative activity levels of the actinides in a fallout from a nuclear reactor accident. *Applied Radiation and Isotopes*, **50**, 365–373.
- Fried, S., Friedman, A. M., Callis, E., Schreiner, F., Hines, J., Orlandini, K., Nelson, D., und Olsen, E. (1985). Enrichment of ^{235}U and the concentration of ^{239}Pu in volcanic samples. *Nature*, **313**, 301–303.
- Frisch, O. R. (1939). Physical evidence for the division of heavy nuclei under neutron bombardment. *Nature*, **143**, 276.
- Gauthier-Lafaye, F., Holliger, P., und Blanc, P.-L. (1996). Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon: A review of the conditions and results of a "critical event" in a geologic system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60(23)**, 4831–4852.
- Geckeis, H., Metz, V., und Kienzler, B. (2004a). Geochemisches Verhalten der Radionuklide im Multibarrierensystem nuklearer Endlager. *Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe*, **2**, 110–115.
- Geckeis, H., Schäfer, T., Hauser, W., Rabung, T., Missana, T., Degueldre, C., Möri, A., Eikenberg, J., Fierz, T., und Alexander, W. R. (2004b). Results of the colloid and radionuclide retention experiment (CRR) at the Grimsel Test Site (GTS), Switzerland – impact of reaction kinetics and speciation on radionuclide migration. *Radiochimica Acta*, **92**, 765–774.

- Gompper, K. (2001). Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide. *Radioaktivität und Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe*, Seiten 153–167.
- Grüning, C. (2001). Spektroskopie und Ultraspurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie. *Doktorarbeit, Universität Mainz, Institut für Kernchemie*.
- Grüning, C., Huber, G., Klopp, P., Kratz, J. V., Kunz, P., Passler, G., Trautmann, N., Waldek, A., und Wendt, K. (2004). Resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of plutonium with a new solid state laser system. *International Journal of Mass Spectrometry*, **235**, 171–178.
- Hahn, O. und Strassmann, F. (1939a). Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle. *Die Naturwissenschaften*, **27**, 11–15.
- Hahn, O. und Strassmann, F. (1939b). Nachweis der Entstehung aktiver Bariumisotope aus Uran und Thorium durch Neutronenbestrahlung; Nachweis weiterer aktiver Bruchstücke bei der Uranspaltung. *Die Naturwissenschaften*, **27**, 89–95.
- Ham, G. und Harrison, J. D. (2000). The gastrointestinal absorption and urinary excretion of plutonium in male volunteers. *Radiation Protection Dosimetry*, **87**, 267–272.
- Hardy, E. P., Krey, P. W., und Volchok, H. L. (1973). Global inventory and distribution of fallout plutonium. *Nature*, **241**, 444–445.
- Hauser, W., Geckeis, H., Kim, J. I., und Fierz, T. (2002). A mobile laser-induced breakdown detection system and its application for the in situ-monitoring of colloid migration. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **203**, 37–45.
- Hirose, K. und Aoyama, M. (2002). Chemical speciation of plutonium in seawater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **372**, 418–420.
- Hirose, K., Aoyama, M., Miyao, T., und Igarashi, Y. (2001). Plutonium in seawaters of the western North Pacific. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **248**(3), 771–776.
- Hoffman, D. C., Lawrence, F. O., Mewherter, J. L., und Rourke, F. M. (1971). Detection of plutonium-244 in nature. *Nature*, **234**, 132–134.
- Hoffmann, P. und Lieser, K. (1991). *Methoden der Kern- und Radiochemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- Holleman, A. F., Wiberg, E., und Wiberg, N. (1987). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter.
- Honeyman, B. D. (1999). Colloidal culprits in contamination. *Nature*, **397**, 23–24.

- Huber, G., Passler, G., Wendt, K., Kratz, J. V., und Trautmann, N. (2003). *Radioisotope mass spectrometrie; in: M. F. L'Annunziata (Ed.). Handbook of Radioactivity Analysis.* Academic Press, San Diego.
- Huertas, F. J., Chou, L., und Wollast, R. (1998). Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 417–431.
- IAEA (1998). *Save handling and storage of plutonium, Safety reports series No. 9.* International Atomic Energy Agency.
- Jianxin, T., Yaozhong, C., und Zhangji, L. (1993). A kinetic study of the reduction of plutonium with humic acid. *Radiochimica Acta*, **61**, 73–75.
- Joliot, F., von Halban, H., und Kowarski, L. (1939). Liberation of neutrons in the nuclear explosion of uranium. *Nature*, **143**, 470–471.
- Jones, R. S., Williams, S. M., Smith, A. D., Cawse, P., und Baker, S. J. (1996). Deposition of actinides in the vicinity of Sellafield, Cumbria: accounting for historical discharges to atmosphere from the plant. *The Science of the Total Environment*, **183**, 213–229.
- Kannamkumarath, S. S., Wrobel, K., Wrobel, K., B'Hymer, C., und Caruso, J. A. (2002). Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: an attractive complementary technique for elemental speciation analysis. *Journal of Chromatography*, **975**, 245–266.
- Katz, J. J., Seaborg, G. T., und Morss, L. R. (1986). *The chemistry of the actinide elements*, Band 1. Chapman and Hall, second edition.
- Kersting, A. B., Efurud, D. W., Finnegan, D. L., Rokop, D. J., Smith, D. K., und Thompson, J. L. (1999). Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature*, **397**, 56–58.
- Köhler, S., Deifenberger, R., Eberhardt, K., Erdmann, N., Herrmann, G., Huber, G., Kratz, J. V., Nunnemann, M., Passler, G., Rao, P. M., Riegel, J., Trautmann, N., und Wendt, K. (1997). Determination of the first ionization potential of actinide elements by resonance ionization mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, **52**, 717–726.
- Kim, J. I. und Czerwinski, K. R. (1996). Complexation of metal ions with humic acid: metal ion charge neutralization model. *Radiochimica Acta*, **73**, 5–10.
- Kim, J. I., Buckau, G., Li, G. H., Duschner, H., und Psarros, N. (1990). Characterization of humic and fulvic acids from Gorleben groundwater. *Fresenius journal of analytical chemistry*, **338**, 245–252.

- Kim, J. I., Gompper, K., und Geckeis, H. (2001). Forschung zur Langzeitsicherheit der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle. *Radioaktivität und Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe*, Seiten 116–129.
- Klopp, P. (1997). Aufbau eines Festkörper-Lasersystems für die Resonanzionisations-Massenspektroskopie am Plutonium. *Diplomarbeit, Universität Mainz, Institut für Kernchemie*.
- Kluge, H.-J. und Nörtershäuser, W. (2004). Lasers for nuclear physics. *Spectrochimica Acta Part B*, **58**, 1031–1045.
- Knebel, J. U. und Heusener, G. (2001). Untersuchungen zur Transmutation und zu Beschleuniger getriebenen Systemen (ADS) im Forschungszentrum Karlsruhe. *Radioaktivität und Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe*, Seiten 168–187.
- Knopp, R., Neck, V., und Kim, J. I. (1999). Solubility, hydrolysis and colloid formation of plutonium(IV). *Radiochimica Acta*, **86**, 101–108.
- Krey, P. W., Leifer, R., Benson, W. K., Dietz, L. A., Hendrikson, H. C., und Coluzza, J. L. (1979). Atmospheric burnup of the Cosmos-954 reaktor. *Science*, **205**, 583–585.
- Krivokhatsky, A. S., Dubasov, Y. V., Smirnova, E. A., Skovorodkin, N. V., Savonenkov, V. G., Alexandrov, B. M., und Lebedev, E. L. (1991). Actinides in the near release from the Chernobyl NPP accident. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **147**(1), 141–151.
- Kuczewski, B. (2004). Trennung der Oxidationsstufen des Plutoniums mit CE-ICP-MS und Untersuchung des Redoxverhaltens von Plutonium im Grundwasser. *Doktorarbeit, Universität Mainz, Institut für Kernchemie*.
- Kuczewski, B., Marquart, C. M., Seibert, A., Geckeis, H., Kratz, J. V., und Trautmann, N. (2003). Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples. *Analytical Chemistry*, **75**, 6769–6774.
- Kudo, A. (2001). An opportunity for the millennium: investigating Nagasaki plutonium. *Journal of Environmental Radioactivity*, **57**, 81–85.
- Kulyako, Y., Fujiwara, A., Malikov, D., Perevalov, S., Suzuki, A., Tananaev, I., Tashiro, T., Trofimov, T., Tsushima, S., und Myasoedov, B. (2002). The dependence of solubility of U(VI), Np(V), Pu(IV) and Am(III) hydroxides in simulated groundwater and substitute seawater on various factors. *Journal of Nuclear Science and Technology, Supplement*, **3**, 298–301.
- Landers, J. P. (1997). *Handbook of capillary electrophoresis*. CRC Press LLC.

- Leifer, R., Juzdan, Z. R., Kelly, W. R., Fassett, J. D., und Eberhardt, K. R. (1987). Detection of uranium from Cosmos-1402 in the stratosphere. *Science*, **238**, 512–514.
- Lethokov, V. S. (1987). *Laser photoionization spectroscopy*. Academic, Orlando.
- Lewis, F. (1967). *H-Bombe vermisst*. Bertelsmann Verlag.
- Lind, O. C., Salbu, B., Janssens, K., Proost, K., und Dahlgaard, H. (2005). Characterization of uranium and plutonium particles originating from the nuclear weapons accident in Thule, Greenland, 1968. *Journal of Environmental Radioactivity*, **81**, 21–32.
- Lovins, A. B. (1980). Nuclear weapons and power-reactor plutonium. *Nature*, **283**, 817–823.
- Manjón, G., García-León, M., Ballestra, S., und López, J. J. (1995). The presence of man-made radionuclides in the marine environment in the south of Spain. *Journal of Environmental Radioactivity*, **28**(2), 171–189.
- Mansel, A. (1995). Abtrennung von Plutonium aus Umweltproben und Herstellung von Filamenten für die Resonanzionisationsmassenspektrometrie. *Diplomarbeit, Universität Mainz, Institut für Kernchemie*.
- Marquardt, C. M., Seibert, A., Artinger, R., Denecke, M. A., Kuczewski, B., Schild, D., und Fanghänel, T. (2004). The redox behaviour of plutonium in humic rich groundwater. *Radiochimica Acta*, **92**, 617–623.
- Mayer, K., Wallenius, M., und Ray, I. (2005). Nuclear forensics – a methodology providing clues on the origin of illicitly trafficked nuclear materials. *The Analyst*, **130**, 433–441.
- McAninch, J. E., Hamilton, T. F., Brown, T. A., Jokela, T. A., Knezovich, J. P., Ognibene, T. J., Proctor, I. D., Roberts, M. L., Sideras-Haddad, E., Southon, J. R., und Vogel, J. S. (2000). Plutonium measurements by accelerator mass spectrometry at LLNL. *Nuclear instruments and methods in physics research B*, **172**, 711–716.
- McLaughlin, J. P., Vintró, L. L., Smith, K. J., Mitchell, P. I., und Zunić, Z. S. (2003). Actinide analysis of depleted uranium penetrator from a 1999 target site in southern Serbia. *Journal of Environmental Radioactivity*, **64**, 155–165.
- Meitner, L. und Frisch, O. R. (1939). Disintegration of uranium by neutrons: a new type of nuclear reaction. *Nature*, **143**, 239–240.
- Mitchell, P. I., Vintró, L. L., Dahlgaard, H., Gascó, C., und Sánchez-Cabeza, J. A. (1997). Perturbation in the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ global fallout ratio in local sediments following the nuclear accidents at Thule (Greenland) and Palomares (Spain). *The Science of the Total Environment*, **202**, 147–153.
- Möbius, S. und Keller, C. (2001a). Die Anwendung radiochemischer Methoden in der Medizin. *Radioaktivität und Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe*, Seiten 32–45.

- Möbius, S. und Keller, C. (2001b). Die Anwendung radiochemischer Methoden in Forschung und Technik. *Radioaktivität und Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe*, Seiten 46–62.
- Möri, A., Alexander, W. R., Geckeis, H., Hauser, W., Schäfer, T., Eikenberg, J., Fierz, T., Degeldre, C., und Missana, T. (2003). The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock. *Colloids and Surfaces A*, **217**, 33–47.
- Moulin, V. und Moulin, C. (2001). Radionuclide speciation in the environment: a review. *Radiochimica Acta*, **89**, 773–778.
- Müller, P., Blaum, K., Bushaw, B. A., Diel, S., Geppert, C., Nähler, A., Nörtershäuser, W., Trautmann, N., und Wendt, K. (2000). Trace detection of ^{41}Ca in nuclear reactor concrete by diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry. *Radiochimica Acta*, **88**, 487–493.
- Neck, V. und Kim, J. I. (2001). Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. *Radiochimica Acta*, **89**, 1–16.
- Neu, M. P., Matonic, J. H., Ruggiero, C. E., und Scott, B. L. (2000). Structural characterization of a plutonium(IV) siderophore complex: single-crystal structure of Pu-desferrioxamine E. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **39**, 1442–1444.
- Nunnemann, M., Erdmann, N., Hasse, H.-U., Huber, G., Kratz, J. V., Kunz, P., Mansel, A., Passler, G., Stetzer, O., Trautmann, N., und Waldek, A. (1998). Trace analysis of plutonium in environmental samples by resonance ionisation mass spectrometry (RIMS). *Journal of Alloys and Compounds*, **271–273**, 45–48.
- Oliphant, M. L. E., Harteck, P., und Rutherford, E. (1934). Transmutation effects observed with heavy hydrogen. *Proceedings of the Royal Society A*, **144**, 692.
- Oughton, D. H., Skipperud, L., Fifield, L. K., Cresswell, R. G., Salbu, B., und Day, P. (2004). Accelerator mass spectrometry measurement of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in Novaya Zemlya and Kara Sea sediments. *Applied Radiation and Isotopes*, **61**, 249–253.
- Palmer, B., Keller, R. A., und R. Engleman, J. (1980). An atlas of uranium emission intensities in a hollow cathode discharge. *Los Alamos scientific laboratory*, **LA-8251-MS**.
- Parkhurst, D. L. und Appelo, C. A. J. (1999). *User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
- Passler, G., Erdmann, N., Hasse, H. U., Hermann, G., Huber, G., Köhler, S., Kratz, J. V., Mansel, A., Nunnemann, M., Trautmann, N., und Waldek, A. (1997). Application of laser mass spectrometry for trace analysis of plutonium and technetium. *Kerntechnik*, **62**, 85–90.

- Payne, M. G., Deng, L., und Thonnard, N. (1994). Applications of resonance ionization mass spectrometry. *Review of Scientific Instruments*, **65**, 2433–2459.
- Pentreath, R. J. (1995). The analysis of Pu in environmental samples: A brief historical perspective. *Applied Radiation and Isotopes*, **46**(11), 1279–1285.
- Perelygin, V. P. und Chuburkov, Y. T. (1997). Man-made plutonium in environment – Possible serious hazard for living species. *Radiation Measurement*, **28**, 385–392.
- Perkins, R. W. und Thomas, C. W. (1980). Worldwide Fallout. in *W. C. Hanson: Transuranic elements in the environment*, Seiten 53–82.
- Peuser, P., Gabelmann, H., Lerch, M., Sohnius, B., Trautmann, N., Weber, M., Herrmann, G., Denschlag, H. O., Ruster, W., und Bonn, J. (1981). Detection methods for trace amounts of plutonium. *IAEA-SM-252/40*, Seiten 257–262.
- Pibida, L., McMahon, C. A., und Bushaw, B. A. (2004). Laser resonance ionization mass spectrometry measurements of cesium in nuclear burn-up and sediment samples. *Applied Radiation and Isotopes*, **60**, 567–570.
- Pistner, C. und Liebert, W. (2001). Beseitigung von Plutoniumbeständen. *Physik in unserer Zeit*, **1**, 18–25.
- Pöllänen, R., Ikäheimonen, T. K., Klemola, S., Vartti, V.-P., Vesterbacka, K., Ristonmaa, S., Honkamaa, T., Sipilä, P., Jokelainen, I., Kosunena, A., Zilliacus, R., Kettunen, M., und Hokkanen, M. (2001). Characterisation of projectiles composed of depleted uranium. *Journal of Environmental Radioactivity*, **64**, 133–142.
- Popplewell, D. S., Ham, G. J., McCarthy, W., und Lands, C. (1994). Transfer of plutonium across the human gut and its urinary excretion. *Radiation Protection Dosimetry*, **53**, 241–244.
- Priest, N. D. (2001). Toxicity of depleted uranium. *The Lancet*, **357**, 244–246.
- Ravnik, M. und Jeraj, R. (2005). Criticality analyses of regions containing uranium in the earth history. *Kerntechnik*, **70**, 146–152.
- Reiller, P. (2005). Prognosticating the humic complexation for redox sensitive actinides through analogy, using the charge neutralisation model. *Radiochimica Acta*, **93**, 43–55.
- Remmert, A. (2002). Untersuchung von Kosovo-Uran mittels radiometrischer und massenspektrometrischer Verfahren. *Diplomarbeit, Fachhochschule NTA*.
- Riegel, J., Deifenberger, R., Herrmann, G., Köhler, S., Sattelberger, P., Trautmann, N., Wendeler, H., Ames, F., Kluge, H.-J., Scheerer, F., und Urban, F.-J. (1993). Resonance ionization mass spectroscopy for trace analysis of neptunium. *Applied Physics B*, **56**, 275–280.

- Righetto, L., Bidoglio, G., Azimonti, G., und Bellobono, I. R. (1991). Competitive actinide interactions in colloidal humic acid-mineral oxide systems. *American Chemical Society*, **25**, 1913–1919.
- Rokop, D. J., Perrin, R. E., Knobeloch, G. W., Armijo, V. M., und Shields, W. R. (1982). Thermal ionization mass spectrometry of uranium with electrodeposition as a loading technique. *Analytical Chemistry*, **54**, 957–960.
- Sanchez, A. L., Murray, J. W., und Sibley, T. H. (1985). The adsorption of plutonium IV and V on goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2297–2307.
- Sarrao, J. L., Morales, L. A., Thompson, J. D., Scott, B. L., Stewart, G. R., Wastin, F., Rebizant, J., Boulet, P., Colineau, E., und Lander, G. H. (2002). Plutonium-based superconductivity with a transition temperature above 18 K. *Nature*, **420**, 297–299.
- Schaumlöffel, D. und Prange, A. (1999). A new interface for combining capillary electrophoresis with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **364**, 452–456.
- Schmitt, A., Bushaw, B. A., und Wendt, K. (2004). Determination of the ^{154}Sm ionization energy by high-precision laser spectroscopy. *Journal of Physics B*, **37**, 1633–1644.
- Seaborg, G. T., McMillan, E. M., Kennedy, J. W., und Wahl, A. C. (1946). Radioactive element 94 from deuterons on uranium. *Physical Review*, **69**, 367.
- Sheng, Z. Z. und Kuroda, P. K. (1984). The α -recoil effect of uranium in the Oklo reactor. *Nature*, **312**, 535–536.
- Strahlenschutzverordnung (2001). Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierenden Strahlen, StrlSchV - Strahlenschutzverordnung. Anlage VII, Tabelle 4.
- Stumpe, R., Kim, J. I., Schrepp, W., und Walther, H. (1984). Speciation of actinides ions in aqueous solution by laser-induced pulsed photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics B*, **34**, 203–206.
- Tanaka, T., Nagao, S., Sakamoto, Y., und Ogawa, H. (2002). Sorption behavior of plutonium(IV) onto soils in the presence of humic acid. *Journal of Nuclear Science and Technology, Supplement*, **3**, 524–527.
- Taylor, D. M. (1995). Environmental plutonium in humans. *Applied Radiation and Isotopes*, **46**(11), 1245–1252.
- Taylor, R. N., Warneke, T., Milton, J. A., Croudace, I. W., Warwick, P. E., und Nesbitt, R. W. (2003). Multiple ion counting determination of plutonium isotope ratios using multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry (JAAS)*, **18**, 480–484.

- Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., van Leeuwen, H. P., und Lobinski, R. (2000). Guideline for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure and Applied Chemistry*, **72**, 1453–1470.
- Toole, J., Hursthouse, A. S., McDonald, P., Sampson, K., Baxter, M. S., Scott, R. D., und McKay, K. (1990). The determination of actinides in environmental samples by ICP-MS. *Plasma Source Mass Spectrometry*, **85**, 155–162.
- Trautmann, N. (1992). Detection and speciation of trace amounts of neptunium and plutonium; in L. R. Morss & J. Fuger (Ed.): Transuranium elements: a half century. *American Chemical Society*, Seiten 159–167.
- Trautmann, N., Passler, G., und Wendt, K. D. A. (2004). Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **378**, 348–355.
- Truscott, J. B., Jones, P., Fairman, B. E., und Evans, E. H. (2001). Determination of actinide elements at femtogram per gram levels in environmental samples by on-line solid phase extraction and sector-field-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **433**, 245–253.
- Tuniz, C., Zoppi, U., und Hotchkis, M. A. C. (2004). Sherlock Holmes counts the atoms. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **213**, 469–475.
- United Nations Environmental Programme (2001). Depleted Uranium in Kosovo - Post-conflict Environmental Assessment .
- Urban, F.-J. (1994). Resonanzionisationsmassenspektroskopie an Plutonium mit einem Reflextron-Flugzeitmassenspektrometer. *Doktorarbeit, Universität Mainz, Institut für Physik*.
- Wallenius, M. und Mayer, K. (2000). Age determination of plutonium material in nuclear forensics by thermal ionisation mass spectrometry. *Fresenius journal of analytical chemistry*, **366**, 234–238.
- Wallenius, M., Peerani, P., und Koch, L. (2000). Origin determination of plutonium material in nuclear forensic. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **246**, 317–321.
- Wallenius, M., Tamborini, G., und Koch, L. (2001). The "age" of plutonium particles. *Radiochimica Acta*, **89**, 55–58.
- Wallenius, M., Morgenstern, A., Apostolidis, C., und Mayer, K. (2002). Determination of the age of highly enriched uranium. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **374**, 379–384.

- Warneke, T., Croudace, I. W., Warwick, P. E., und Taylor, R. N. (2002). A new ground-level fallout record of uranium and plutonium isotopes for northern temperate latitudes. *Earth and Planetary Science Letters*, **203**, 1047–1057.
- Watters, R. L., Edginton, D. N., Hakonson, T. E., Hanson, W. C., Smith, M. H., Whicker, F. W., und Wildung, R. E. (1980). Synthesis of the research literature. in *W. C. Hanson: Transuranic elements in the environment*, Seiten 1–44.
- Wendt, K., Blaum, K., Bushaw, B. A., Grüning, C., Horn, R., Huber, G., Kratz, J. V., Kunz, P., Müller, P., Nörtershäuser, W., Nunnemann, M., Passler, G., Schmitt, A., Trautmann, N., und Waldek, W. (1999). Recent developments in and applications of resonance ionization mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **364**, 471–477.
- Wendt, K., Trautmann, N., und Bushaw, B. A. (2000). Resonance laser ionization mass spectrometry: An alternative to AMS? *Nuclear Instruments and Methods in Physics B*, **172**, 162–169.
- Wilson, R. E., Hu, Y.-J., und Nitsche, H. (2005). Detection and quantification of Pu(III, IV, V, and VI) using a 1.0-meter liquid core waveguide. *Radiochimica Acta*, **93**, 203–206.
- Yamaguchi, T., Nakayama, S., und Yoshida, T. (2004). Interactions between anionic complex species of actinides and negative charged mineral surfaces. *Radiochimica Acta*, **92**, 677–682.
- Yoshida, S., Muramatsu, Y., Tagami, K., Uchida, S., Ban-nai, T., Yonehara, H., und Sahoo, S. (2000). Concentrations of uranium and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios in soil and plant samples collected around the uranium conversion building in the JCO campus. *Journal of Environmental Radioactivity*, **50**, 161–172.
- Zavarin, M., Roberts, S. K., Hakem, N., Sawvel, A. M., und Kersting, A. B. (2005). Eu(III), Sm(III), Np(V), Pu(V), and Pu(IV) sorption to calcite. *Radiochimica Acta*, **93**, 93–102.
- Zhao, X.-L., Kilius, L. R., Litherland, A. E., und Beasley, T. (1997). AMS measurement of environmental U-236 – Preliminary results and perspectives. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **126**, 297–300.
- Zheltonozhsky, V., Mück, K., und Bondarkov, M. (2001). Classification of hot particles from the Chernobyl accident and nuclear weapons detonations by non-destructive methods. *Journal of Environmental Radioactivity*, **57**, 151–166.

Abbildungsverzeichnis

1	Produktions- und Zerfallspfade einiger der wichtigsten langlebigen Elemente des nuklearen Brennstoffkreislaufs	6
2	Zeitlicher Verlauf der Radiotoxizität eines abgebrannten Kernbrennstoffs	7
3	Prinzip der Kapillarelektrophorese (CE)	12
4	Aufbau der CE-ICP-MS Apparatur	16
5	Modellionentrennung von ein- bis sechswertigen Elementen mit der CE-ICP-MS	19
6	Trennung von drei- bis sechswertigem Plutonium mit der CE-ICP-MS	20
7	Verschiedene Anregungsschemata für die Resonanzionisation . .	23
8	Experimenteller Aufbau der RIMS	26
9	Fotographische Aufnahme des Lasersystems	28
10	Filament zur Erzeugung eines atomaren Plutoniumstrahls	29
11	Anpassung einer Lorentz- bzw. Gauss-Verteilung und einer Log-Normal-Verteilung an einen RIMS-Massenpeak	36
12	Abdampftemperaturen des Sandwich-Filaments für verschiedene Actiniden	44
13	Linienbreite der Resonanzen von Uran des 1. und 2. Schritts für Anregungsschema D	48
14	Sättigungsleistung von Uran des 1. Schritts für Anregungsschema D	49
15	RIMS-Massenspektrum von ^{238}U mit seinen Oxiden	49
16	Darstellung eines panzerbrechenden Urangeschosses	60
17	RIMS-Massenspektrum einer Plutoniummessung an Uranmunition	61
18	Schematische Darstellung der möglichen, die Migration beeinflussenden, Wechselwirkungen von Plutonium in einem aquatischen System nach Austritt aus einem Endlager	70
19	Prozentualer Rückhalt von Aldrich-Huminsäure und Fulvinsäure auf einem Filter mit 1 kDa Porengröße nach Ultrafiltration . . .	71
20	Reduktion von Plutonium(VI) durch Gorleben-Fulvinsäure und Aldrich-Huminsäure	76
21	Reduktion von Plutonium(VI) durch Huminstoffe	77

22	Redoxkinetik eines Gemischs aller umweltrelevanten Oxidationsstufen des Plutoniums	79
23	Sorption von Plutonium an Kaolinit	83
24	Sorptionsmessungen von Plutonium an Kaolinit mittels delayed neutron activation analyses (DNAA)	85
25	Sorbierter Anteil der Actiniden an amorphem SiO ₂	86
26	Speziation der Kaolinitoberfläche und Oberflächenladung	86
27	Speziation der gelösten Plutonium(IV)spezies	87
28	Tracerdurchbruchskurve von tetravalentem Plutonium ohne und mit Bentonitkolloide in einer Scherzone von Granitgestein des Grimsel Felslabors	93
29	Elektropherogramm der CE mit den getrennten Plutoniumoxidationsstufen mit und ohne kurzzeitigen Unterbrechungen der Hochspannung	98

Tabellenverzeichnis

1	Parameter und Bedingungen für eine CE-ICP-MS Messung . . .	18
2	Mögliche Ionisationsschritte für die RIMS mit Wirkungsquer- schnitten	24
3	Parameter für die Sputteranlage	29
4	Bestimmung der Titanschichtdicke	30
5	Spannungen für die Quellenregion des Flugzeitmassenspektro- meters im Reflektronbetrieb	31
6	Spannungen für das Flugzeitmassenspektrometer im Reflektron- betrieb	33
7	Anregungsleiter Plutonium für das Titan-Spahir-Lasersystem . .	34
8	Isotopenzusammensetzung des ^{244}Pu -Cocktails	35
9	Eigenschaften der wichtigsten Uranisotope	38
10	Urankonzentrationen in der Umwelt	39
11	Isotopenzusammensetzung verschiedener Uranquellen	42
12	Nachweismethoden für die Bestimmung von Uran und deren Nachweisgrenzen	43
13	Besetzung des elektronischen Grundzustands für Uran im ther- mischen Gleichgewicht	45
14	Mit dem Titan-Saphir-Lasersystem untersuchte Anregungssche- mata zur Ultrapurenalyse von Uran	46
15	Eigenschaften der wichtigsten Plutoniumisotope	51
16	Plutoniumkonzentrationen in der Umwelt	52
17	Quellen und Mengen atmosphärischen Plutoniums in der Umwelt	55
18	Isotopenzusammensetzung verschiedener Plutoniumquellen . . .	56
19	Isotopenzusammensetzung von Plutonium von mehrfach rezy- klierten Mischoxid-Brennelementen	57
20	Nachweisverfahren für die Bestimmung von Plutonium und de- ren Nachweisgrenzen	59
21	Mittels RIMS bestimmte Isotopenverhältnisse des Plutoniums in dem untersuchten Urangeschoss	62
22	Mittels RIMS bestimmte Isotopenzusammensetzung des Pluto- niums in dem untersuchten Urangeschoss	62

23	Mit Hilfe der RIMS bestimmte ^{239}Pu -Gehalte für die Wasserproben der Messserie 2002	65
24	Mit Hilfe der RIMS bestimmte ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Gehalte für die Wasserproben der Messserie 2003	66
25	Mit Hilfe der RIMS bestimmte ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Gehalte für die Wasserproben der Messserie 2004	67
26	^{239}Pu -Gehalte in Wasserproben aus Rheinland-Pfalz	68
27	^{239}Pu -Gehalte in Klärschlämmen aus Rheinland-Pfalz	68
28	Experimentelle Bedingungen der Reduktionsversuche von Plutonium mit Fulvinsäure	75
29	Experimentelle Bedingungen der Sorptionsversuche von Plutonium an Kaolinit	82
30	Mit Hilfe der RIMS bestimmte Plutoniumgehalte der Sickerproben des "colloid and radionuclide retardation" (CRR#21 und #32) Experiments	92
31	Methoden für die Speziation von Plutonium	96
32	Gegenüberstellung der CE-ICP-MS-Messungen im Vergleich zu CE-ICP-MS-Messungen mit kurzfristigen Unterbrechungen der Hochspannung	99
33	Gegenüberstellung der mit CE-ICP-MS im Vergleich zu mit CE getrennt, fraktioniert und offline-gekoppelt an die α -Spektrometrie bestimmten Zusammensetzung der Oxidationsstufen eines Plutoniumgemischs	100
34	Gegenüberstellung der mit CE-ICP-MS im Vergleich zu mit CE getrennt, fraktioniert und offline-gekoppelt an die RIMS bestimmten Zusammensetzung der Oxidationsstufen eines Plutoniumgemischs (CE-RIMS offline)	100