

Ortsaufgelöste Analyse von Aktiniden
mittels resonanter ToF-Laser-SNMS

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Hauke Bosco, M. Sc.

2020

Referent: Prof. Dr. Clemens Walther

Korreferent: Prof. Dr. Klaus Wendt

Korreferent: Prof. Dr. Christoph Düllmann

Tag der Promotion: 7. Mai 2020

Zusammenfassung

Das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderte Forschungsprojekt *Secondary Ionisation of Radioactive Isotopes for Ultra trace analysis with Spatial resolution (SIRIUS)* zur Migration von Radionukliden aus einem künftigen Endlager fokussiert sich auf das Migrations- und Auflösungsverhalten von Mikro- und Nanopartikeln. Für Experimente geeignete Partikel bedürfen einer anfänglichen zerstörungsfreien Charakterisierung, um mit Umweltpartikeln anschließend Speziations- und Auslaugungsexperimente durchführen zu können. Hierzu werden einzeln präparierte Partikel benötigt, die bezüglich der elementaren und isotopen Zusammensetzung charakterisiert wurden, da hierdurch die Herkunft betrachteter Partikel bestimmt werden kann.

Radiometrische Untersuchungsmethoden wie α - und γ -Spektrometrie bieten hier neben der Rasterelektronenmikroskopie Informationen bezüglich der Isotopenzusammensetzung, können jedoch entweder nur die kurzlebigen Radionuklide mit entsprechend hohen Zerfallsenergien nachweisen oder sind auf die Zusammensetzung bezüglich der Hauptelemente beschränkt. Eine alternative Nachweismethode für eine Bandbreite von sowohl radioaktiven, als auch stabilen Isotopen bietet die nahezu zerstörungsfreie resonante Laser-Sekundärneutralteilchen-Flugzeit-Massenspektrometrie, die eine isotopenselektive Oberflächenanalyse bei einer lateralen Auflösung im Bereich von 100 nm bereitstellt.

Das Forschungsprojekt beschränkt sich dabei auf das geochemische Migrationsverhalten von Uran, Plutonium, Americium und Technetium, wobei sich die vorliegende Arbeit mit dem Ionisationsverhalten von gesputtertem Uran, Plutonium und Americium von Kernbrennstoffpartikeloberflächen befasst. Bestehende und neu entwickelte zwei- und dreistufige Resonanzionisationsschemata sind auf das Unterdrückungsverhalten isobarer Interferenzen und das Ansprechen verschiedener Isotope eines Elements hin untersucht und optimiert worden. Es wurde der Einfluss von Laserstrahlpolarisationen auf das Isotopensignal untersucht und darüber die Gesamtdrehimpulsquantenzahl eines autoionisierenden Zustands von Plutonium bestimmt.

Darüber hinaus erfolgte der erstmalige nahezu zerstörungsfreie Nachweis von ^{238}Pu bei einem Überschuss an ^{238}U von mindestens fünf Größenordnungen von einer Brennstoffpartikelprobe aus der *Chernobyl Exclusion Zone*. Zusätzlich ist über ein durch das Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz neu entwickeltes zweistufiges Anregungsschema für Americium der Nachweis des Isotops ^{242m}Am in derselben Probe bei einer abgeschätzten Gesamtmasse von etwa einem Femtogramm gelungen.

Keywords: Uran, Plutonium, Americium, TOF-SIMS, resonante Laser-SNMS, Ultraspu-
renanalyse, Kernbrennstoffpartikel

Abstract

The BMBF-funded research project Secondary Ionisation of Radioactive Isotopes for Ultra trace analysis with Spatial resolution (SIRIUS) on the migration of radionuclides from a future nuclear waste repository focuses on the migration and dissolution behavior of micro- and nanoparticles. A non-destructive characterization of synthetically generated or environmental particles is indispensable as a starting point for the following speciation and leaching experiments on individual particles with regard to their elementary and isotopic composition, as it allows to determine the origin and history of considered particles.

Radiometric methods like α - and γ -spectrometry offer first information regarding the isotope composition besides scanning electron microscopy, but can either only detect the short-lived radionuclides with correspondingly high decay energies or are limited to the composition of the main elements. An alternative detection method for a range of stable as well as radioactive isotopes is the almost non-destructive resonant laser secondary neutral time-of-flight mass spectrometry, which provides an isotope-selective surface analysis with a lateral resolution of down to 100 nm.

The research project is focussed on the geochemical migration behavior of uranium, plutonium, americium and technetium, with the present work dealing with the ionization behavior of sputtered uranium, plutonium and americium from nuclear fuel particle surfaces. Existing and newly developed two- and three-step resonance ionization schemes have been investigated and optimized for the suppression behavior of isobaric interferences and an equal response of different isotopes of one element. The influence of laser beam polarizations on the isotope signal was investigated and the total angular momentum quantum number of an autoionizing state of plutonium was determined.

In addition, the first unambiguous non-destructive detection of ^{238}Pu in the presence of an excess of ^{238}U by at least five orders of magnitude from a fuel particle sample originating in the Chernobyl Exclusion Zone was performed. In addition, a two-step excitation scheme for americium developed by the Institute of Physics was successfully applied for detection of ^{242m}Am in the same sample with an estimated total mass of about one femtogram.

Keywords: Uranium, Plutonium, Americium, TOF-SIMS, resonant laser-SNMS, Ultra-trace analysis, hot particles

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Ich versichere, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutze und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe und dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist.

Hannover, den 19. Mai 2020.

Hauke Bosco

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Atomphysik und Massenspektrometrie	5
2.1. Atomphysik	6
2.1.1. Atomspektren und Hüllenstruktur	6
2.1.2. Auswahlregeln	7
2.1.3. Hyperfeinstruktur	8
2.1.4. Resonanzionisation	11
2.2. Massenspektrometrie	13
2.2.1. TOF	13
2.2.2. TOF-SIMS	14
2.2.3. TOF-SNMS	15
3. Kernreaktoren und Radionuklide	17
3.1. Der RBMK-Reaktor	17
3.1.1. Besonderheiten eines RBMK	17
3.1.2. Unfall von Tschernobyl	18
3.2. Radioaktive Elemente	18
3.2.1. Uran	19
3.2.2. Plutonium	20
3.2.3. Americium	21
3.3. Spaltprodukte	22
4. Experimenteller Aufbau	23
4.1. Resonanzionisationslasersystem	23
4.1.1. Titan:Saphir-Laser	23
4.1.2. Gesamtlasersystem	24
4.2. Massenspektrometer	25
4.2.1. Primärionenquelle	26
4.2.2. Gasclusterquelle	26
4.2.3. Ladungskompensation	27
4.2.4. Flugzeitmassenspektrometer	27

4.3. Strahltransport und Abschwächung	28
4.3.1. Überlagerung und Abschwächung	28
4.3.2. Abschirmung und Kamera	29
4.4. Extraktionsdelay	30
5. Proben und Probenträger	33
5.1. Synthetische Proben	34
5.2. Kernbrennstoffpartikel	35
5.2.1. Roter Wald	35
5.2.2. Kühlteich des Kraftwerks Tschernobyl	36
5.2.3. Kopachi - BioVeStRa-Testfeld	38
5.2.4. Asphaltbohrkern	39
5.3. Probenträgerentwicklung	40
5.3.1. Madenfixierung	40
5.3.2. Freihängende Fixierung	41
5.3.3. Block- und Einzelfixierung	42
5.4. Adapter für Gammamessungen	42
6. Schema-Evaluation und Anregungsverhalten	45
6.1. Massenspektren bei resonanter Laser-SNMS	45
6.2. Uran	47
6.3. Plutonium	50
6.4. Americium	53
6.5. Laser-induzierte Probenerwärmung	55
7. Schemaoptimierung und -Anpassung für Plutonium	61
7.1. Zweiphotonenanregung von Plutonium	63
7.2. Dreiphotonenanregung von Plutonium	66
8. Resonanzionisation von Americium	73
8.1. Sättigungsleistungen und Shifts	74
8.2. Langzeitmessung an der Probe RW7-1a	75
9. Polarisationsabhängigkeit des Ionensignals	79
9.1. Zweistufige Plutoniumanregung	79
9.2. Dreistufige Plutoniumanregung	83
10. Resonante Laser-SNMS an einzelnen Partikeln	89
10.1. Uran	89
10.2. Plutonium	91
10.3. Americium	96

11. Diskussion und Ausblick	99
11.1. Diskussion	99
11.2. Ausblick	101
A. Erweiterungen des Messsystems	107
B. Spektroskopie	109
B.1. Abbildungen	109
B.2. Linienscans und Sättigungsleistungen	112
B.2.1. Uran	113
B.2.2. Plutonium	114
B.2.3. Americium	118
B.3. Polarisierung	120
B.4. Uranmetallprobe	122
C. Massenspektrometrie	125
C.1. Messparameter Partikel Plutonium	125
C.2. Messparameter Partikel Americium	126
C.3. Plutonium-Mehrisotopenplots der Partikelmessungen	127
C.4. Einheitenverzeichnis	128
D. Danksagung	139

Abkürzungsverzeichnis

AI	Autoionisationszustand
AMS	Accelerator Mass Spectrometry
BSE	Backscattered Electron
CAD	Computer Aided Design
CEZ	Chernobyl Exclusion Zone
CHNPP	Chernobyl Nuclear Power Plant
CTBT	Comprehensive Test Ban Treaty
DWR	Druckwasserreaktor
FES	First Excited State
FIB	Focused Ion Beam
FS	Feinstruktur
GCIB	Gas Cluster Ion Beam
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
GS	Ground State
HFS	Hyperfeinstruktur
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-MS
IP	Ionisationspotential
IPH	Institut für Physik
IRS	Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
ITU	Institut für Transurane
JGU	Johannes Gutenberg-Universität

Inhaltsverzeichnis

KKW	Kernkraftwerk
LLNL	Lawrence Livermore National Laboratory
LMIG	Liquid Metal Ion Gun
LUH	Leibniz Universität Hannover
MABU	Mainz Atomic Beam Unit
MOX	Mischoxidbrennstoff
MS	Massenspektrometrie
ND	Neutraldichte
NPT	Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons
NVV	Atomwaffensperrvertrag
PBC	Polarizing Beamsplitter Cube
PI	Primärionen
PTB	Physikalisch Technische Bundesanstalt
PTBT	Partial Test Ban Treaty
RBMK	Reaktor Bolschoi Moschtschnosti Kanalny
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIS	Resonanzionisationsspektroskopie
rL-SNMS	resonante Laser-SNMS
SE	Sekundärelektron
SES	Second Excited State
SHG	Second Harmonic Generation
SI	Sekundärionen
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SIRIUS	Secondary Ionisation of Radioactive Isotopes for Ultra trace analysis with Spatial resolution
SNMS	Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie

SWR	Siedewasserreaktor
TES	Third Excited State
Ti:Sa	Mit Titan dotierter Saphir-Kristall
TOF	Time-of-Flight
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescence Spectroscopy

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Hyperfeinstruktursplitting	10
2.2.	Schema der Resonanzionisation	12
2.3.	Schema des Sputterprozesses	14
2.4.	Laserionisation	16
3.1.	Übersicht der relevanten Aktinide	19
4.1.	Ti:Sa-Design-Skizze	24
4.2.	Schema des RI-Lasersystems	25
4.3.	Strahlüberlagerung ohne Polarisationsoptik	28
4.4.	Massenspektren in Abhängigkeit vom Extraktionsdelay	31
5.1.	REM-Bilder der Proben RW7-1a und R010	36
5.2.	BSE-Bild der Probe CP-001	37
5.3.	Lichtmikroskopaufnahme von Probe C006 an einer Nadel	38
5.4.	BSE-Bild von Probe K001	39
5.5.	CAD-Skizze des Probenträgers zur Madenfixierung	41
5.6.	CAD-Skizze des Probenträgers zur Einzelnadelfixierung	43
5.7.	CAD-Skizze des Adapters für γ -Messungen	44
6.1.	SNMS-Gesamtspektrum	46
6.2.	Scan über den FES des dreistufigen Uran-Anregungsschemas	48
6.3.	Linienscan über die Einphotonenanregungsresonanz von Uran	49
6.4.	Pu-SNMS-Spektrum der Probe RW7-1a	51
6.5.	Plutonium FES-Linienscan 3D	52
6.6.	Plutonium FES-Linienscan in Abhängigkeit vom Laserdelay	53
6.7.	Linienscan des FES von Americium	54
6.8.	Massenspektrum eines Partikels im Laserfokus	56
6.9.	Massenspektren eines durch Laserstrahlung erwärmten Partikels	58
6.10.	SI-Bilder der erwärmten Probe vor und nach dem Experiment	59
7.1.	Übersicht aller zweistufigen Plutoniumanregungsschemata	62
7.2.	Lasereinfluss für das Plutoniumschema C	64
7.3.	Lasereinfluss für das Plutoniumschema D	65

Abbildungsverzeichnis

7.4. Sättigungsverhalten des FES von Plutoniumschema I	66
7.5. Plutoniummassenspektrum von Probe RW7-1a mit Anregungsschema B . . .	68
7.6. Plutoniummassenspektrum von Probe RW7-1a mit Anregungsschema A . . .	70
7.7. Erweiterter Massenbereich zu Abbildung 7.6	72
8.1. Übersicht der Anregungsschemata für Americium	73
8.2. Vergleich der Americiumanregung über eine Rydberg- und ein AI-Resonanz . . .	75
8.3. Massenspektrum einer Langzeitmessung von Americium an Probe RW7-1a . . .	76
8.4. Erzeugung von ^{242m}Am in Kernbrennstoff	77
9.1. Polarisationsabhängigkeit bei Schema E	81
9.2. Verhältnisabweichungen Schema G	82
9.3. Verhältnisabweichungen Schema D	83
9.4. Abweichungen der Pu-Isotopenverhältnisse für Schema A	85
9.5. Abweichungen der Pu-Isotopenverhältnisse für Schema B	86
10.1. Plutonium-SNMS-Spektrum der Probe R010	92
10.2. Mehrisotopenplot $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ über $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	95
10.3. Mehrisotopenplot $^{243}\text{Am}/^{241}\text{Am}$ über $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	97
A.1. Abschwächungseinheit eines Ti:Sa-Lasers	107
A.2. Alte und neue Einkopplungsabschirmung der Laser in das TOF-SIMS	108
B.1. MOX-Proben auf verschiedenen Trägern	109
B.2. CAD-Skizze des Trägers zur freihängenden Nadelfixierung	110
B.3. CAD-Skizze des Halters für mehrere Nadeln	110
B.4. Realbilder von Probenträgern und deren Aufbewahrung	111
B.5. SIMS-Spektrum von Probe K001	112
B.6. Sättigungsverhalten vom Uran-Einwellenlängenschema	113
B.7. Plutonium SES-Linienscan in Abhängigkeit vom Laserdelay von Schema B . .	114
B.8. Plutonium TES-Linienscan in Abhängigkeit vom Laserdelay von Schema B .	115
B.9. Anregungsverhalten des ersten Lasers für Plutoniumschema D	115
B.10. Linienscan von Plutonium des SES von Schema B	116
B.11. Sättigungsverhalten der Übergänge von Plutoniumschema I	117
B.12. Pu-Massenspektrum von RW7-1a mit Schema I aufgenommen	118
B.13. Linienscan über den SES vom dreistufigen Americiumschema	118
B.14. Linienscan über den TES vom dreistufigen Americiumschema	119
B.15. Americiumsignal der Probe RW7-1a bei kurzer Messzeit	119
B.16. Ionenbilder zum MOX-Tiefenprofil	120
B.17. Tiefenprofil der MOX-Probe	121
B.18. Shift eines Partikels während einer Messung	121

B.19. α -Spektrum der Uranblechprobe	123
C.1. Mehrisotopenplot $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ über $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	127
C.2. Mehrisotopenplot $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ über $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	128

Tabellenverzeichnis

4.1. Alte und neue TOF-Parameter	27
5.1. Probenübersicht	33
5.2. Elementzusammensetzung der MOX-Lösung	34
5.3. Relative Plutoniumisotopenverhältnisse der MOX-Lösung	35
6.1. Übergangsenergien des dreistufigen Urananregungsschemas	47
6.2. Resonanzfrequenzen des Einwellenlängenschemas für Uran	49
6.3. Dreistufiges Americiumanregungsschema	54
6.4. Isotopenshifts des dreistufigen Americiumschemas	55
7.1. Auflistung aller Übergangsenergien von getesteten Plutoniumanregungs- schemata	62
7.2. Isotopenanteile von Uran und Plutonium der Referenzprobe 9	69
7.3. Vergleich von Plutoniumisotopenanteilen	71
8.1. Zusammenfassung der Americiumschemata	74
8.2. Americiumisotopenverhältnisse der Probe RW7-1a	76
10.1. Uranisotopenverhältnisse des Referenzmaterials IRMM-183	89
10.2. Uranisotopenverhältnisse der Probe RW7-1a	90
10.3. Plutoniumisotopenverhältnisse aller analysierten Partikelproben	94
B.1. Sättigungsleistungen zu ausgewählten Schemata für Plutonium und Ame- ricium	112
B.2. Laserleistungen zu den Polarisationsabhängigkeitsmessungen	122
B.3. Polarisationsabhängige Pu-Isotopenverhältnisse	122
B.4. Isotopenverhältnisse der Uranblechprobe	123
C.1. Messparameter der Plutonium-SNMS-Analysen	125
C.2. Messparameter der Americium-SNMS-Analysen	126

1. Einleitung

Die Entdeckung der Kernspaltung und ihre theoretische Beschreibung durch Hahn, Straßmann, Frisch und Meitner vor 80 Jahren prägte die folgenden Jahrzehnte wie kaum eine andere [1, 2, 3]. Im Zuge des aufkommenden zweiten Weltkrieges begann mit dem *Manhattan Project* die intensive Entwicklung von Nuklearwaffen, die eine Freisetzung von Energie aus spaltbarer Materie in einer Waffe ermöglichen sollte. Die Entwicklung mündete in der ersten Explosion einer Kernwaffe am 16.7.1945 und schließlich den Bombenabwürfen in Japan, am 6.8.1945 über Hiroshima und am 9.8.1945 über Nagasaki, wobei große Teile der Städte zerstört wurden [4]. Tests zur Steigerung der Effizienz und Energieausbeute dieser Bomben setzten große Mengen an Radionukliden in der Atmosphäre frei [5, 6], bis schließlich ein internationales Abkommen zur Abschaffung der oberirdischen Nuklearwaffentests in Kraft trat [7, 8]. Durch den im Englischen *Partial Test Ban Treaty (PTBT)* genannten Vertrag wurden Tests auf eine maximale Explosionsenergie beschränkt, die fortan nur noch unter Tage durchgeführt wurden.

Die militärische Nutzung als Waffe führte darüber hinaus zu Unfällen, wie etwa nahe dem Luftwaffenstützpunkt Thule auf Grönland [9, 10] oder bei Palomares, welches in Spanien gelegen ist [11, 12]. Die Abstürze von Nuklearwaffenbomben und Explosionen in Nuklearraketensilos setzten neben den 520 durchgeführten Testexplosionen von Nuklearwaffen in der Atmosphäre in erheblichem Maß spaltbares Plutonium und viele andere Radionuklide frei [13]. Des Weiteren kam es bei der Produktion und Aufarbeitung von radioaktivem Material zu Unfällen, was ebenfalls zu einer Freisetzung von Radionukliden führte. Beispiele hierfür sind der Unfall von Kyschtym in Zentralrussland oder Windscale in Großbritannien, aber auch mehr oder minder kontrolliert, wie auf der Hanford Side oder in Rocky Flats [14, 15, 16, 17].

All diese Vorkommnisse und Entwicklungen führten zu einer erheblichen Freisetzung radioaktiver Stoffe in die nähere Umgebung und zum Teil auch in die gesamte Erdatmosphäre. Zur Beschränkung der Freisetzungen wurde daher, wie schon eingangs erwähnt, die PTBT zwischen den Nuklearwaffen besitzenden Nationen geschlossen und schließlich die *Comprehensive Test Ban Treaty (CTBT)* vereinbart. Diese ist eine Vereinbarung aller den Vertrag unterzeichnenden Nationen, keine Nuklearwaffenexplosionen herbeizuführen [18]. Weiter soll durch den Atomwaffensperrvertrag (NVV), der international auch als *Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons (NPT)* bekannt ist, die Verbreitung von spaltfähigem Material kontrolliert und so weit wie möglich eingeschränkt werden. Ziel der

1. Einleitung

NPT ist, dass Material nicht in Hände von Staaten oder Gruppierungen mit Absichten zur Nutzung außerhalb friedlicher Zwecke gerät [19]. Zur Überwachung von unsachgemäßem Handel und Gebrauch von nuklearen Materialien werden daher sensitive Detektions- und Nachweismethoden für den Ursprung und Transport essentiell [20, 21]. Daher ist eine Entwicklung und Bereithaltung von Systemen zur eindeutigen Identifizierung von relevanten Isotopen und relativen Isotopenverhältnissen von großer Bedeutung.

Neben der militärischen entwickelte sich auch eine zivile Nutzung der Kernenergie durch Kraftwerke, in denen die Kernspaltung von Uran und auch Plutonium als Energiequelle genutzt wird. Hierzu werden große Mengen des Spaltstoffs benötigt. Zwar wird für einen Kraftwerksbetrieb eine niedrigere Konzentration spaltbaren Materials als für Nuklearwaffen benötigt, nichts desto trotz muss das Material für die Gewinnung elektrischer Energie in Kraftwerken aufbereitet und im Falle von Leichtwasserreaktoren angereichert werden. Wie die militärische, wurde auch die zivile Nutzung von Kernmaterial von Unfällen überschattet, von denen die Unfälle in den Kernkraftwerken Tschernobyl 1986 und Fukushima Daichi 2011 am bekanntesten sind [22, 23].

Neben den ungewollten Freisetzungen durch Unfälle werden bei der Nutzung des Brennstoffs zur Energieerzeugung Spalt- und Brutprodukte erzeugt, die eine hohe Wärmeentwicklung des verbrauchten Brennstoffs auch nach der Nutzung verursachen. Hierdurch wird eine Lagerung des Brennstoffs für den Zerfall der kurzlebigen Spaltprodukte erforderlich, bevor eine weitere Nutzung oder Verbringung erfolgen kann. Darüber hinaus muss entweder der gesamte Brennstoff am Ende der Nutzungszeit oder, bei Aufarbeitung des Brennstoffs, die nicht weiter verwendbare Fraktion der Brut- und Spaltprodukte, die unter anderem Neptunium, Americium, Curium, Strontium, Cäsium und viele weitere Elemente enthält, bis zum Zerfall der entsprechenden Nuklide sicher verwahrt werden.

Bei der endgültigen Verbringung verbliebener Reststoffe muss ausgeschlossen werden, dass die radiotoxischen Stoffe in die Biosphäre und damit in den Nahrungskreislauf des Menschen gelangen. Speziell in Deutschland ist eine tiefengeologische Lagerung des abgebrannten Brennstoffs im Zuge des Standortauswahlgesetzes angestrebt [24], sodass Wechselwirkungen mit dem Wirtsgestein und chemische, wie auch physikalische Langzeitstabilitäten der in das Endlager eingebrachten Stoffe und des umgebenden Wirtsgesteins bekannt sein und nachgewiesen werden müssen.

Zur Erbringung dieser Nachweise sind Simulationen nur bedingt einsetzbar, da eine Vielzahl von Parametern in ein solches Modell einfließen müssten und somit enorme Rechenleistungen erforderlich machen würden. Zusätzlich sind detaillierte Kenntnisse aller Wechselwirkungen zwischen den eingebrachten Stoffen und besonders Inhomogenitäten zu berücksichtigen. Weiter müssen Temperaturunterschiede und dynamische Wasserzutritte berücksichtigt werden. Insbesondere die Wechselwirkungen des radiotoxischen Plutoniums, das aus dem Brennstoff in das Nahfeld des Endlagers migrieren könnte, sind abseits des Brennstoffkreislaufs nicht ausreichend bekannt und daher ein wichtiges Betätigungsg-

feld der Radionuklidforschung. Aufgrund der langen Halbwertszeiten seiner Isotope und der komplizierten Chemie und dadurch erfolgende Wechselwirkungen ist eine detaillierte Kenntnis des chemischen Verhaltens von Plutonium von großer Bedeutung [25].

Ein möglicher Ansatz zur Untersuchung von Wechselwirkungsstärken ist, in Modellsystemen einen Teil der Einflüsse zu untersuchen und somit Kenntnisse über das Verhalten von Brennstoff in einem möglichen Endlager unter definierten Bedingungen herauszufinden. Daher ist das Projekt *SIRIUS*, im Deutschen Sekundärionisation von Radionukliden für eine Ultrapurenalyse mit räumlicher Auflösung, zur Untersuchung von Mikro- und Nanopartikeln gestartet worden. Im Rahmen des Projekts sollten plutoniumhaltige Partikel hergestellt, charakterisiert und schließlich unterschiedlichen korrosiven chemischen Umgebungen ausgesetzt werden. Dabei sollten die Oxidationsstufen und chemischen Bindungen des Plutoniums an umgebende Partikel und die chemische Stabilität der Brennstoffmatrix untersucht werden.

Das hierfür entwickelte, hochempfindliche Messsystem am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS) der Leibniz Universität Hannover (LUH) für eine resonante Laser-SNMS (rL-SNMS) ist daher auf die Resonanzionisation von Uran und Plutonium hin getestet und für den Einsatz als ortsaufgelöste Spurendetektionmethode charakterisiert worden [26]. Hierbei standen im Zeitraum der vorangegangenen Arbeiten jedoch lediglich synthetische Proben und natürlich vorkommende Partikel von Uranmineralphasen zur Verfügung, sodass ein Nachweis der Einsetzbarkeit der rL-SNMS zur Analyse von Materialproben, die Plutonium neben einem hohen Überschuss an Uran enthalten, bislang ausstand. Weiter waren über die an synthetischen Proben getesteten Elemente Technetium, Plutonium und Uran hinaus Isotope von Americium, Cäsium, Strontium und Weitere für ein Endlager aufgrund ihrer Radiotoxizität, chemischen Mobilität und Chemotoxizität von Interesse [27, 28, 29].

Die Herstellung von synthetischen Partikeln mit einem bekannten Anteil von Plutonium- und Uranisotopen war jedoch im Zeitraum der vorliegenden Arbeit nicht möglich, sodass auf andere Partikelquellen ausgewichen wurde. In der Sperrzone um das havarierte Kernkraftwerk (KKW) Tschernobyl, dessen Reaktorblock 4 am 26. April 1986 durch Fehlbedienung außer Kontrolle geriet [13], sind Fragmente der Kernbrennstäbe und feinste Partikel durch die Explosion des Reaktorkerns und den anschließenden Brand des Graphitmoderators freigesetzt worden [30, 31]. Diese Partikel sind in der Literatur aufgrund ihres, im Vergleich zur Größe von einigen Mikrometern, hohen Radionuklidinventars und der damit verbundenen Dosisleistung auch als sogenannte *hot particles* bekannt. Eine Klasse dieser *hot particles* besteht als Fragment von Kernbrennstoff zum Großteil aus Urandioxid und enthielt zu Beginn des Unfalls alle Spalt- und Brutprodukte. Durch Zerfall der kurzlebigen Radionuklide über die seit dem Unfall vergangenen 33 Jahre sind die Partikel auf eine handhabbare Aktivität abgeklungen.

Die Brennstoffpartikel hatten in Abhängigkeit von ihrem Freisetzungszeitpunkt verschie-

1. Einleitung

dene physikalische und chemische Eigenschaften, da sich im Laufe des Unfalls durch die steigende Temperatur des Reaktorkerns und erhöhten Sauerstoffzutritt die Partikel verändert haben [32]. In den ersten Stunden ist fragmentierter Brennstoff in allen Größenklassen von Mikro- bis hin zu Zentimeter großen Bruchstücken in der näheren Umgebung verteilt worden [33]. Durch den Temperaturanstieg im weiteren Verlauf schmolz der Brennstoff auf und es wurden einerseits volatile Radionuklide, wie Iod und Cäsium, ausgetrieben. Durch den Kontakt mit Sauerstoff oxidierte die Brennstoffmatrix andererseits von Uran IV weiter bis hin zu Uran VI und es kondensierten einige Mikrometer große Partikel, die weiter verteilt wurden [30]. Dadurch sind verschiedene Formen von Partikeln entstanden und zum Teil auch heute noch in der Sperrzone um den havarierten Reaktor herum, der sogenannten *Chernobyl Exclusion Zone (CEZ)*, auffindbar. Aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Form lösen sich die Partikel verschieden stark auf, was vermutlich auf Beimischungen verschiedener Elemente zurückzuführen ist [34].

Die Partikel waren dabei je nach Probenahmeort sehr unterschiedlichen chemischen Bedingungen und Witterungsprozessen ausgesetzt, beispielsweise unter Wasser im Kühlteich des Kraftwerks oder in Waldbodenschichten, wie zum Beispiel im sogenannten *Roten Wald*. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen und Lagerbedingungen mit oder ohne Luftkontakt waren daher ein idealer Ausgangspunkt für Untersuchungen der chemischen Stabilität einer Brennstoffmatrix unter Umwelteinflüssen. Darüber hinaus können die Partikel bei Aussetzung gegenüber Bedingungen, die einem Endlager gleichen oder zumindest nahe kommen, als realer Brennstoff das Verhalten der Matrix und der enthaltenen Spalt- und Brutprodukte darstellen. Hierdurch können über Analysen von verschiedenen Einflussgrößen Abschätzungen für das Auflösungs- und Migrationsverhalten vorgenommen werden.

2. Atomphysikalische und massenspektrometrische Grundlagen

Ein Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Wechselwirkung von Materie und Licht. Die grundlegenden Mechanismen und dabei wichtigen Details sollen daher zu Beginn eingeführt und mit ihrem Bezug auf die Arbeit hin erläutert werden. Bekanntermaßen setzen sich Atome aus einem positiv geladenen Kern im Zentrum und Elektronen zusammen, die diesen umgeben. Der Atomkern bestimmt dabei durch seine Ladung das jeweilige Element, dem das Atom angehört. Die Ladungsträger im Kern sind die in ihm enthaltenen Protonen. Sie bilden die Quellen des elektromagnetischen Potentials im Atom. Der Atomkern ist von Elektronen umgeben, welche durch ihre, den Protonen entgegengesetzte, elektrische Ladung die positive Kernladung nach außen hin abschirmen.

Die Elektronen um den Atomkern herum bilden dabei die Atomhülle, welche um ein Vielfaches größer als der Kern ist. Im neutralen Zustand sind dabei ebenso viele Elektronen in der Hülle, wie Protonen im Kern. Die Zusammensetzung und der Aufbau der Hülle bestimmt dabei maßgeblich das chemische Verhalten des jeweils betrachteten Atoms [35].

Das Verhalten von Atomen wird weiter durch die elektromagnetische Kraft beeinflusst. So sind die Elektronen durch das elektrische Potential an den Atomkern gebunden und bewegen sich um diesen. Ohne von außen einwirkende Felder befindet sich ein isoliertes Atom im energetischen Grundzustand und der Kern ist entsprechend seiner Protonenzahl Z von Z Elektronen umgeben.

Wird die Atomhülle durch äußere elektromagnetische Felder beeinflusst, können Elektronen in angeregte Zustände innerhalb des Atoms übergehen oder aber sich von diesem bei ausreichend hoher zugeführter Energie trennen. Dabei bleibt ein ionisiertes Atom und ein freies Elektron zurück. Die Grundlagen der Wechselwirkung und die für eine effiziente und über alle Isotope gleichmäßige Resonanzionisation zu berücksichtigende Feinstruktur (FS) und Hyperfeinstruktur (HFS) sollen daher in den folgenden Abschnitten mit einem Überblick eingeführt werden. In einem weiteren Abschnitt werden die Grundzüge der Massenspektrometrie eingeführt, auf deren Grundlage im Verlauf der Arbeit Messdaten erhoben wurden.

2.1. Atomphysik

2.1.1. Atomspektren und Hüllenstruktur

Die Elektronen in der Atomhülle können mit einem äußeren elektromagnetischen Strahlungsfeld in Wechselwirkung treten. Unter anderem werden dadurch im sichtbaren Bereich von etwa 400 bis 750 nm charakteristische Linien erzeugt, die in ihrer Gesamtheit ein elementspezifisches Linienspektrum ergeben. Diesem liegt bei jedem Element eine Struktur zugrunde, welche durch eine quantenmechanische Betrachtung des vorhandenen Systems hergeleitet und in bestimmten Fällen, wie dem Wasserstoffatom, in exakter Form gelöst werden kann [36, 37]. Jede dieser Linien gehört dabei zu einem Übergang zwischen zwei Zuständen eines Elektrons in der Atomhülle.

Bei genauer Betrachtung eines Linienspektrums wird ersichtlich, dass die Übergänge in einem solchen Spektrum unterschiedlich starke Intensitäten aufweisen. Die unterschiedlichen Übergangsstärken hängen von den Ausgangs- und Endzuständen der jeweiligen Elektronen ab. Die verschiedenen Zustände von Elektronen können dabei innerhalb der Atomhülle durch Quantenzahlen charakterisiert werden, die den Zustand beschreiben. Über diese Quantenzahlen wird zum einen die Energie durch die Hauptquantenzahl n und zum anderen der Bahndrehimpuls \vec{l} und der Spin der Elektronen \vec{s} bestimmt. Weiter wird durch die magnetische Quantenzahl m_l die Ausrichtung an einem äußeren oder durch die Elektronen erzeugten inneren Magnetfeld, hervorgerufen durch ihre Bewegung um den Atomkern, festgelegt. Da wie in allen physikalischen Systemen die Energie-, Impuls- und Drehimpulserhaltung gilt, müssen die Zustandsgrößen bei Übergängen von einem in einen anderen Zustand berücksichtigt werden.

Als erste Erhaltungsgröße wird die Energie betrachtet. Da Übergänge zwischen Zuständen durch die elektromagnetische Wechselwirkung erfolgen, sind die beteiligten Austauschteilchen Photonen. Sie haben eine Energie, die ihrer Schwingungsfrequenz ν proportional ist und besitzen keine Ruhemasse. Mit dem Planckschen Wirkungsquantum h ergibt sich die Energie von Photonen zu

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

Im Folgenden wird die elektromagnetische Strahlung der Einfachheit halber als Strahlung oder Licht bezeichnet werden. Die Energie eines Elektrons in der Hülle wird durch die ganzzahlige Hauptquantenzahl n und seinen Drehimpuls \vec{l} bestimmt, welche aus der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung folgen

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi(\vec{r}) \quad (2.2)$$

$$= \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \rho}\right)\Psi(\rho)Y_m^l(\theta, \phi) \quad (2.3)$$

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \quad (2.4)$$

$$= R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.5)$$

$$= \sqrt{\frac{\rho^3}{2r^3} \frac{(n-l-1)!}{n(n+l)!}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+m)!}} P_{l,m}(\cos(\theta)) e^{im\phi} \quad (2.6)$$

$$\text{mit } \rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad a_0: \text{Bohrscher Radius} \quad (2.7)$$

Die zusätzliche Ausrichtung jedes Elektrons entlang einer durch ein Magnetfeld bestimmten Vorzugsachse führt zu der magnetischen Quantenzahl m_l . Darüber hinaus hat jedes Elektron einen Spin \vec{s} [36]. Zusammengenommen kann mit den Quantenzahlen der Zustand eines bestimmten Elektrons beschrieben werden [37]. Soll ein Elektron von einem Zustand in einen anderen wechseln, so muss das Photon zur Wechselwirkung zum einen die nötige Energiedifferenz

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (2.8)$$

mit sich führen und zum anderen den nötigen Drehimpuls tragen. Da Photonen zu den Bosonen gehören und somit einen ganzzahligen Gesamtdrehimpuls besitzen, sind auch prinzipiell Übergänge möglich, bei denen der Gesamtdrehimpuls eines Elektrons um mehr als 1 geändert wird. Da die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit jedoch stark von der Lebensdauer eines angeregten Zustands abhängt und die Wahrscheinlichkeit mit jeder höheren Ordnung an Drehimpulsübertrag um Größenordnungen gegenüber elektrischer Dipolstrahlung abnimmt, findet faktisch jede Wechselwirkung in der Atomhülle über elektrische Dipolstrahlung statt [36].

Die Energie eines Zustands hängt weiter für einzelne Elektronen von ihrem Bahndrehimpuls \vec{l} ab, der für jede Hauptquantenzahl n einen ganzzahligen Wert im Bereich $0 \leq |l| < n$ einnehmen kann. Durch den Bahndrehimpuls spalten die Hauptniveaus in Unterniveaus, die sogenannten Orbitale, auf. Die Kopplung vom Bahndrehimpuls \vec{l} mit dem Spin \vec{s} des Elektrons führt dazu, dass diese Energieniveaus in mehrere Unterzustände weiter aufspalten, was die sogenannte Feinstruktur der Zustände erzeugt [36].

2.1.2. Auswahlregeln

Wie eingangs erwähnt, findet ein Großteil der Wechselwirkung durch Dipolstrahlung statt. Die Ursache hierfür ist, dass die meisten Atome nicht isoliert sind, sondern entweder in Gasen, Festkörpern oder Flüssigkeiten mit anderen Atomen in Kontakt treten und ihre Anregungsenergie auch über Stöße mit anderen Atomen austauschen. Zustandsänderungen, die einer Änderung von $\Delta l = 2$ bedürfen, finden somit durch Austausch elektrischer Quadrupolstrahlung statt und haben eine um Größenordnungen höhere Lebensdauer als Übergänge mit einem $\Delta l = 1$. Die Lebensdauer ist dabei so hoch, dass ein Energieaustausch durch Stöße wahrscheinlicher ist, als durch Strahlungsaustausch. Hierdurch ergibt sich bei Vernachlässigung des Spins, dass für eine Zustandsänderung faktisch $\Delta l = \pm 1$

2. Atomphysik und Massenspektrometrie

gilt.

Zusätzlich zum Bahndrehimpuls muss der Spin bei Übergängen berücksichtigt werden. Spin- und Bahndrehimpuls koppeln zum Gesamtdrehimpuls \vec{j} des Elektrons. Bei einem Übergang ändert sich über Photonenaustausch der Drehimpuls um 1, sodass auch ein Übergang mit $\Delta l = 0$ möglich ist. Diese Bedingungen können auf wasserstoffähnliche Atome übertragen werden, wenn der Gesamtdrehimpuls der Hülle \vec{J} als Kopplung aus Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} betrachtet wird. Hierbei ist zu beachten, dass ein Übergang von einem Zustand mit $J = 0$ nach $J = 0$ aufgrund der nicht vorhandenen Drehimpulsänderung nicht möglich ist. Hierzu muss sich die magnetische Quantenzahl zwischen Ausgangs- und Endzustand unterscheiden, sodass für einen Übergang mit $\Delta J = 0$ ein $\Delta M_J \neq 0$ erforderlich ist.

2.1.3. Hyperfeinstruktur

Der Atomkern enthält zu seiner Stabilisierung elektrisch ungeladene Neutronen, die ähnlich schwer wie Protonen sind und durch ihren halbzahligen Spin ebenfalls zu den Fermionen gehören [35]. Die Drehimpulse der im Kern enthaltenen Nukleonen addieren sich zu einem Gesamtdrehimpuls des Kerns, der Kernspin \vec{I} genannt wird. Kerne gleicher Protonenzahl können eine unterschiedliche Anzahl von Neutronen haben, die Isotope. Für viele Elemente existieren mehrere stabile oder zumindest langlebige Isotope, sodass diese Elemente aus einem Isotopengemisch bestehen, wobei die meisten sowohl Isotope mit einer geraden, als auch einer ungeraden Nukleonenzahl haben. Abgesehen vom Wasserstoff ist das chemische Verhalten unterschiedlicher Isotope sehr ähnlich, wobei die Unterschiede in der Chemie mit steigender Ordnungszahl immer weniger stark ausgeprägt sind. Allerdings haben die unterschiedlichen Massen und Kernradien der Isotope einerseits und der Kernspin andererseits jeweils einen Einfluss auf Energieniveaus der Elektronen in der Atomhülle.

Massen- und Volumeneffekt

Die unterschiedliche Masse der Atomkerne verschiedener Isotope führt zu einer relativen Verschiebung von Energieniveaus, da sich der Kern von Atomen geringfügig mit den um ihn laufenden Elektronen bewegt. Dieser Einfluss auf die Energieniveaus wird Masseneffekt genannt. Hierdurch verschieben sich die Energieniveaus für unterschiedlich schwere Atomkerne leicht gegeneinander, wobei leichtere Elemente stärker als schwerere beeinflusst sind. Diese Aufspaltung der Feinstruktur zur Hyperfeinstruktur wird Isotopieverschiebung genannt [38].

Eine weitere Ursache für Isotopieverschiebungen ist die endliche Ausdehnung des Atomkerns, der sogenannte Volumeneffekt. Durch die unterschiedlichen Kernradien der Isotope werden besonders die Energieniveaus von s-Elektronen mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern in ihrer Lage beeinflusst, sodass auch hierdurch eine Aufspaltung der

Feinstruktur für verschiedene Isotope im MHz- bis GHz-Bereich erfolgt. Somit bedingen beide Effekte eine relative Verschiebung von Resonanzen unterschiedlicher Isotope gegeneinander.

Einfluss des Kernspins

In Atomen spalten einzelne Energieniveaus über die bisher besprochenen Wechselwirkungen hinaus auf, wenn deren Kerne einen Kernspin \vec{I} haben [35]. Dieser tritt mit dem Gesamtdrehimpuls \vec{J} der Atomhülle in Wechselwirkung, sodass diese in einem Atom aneinander koppeln. Die Drehimpulse \vec{I} und \vec{J} koppeln im Allgemeinen zu $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$, wobei mit verschwindendem Kernspin \vec{I} dieser wieder in den Hüllendrehimpuls \vec{J} übergeht. Aus den eingeführten Gesamtdrehimpulsen ergeben sich weiter die Quantenzahlen M_J und M_F als Gesamtmagnetquantenzahlen [39].

Generell besitzen Kerne im Grundzustand mit einer ungeraden Nukleonenzahl durch mindestens ein ungepaartes Nukleon einen solchen Kernspin \vec{I} . Kerne im Grundzustand mit einer geraden Protonen- und Neutronenzahl besitzen hingegen keinen. Bei Nukleonen, deren Protonen- und Neutronenzahl ungerade sind, können die Spins zu einem ganzzahligen Kernspin koppeln, dessen Summe entweder Null oder eine ganze Zahl ergibt [35]. Tritt nun ein Element, das aus mehreren Isotopen gerader und ungerader Nukleonenzahl besteht, mit Strahlung in Wechselwirkung, so hat die Linienaufspaltung aufgrund des Kernspins einen Einfluss auf das Absorptionsverhalten der unterschiedlichen Isotope. Das Aufspalten von Linien durch den Kernspin erhöht die Liniendichte für eine Absorption von Licht, da Übergänge in Abhängigkeit von ihrer Bahndrehimpuls- und magnetischen Quantenzahl durch linear oder zirkular polarisiertes Licht getrieben werden können. So kann bei dem im unteren Teil der Abbildung 2.1 gezeigten Beispiel mit linear polarisiertem Licht das Atom mit einem Kernspin durch die höhere Anzahl an Linien mit einer höheren Wahrscheinlichkeit angeregt werden, als das ohne einen Kernspin [40].

Zusätzlich kann durch die Hyperfeinstrukturaufspaltung eine Absorption von Licht erfolgen, die in einem Atom ohne Aufspaltung aufgrund von Auswahlregeln verboten ist. So kann bei einem Übergang aus einem angeregten in einen höher angeregten Zustand mit $\Delta J = 0$ und $\Delta M_J = 1$ ein Isotop ohne Kernspin nicht von linear polarisiertem Licht angeregt werden, da zirkular polarisiertes Licht für einen solchen Übergang benötigt wird. Hingegen kann in einem anderen Isotop mit einem Kernspin durch die Aufspaltung der Niveaus sehr wohl eine Anregung erfolgen, da durch den vorhandenen Kernspin die Niveaus derart aufspalten, dass ein Übergang mit einem $\Delta F = 1$ ermöglicht wird. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.1 im oberen Teil zu finden.

Durch das für die im späteren Verlauf erfolgten Experimente wäre aufgrund der linearen Polarisation aller verwendeten Laser somit nur eine Anregung von Übergängen mit $\Delta J = 1$ möglich. Jedoch ist zu beachten, dass die effektive Polarisation von Strahlung sich durch Kombination an einer Schicht ändern kann. Sind die Polarisationsvektoren

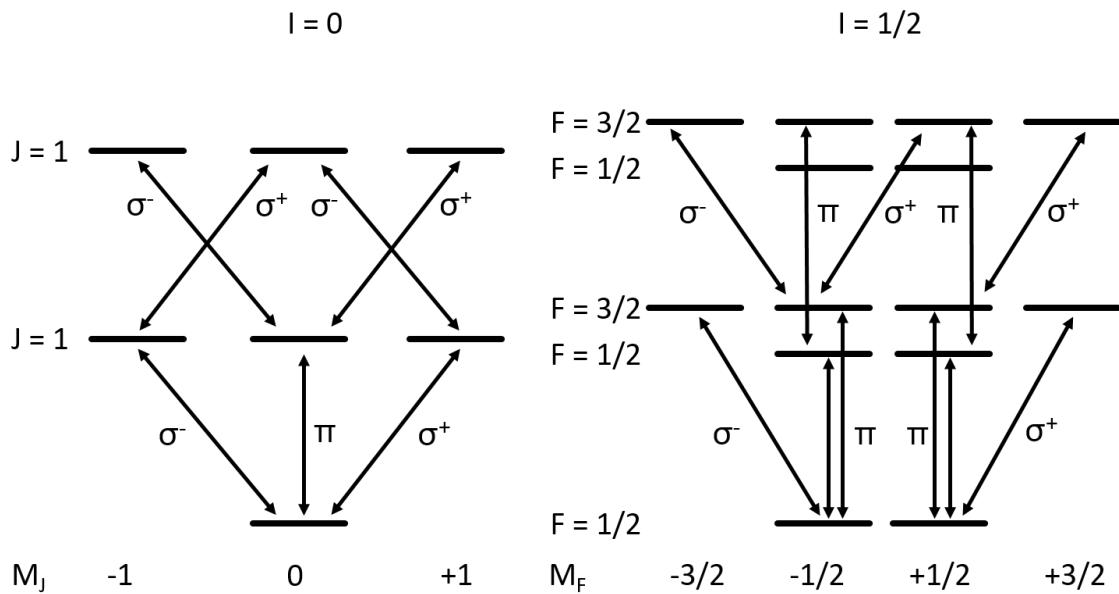


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Anregung mit Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur

Das Aufspalten von Zuständen durch die Wechselwirkung des Kerndrehimpulses mit Elektronen bewirkt, dass die Liniendichte bei Atomen mit einem endlichen Kernspin ($I = 1/2$), rechtes Beispiel) gegenüber Atomen ohne Kernspin ($I = 0$), linkes Beispiel) erhöht ist. Dadurch ist eine effizientere Lichtabsorption durch Atome mit Kernspin möglich und eine höhere Ionisationsrate gegenüber kernspinlosen Atomen kann die Folge sein. Im unteren Teil ist der Übergang aus einem Zustand mit $J = 0$ gezeigt, im oberen die Anregungsmöglichkeiten für den Fall eines $\Delta J = 0$, wobei im rechten Teil der Übersicht halber nicht alle Übergangsmöglichkeiten eingezeichnet sind. Skizze geändert nach Wunderlich et al. [40].

der zu kombinierenden Laserstrahlen parallel zueinander ausgerichtet, so ist auch die resultierende Polarisation nach der Kombination der Laserstrahlen eine lineare. Werden die Polarisationsvektoren jedoch senkrecht zueinander gedreht, so ist die resultierende Polarisation des auslaufenden kombinierten Strahls elliptisch bis zirkular, je nach Phasenlage der zu kombinierenden Strahlen. Eine Beschreibung der Umsetzung von unterschiedlichen relativen Polarisationen ist dazu in Abschnitt 4.3.1 gegeben.

Durch linear polarisiertes Licht kann der Übergang mit $\Delta J = 0$ und $\Delta M_J = 1$ daher nur getrieben werden, wenn die zwei zur Anregung verwendeten linear polarisierten Laserstrahlen relativ zueinander orthogonal ausgerichtete Polarisationsvektoren haben. Auf diese Weise kann über die Wahl der relativen Polarisationen der Laserstrahlen zueinander eine Auswahl der angeregten Übergänge in einem Atom erfolgen, wenn bei den angeregten Isotopen der Kernspin verschwindet. Durch die Aufspaltung der Linien bei halbzahligen Kernspin kann ein Isotop mit ungerader Nukleonenzahl jedoch auch linear polarisiertes

Licht mit paralleler relativer Ausrichtung der Polarisationsvektoren der verwendeten Laserstrahlen absorbieren. Da die Liniendichte gegenüber kernspinlosen Isotopen und damit die Absorptionswahrscheinlichkeit erhöht ist, kann es auf diese Weise zu einer Isotopenfraktionierung durch die resonante Anregung kommen [41].

2.1.4. Resonanzionisation

In den vorangegangenen Abschnitten wurde beschrieben, wie Elektronen in Atomen durch Absorption von Licht in angeregte Zustände gelangen können. Grundsätzlich kann ein Elektron dabei in hoch angeregte Zustände über mehrere aufeinander folgende Übergänge innerhalb der Atomhülle angeregt werden. Dazu müssen die Auswahlregeln und Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Ausgangs- und Endzustand entsprechend berücksichtigt werden und so gewählt sein, dass eine Anregung aus dem Ausgangszustand des Atoms effizient erfolgen kann.

Der erste angeregte Zustand, in den ein Elektron aus dem Grundzustand, englisch *Ground State (GS)* gelangt, wird im Folgenden mit dem englischen *First Excited State (FES)* abgekürzt. Der darauffolgende zweite angeregte Zustand wird nachfolgend als englisch *Second Excited State (SES)* und ein angewendeter Dritter als englisch *Third Excited State (TES)* bezeichnet. Die letzte Resonanz liegt dabei knapp unterhalb des Ionisationspotentials (IP), beispielsweise als Rydbergzustand vor. Sie kann aber auch darüber liegen, wobei eine Resonanz oberhalb des IP, auch Autoionisationszustand (AI) genannt, sich aus Resonanzen mehrerer Elektronen zusammensetzt [36]. Durch Übertrag der Anregungsenergie von einem auf ein anderes angeregtes Elektron kann letzteres das Atom verlassen und ein ionisiertes Atom und ein freies Elektron bleiben zurück.

Als Drittes ist eine Anregung ohne eine weitere Resonanz ins Kontinuum möglich, wobei dies je nach Vergleichsresonanz um mehrere Größenordnungen ineffizienter ist, als eine Ausnutzung der Atomresonanzen [42]. Eine schematische Darstellung der Anregung ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Grundsätzlich können eine Vielzahl möglicher Kombinationen von Übergängen ausgenutzt werden, sodass eine intensive Entwicklung von sogenannten Anregungsschemata durch Resonanzionisationsspektroskopie (RIS) erforderlich ist. Da eine theoretische Berechnung aufgrund der Komplexität der Atomhülle im Normalfall zur Zeit nicht möglich ist, kann auf diese Weise ein für die jeweilige Anwendung geeignetes Anregungsschema erarbeitet werden. Ausgehend von bekannten, inneratomaren Resonanzen mit hohen Übergangswahrscheinlichkeiten wird in einer Atomquelle, wie beispielsweise der *Mainz Atomic Beam Unit (MABU)*, spektroskopiert. Anhand durchstimmbarer Laser wird dazu eine Überhöhung des Ionensignals gesucht, sodass eine geeignete zweite und je nach Element eine dritte Resonanz gefunden wird [43, 44].

Da aufgrund von Isotopenshifts und Hyperfeinstrukturaufspaltung die Resonanzen der einzelnen Isotope bei einer natürlichen Linienbreite im kHz-Bereich einige MHz bis zu mehrere GHz auseinander liegen können [45], muss zu einer gleichzeitigen Anregung aller

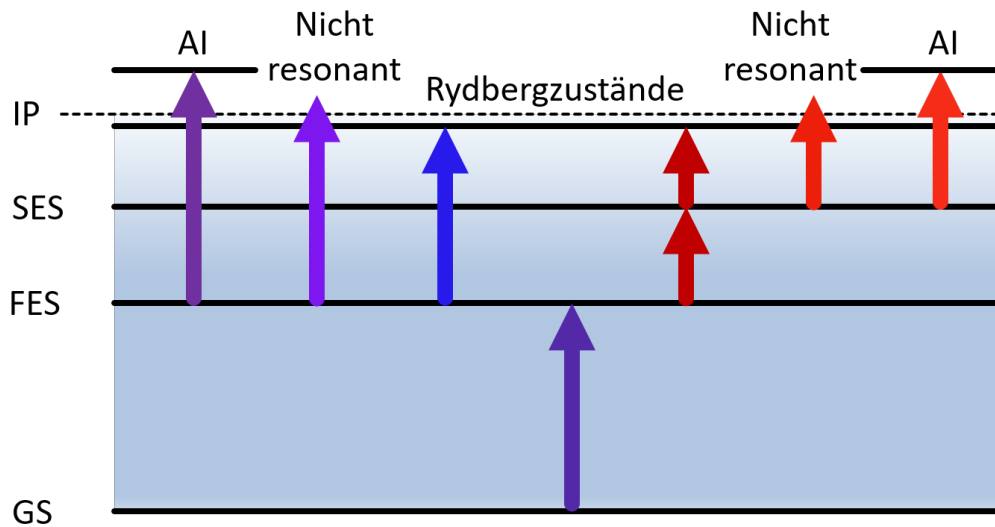


Abbildung 2.2.: **Schematische Darstellung der Anregung von Hüllenelektronen**
 Dargestellt ist ein Schema der Anregung von Elektronen über Zwischen- in hochangeregte Zustände. Die Ausnutzung von Resonanzen erhöht die Ionisationseffizienz und die dadurch geringen benötigten Laserleistungen die Selektivität der ionisierten Atome. Das Ionisationspotential ist durch die gestrichelte Linie angedeutet.

Isotope die Bandbreite der verwendeten Laser in diesem Bereich liegen. Dabei muss die Leistung der Laser ausreichend sein, um Übergänge zu sättigen und so gering wie möglich gehalten werden, dass nicht-resonante Prozesse gegenüber den resonanten unterdrückt sind. Die apparaturspezifische Sättigungsleistung wird durch Gleichung 2.9 beschrieben. Sie kann weiter durch Einbezug des verwendeten Strahldurchmessers apparaturspezifisch zu einer Sättigungsleistungsdichte umgerechnet werden, sodass die ermittelten Parameter zwischen verschiedenen Apparaturen vergleichbar werden [41].

$$I(P) = I_0 + \frac{A \cdot \frac{P}{P_{sat}}}{1 + \frac{P}{P_{sat}}} + m \cdot P \quad (P_{sat} : \text{Sättigungsleistung}) \quad (2.9)$$

Wird Strahlung oberhalb der Sättigungsleistung zur Anregung der Atome verwendet, so tritt der Effekt der Sättigungsverbreiterung auf [46]. Durch die endliche Laserbreite werden hierbei Isotope des Zielements im Frequenzrandbereich der Resonanz mit erfasst, die unterhalb der Sättigungsleistung durch eine zu geringe Frequenzbandbreite der Laser nicht oder nur schwach angeregt werden können. Durch die erhöhte Leistung sind im Spektrum des Lasers dann auch die Randbereiche der Elementresonanz nach Möglichkeit überdeckt.

2.2. Massenspektrometrie

Die Analyse von Materie in fester, flüssiger oder gasförmiger Form anhand des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses m/z wird Massenspektrometrie (MS) genannt. Grundsätzlich existiert eine Vielzahl verschiedener Formen, wobei jede MS-Methode sich in drei Abschnitte gliedern lässt. Zuerst wird ungeladene Materie in einzelne Atome oder kleinere Moleküle geteilt und in die Gasphase überführt, sofern sie sich noch nicht in dieser befindet. Dabei werden die Atome und eventuell vorliegende Moleküle in einem anschließenden Prozess ionisiert, sofern diese noch nicht als Ion vorliegen. Danach werden die Ionen ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z nach separiert und zuletzt die einzelnen Ionen detektiert, beziehungsweise, bei hohen Ionendichten, der Ionenstrom gemessen. Ein Überblick verschiedener Methoden ist beispielsweise in dem Buch *Massenspektrometrie* zu finden [47].

In dieser Arbeit wird die Isotopenanalyse von Proben mit Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (englisch *Time-of-Flight (TOF)-SIMS*) vorgenommen, da sie als einzige bislang verfügbare Methode die benötigte Elementselektivität und laterale Auflösung ohne nennenswerten Materialkonsum ermöglicht. Die Grundzüge dieser Methode sollen in den zwei folgenden Abschnitten erläutert werden. Auf die verwandte Form der dynamischen SIMS wird dabei nicht eingegangen, vergleiche hierzu Benninghofen et al. [47, 48]

2.2.1. Flugzeitmassenseparation

Ionen, die zu einem Zeitpunkt t_0 durch Stoßionisation oder einen Laserpuls erzeugt werden, können durch elektrische Felder auf eine feldfreie Driftstrecke überführt und durch eine Beschleunigungsspannung U_{acc} auf die Bewegungsenergie E_{kin} beschleunigt werden. Die für alle Ionen gleiche Energie führt zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten der einzelnen Ionen in Abhängigkeit von ihrer Masse und der Ladung gemäß

$$E_{kin} = \frac{m}{2}v^2 = U_{acc} \cdot z \quad (2.10)$$

Aus Gleichung 2.10 kann die Zeit hergeleitet werden, die Ionen gleicher Energie für ihre Drift über die Strecke bis zur Detektion in Abhängigkeit von ihrer Masse und Ladung benötigen [49]

$$t_{Drift} \propto \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (2.11)$$

Diese Beziehung bildet die Grundlage für Flugzeit-MS, englisch *TOF-MS*. Ionen können so in einer Apparatur durch ihre Drift auf einer feldfreien Strecke nach ihrem m/z -Verhältnis separiert und einzeln detektiert werden. Die Länge der Driftstrecke ist dabei ein Kompromiss aus Transmission und Massenseparation, da mit längerer Driftstrecke zwar der Abstand der einzelnen Ionenmassen steigt, jedoch auch die Ionenfokussierung auf den Detektor sinkt.

2. Atomphysik und Massenspektrometrie

Ionen aus einer realen Quelle haben zusätzlich bei ihrer Erzeugung neben einem endlichen Volumen, in dem sie sich bei ihrer Extraktion befinden, eine initiale Energieverteilung aufgrund von Temperatur und Stoßenergien. Diese Verteilung an Startenergien ist gleichbedeutend mit unterschiedlichen Startgeschwindigkeiten \vec{v}_0 zum Zeitpunkt t_0 des Einsetzens der Beschleunigung mit der Spannung U_{acc} einzelner Ionen. Dieser Energieverteilung der Ionen wird durch ein sogenanntes *Reflektron* entgegengewirkt. Dabei dringen Ionen mit einer höheren Startenergie tiefer in ein entsprechend geformtes Umlenkkfeld ein, als solche mit geringerer Startenergie. Die daraus resultierende längere Flugstrecke der Ionen höherer Energie bis zum Detektor kompensiert die unterschiedlichen Startenergien [50].

2.2.2. Sekundärionenmassenspektrometrie

Die Erzeugung von Ionen auf einer Oberfläche durch einen gepulsten Primärionen (PI)-Strahl kombiniert mit einem TOF als Massenseparator führt zur sogenannten SIMS. Die Analyse von Probenmaterial wird bei SIMS im Hochvakuum vorgenommen. In einer PI-Quelle in Form einer Flüssigmetallionenquelle, der sogenannten *Liquid Metal Ion Gun (LMIG)*, wird dazu aus einem bei niedrigen Temperaturen schmelzenden Material durch elektrische Felder ein Ionenstrahl geformt, beispielsweise aus Gallium oder Cäsium. Dieser Strahl wird dann in einzelne Ionenpulse geteilt. Die PI-Pulse werden anschließend auf die Oberfläche der zu analysierenden Probe hin auf eine bestimmte Energie beschleunigt und gleichzeitig lateral fokussiert.

Der Ionenpuls löst beim Auftreffen auf die Oberfläche durch Stoßkaskaden Atome, Moleküle und auch ionisierte Materie, die sogenannten Sekundärionen (SI), heraus [51]. Eine



Abbildung 2.3.: **Schematische Darstellung des Sputterprozesses**

Das Einbringen von Energie durch Sputtern einer Oberfläche mit einem Primärionenpuls bewirkt Stoßkaskaden, die Sekundärteilchen aus dem analysierten Festkörper herauslösen. Dabei werden neben den extrahierbaren Sekundärionen auch ungeladene Sekundärneutralteilchen als Atom oder Molekül herausgelöst.

schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 2.3 zu finden. Die SI werden anschließend durch einen elektrischen Extraktionspuls in ein TOF überführt und nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z getrennt. Am Ende werden einzelne Ionen detektiert und die Signale zu einem Massenspektrum verarbeitet [48]. Nachdem die schwersten, durch die Prozesswiederholrate in ihrer Masse begrenzten, SI den Detektor erreicht haben, erfolgt ein neuer PI-Puls, sodass der Prozess von Neuem beginnt. Auf diese Weise können durch Rastern der PI-Pulse über die Oberfläche orts aufgelöste Massenspektren erzeugt werden.

2.2.3. Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie

Beim Sputterprozess werden neben den SI zum Großteil Sekundärneutralteilchen, wie Atome und neutrale Moleküle, gesputtert. Diese ungeladenen Teilchen sind für normale TOF-SIMS aufgrund ihrer fehlenden Ladung nicht erfassbar und diffundieren in die Vakuumapparatur. Eine Analyse dieser Teilchen kann jedoch durch eine gepulste Nachionisation ermöglicht werden. Da der Sputterprozess keine nutzbare Elementselektivität aufweist, liegen alle möglichen Sputterprodukte in der expandierenden Neutralteilchenwolke vor. Werden nun die Ionen durch ein zwischen dem Massenseparator und der Probe angelegtes Feld aus der Extraktionszone weg beschleunigt, so bleibt die Neutralteilchenwolke übrig. Eine Simulation dieses Vorgangs erfolgte durch Michael Franzmann [26].

Die Erzeugung der Neutralteilchen ermöglicht eine Kombination des orts aufgelösten Sputterprozesses mit der elementselektiven Resonanzionisation. Durch Fokussierung von spektral, zeitlich und räumlich abgestimmtem Laserlicht in die Neutralteilchenwolke können einzelne Elemente selektiv nachionisiert werden. Dabei muss die zeitliche Abstimmung zwischen Sputterpuls, SI-Unterdrückung und Laserpulsen zur Ionisation so gewählt werden, dass ein verbleibender Untergrund und ein Verlust an ionisierbaren Atomen durch Expansion der Wolke so gering wie möglich gehalten wird. Eine schematische Darstellung des Ablaufs ist in Abbildung 2.4 zu finden. Die Expansion der Neutralteilchenwolke in den sie umgebenden Raum bringt den Vorteil mit sich, dass zwischen Probe und Laserfokus ein gewisser Abstand entsteht [52]. So kann die vom Probenmaterial absorbierte Laserleistung gering gehalten und ein Aufheizen des Materials minimiert werden. Gleichzeitig wird die hohe Ortsauflösung durch Verwendung der SIMS-Sputterquelle erhalten, sodass eine isotopenselektive, orts aufgelöste Massenspektrometrie von Oberflächen ermöglicht wird.

2. Atomphysik und Massenspektrometrie

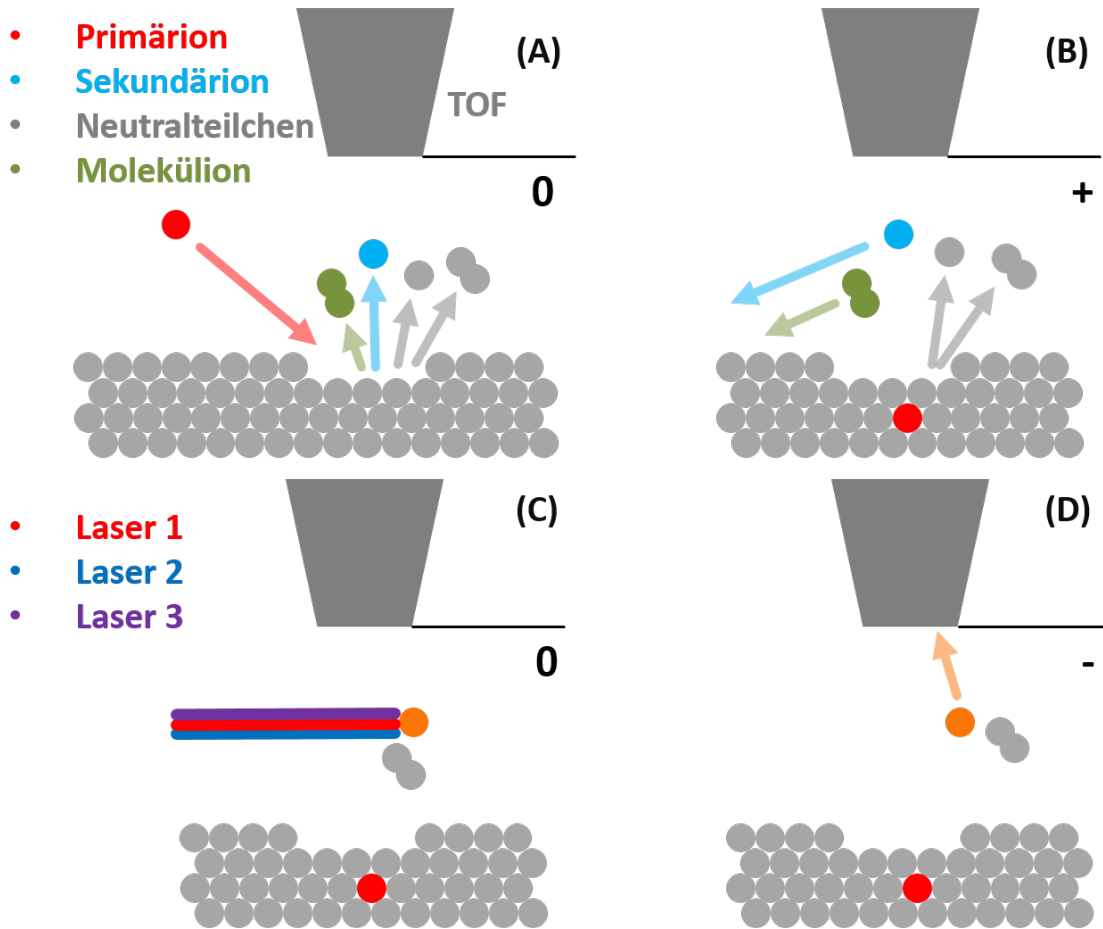


Abbildung 2.4.: **Schematische Darstellung von Unterdrückung und Laserionisation**

Schematische Darstellung der SI-Unterdrückung und die anschließende Laserionisation mit den gegenüber der geerdeten Probe angelegten Potentialen. (A) Sputtern, (B) SI-Unterdrückung, (C) Laserionisation, (D) Extraktion

3. Kernreaktoren und Radionuklide

Die in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffpartikel stammten aus dem havarierten Reaktorblock 4 des Kernkraftwerks Tschernobyl. Im Folgenden soll daher der Reaktortyp im Allgemeinen, der Unfallhergang in Block 4, sowie die Erzeugung der für diese Arbeit relevanten Radionuklide und der Brennstoffpartikel in diesem Kapitel eingeführt werden.

3.1. Der RBMK-Reaktor

In der ehemaligen Sowjetunion wurden verschiedene Formen von Kernreaktoren gefahren. Eine spezielle Ausführung ist der *Reaktor Bolschoi Moschtschnosti Kanalny (RBMK)*, was auf Deutsch *Hochleistungsreaktor mit Kanälen* bedeutet. Dabei handelt es sich um einen graphitmoderierten Siedewasserreaktor (SWR), bei dem die Uranbrennelemente in Druckröhren das Kühlmittel Wasser erhitzen. Die Druckröhren sind in Graphitblöcke eingelassen, die als Moderatormaterial bei Kernspaltungen entstehende schnelle Neutronen thermalisieren.

Die Reaktorform war in der gesamten ehemaligen Sowjetunion verbreitet und, zum Teil mit leichten Modifikationen versehen, über lange Zeit hinweg auch Teil der Reaktorflotten von Nachfolgestaaten. Nahe Prypjat ist das, mittlerweile stillgelegte, KKW Tschernobyl gelegen, das vier Reaktorblöcke mit jeweils einem RBMK hatte. International wird das Kraftwerk auch als *Chernobyl Nuclear Power Plant (CHNPP)* bezeichnet und abgekürzt.

Da die Druckröhren einzeln vor Ort geschweißt und zum Reaktorkern verarbeitet werden können, ist der Reaktortyp aufgrund der modularen Bauweise ohne großen Konstruktionsaufwand baubar und kann mit verhältnismäßig einfachen Mitteln errichtet werden. Ein großer Nachteil des Reaktors ist ein fehlendes Schutzgefäß um den eigentlichen Reaktorkern herum, sodass im Falle eines Unfalls der Kern selbst freiliegt. Bei Kraftwerken westlicher Bauart wird ein direkter Atmosphärenkontakt hingegen durch das sogenannte *Containment* verhindert [53].

3.1.1. Besonderheiten eines RBMK

Die Konstruktion des Kerns aus einzelnen Druckröhren anstelle eines großen, im Betrieb abgeschlossenen Druckgefäßes erlaubt es, den Brennstoff im laufenden Betrieb zu entnehmen und zu wechseln, da die Röhren einzeln vom System entkoppelt werden können.

3. Kernreaktoren und Radionuklide

Weiter erlaubt die Moderation durch Graphit den Betrieb des Reaktors mit einem niedrigeren Anreicherungsgrad des Brennstoffs, als er vergleichsweise für Leichtwasserreaktoren benötigt wird. Ursächlich hierfür ist der geringere Einfangquerschnitt für Neutronen von Kohlenstoff, aus dem Graphit besteht. Zusätzlich ist Graphit weitaus günstiger und einfacher zu beziehen, als beispielsweise schweres Wasser, was einen Betrieb des Reaktors sehr wirtschaftlich macht.

Durch das gegenüber Leichtwasser geänderte Absorptionsverhalten des Graphits ändert sich das Neutronenspektrum im Reaktor gegenüber Leichtwasserreaktoren und somit auch die Verzweigungsverhältnisse von neutroneninduzierten Kernprozessen. Hierdurch werden resultierende Isotopenverhältnisse mit beeinflusst, wie es beispielsweise aus der Abbildung 10.2 hervorgeht.

3.1.2. Unfall von Tschernobyl

Am 26. April 1986 ereignete sich im Kernkraftwerk Tschernobyl in der heutigen Nordukraine ein Unfall im Reaktorblock 4. Der RBMK-Reaktor erlitt eine Leistungsexkursion, in dessen Folge der Deckel des Reaktors abgesprengt wurde. Durch Luftzutritt geriet der heiße Reaktorkern aus Graphit in Brand [22, 53].

Aufgrund der Explosion und der starken Hitzeentwicklung durch die Nachzerfallswärme im Brennstoff wurde über Tage das leicht flüchtige Reaktorinventar nahezu vollständig freigesetzt. Darüber hinaus wurden größere und kleinere Fragmente der schwerflüchtigen Brennstoffbestandteile durch Explosion und Brand in der näheren Umgebung verteilt. Aufgrund ihres hohen Gehalts an kurz- und langlebigen Radionukliden werden kleinere Fragmente oft auch als *Hot Particles* bezeichnet. Insbesondere die Fragmente in der Größenordnung einiger Mikrometer konnten trotz ihres hohen spezifischen Gewichts beträchtliche Distanzen zurücklegen, teilweise bis hinauf nach Finnland [54, 55].

Die Beschaffenheit der freigesetzten Partikel stand dabei in Abhängigkeit vom Zeitpunkt, da zu Beginn des Unfalls Fragmente des Reaktorkerns durch die Explosionsenergie in der Umgebung verteilt wurden. Da sich der verbleibende, brennende Graphitkern durch die Nachzerfallswärme stark erhitzte, konnten Teile des Brennstoffs schmelzen und rekristallisieren. Dabei folgten die zu diesem Zeitpunkt freigesetzten Partikel einer charakteristischen Größenverteilung und besaßen auch eine andere chemische Zusammensetzung als zu Beginn des Unfalls [30].

3.2. Radioaktive Elemente

In einem Kernreaktor werden durch Kernspaltung, Neutroneneinfang und radioaktiven Zerfall eine große Bandbreite an Nukliden erzeugt. Davon haben die meisten kurze Halbwertszeiten im Bereich von Nano- bis hin zu Millisekunden und existieren daher nur während des Reaktorbetriebs und kaum darüber hinaus.

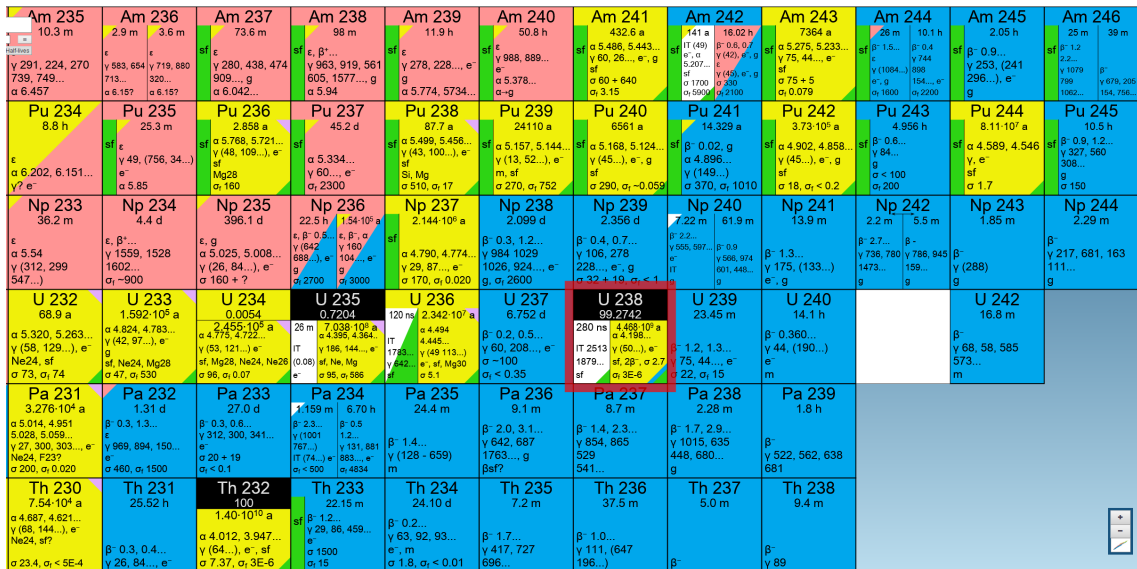


Abbildung 3.1.: Ausschnitt aus der Karlsruher Nuklidkarte
 Ausschnitt mit den für diese Arbeit relevanten Radionukliden, Brut- und Zerfallsprodukten im Massenbereich der Aktinide. Entnommen aus der Onlineversion der Karlsruher Nuklidkarte [58].

Es werden aber auch langlebige Radionuklide mit Halbwertszeit im Bereich einiger Jahre bis Jahrmillionen erzeugt. Viele dieser Isotope sind rein menschlichen Ursprungs, haben also keine anderen natürlichen Quellen. Durch Unfälle oder kontinuierliche, geplante Ableitungen aus kerntechnischen Anlagen können diese Isotope in die Umwelt gelangen. Anhand der Verbreitung dieser anthropogenen Radionuklide kann der menschliche Einfluss auf die Umwelt untersucht und das Umweltverhalten verschiedener Elemente analysiert und Abschätzungen für Expositionen ermittelt werden [56, 57].

3.2.1. Uran

Ausgangspunkt für alle Radionuklide in einem Kernreaktor ist der Kernbrennstoff, aus dem durch Kernspaltung Kernbindungsenergie freigesetzt wird. Anfänglich besteht der Brennstoff von Kernkraftwerken nahezu ausschließlich aus Urandioxid, kurz UO_2 . Zwar wird in einigen Kernkraftwerken auch Mischoxidbrennstoff (MOX) verwendet, was hier jedoch vernachlässigt werden soll, da diese Form des Brennstoffs im havarierten Reaktor nicht verwendet wurde [53].

Das Uran für den Brennstoff wird aus natürlich vorkommendem Uran gewonnen, das sich aus den primordialen Isotopen ^{235}U und ^{238}U zusammensetzt, sowie ^{234}U , das ein Zerfallsprodukt von ^{238}U ist. Ein Ausschnitt aus der Karlsruher Nuklidkarte mit den Hauptisotopen und deren Zerfalls- und Brutprodukten ist in Abbildung 3.1 zu finden. Mit thermischen Neutronen spaltbar ist ausschließlich ^{235}U . Da es in Natururan einen relativen Anteil von etwa 0,72 % hat, der für ein Aufrechterhalten der Kettenreaktion im

3. Kernreaktoren und Radionuklide

RBMK-Reaktorkern zu gering ist, muss der Anteil durch Anreicherung von ^{235}U auf einen bestimmten Wert erhöht werden, der vom jeweiligen Reaktortyp abhängt. Ein RBMK wird mit einem initialen Anreicherungsgrad von 1,8 % bis etwa 2,4 % gefahren, Leichtwasserreaktoren hingegen mit etwa 4 %. Der initiale Anreicherungsgrad von ^{235}U im havarierten RBMK betrug zur Zeit des Unfalls 1986 etwa 2 % [53].

Das Uran im Reaktor geht mit den durch Spaltung erzeugten Neutronen verschiedene Kernreaktionen ein. Parallel zur erwünschten Hauptreaktion, der Spaltung von ^{235}U durch thermische Neutronen, erfolgt der parasitäre Prozess des Neutroneneinfangs mit nachfolgendem γ -Zerfall durch alle drei Uranisotope, wie es in den Gleichungen 3.1, 3.3 und 3.4 dargestellt ist.



Das Verzweungsverhältnis zwischen Spaltung und Neutroneneinfang ergibt sich aus den zugehörigen energieabhängigen Wirkungsquerschnitten und dem lokalen Neutronenspektrum des Reaktors. Ist ^{236}U in den Brennstoff eingebrütet worden, kann es durch die in Gleichung 3.3 dargestellte Reaktion zu ^{237}Np weiter reagieren. ^{237}Np ist das einzige langlebige Neptuniumisotop und wurde im Rahmen des SIRIUS-Projektes von Kollaborationspartnern an der Johannes Gutenberg-Universität (JGU) Mainz untersucht, jedoch nicht im Zuge dieser Arbeit.

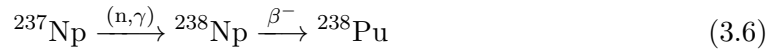
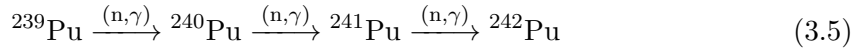
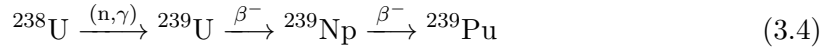


Anhand der Isotopenverhältnisse von Uran kann der Ursprungsreaktortyp untersuchter Proben ermittelt werden, da je nach Ursprungsreaktortyp und Abbrand des Brennstoffs der Anteil von ^{235}U und das Verhältnis von ^{236}U zu ^{235}U variiert. Weiterhin bedeutet das Vorhandensein von ^{236}U eine Wechselwirkung der Probe mit einem Neutronenfeld, was beispielsweise den Einsatz des Materials in einem Reaktor anzeigt [59].

3.2.2. Plutonium

Plutonium ist, wie alle Transurane, ein giftiges Schwermetall. Alle Isotope des Elements Plutonium sind anthropogenen Ursprungs, sofern von Spuren in Natururan abgesehen wird, welche durch Spontanspaltung von Uran und anschließendem Neutroneneinfang in Uranlagerstätten gebildet werden können [60]. Für ein Endlager relevant sind langlebige Isotope mit Halbwertszeiten von mindestens einigen Jahrzehnten, was auf die Isotope $^{238-242}\text{Pu}$ zutrifft. Abgesehen vom β -Strahler ^{241}Pu ist der Hauptzerfallskanal aller Isotope der α -Zerfall zurück zu Uran. Das Plutonium entsteht aus Uran im Kernbrennstoff als Nebenprodukt der Kernspaltung durch Neutroneneinfang und anschließenden γ -Zerfall.

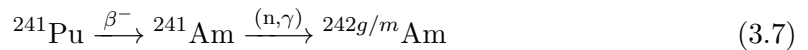
Die genauen Verzweungsverhältnisse sind, genau wie im Fall von Uran, abhängig vom Ort im Reaktor und der Energie der Neutronen. Durch Neutroneneinfang entstehen nach Gleichung 3.4 aus ^{238}U das spaltbare ^{239}Pu und aus ^{235}U über ^{237}Np das Isotop ^{238}Pu gemäß Gleichung 3.6. Durch weiteren Neutroneneinfang der leichten Plutoniumisotope entstehen die schwereren Isotope ^{240}Pu bis ^{242}Pu , wie es in Gleichung 3.5 gezeigt ist.



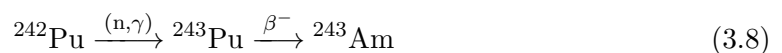
Für eine Verwendung als Bombenmaterial muss die Brutreaktion nach dem Erhalt von ^{239}Pu abgebrochen werden, da ^{240}Pu durch hohe Spontanspaltraten zu einer Frühzündung des Materials führen würde. Falloutmaterial enthält durch den hohen, kurzzeitigen Neutronenfluss viele langlebige Isotope, jedoch ist der relative Anteil schwererer Isotope durch den niedrigen Anteil von ^{240}Pu im Ausgangsmaterial verhältnismäßig gering [61, 62]. Hierdurch kann eine Unterscheidung des Ursprungs von plutoniumhaltigen Materialien vorgenommen werden. Das langlebige Isotop ^{244}Pu wird in Leistungsreaktoren bei kurzer Laufzeit nicht gebildet, da das eigentliche Mutternuklid ^{243}Pu für eine (n,γ)-Reaktion eine zu kurze Halbwertszeit hat.

3.2.3. Americium

Wie im Fall von Plutonium, sind auch alle Americiumisotope anthropogenen Ursprungs. Für ein Endlager von Relevanz sind aufgrund ihrer langen Halbwertszeiten die Isotope ^{241}Am und ^{243}Am . Von untergeordneter Rolle ist das Isotop ^{242m}Am , da es durch Neutroneneinfang von ^{241}Am neben dem kurzlebigen ^{242g}Am zu einem Anteil von etwa 10 % entsteht [63]. Im laufenden Betrieb ist ^{241}Am kaum vorhanden, da es große Wirkungsquerschnitte für Neutroneneinfang und Spaltung hat [64]. Es entsteht erst nach Entnahme des Brennstoffs aus dem Neutronenfeld des Reaktorkerns durch radioaktiven Zerfall von ^{241}Pu .



Das Isotop ^{243}Am wird, wie in Gleichung 3.8 gezeigt, im laufenden Betrieb durch den Neutronenfluss im Reaktor aus ^{242}Pu erzeugt. Anders als das leichtere Isotop ^{241}Am wird sein Anteil bei Entnahme aus dem Neutronenfluss durch radioaktiven Zerfall stets kleiner. Sind die Americiumisotope in ausreichendem Maße vorhanden, können aus ihnen im Neutronenfeld des Reaktors die schwereren Transurane gebildet werden, was allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit ist.



3.3. Spaltprodukte

Zusätzlich zum Brutprozess durch (n,γ) -Reaktionen und β -Zerfälle zu den schwereren Aktiniden werden im Kernbrennstoff Spaltprodukte gebildet. Im Mittel wird ein ^{235}U - oder ^{239}Pu -Kern in zwei Fragmente und zwei bis vier Neutronen gespalten. Die Spaltprodukte folgen dabei je nach Ausgangsisotop einer charakteristischen Spaltproduktverteilung. Die genauen isobaren Spaltausbeuten können Datenbanken entnommen werden [58, 65, 66].

Ein Maximum der Spaltausbeute liegt dabei um die Massen 90 bis 100. In diesem Bereich liegen einige langlebige Isotope, die bei einem Unfall oder für eine Lagerung von abgebranntem Brennstoff von Relevanz auf lange Sicht sein können. Zusätzlich wird im Brennstoff auch der stabile oder langlebige Endpunkt einer jeden Isobare angereichert. Hierzu zählen unter anderem Isotope der Elemente Rubidium, Strontium, Zirkonium und Technetium. Hier sind die radioaktiven Isotope ^{90}Sr , ^{93}Zr und ^{99}Tc von Bedeutung. Zusätzlich werden die stabilen Isotope ^{85}Rb , ^{88}Sr , $^{90-92,94-96}\text{Zr}$, sowie das auch primordial in der Umwelt vorhandene ^{87}Rb im Reaktor erzeugt.

Im zweiten Maximum um die Masse 140 sind zum einen die Cäsiumisotope und zum anderen die Lanthanide von Relevanz. Letztere sollen hier nur erwähnt werden, da ihre Monoxide sowohl zu SIMS-, als auch rL-SNMS-Spektren Ionensignal beitragen können. Die Isotope $^{133,135,137}\text{Cs}$ können darüber hinaus durch ihr geringes Ionisationspotential sehr leicht nicht-resonant von Lasern ionisiert werden, sodass sie, wie auch die Isotope $^{85,87}\text{Rb}$, in rL-SNMS-Spektren vertreten sein können.

Von besonderem Interesse für eine Rekonstruktion des Neutronenflusses und Abschaltzyklen im Reaktor sind die Cäsiumisotope ^{134}Cs und ^{137}Cs , respektive deren Töchter. Sie sind aufgrund ihrer hochenergetischen γ -Linien mittels γ -Spektrometrie messbar. Der reine β -Strahler ^{135}Cs ist jedoch aufgrund seiner geringen spezifischen Aktivität nur massenspektrometrisch erfassbar. Gleichzeitig ist sein Anteil abhängig von den Abschaltzyklen des Reaktors und daher von besonderem Interesse. Das Isotop kann durch Spaltung nicht direkt erzeugt werden, da die eigentliche Mutter des Isotops ^{135}Xe aufgrund seines Neutroneneinfangquerschnitts von mehr als 10^6 barn im laufenden Betrieb durch Neutroneneinfang zu ^{136}Xe wird. Erst wenn der Reaktor abgeschaltet ist, der Neutronenfluss also auf ein Minimum fällt, kann das Isotop ^{135}Xe zerfallen und es entsteht ^{135}Cs .

4. Experimenteller Aufbau

Im folgenden Abschnitt wird das für die Messungen an synthetischen und Umweltproben verwendete Messsystem beschrieben und Neuerungen gegenüber früheren Arbeiten erläutert. Da es sich um ein experimentelles Messsystem handelt, unterliegt es ständigen Anpassungen und Erweiterungen. Neben dem generellen Aufbau wird daher auf die im Zuge dieser Arbeit vorgenommenen Detailänderungen und deren Hintergründe eingegangen.

4.1. Resonanzionisationslasersystem

Zur Resonanzionisation wird ein Lasersystem benötigt, da andere Lichtquellen nicht in der Lage sind, entsprechende Anforderungen an Schmalbandigkeit, Abstimmbarkeit und geringer Divergenz des erzeugten Lichts zu erfüllen. Die geforderte Schmalbandigkeit der Lichtquelle ist dadurch bedingt, dass sie auf die jeweiligen Resonanzen eines Elements abgestimmtes Licht erzeugen soll. Eine zu hohe spektrale Breite der Strahlung würde hier die Selektivität gegenüber anderen Elementen herabsetzen. Da im Allgemeinen keine zwei Elemente die gleichen Übergangsenergien haben, ist eine Verstimmbarkeit der verwendeten Laser über einen weiten Spektralbereich eine Grundvoraussetzung, um verschiedene Elemente durch unterschiedliche Laserfrequenzen anregen zu können. Darüber hinaus werden mehrere Laser benötigt, die zeitlich und räumlich aufeinander abgestimmt sind, wie es in Abschnitt 2.1.4 erläutert wurde.

Als weit abstimmbare Lasermedien kommen für diese Zwecke zum einen Farbstoff- und zum anderen Festkörperlasermedien in Frage. Andere Medien sind derzeit nicht verfügbar, da hohe Leistungsdichten für eine ausreichende Sättigung der Übergänge vorhanden sein und ein Pulsbetrieb neben der weiten Abstimmbarkeit erfolgen muss, siehe hierzu Abschnitt 2.2.3. Die Anforderung des Pulsbetriebs ergibt sich aufgrund der späteren Kopplung an das TOF-SIMS.

4.1.1. Titan:Saphir-Laser

Das Lasersystem am IRS der LUH besteht im Kern aus drei Titan-Saphir-(Ti:Sa)-Lasern. Diese sind Weiterentwicklungen eines Entwurfs aus dem Institut für Physik (IPH) der JGU-Mainz. Sie sind gezielt für die Resonanzionisationsspektroskopie (RIS) entwickelt worden und dienen einer effizienten und selektiven Ionisation einzelner Elemente [67].

4. Experimenteller Aufbau

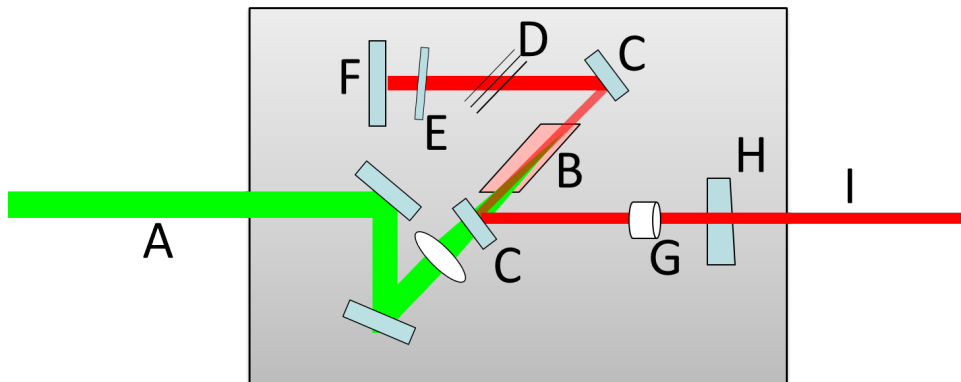


Abbildung 4.1.: **Skizze eines Ti:Sa-Resonators**

Gezeigt ist ein Standard-Ti:Sa, der auf einem Lyotfilter (D) und einem Etalon (E) zur Frequenzselektion basiert. Durch die Spiegel (C, F und G) wird der Strahlengang gefaltet. Sie bilden den Z-förmigen Resonator. Der Strahlabgriff am Pickup (H) dient der Strahlanalyse. Die Grafik ist aus einer Masterarbeit entnommen [69].

Das Medium Titan:Saphir ist gegenüber Farbstofflasern aufgrund des geringeren Wartungsaufwands gewählt worden. Beide Medien decken im sichtbaren Lichtspektrum einen weiten Bereich ab, wobei Farbstofflaser prinzipbedingt im Fundamentalen durch Verwendung verschiedener Farbstoffe einen weiteren Bereich abdecken können. Der Standard-Ti:Sa kann im Fundamentalen von 700 bis etwa 1000 nm betrieben werden. Durch Frequenzverdopplung, englisch *Second Harmonic Generation (SHG)*, können darüber hinaus auch Wellenlängen im Bereich von etwa 350 bis 480 nm erzeugt werden [68]. Das verwendete Design ist gegenüber der Diplomarbeit von Horn durch nachfolgende Entwicklungen an der JGU Mainz modifiziert worden [67]. Eine Skizze der für diese Arbeit verwendeten Laser ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Die Frequenzselektion erfolgt beim Standardaufbau durch die Wahl eines wellenlängenbegrenzenden Spiegelsatzes für den Resonator, einen Lyot-Filter und ein Etalon. Hierdurch ergeben sich Linienbreiten von 5 bis 10 GHz.

4.1.2. Gesamtlasersystem

Die drei Ti:Sa-Laser werden jeweils von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser gepumpt. Der zeitliche Überlapp der Laserpulse wird dabei durch gezieltes Triggern der Pumplaser über einen verbauten Q-Switch durch einen Delay-Generator der Firma *Stanford Research Systems (SRS)* erzeugt. Ein räumlicher Überlapp der Laserfoki wird durch Überlagern der mit einem Teleskop aufgeweiteten Strahlen anhand von Polarisationsstrahlteilerwürfeln für Laserlicht im gleichen Frequenzbereich vorgenommen. Spektral weit auseinanderliegende Wellenlängenbereiche werden weiter mit dichroitischer Optik überlagert, sodass bis zu drei Laserstrahlen ineinander gelegt werden können.

Eine Frequenzverdopplung der Ti:SaS kann einerseits resonatorintern durch entspre-

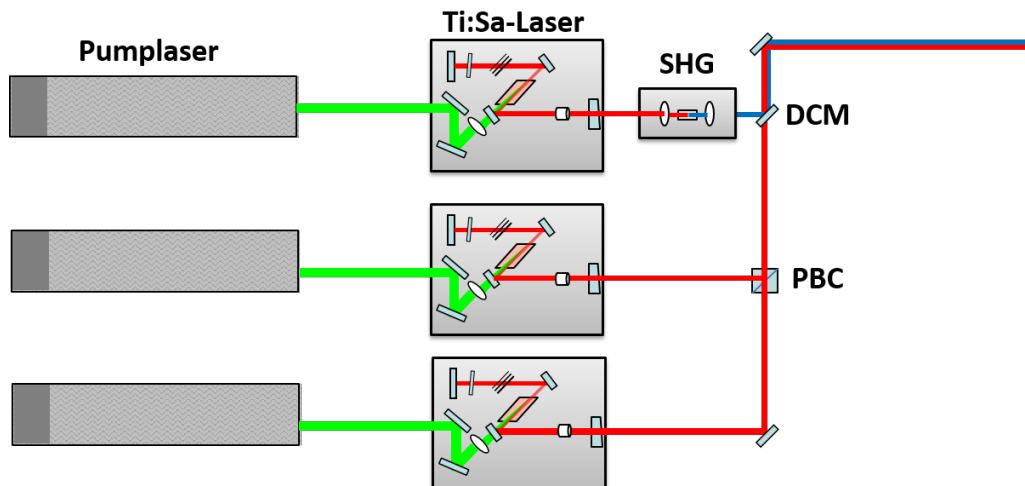


Abbildung 4.2.: **Skizze des Lasersystems am IRS**

Gezeigt ist eine schematische Darstellung des verwendeten Lasersystems. Jeder Ti:Sa-Laser wird individuell von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG gepumpt. In Hannover kommen derzeit nur Standard-Ti:Sas zum Einsatz. Weiter ist die externe SHG und die Strahlüberlagerung gezeigt. In der Grafik stehen die Beschriftungen für Polarisationsstrahlteilerwürfel, im Englischen *Polarizing Beamsplitter Cube (PBC)*, und *Dichroic Mirror (DCM)*, englisch für dichroitischer Spiegel. Die Grafik ist aus einer Masterarbeit entnommen [69].

chend vorgesehene Optomechanik und Positionierungsmöglichkeiten erfolgen. Hierbei hat das SHG-Licht annähernd die gleiche Divergenz wie das Fundamentale, jedoch ist eine Beschädigung der Optiken aufgrund einer Leistungsüberhöhung durch die verwendeten hochreflektiven Infrarotopiken möglich. Daher wurde in den meisten Fällen auf eine resonatorexterne SHG-Einheit zurückgegriffen, auch wenn das erzeugte Strahlprofil eine deutlich höhere Divergenz als bei interner SHG hat, welche durch eine zusätzliche Zylinderlinse korrigiert werden muss. Ein Schema des Gesamtsystems ist in Abbildung 4.2 zu finden.

4.2. Massenspektrometer

Die Oberflächenanalyse von Proben erfolgte am IRS in Hannover für alle in dieser Arbeit dargestellten Messungen an einem TOF.SIMS5 der Firma IONTOF GMBH aus Münster. Es handelt sich hierbei um ein kommerzielles TOF-SIMS-Gerät mit mehreren Primärionenquellen, einer automatischen Ladungskompensation für nicht-leitende Probenoberflächen und einem TOF-Massenanalysator. Die verwendeten Ionenquellen und das TOF-SIMS werden im Folgenden kurz beschrieben.

Als Software zur Erhebung und Analyse der Daten wird die von IONTOF für den Betrieb des TOF-SIMS entwickelte Software *Surface Lab 6.7* genutzt. Sie ermöglicht die Kalibra-

4. Experimenteller Aufbau

tion von Massenspektren, Erzeugung von SI-Bildern und Tiefenprofilen. Eine Kopplung des TOF-SIMS mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Lasersystem erfolgt durch einen Master-Triggerpuls des TOF-SIMS, mit dem alle Prozesse, wie beispielsweise Primärionenpuls und Ionenextraktion, zeitlich aufeinander abgestimmt werden. Eine zeitliche Korrelation des Extraktions- und der zwei bis drei Laserpulse erfolgt durch ein Koppeln des Delaygenerators des Lasersystems auf den Mastertrigger.

4.2.1. Primärionenquelle

Das TOF-SIMS verfügt als Primärionenquelle zur Analyse über eine *Bi Nanoprobe* LMIG als Flüssigmetallionenquelle. Hierbei handelt es sich um eine hochfokussierbare Bismutsputterquelle, die verschiedene Ionenspezies bereitstellen und einen Fokus von etwa 100 nm auf Proben erzeugen kann. Die Quelle erzeugt einen feinen Bismutionenstrahl, aus dem durch einen Filter verschiedene Spezies, wie Bi^+ oder Bi_3^+ , selektiert werden können. Die Quelle beschleunigt einen Ionenpuls, der zuvor durch ein gepulstes elektrisches Feld aus dem kontinuierlichen Ionenstrahl entnommen wurde, auf eine Energie von 30 keV. Der Winkel von Ionenoptik-Achse zur Probenoberfläche beträgt 45° .

Der Durchmesser des Fokus kann je nach Analysemodus von unterschiedlicher Größe gewählt werden. Im sogenannten *Spectrometry-Modus* ist der Primärionenstrom hoch, was eine hohe Ionenausbeute ermöglicht. Auch kann der Puls durch eine Kompensation der Geschwindigkeitsdispersion in dem sogenannten *Buncher* zeitlich auf ein Minimum reduziert werden, was die Massenauflösung maximiert. Eine weitere in dieser Arbeit verwendete Betriebsart war der sogenannte *Fast Imaging Modus*. Hierbei wird auf ein Bunching verzichtet und der Teilchenstrom auf eine scharf begrenzte Teilchenenergie reduziert, sodass der PI-Puls durch eine, gegenüber dem *Spectrometry Modus*, geringere Dispersion maximal fokussiert werden kann.

4.2.2. Gasclusterquelle

Eine Reinigung von Oberflächen und eine leichte Tiefenprofilierung von Proben kann mit dem Argon-Cluster-Ionenstrahl, englisch *Gas Cluster Ion Beam (GCIB)*, vorgenommen werden. Die Ionenquelle erzeugt aus einem Argonjet durch *Electron Impact Ionization* etwa 2000 Atome große Argonclusterionen. Diese können softwareseitig zwar als PI-Quelle genutzt werden, was aufgrund der geringen Fokussierbarkeit des Ionenstrahls allerdings nicht für Analysen genutzt worden ist. Sie diente im Zuge dieser Arbeit lediglich dem Abtrag von organischen Verbindungen und Anhaftungen von Oberflächen. Der Einfluss der Quelle auf kompakte Proben, wie beispielsweise Metalle oder kristalline Festkörper, ist dabei gering. Auf locker gebundene Anhaftungen haben die Gascluster hingegen eine große Wirkung, sodass die Quelle zum Entfernen von organischen Kontaminationen vor der eigentlichen Analyse genutzt werden kann.

4.2.3. Ladungskompensation

Bedingt durch den Beschuss mit Ionen und deren Wechselwirkung mit der Oberfläche wird Ladung auf die analysierte Probenoberfläche aufgebracht. Die Erdung von leitfähigen Proben ermöglicht ein Abfließen dieser Oberflächenladung. Werden jedoch isolierende Oberflächen analysiert, werden diese durch den Ionenbeschuss aufgeladen. Zur Kompensation dieser Aufladung ist eine *Floodgun* installiert, eine niederenergetische Elektronenstrahlquelle, die aus einer Wolframkathode abgedampfte Elektronen mit 25 V auf die Oberfläche beschleunigt und die aufgebaute positive Oberflächenladung durch Rekombination kompensiert.

4.2.4. Flugzeitmassenspektrometer

Die Massenseparation und Detektion der einzelnen Ionen erfolgt nach der Ionisation im TOF des SIMS. Es wurde von IONTOF speziell auf das Gerät abgestimmt und verfügt über eine Einzelionendetektion. Softwareseitig können verschiedene Parameter des TOF eingestellt werden. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Soft- und Hardwareparameter und deren Zusammenwirken findet sich in der Dissertation von Michael Franzmann [26]. Im Zuge der Bachelorarbeit von Marie Bullwinkel konnten sowohl die Transmission, als auch die Massenauflösung durch experimentelle Variation der Parameter optimiert und eine Analyse von nicht-leitenden Proben durch resonante Laser-SNMS ermöglicht werden [70]. Die hierin ermittelten Parameter wurden im Rahmen dieser Arbeit auf leitfähige Proben angewendet und wiederum optimiert. Die für eine jeweilige Probenart verwendeten

Tabelle 4.1.: **Alte und neue TOF-Parameter**

Aufgelistet sind in der ersten Spalte der Satz an Spannungen und das Delay, wie sie anfänglich für SNMS-Messungen durch Simulation erarbeitet wurden. Die mit einem * markierte Spalte ist aus der Dissertation von Michael Franzmann entnommen [26]. In den darauffolgenden Spalten sind die Spannungssätze und das jeweilige Extraktionsdelay nach neuem Timing durch Update der Messsoftware von Version 6.5 auf 6.7 für die verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten leitfähigen Proben aufgelistet. Mit *Nadel* sind in diesem Fall alle an Nadeln fixierten Proben gemeint.

Parameter	alter Wert*	neuer Wert	neuer Wert	neuer Wert
Probenart	allgemein	RW7-1a	MOX auf Alu	Nadel
Bias	-500 V	+500 V	+500 V	+500 V
Delay	1330 ns	700 ns	700 ns	700 ns
Analyzer Energy	1450 V	1450 V	1450 V	1450 V
Analyzer Accelaration	3000 V	3000 V	3000 V	3000 V
Analyzer Lens	4620 V	4435 V	4435 V	4435 V
VDP	400 V	400 V	400 V	400 V
Reflectron	300 V	108 V	150 V	40 V

4. Experimenteller Aufbau

TOF-Spannungssätze sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

4.3. Strahltransport und Abschwächung

Es wurden einige Neuerungen bezüglich der Strahlführung, der Laserabschirmung und einer gezielten Abschwächung jedes einzelnen Ti:Sa-Lasers bezüglich seiner Leistung vorgenommen, die an dieser Stelle erläutert werden sollen.

4.3.1. Überlagerung und Abschwächung

Vorangegangene Messungen haben gezeigt, dass eine gezielte Einstellung der Laserleistung von hoher Bedeutung ist [71], vergleiche dazu weiter Abschnitt 6.3 dieser Arbeit. Die Laserleistung ist ein entscheidender Parameter dafür, ob resonante oder nicht-resonante Ionisation das Signal dominiert. Zu Beginn dieser Arbeit erfolgte eine Leistungsreduzierung durch in den Strahlengang gesetzte Neutraldichte (ND)-Filter. Diese induzierten jedoch gegenüber dem Strahlengang ohne Filter einen Strahlversatz und konnten durch intensives Licht über die Zeit ausbleichen und somit ihre Wirkung verlieren.

Beides war für einen Routinebetrieb des Systems hinderlich, weshalb in den Strahlengang eines jeden Ti:Sa-Lasers eine Abschwächungseinheit der Leistung durch Polarisationsoptik eingebaut worden ist. Um den zusätzlichen Aufbau kompakt zu halten, wurde die Abschwächung mit den Teleskopen zur Aufweitung der Ti:Sa-Laser in einer Einheit pro Laser zusammengefasst. Das Hauptelement für die Abschwächung ist dabei ein Glan-

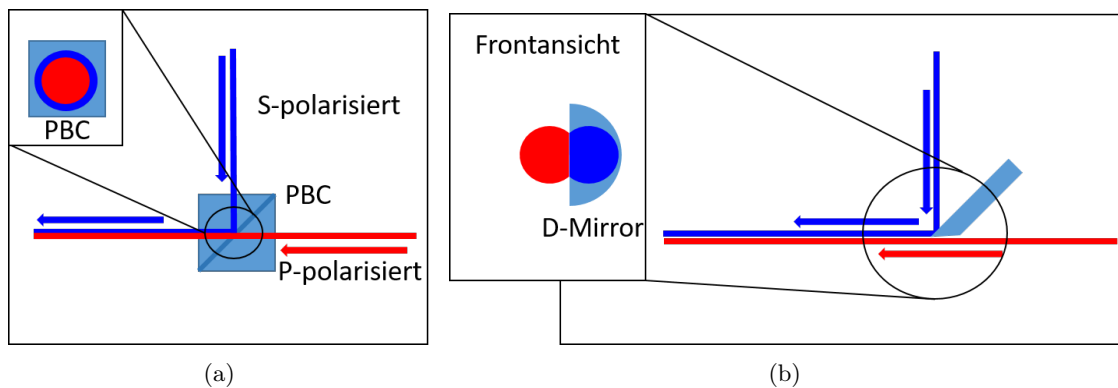


Abbildung 4.3.: **Skizze der Überlagerung von Laserstrahlen mit und ohne Polarisationsoptik**

Die Skizzen zeigen den schematischen Aufbau einer Überlagerung mit (a) und ohne (b) Polarisationsoptik mit einem PBC, bzw. einem halben Spiegel, englisch *D-shaped Mirror*. Durch die Verwendung des Spiegels kann die relative Lage der Polarisationsvektoren der ein- und auslaufenden Strahlen im Gegensatz zum PBC frei gegeneinander eingestellt werden, da keine polarisationsselektiven Elemente Verwendung finden.

Taylor-Polarisator, der p-polarisiertes Licht transmittiert und s-polarisiertes Licht durch ein Seitenfenster reflektiert. Eine Wellenplatte vor dem Polarisator in einem Rotationsmount stellt dann den Polarisationsvektor des einfallenden Lichts so ein, dass ein gewünschter Anteil der Laserleistung transmittiert und der restliche Anteil gezielt aus dem System entfernt wird.

Die Polarisationsoptik wurde zusammen mit dem Teleskop zur Kollimierung aufgrund der erhöhten mechanischen Stabilität in einem Käfigsystem verbaut, das modular auf die jeweilige Wellenlänge des Lasers angepasst und feinjustiert werden kann. Eine Abbildung der Erweiterung ist im Anhang in Abbildung A.1 zu finden. Der geänderte Aufbau ermöglicht zudem einen schnellen Wechsel zwischen der Nutzung von fundamentalem und SHG-Licht der Ti:Sas, da Teleskope mit der für den Bereich optimierten Beschichtung als Einheit ausgetauscht werden können.

Weiter ist im Laufe der Experimente eine geänderte, polarisationsunabhängige Überlagerung der Laserstrahlen zum Einsatz gekommen, um Einflüsse von relativen Strahlpolarisationen zu testen, siehe dazu Abschnitt 9. Hierzu wurde mit halbkreisförmigen Spiegeln eine Justage der Strahlen dicht aneinander vorbei aufgebaut, sodass eine Überlagerung ohne Polarisationsoptik im gleichen Wellenlängenbereich ermöglicht wurde. Eine schematische Darstellung der Überlagerung mit und ohne Polarisationsoptik ist in Abbildung 4.3 zu finden. Für den Routinebetrieb hat sich die Überlagerung mit einem PBC als wesentlich stabiler und einfacher in der Justage herausgestellt, sodass die Überlagerung mit scharfkantiger Optik einzig für die Experimente zur relativen Strahlpolarisation zum Einsatz kam.

4.3.2. Abschirmung und Kamera

Das Board vor der TOF-SIMS wurde mit einer modular aufgebauten, lichtdichten Laserabschirmung versehen, da die alte Abschirmung an entscheidenden Stellen Lücken und Spalte aufwies, sodass Laserstrahlung entweichen konnte. Verschärft wurde dies durch die Nähe zum hinzugekommenen Rasterelektronenmikroskop (REM), sodass eine bessere Abschirmung benötigt wurde, die für ständige Justagen nicht komplett geöffnet werden muss und so Personen, die das REM bedienen, nicht durch Laserstrahlung gefährdet werden. Im Anhang findet sich eine Abbildung der alten und neuen Einheit (A.2). Neu ist hierbei auch der segmentierte Deckel, sodass in den Laserstrahl fallende Objekte kein Problem mehr darstellen können.

Es wurden bereits Kameras direkt vor dem SIMS zur Beobachtung des Laserfokus und der Probe sowie in Strahlrichtung hinter dem SIMS zur Strahlpositionsanalyse installiert [26]. Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Kamera vor der Blende auf dem Board zur Einkopplung in das SIMS innerhalb der neuen Box installiert. Diese soll dabei helfen, zum einen den Strahl bei der Grundjustage aus dem Laserlabor beobachten zu können und zum anderen eine mögliche Strahldrift früh zu erkennen. Das Bild der

4. Experimenteller Aufbau

Kamera kann, wie bei den beiden anderen Kameras auch, über ein hierfür erweitertes LabView-Programm ausgelesen und dargestellt werden.

4.4. Extraktionsdelay

Der Einfluss des Extraktionsdelays wurde bereits in einer früheren Dissertation untersucht [26]. Allerdings sind durch ein Update der Messsoftware von Version 6.5 auf 6.7 die zeitliche Abstimmung und Referenzpunkte einzelner Prozesse geändert worden, sodass die zuvor erarbeiteten Zeitpunkte hinfällig geworden sind. So ist auch der gravierende Unterschied der Extraktionszeitpunkte in Tabelle 4.1 zu erklären. Aus diesem Grund wurde eine erneute Evaluation des Delayeinflusses und eines geeigneten Zeitpunktes zur Extraktion vorgenommen.

Hierzu wurde ein zweistufiges Anregungsschema zur Resonanzionisation von Americium gewählt, da hierdurch eine Unterscheidung von resonantem und nicht-resonantem Signal und des SI-Untergrunds durch die hohe zeitliche Trennung der einzelnen Signalbeiträge ermöglicht wurde. Die Messdaten sind von der Probe RW7-1a gewonnen worden, wobei das Laserdelay relativ zum Extraktionszeitpunkt konstant gehalten wurde. Das Ergebnis der Messungen ist in Abbildung 4.4 gezeigt, wobei zu verschiedenen Extraktionszeitpunkten ein Massenspektrum aufgenommen worden ist. Die unterschiedlichen Zeitpunkte sind in der Abbildungslegende verzeichnet.

Es ist zu erkennen, dass das resonante Americiumsignal auf den Massen 241 und 243 mit steigendem Delay kaum abnimmt. Die Signaleinbuße beträgt etwa 50 % zwischen 550 und 700 ns Extraktionsdelay. Demgegenüber nimmt das nicht-resonante Signal von ^{238}U wesentlich stärker um 84 % ab. Die leichteren Uranisotope bilden hierbei keinen eindeutigen Peak, weshalb sie nicht ausgewertet wurden. Hierfür ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die Expansion der Atomwolke aus dem Laserfokus heraus ursächlich. Die mit größerer Entfernung zum Fokus abnehmende Intensität des Laserlichts, beispielsweise bei Annahme eines Gauß-Profiles der Laserstrahlen, könnte dies erklären. Die Leistung reicht in den Randbereichen noch aus, um die Americiumatome effizient zu ionisieren, jedoch nicht mehr für die nicht-resonante Ionisation der Uranatome.

Einen weiteren Einfluss hat das Delay erwartungsgemäß auf den SI-Untergrund. Dieser nimmt am stärksten im Massenbereich von 238,3 bis etwa 239,5 ab. Durch Erhöhung des Extraktionsdelays reduziert sich die Zahl an detektierten Ionen um 99 %. Weiter ist das starke Tailing des Peaks durch das große Extraktionsvolumen erklärbar, in das die Sekundärionen, durch die hierzu verwendete Biasspannung von +500 V beschleunigt, expandieren.

Die Beschleunigung durch die während der Unterdrückung angelegte Biasspannung kann auch den Shift der Lage des SI-Untergrunds zu höheren Flugzeiten, respektive höheren Massen, erklären. Der Schwerpunkt der SI-Wolke verlagert sich vom Zentrum des Extrak-

tionsfokus hin zu den äußeren Grenzen des Extraktionsvolumens, bis die Sekundärionen bei einem Delay von etwa 700 ns das Volumen nahezu vollständig verlassen haben. Da die ungeladenen Atome jedoch nicht beschleunigt werden, nimmt das laserabhängige Signal weit weniger stark ab. Anzumerken ist, dass ein so stark ausgeprägtes SI-Untergrundsignal erst auf den Brennstoffpartikelproben zu beobachten war. Auf anderen Proben, wie auf Festkörpern abgeschiedene Lösungen, war der Sputteruntergrund weit geringer, weshalb teils mit geringerem Extraktionsdelay gemessen werden konnte. Eine Ursache des hohen Uran-Untergrunds auf den Brennstoffpartikelproben war, dass sie im Gegensatz zu den aus Lösungen erzeugten Abscheidungen aus einer Uranmatrix bestanden, sodass beim Sputtern der Hauptteil des abgelösten Materials Uran war. Die Träger für die Abscheidungen hingegen bestanden aus Aluminium. Durch das Sputtern ist daher weit weniger uranhaltige Materie als bei den Partikeln abgetragen worden.

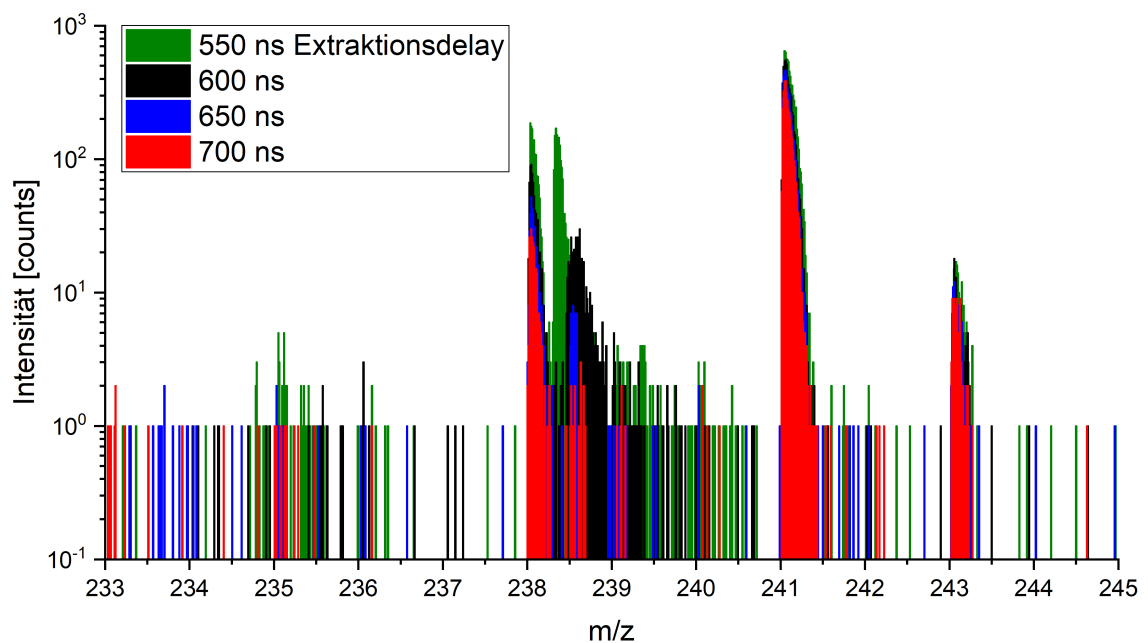


Abbildung 4.4.: **Einfluss des Extraktionsdelays auf das Laser- und SI-Signal**

Gezeigt ist das Signal bei zweistufiger Americiumionisation. Für alle vier Messungen sind alle Parameter bis auf das Laser- und Extraktionsdelay gleich gehalten worden. Hierbei ist zu sehen, dass das resonante Signal mit Erhöhung des Extraktionsdelays kaum abnimmt. Das nicht-resonante Signal auf der Masse 238 beispielsweise nimmt hingegen stark ab. Auch ist der nicht vollständig unterdrückte SI-Untergrund zwischen den Massen 238 und 239 stark delayabhängig.

5. Proben und Probenträger

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an Proben auf die Isotopenzusammensetzung verschiedener Elemente hin untersucht. Zum Erhalt der Übersicht sind insbesondere die Kernbrennstoffpartikel mit einer ID versehen worden, um Messdaten zuordnen zu können und Grafiken übersichtlich zu halten. Eine Auflistung aller Proben mit der zugehörigen ID, dem Herkunftsort und der Art der Probe, sowie einem institutsinternen Langnamen findet sich in der nachfolgenden Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1.: **Übersicht aller für diese Arbeit verwendeten synthetischen und Brennstoffpartikelproben**

Die Tabelle dient der Zuordnung von analysierten Proben, die zum einen mit ihrem institutsinternen Namen, zum anderen mit ihrer Identifikationsnummer gelistet sind. Weiter ist der Ursprungsort und die Fixierungsweise für SIMS-Messungen aufgeführt.

Proben-ID	Langname (bei Partikeln)	Herkunft	Beschaffenheit
MOX		ITU Karlsruhe	aufgetropfter und abgedampfter Rückstand von MOX-Lösung
RW7-1a	Bob	Roter Wald	Brennstoffpartikel in Indiumfolie gepresst
R010	Marie	Roter Wald	an geätzte Nadel geklebt
K001	Ares	BioVeStra Testfeld	an geätzte Nadel geklebt
K002	Bellerophon	BioVeStra Testfeld	an geätzte Nadel geklebt
K004	Dionysos	BioVeStra Testfeld	an geätzte Nadel geklebt
K008	Herakles	BioVeStra Testfeld	an geätzte Nadel geklebt
K011	Kronos	BioVeStra Testfeld	an geätzte Nadel geklebt
B006	Mopsimilian	Asphaltbohrkern	an geätzte Nadel geklebt
B007	Lilith	Asphaltbohrkern	an geätzte Nadel geklebt
B008	Johanna	Asphaltbohrkern	an geätzte Nadel geklebt
C006	Horst	Kühlteich	an geätzte Nadel geklebt
C025	Mjoellnir	Kühlteich	an geätzte Nadel geklebt
CP026	Joermungandr	Kühlteich	an geätzte Nadel geklebt
CP-001	Cate	Kühlteich	auf Kunstharzschicht geklebt
CP-003	Ellie	Kühlteich	an gekaufte Nadel geklebt

5.1. Synthetische Proben

Der Ausgangspunkt für Tests von verschiedenen Anregungsschemata für die zu ionisierenden Elemente ist eine Probe, deren Element- und Isotopenzusammensetzung bekannt ist. Hierzu wurden, wie in vorangegangenen Arbeiten auch [26], Tropfen von Lösungen auf Metallprobenträger abgeschieden und eingedampft. Durch dieses Vorgehen war die Menge an aufgetragener Probe einstellbar und dadurch über die bekannte Konzentration in den Lösungen auch die Anzahl von Atomen abschätzbar. Jedoch ist beim Abscheiden, mit beispielsweise einer Eppendorf-Pipette, die Ausdehnung der Abscheidungen bei den verwendeten Probenträgern schwer begrenzt, sodass die Durchmesser im Bereich eines halben bis zwei Millimeter lagen, vergleiche hierzu Abbildung B.1 im Anhang.

Tabelle 5.2.: **Übersicht der relativen Massenanteile von Uran, Plutonium und Americium in der verwendeten MOX-Lösung**

Die Anteile von Uran, Plutonium und Americium beziehen sich auf das Frühjahr 2013. Der relative Anteil von Americium hat sich durch den Beta-Zerfall von ^{241}Pu mittlerweile erhöht und der von Plutonium entsprechend verringert.

Element	Uran	Plutonium	Americium
Anteil	89,9 %	10 %	0,1 %

Zu Tests bezüglich der Isobarenunterdrückung ist eine aus einem MOX-Brennelementpellet hergestellte Verdünnung einer Lösung verwendet worden. Die Probe wurde ursprünglich vom damaligen Institut für Transurane (ITU) in Karlsruhe bezogen. Die Elementgehalte von Uran und Plutonium, sowie die relative Isotopenzusammensetzung von Uran, sind am ITU mit induktiv gekoppelter Plasma-MS (Inductively Coupled Plasma-MS (ICP-MS)) ermittelt worden. Weiter ist der Zeitpunkt der Isotopenverhältnisbestimmung am ITU durch Messungen des $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisses an der Physikalisch Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig und anschließende Zerfallskorrektur bestimmt worden, sodass eine Referenz für relative Isotopenverhältnisse der jeweiligen Elemente besteht. Eine Beschreibung der verwendeten Instrumente und Methodiken an der PTB finden sich beispielsweise in Vogl et al. [72]. Die Elementgehalte bei Bezug der Probe finden sich in Tabelle 5.2, sowie die relativen Isotopenverhältnisse für Plutonium in Tabelle 5.3.

Versuchsweise wurde mit den gleichen Lösungen und Probenträgern wie am IRS eine Abscheidung mit einem Drop-on-Demand-Drucker am Institut für Kernchemie der JGU in Mainz vorgenommen. Eine Beschreibung des Drucksystems findet sich in Haas et al. [73]. Hierbei wurde versucht, mit kleinen Abscheidungsraten von 5 bis 50 nL mit 0,1 Hz bei 250 nL Gesamtlösungsmenge den Durchmesser hergestellter Proben klein zu halten, sodass idealerweise die gesamte Probe mit dem maximalen Messbereich der TOF-SIMS erfasst werden kann. Der Bereich war dabei softwareseitig auf $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ begrenzt. Es ist jedoch mit dieser Probenpräparation nicht gelungen, die Ausbreitung der Rückstände auf dem

Tabelle 5.3.: Übersicht der relativen Plutoniumisotopenverhältnisse in der MOX-Lösung

Der relative Anteil von ^{241}Pu verringert sich gegenüber den anderen enthaltenen Isotopen durch Beta-Zerfall kontinuierlich. Die Werte der relativen Anteile sind am ITU am 15.2.2013 ermittelt worden, sodass dies als Referenzdatum für Zerfallskorrekturen dient.

Isotop	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
Anteil	2,54 %	55,54 %	26,14 %	8,09 %	7,59 %

Träger entsprechend klein zu halten. Unter B.1 findet sich eine Abbildung der auf dem *Topmount* fixierten Proben, wobei der hellere Probenträger aus einer Aluminiumlegierung *AlMgCuPb* und der dunklere aus Reintitan besteht. In der Mitte befindet sich die Probe RW7-1a, über die weitere Informationen im folgenden Abschnitt zu finden sind.

5.2. Kernbrennstoffpartikel

Es wurden verschiedene Proben untersucht, wobei ein Teil davon aller Wahrscheinlichkeit nach Fragmente von Kernbrennstoff aus dem havarierten Reaktorblock 4 des KKW Thernobyl im Größenbereich von einigen Mikrometern bis zu etwa 30 μm Kantenlänge darstellten. Messungen zu genauen Größen-, Oberflächen- und Volumenangaben wurden hier nicht durchgeführt. Da die Abschätzungen auf zweidimensionalen REM-Aufnahmen beruhen, wären sie mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Für Erläuterungen zu Begrifflichkeiten und zur Funktionsweise von Elektronenmikroskopie und zugehörige Detektionsmethoden wird auf entsprechende Fachliteratur verwiesen, da diese Technik nicht Kern der vorliegenden Arbeit war [74, 75]. Da die Partikel von verschiedenen Orten in der CEZ stammten und unterschiedliche Morphologien und chemische Zusammensetzungen aufwiesen, sollen in diesem Abschnitt die verwendeten Proben beschrieben, sowie Unterschiede und Besonderheiten herausgestellt werden.

5.2.1. Roter Wald

Der sogenannte *Rote Wald* liegt in der Nähe des havarierten Reaktors in der CEZ. Sein Name rührt von den aufgrund hoher Strahlendosen kurz nach dem Unfall abgestorbenen Nadelbäumen her. Zusätzlich zu der ersten radioaktiven Wolke, die über den Wald hinwegzog, wurden hier während der Aufräumarbeiten Schutt, stark kontaminierte Erde, Geröll und die abgestorbenen Bäume selbst vergraben [76].

Durch die Ablagerung des stark kontaminierten Materials bei den ersten Aufräumarbeiten und die Nähe des Reaktors herrschte auch 30 Jahre nach dem Unfall noch eine hohe Ortsdosisleistung von einigen μSvh^{-1} . Weiter waren lokale Konzentrationen hoher Aktivität durch Partikel auffindbar [71]. Bodenproben aus dem Bereich wurden im Rahmen von

5. Proben und Probenträger

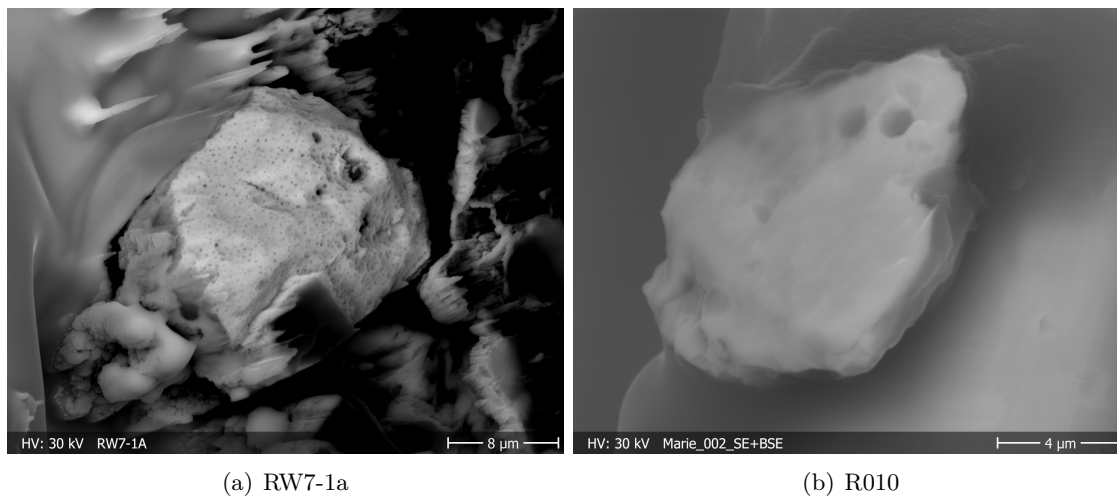


Abbildung 5.1.: **REM-Aufnahmen der Partikel aus dem Roten Wald**

(a) Das Bild zeigt eine Rückstreuelektronen-Aufnahme, englisch BSE, der in Indium gebetteten Partikelprobe RW7-1a. Die Porenstruktur auf dem Partikel ist deutlich zu erkennen.

(b) R010 ist der kleinste, bisher isolierte Partikel. Das Mischbild aus BSE- und SE-Kontrast zeigt zum einen den starken Elementkontrast und zum anderen, eingeschränkt durch die laterale Auflösung des verwendeten REM, die Oberflächenstruktur des Partikels.

mehreren Abschlussarbeiten am IRS in Hannover aufgearbeitet und untersucht [71, 77].

RW7-1a Der erste am IRS lokalisierte Brennstoffpartikel wurde mit Hilfe von Kernspurdetektoren lokalisiert und durch SIMS vermessen. Der Partikel wurde zusammen mit Sediment aus einer Bodenprobe des Roten Waldes in Reinstindiumfolie gepresst, um das Material zu fixieren. Aus vorangegangenen Analysen ist bereits bekannt, dass der Partikel verhältnismäßig starken Abbrand aufweist, da der relative Anteil von ^{235}U bei etwa 0,8 % liegt.

R010 Der Partikel wurde während einer Bachelorarbeit durch REM-Aufnahmen auf einem REM-Probenträger lokalisiert und anschließend mit Hilfe eines Mikromanipulators mit vakuumkompatiblen Kleber an einer Wolframnadel fixiert [77]. Hierzu wurde, wie für alle an Wolframnadeln fixierten Partikel, durch Einfluss eines Elektronenstrahls härten der Kleber *SEMGLU* der Firma Kleindiek verwendet. R010 ist der kleinste bislang mit resonanter Laser-SNMS am IRS untersuchte Partikel mit einer sichtbaren Oberfläche von etwa $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

5.2.2. Kühlteich des Kraftwerks Tschernobyl

An das Kraftwerk grenzt ein künstlich angelegtes Wasserreservoir, in der Literatur auch *Cooling Pond* genannt, das ursprünglich der Kühlung des Kraftwerks diente. Durch die Nähe zum havarierten Block 4 haben sich in dem Kühlteich Partikel abgelagert, die beim

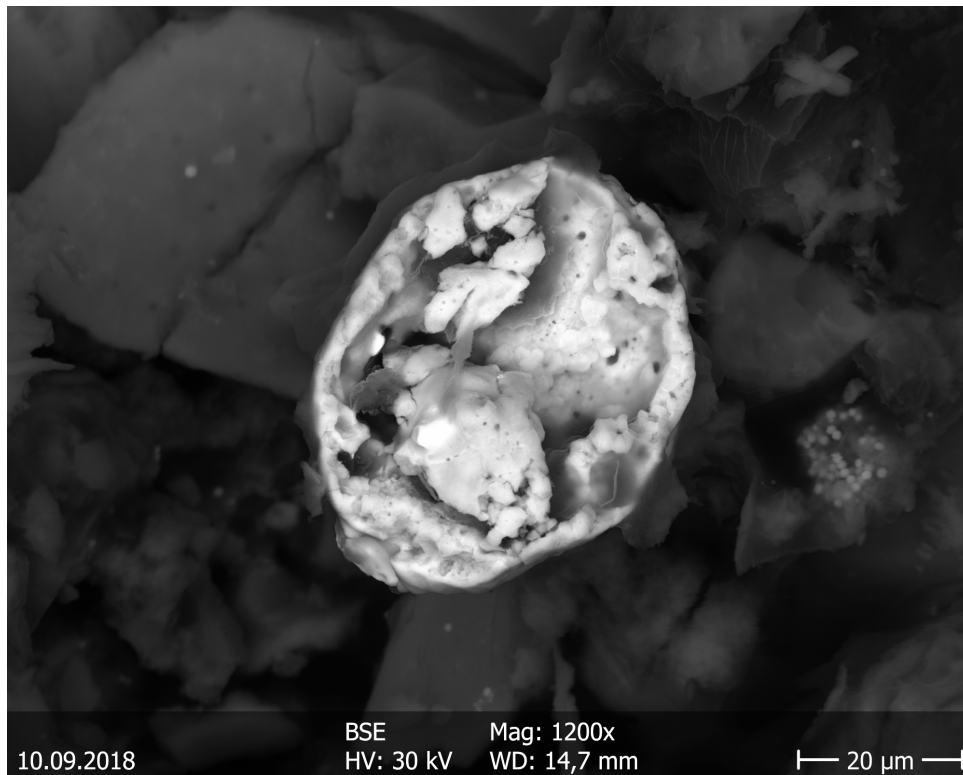


Abbildung 5.2.: **BSE-Aufnahme der Probe CP-001 (Cate)**

Der Partikel mit hoher innerer Struktur (hell) ist mit Steinchen des Sediments (dunkle Schatten) auf einer Schicht aus Kunstharz gezeigt.

Brand freigesetzt wurden. Das Wasserbecken fiel durch die Einstellung des Betriebs mit der Zeit teilweise trocken, sodass Sedimente, die sich einen Großteil der letzten Jahre unter Wasser befanden, nun frei- und zugänglich liegen.

Als zweite mögliche Probenpräparation wurde ein Teil einer solchen Sedimentprobe aufgrund seiner hohen punktuellen Aktivität mit einem Kunstharz auf einer Aluminiumfolie fixiert und anschließend, wie die Proben im Zuge der Dissertation von Linda Hamann [71], mit Kernspurdetektoren untersucht. Das Kunstharz ist einerseits nichtleitend, birgt aber andererseits kaum isobare Interferenzen, weshalb es als mögliche Alternative zu Indium im Zuge der derzeit noch laufenden Doktorarbeit von Martin Weiß getestet wurde [78]. Eine tiefere Diskussion soll daher nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Ein Partikel konnte im SIMS lokalisiert werden, wobei hierzu aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Kunstharzes eine Verwendung der *Floodgun* unabdingbar war. Eine REM-Aufnahme des Partikels ist in Abbildung 5.2 zu finden.

Im Laufe der Entwicklung einer Partikelpräparation für spätere Experimente an einzelnen Partikeln wurde eine Fixierung mit Kunstharz verworfen, da die Partikel auf der Oberfläche so fixiert sind, dass sie nicht mehr zerstörungsfrei abgelöst werden können. Auch hat sich gezeigt, dass umliegende Sedimentpartikel eine Analyse der Oberfläche er-

5. Proben und Probenträger

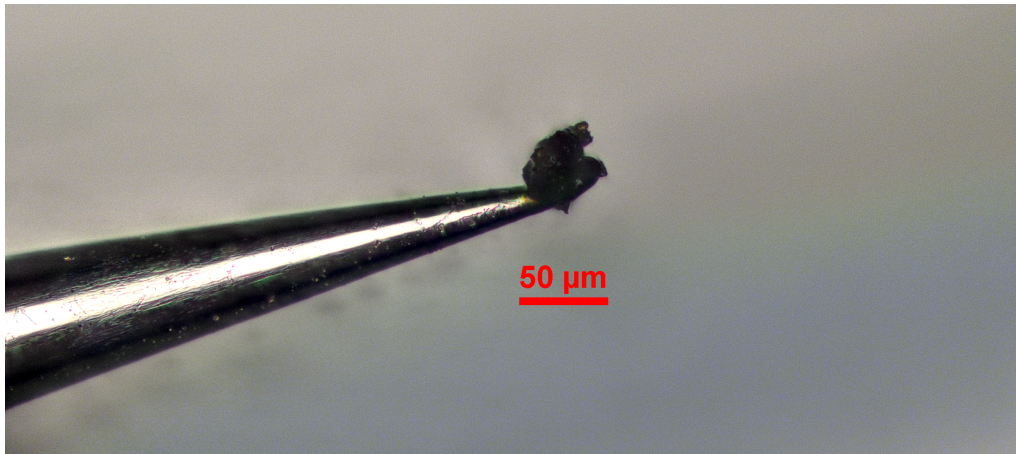


Abbildung 5.3.: **Lichtmikroskopaufnahme von C006 an einer Nadel**

Mikroskopaufnahme des an einer Wolframnadel fixierten Partikels C006 aus dem Kühlteich. Zur Einschätzung der Größen ist ein Maßstab eingezeichnet. Das eigentliche Partikel ist nur ein Teil der schwarzen Kruste am Ende der Nadel. Der Rest ist entweder gleichzeitig fixiertes Sediment oder überschüssiger Kleber.

schweren oder gänzlich verhindern konnten, da der Ionenstrahl des SIMS sie nicht mehr erreichte. Im Zuge der Bachelorarbeit von Paul Hanemann wurde daher die Extraktion von Partikeln mit Hilfe eines REMs und Mikromanipulation entwickelt [79]. Eine Einzelfixierung von Partikeln an einer Wolframnadel bringt den Vorteil mit sich, dass ein Untergrundsignal von umgebendem Sediment sowohl im SIMS, als auch bei γ -spektrometrischen Untersuchungen stark reduziert wird. Eine nach dieser Präparationsmethodik hergestellte Partikelprobe ist in dem Lichtmikroskopbild 5.3 gezeigt. Erkennbar ist die zulaufende Spitze des Wolframdrahts, an dessen Ende der Partikel fixiert worden ist. Aus dem Kühlteich konnten bisher die Partikel CP-001, CP-003, C006, C025 und CP026 extrahiert und mit SNMS analysiert werden.

5.2.3. Kopachi - BioVeStRa-Testfeld

Etwa 5 km südöstlich des havarierten Reaktorblocks liegt eine landwirtschaftliche Nutzfläche, die für Experimente zur Radionuklidaufnahme in Pflanzen genutzt wird. Hier sind in Bodenprofilen starke Inhomogenitäten bezüglich des Radionuklidinventars festgestellt worden, weshalb mit einer Suche nach Brennstoffpartikeln begonnen wurde.

Aus genommenen Bodenproben konnten mehrere Partikel unterschiedlicher Größe und mit untereinander variierendem Radionuklidinventar extrahiert werden. Ein Teil dieser Proben wurde auf verschiedene Elemente hin durch SNMS untersucht. Zu den analysierten Partikeln gehören K001, K002, K004, K008 und K011. Von besonderem Interesse ist K001, da dieses Partikel eine zum Teil von Zirkonium überzogene Oberfläche besitzt, was durch REM-EDX-Untersuchungen im Zuge anderer, noch laufender, Arbeiten herausge-



Abbildung 5.4.: **BSE-Aufnahme der Probe K001 an einer Wolframnadel**

Die Probe ist an einer Wolframnadel (helle, gleichmäßige Struktur) fixiert. In dem Bild ist eine von anderen Partikeln abweichende Oberflächenstruktur erkennbar. Weiter ist der Partikel von Material mit niedriger Ordnungszahl umgeben (dunkler Saum), was vermutlich überschüssiger Kleber unter dem Partikel ist. Die Nadel ist in einem Aluminiumhalter fixiert, was an den vertikal verlaufenden Riefen im Hintergrund zu erkennen ist.

funden wurde [78, 80]. Eine REM-Aufnahme der Oberfläche im BSE-Kontrastmodus ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

5.2.4. Asphaltbohrkern

Die nahe des Kraftwerks gelegene Stadt Prypjat wurde während des Reaktorbrandes, wie auch die umliegenden Gebiete, mit radioaktiven Brennstoffpartikeln kontaminiert. Bei einer Exkursion in die CEZ wurden auf dem Marktplatz der Stadt an zwei Stellen hoher lokaler Ortsdosisleistung aus der Asphaltsschicht Bohrkernproben genommen. Im Zuge der Bachelorarbeit von Paul Hanemann wurden von einem dieser Bohrkern Brennstoffpartikel separiert und an Nadeln aus Wolfram extrahiert [79]. Es konnte auf zwei der drei extrahierten und im Rahmen dieser Arbeit analysierten Partikel resonantes Laserionensignal gewonnen werden. Diese Proben sind B006 und B008. Auf der Probe B007 wurde ein

5. Proben und Probenträger

Analyseversuch vorgenommen, jedoch konnte, vermutlich aufgrund der starken Probenaufladung, kein SNMS-Signal generiert werden.

5.3. Entwicklung eines geeigneten Nadelhalters

Im vorigen Abschnitt wurde die Probenpräparation durch Mikromanipulation und Fixierung an Wolframnadeln besprochen. Auf diese Weise präparierte Partikel sollten im Nachgang durch SIMS auf ihre Isotopenzusammensetzung hin untersucht werden. Dazu wurde ein geeigneter Probenträger benötigt, der die Nadel in der Position reproduzierbar und reversibel fixiert. Die Reversibilität ist erforderlich, da die Proben nach der Charakterisierung für weitere Experimente wieder aus dem Halter entfernenbar sein sollen. Eine reproduzierbare Positionierung ist wiederum für eine Vergleichbarkeit von SIMS-, SNMS- und REM-Analysen geboten. Hierzu wurden einige Iterationen benötigt, da jede vorangegangene Version signifikante Nachteile besaß, die durch Änderungen behoben wurden. Die Hintergründe für das jeweilige Design sollen hier erläutert werden.

5.3.1. Madenfixierung

Die ersten verwendeten Nadeln waren kommerziell erhältliche Produkte. Sie hatten einen Metallschaft mit einer Dicke von annähernd 0,5 mm und eine Wolframdrahtspitze mit einer Länge von etwa einem halben Zentimeter bei einem Durchmesser des Drahtes von etwa 50 µm, der zum Ende hin sich auf Bruchteile von Mikrometern verjüngte. Sie wurden unter anderem von *PLANO* bezogen.

Ein erster Versuch zur Fixierung dieser Nadeln war, diese in einer Bohrung durch eine seitlich angebrachte Madenschraube zu positionieren. Der entsprechende Halter ist als Computer Aided Design (CAD)-Skizze in Abbildung 5.5 gezeigt. Die Nadel musste nach der Einfädung in die Bohrung bei diesem Träger nach der Fixierung gebogen werden, um flach und parallel zur Oberfläche zu liegen. Eine zum Mount senkrechte Montage war nicht möglich, da aufgrund der geringen Schärfentiefe ein Erfassen des Partikels an der Spitze mit dem Ionenstrahl nahezu unmöglich geworden wäre.

Ein Ionensignal konnte bei diesem Träger nur in extrem geringem Umfang erzeugt werden. Zum einen war eine optische Lokalisierung im TOF-SIMS nahezu unmöglich, zum anderen waren zusätzlich die TOF-Parameter zum Zeitpunkt der Messungen auch nicht optimal, sondern nach dem alten, von Michael Franzmann etablierten, Spannungssatz gewählt, sodass erzeugte Ionen vermutlich nicht bis zum Detektor gelangten, vergleiche hierzu Tabelle 4.1.

Weiter ist bei dieser Form der Montage ein Partikel mit der Trägeroberfläche in Berührung gekommen, wobei der Partikel sich von der Spitze gelöst hat und auf dem Träger zum Liegen kam. Zusätzlich war neben der schweren Handhabbarkeit auch das Verbiegen der Nadeln ein Hindernis. Der Nadelschaft war nach dem ersten Verbiegen nicht mehr glatt

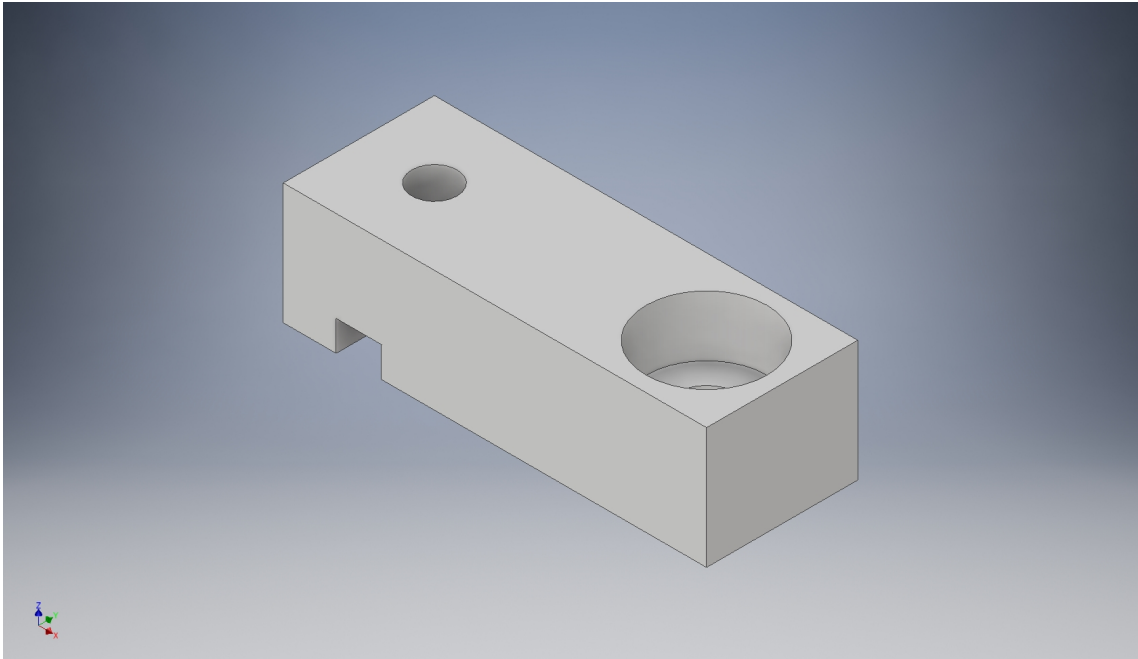


Abbildung 5.5.: **Probenträger für Nadeln von *Kleindiek* oder *Plano***

Die Nadeln wurden durch die kleine Bohrung im hinteren Teil von oben eingesteckt, mit einer Madenschraube auf der verdeckten Hinterseite fixiert und umgebogen. Hierdurch kam der restliche Nadelschaft durch eine Kerbe in der im hinteren Teil auf der sichtbaren Vorderseite parallel zur Mountoberfläche zum Liegen, sodass der Nadelträger auf dem Topmount des SIMS anhand der Senkbohrung vorn befestigt werden konnte.

und konnte nur eine geringe Anzahl an Biegungen vollführen, bevor das Metall brechen würde. Weiter war das Entfernen aus dem Träger aufgrund der verbliebenen Biegungen schwierig.

5.3.2. Freihängende Fixierung

Zur Vermeidung des Biegens wurden beim nächsten Nadelhalter mehrere horizontale Kerben parallel zur Mount-Oberfläche als Auflage für den Nadelschaft gewählt. Mehrere Nadeln konnten parallel zueinander positioniert und mit einem Blech fixiert werden, das von oben auf den Block geschraubt wurde. Eine Zeichnung des Trägers findet sich in Abbildung B.2. Die Senkung vor den Kerben, in denen die Nadeln ruhen sollten, diente der leichteren Montage und dem Auffangen möglicher abfallender Partikel, sodass die Möglichkeit eines Verlustes der radioaktiven Proben minimiert wurde.

Während Messungen von Partikelproben zeigte sich, dass dieses Design besser in der Handhabung als der vorangegangene Träger war. Jedoch war eine Gewinnung von SI- oder SNMS-Signal von den Proben, die über der Senkung montiert waren, kaum möglich. Wurde die Probe hingegen in der Kerbe zur Fixierungsplatte hin zurückgezogen, sodass die

5. Proben und Probenträger

Partikel rechts, links und insbesondere nach unten hin von Material des Trägers umgeben waren, stieg das Ionensignal um mehrere Größenordnungen an [79].

5.3.3. Block- und Einzelfixierung

Der vorangegangene Träger mit Kerben in einem Block hat ein erstes Messsignal ermöglicht, jedoch zeigte die Senkung unter den Nadeln erhebliche Nachteile. Daher wurde sie entfernt und die Kerben verlängert, in denen die Nadeln zum Liegen kommen sollten. Hierdurch konnten die Proben in einer optimalen Messposition fixiert werden. Eine Zeichnung des Trägers findet sich in Abbildung B.3. Zusätzlich wurde ein Langloch unter den Nadeln hinzugefügt, damit die Proben mit einer Pinzette gefasst und abgelegt werden konnten. Die umlaufende flachere Kante diente dem Auffangen von Partikeln, die eventuell beim Ablegen einer Nadel abgeschert wurden.

Bei Messungen von Proben auf diesem Träger hat sich jedoch herausgestellt, dass zwar die in Laserstrahlrichtung erste Probe leicht erfassbar war. Eine Justage auf die dahinter liegenden Nadeln benötigte jedoch erheblich viel mehr Zeit und war wesentlich aufwändiger, da eine genaue Position des Laserstrahls im TOF-SIMS nicht erkennbar war. Weiter hatte sich bei einer Klemmung von drei Proben gleichzeitig gezeigt, dass die mittlere Nadel, wenn überhaupt, nur schwach fixiert war. Ursächlich war hier die benötigte geringe Dicke und die damit einhergehende Biegung des Blechs, da bei einer größeren Dicke eine Justage der Proben unter den Ionenquellen und dem Analysator unmöglich geworden wäre.

Als derzeit letzte Version ist ein Träger entworfen worden, wie er in Abbildung 5.6 gezeigt ist. Jeder Nadelhalter kann nur eine einzelne Nadel tragen. Dabei wurde die Bemaßung so gewählt, dass die Nadelspitze in der Mitte der freistehenden vorderen Erhöhung zum Liegen kommt. Fixiert wird eine Nadel mit einer Unterlegscheibe und einer Schraube anhand der Gewindebohrung im erhabenen Teil des Trägers. Auf der umlaufenden Kante kann zudem ein Deckel befestigt werden, sodass die Partikel bei Transport und Lagerung gegen mechanische Einwirkungen geschützt sind und die ionisierende Strahlung abgeschirmt wird. Der Querschnitt des Trägers mit Deckel ist quadratisch bemessen, um die Proben in einer entsprechenden Bohrung verstauen zu können. Abbildungen hiervon finden sich im Anhang unter B.4.

5.4. Adapter für Gammamessungen

Neben den Vorteilen für SIMS- und SNMS-Analysen bietet eine Fixierung von einer einzelnen Nadel auf einem Träger weitere Vorteile gegenüber mehreren Nadeln auf einem Block. Anhand der Durchgangsbohrungen kann ein Träger mit der Probe nach unten auf einen Adapter geschraubt werden. Dieser hat unter dem Partikel eine Aussparung, sodass γ -Strahlung ungehindert bis zu einem Detektor gelangen kann. Die Abmessungen

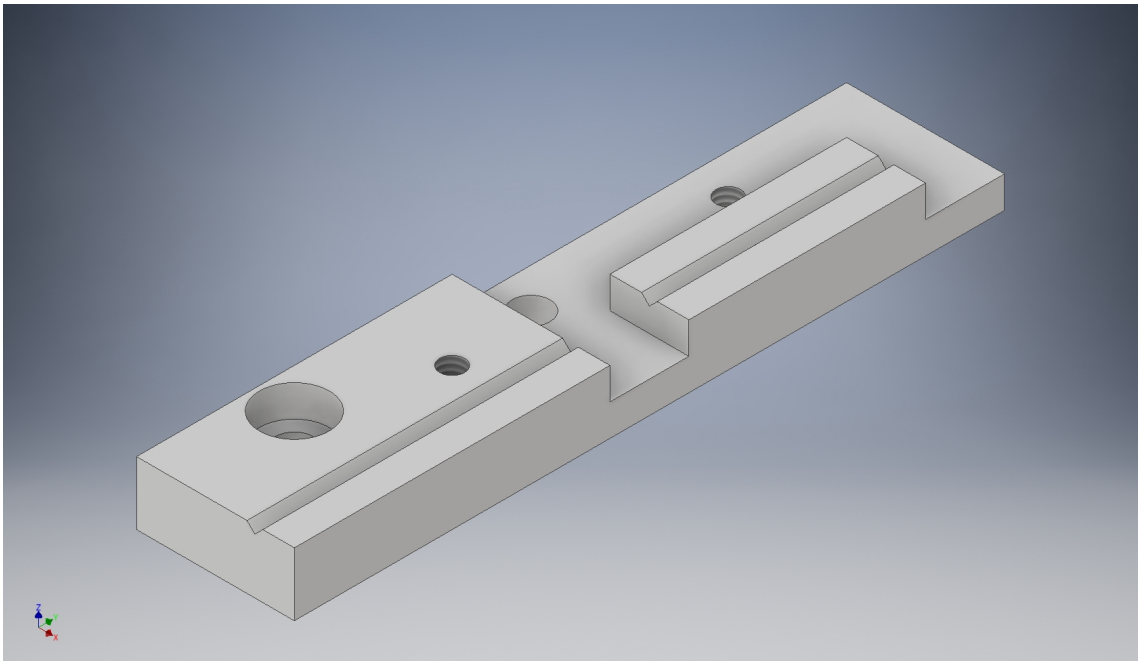


Abbildung 5.6.: **Probenträger zur Fixierung einer einzelnen Nadel**

Eine Nadel wird einzeln in die vorgesehene Kerbe gelegt und mit einer Unterlegscheibe fixiert. Die Nadel liegt dabei mit ihrer Spitze in einer Kerbe, sodass der Partikel idealerweise in seiner Position mit einer Punktquelle zum Kalibrieren bei Gammamessungen übereinstimmt. Die flache Verlängerung dient als Stoßschutz und Auffangbereich für abgescherte Partikel. Weiter kann ein Deckel zum Verschluss beim Transport anhand der Gewindebohrung auf der flachen Umlaufkante aufgeschraubt werden.

der Adapterplatte sind auf die Endkappe eines Reinstgermaniumdetektors abgestimmt. Hierdurch können einzelne Partikel auf ihr γ -Strahlung emittierendes Isotopeninventar untersucht und vermessen werden.

Eine Zeichnung des Adapters ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Die keilförmige Aussparung dient dem erleichterten Ablegen und Greifen der Probenträger. Die kreisrunde Vertiefung um das Zentrum herum dient dem Einlegen und Positionieren von Punktkalibrierquellen. Der Adapter ist mit seiner Erhöhung und der darin befindlichen Gewindebohrung so bemessen, dass eine Punktkalibrierquelle annähernd an der gleichen Position ruht, wie ein auf den Adapter geschraubter Träger mit einem Partikel an der Nadel.

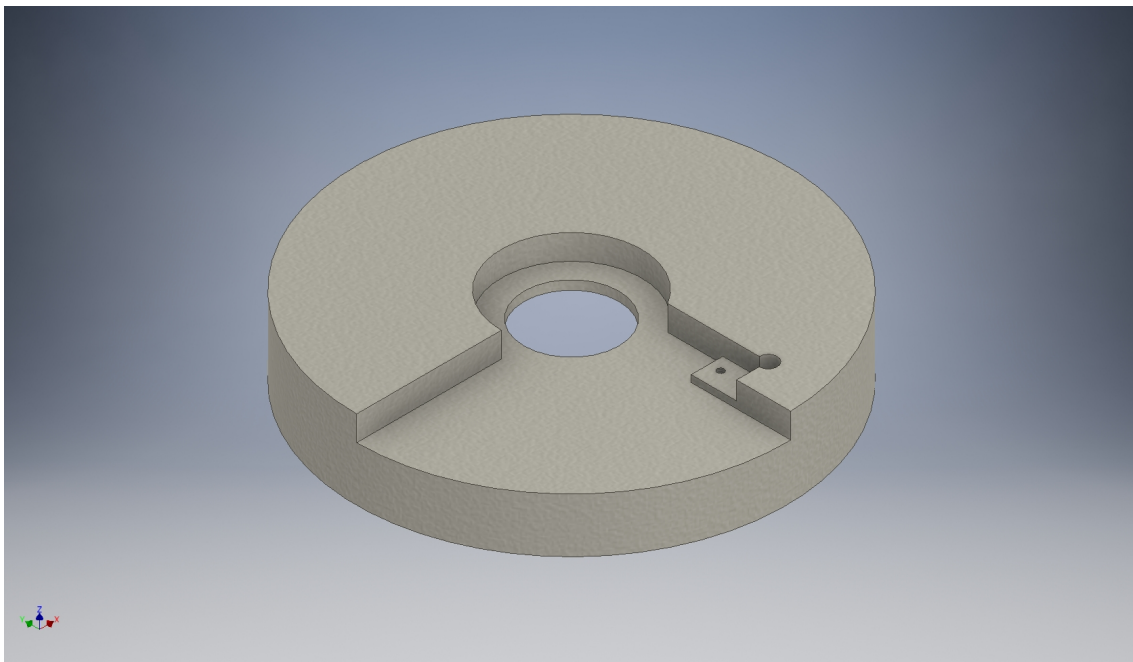


Abbildung 5.7.: **Probenträgerhalter für Gammamessungen**

Die einzeln auf einem Block fixierten Nadeln werden auf den Kopf gedreht aufgelegt und mit einer Schraube auf dem Adapter fixiert. Die Partikel kommen somit mittig über dem verwendeten Reinstgermaniumdetektor zum Liegen, sodass sie mit Punktquellen kalibriert werden können, welche in der kreisrunden Aussparung gehalten werden.

6. Schema-Evaluation und Anregungsverhalten

6.1. Massenspektren bei resonanter Laser-SNMS

Einleitend soll ein Massenspektrum ausführlich diskutiert werden, um ein Verständnis für die Beiträge der einzelnen Ionisationsprozesse am Gesamtmassenspektrum zu entwickeln. Es soll stellvertretend für alle folgenden Massenspektren und Signalanteile bei resonanter Laser-SNMS diskutiert werden. Grundsätzlich ist mittels Flugzeit-MS eine Separation nach dem Masse-zu-Ladungs-verhältnis m/z möglich, wie im Grundlagenabschnitt 2.2 eingeführt wurde. Beim Sputtern mit Primärionen werden mehrfach geladene Teilchen mit einer wesentlich geringeren Wahrscheinlichkeit als einfach geladene Teilchen erzeugt. Weiter werden bei resonanter Laser-SNMS prozessbedingt ausschließlich einfach geladene Ionen erzeugt, sodass im Folgenden statt vom eigentlich korrekten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z der Einfachheit halber von *Masse* gesprochen wird. Sollten mehrfach geladene Teilchen bei Analysen detektiert worden sein, so wird dies explizit erwähnt. In Abbildung 6.1 ist der Massenbereich gezeigt, in dem bei SNMS-Analysen von radioaktiven Partikeln resonantes oder Untergrundsignal gemessen wurde. Oberhalb der Masse von 300 u sind keine laserabhängigen Peaks beobachtet worden, sodass dieser Massenbereich für folgende Analysen nicht weiter betrachtet wird.

Für das gezeigte Massenspektrum sind drei einzelne Spektren überlagert worden. In roter Farbe ist das Massensignal im Hintergrund dargestellt, für das alle für eine resonante Anregung verwendeten Laser auf der zugehörigen Resonanzfrequenz stabilisiert wurden. In blau ist ein Spektrum überlagert worden, für das die einzelnen Laserleistungen gleich gehalten wurden, jedoch der Laser für den Übergang vom Grund- in den ersten angeregten Zustand in seiner Frequenz um 150 GHz von der Resonanz verstimmt war. Zusätzlich ist in schwarzer Farbe das Dunkelsignal ohne jegliches Laserlicht im Vordergrund darüber gelegt. Das stärkste Signal von einem Brennstoffpartikel an einer Wolframnadel wurde im Massenbereich von 230 bis 275 gewonnen. Deutlich zu erkennen ist auf den Massen 239-242 das resonante Plutoniumsignal ohne nichtresonanten Untergrund, im Spektrum durch Pu^+ gekennzeichnet. Im Massenbereich von 250 bis 254 ist das nicht-resonante Signal von Uranmonoxid (UO^+) als stärkstes Messsignal im ganzen Spektrum zu erkennen mit den nachfolgenden Peaks von Urandioxid (UO_2^+) auf den Massen 266 bis 270. Zusätzlich ist

6. Schema-Evaluation und Anregungsverhalten

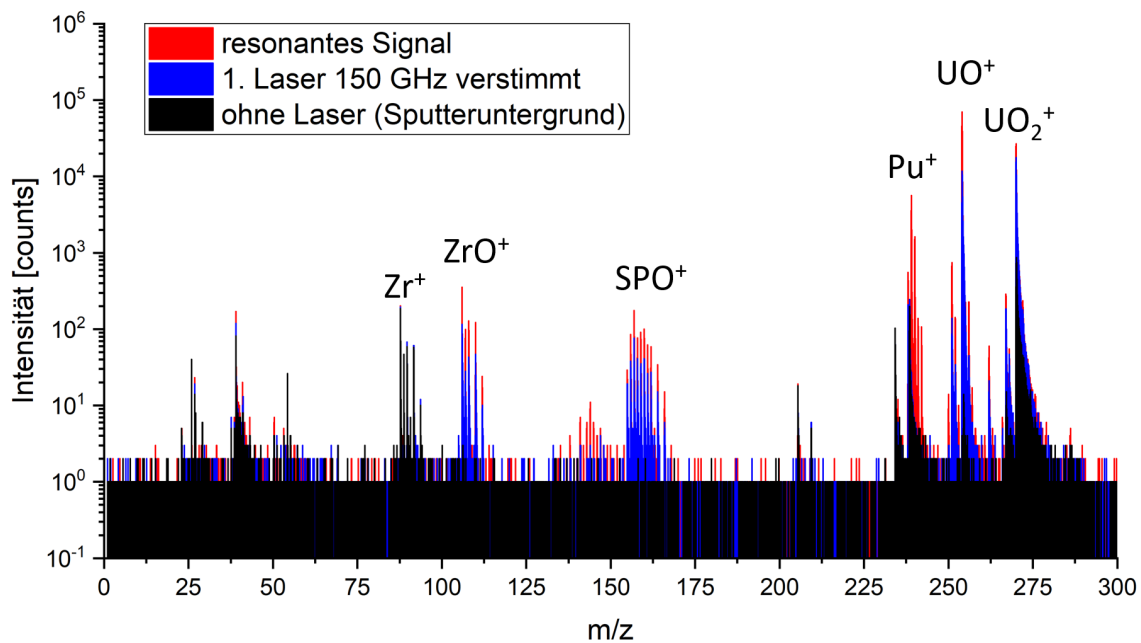


Abbildung 6.1.: **Plutonium-Laser-SNMS-Spektrum von Probe K001**

Gezeigt ist der Massenbereich, in dem Ionen bei rL-SNMS-Messungen detektiert werden. Zwar können diese theoretisch bis zu einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 1100 erfasst werden, jedoch ist laserabhängiges Signal nur in dem gezeigten Bereich zu beobachten. Die leichten Massen von Sauerstoff bis Natrium sind vollständig unterdrückt. In roter Farbe ist ein Massenspektrum mit dem resonanzionisierten Neutralteilchensignal dargestellt. Hierzu sind alle Laser auf die für das Zielelement charakteristischen Resonanzen justiert. In blau ist das Messsignal gezeigt, bei dem der Laser für den ersten Übergang um 150 GHz von der Resonanz verstimmt ist. In schwarz ist der verbleibende Sputteruntergrund ohne Laserionen überlagert. Die Beschriftung SPO⁺ der Massenpeaks um Masse 160 steht für Spaltproduktmonoxide, die restlichen Bezeichnungen sind als Elementsymbole zu verstehen.

auf den einzelnen Massen 106 bis 112 und von 130 bis 160 ein laserabhängiges Signal erkennbar. Die Vielzahl an Peaks im Massenbereich um 160 herum konnte bei vielen Partikeln beobachtet werden, wenn genügend Laserleistung eingesetzt wurde. Es handelte sich hierbei vermutlich um Monoxide von Spaltprodukten (SPO⁺). Ein Nachweis dieser Vermutung könnte durch resonante Laser-SNMS-Messungen für jedes einzelne Element unternommen werden, das Isotope in diesem Bereich aufweist. Ein solcher Nachweis wurde bislang jedoch nur für das Spaltprodukt Strontium erbracht [71].

Die Peaks von Masse 106 bis 112 deuten auf nicht-resonant ionisiertes Zirkoniummonoxid (ZrO⁺) hin. Das stärkste Signal wäre in diesem Fall auf der Masse 106 zu erwarten, erzeugt von dem Monoxid des Zirkoniumhauptisotops ⁹⁰Zr¹⁶O. Generell konnten diese Peakcluster bei einigen, jedoch nicht bei allen, Messungen verschiedener Partikel beobachtet werden.

Für einen Nachweis gilt analoges wie für die Massensignale um 160. Weiter konnten bei allen Partikeln schwache, laserabhängige Peaks auf den Massen 85 und 87, sowie 133, 135 und 137 beobachtet werden. Die beiden leichten sind vermutlich stabilem Rubidium, die schwereren dem stabilen und den radioaktiven Cäsiumisotopen zuzuordnen, die im Reaktor durch Spaltung erzeugt werden. Auch hier steht ein Nachweis aus.

Im Allgemeinen ist in den SNMS-Spektren der verbleibende Sputteruntergrund, in Abbildung 6.1 in schwarz dargestellt, sehr gering, sodass nahezu ausschließlich laserabhängiges Signal das Spektrum dominiert. Ein im SIMS-Modus aufgenommenes Vergleichsspektrum findet sich im Anhang in Abbildung B.5.

6.2. Uran

Eine generelle Anwendbarkeit des Messsystems zur Resonanzionisation von Uran wurde bereits in einer vorangegangenen Arbeit durch Michael Franzmann demonstriert [26, 52]. Diese Messungen erfolgten jedoch an synthetischen Proben und sind noch nicht an Brennstoffpartikeln getestet worden. Auf Umweltpartikeln konnte bislang nur nicht-resonant ionisiertes Uranoxid nachgewiesen und ausgewertet werden [81]. Das hierzu verwendete dreistufige Anregungsschema ist daher an der Probe RW7-1a getestet worden, um eine Anwendbarkeit bei Brennstoffpartikelproben zu untersuchen. Die verwendeten Übergangsenergien sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Experimente dienten der Überprüfung der Auswirkung von bestehenden Isotopenshifts und dem allgemeinen Anregungsverhalten von Uran aus Brennstoffpartikeln. Da zum Zeitpunkt der Messungen kein geeignetes Referenzmaterial mit den Isotopen ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U und ^{238}U in signifikanter Menge zur Nutzung bereitstand, wurde eine Brennstoffpartikelprobe als Ausgangsmaterial gewählt. Da hier nur die relative Lage der Resonanzen zueinander und nicht absolute Isotopenanteile ermittelt werden sollten, war eine Kenntnis der relativen Isotopenverhältnisse an dieser Stelle von untergeordneter Bedeutung.

Das Ergebnis des Scans über den ersten angeregten Zustand ist in Abbildung 6.2 gezeigt, wobei die Resonanzen der einzelnen Isotope mit einem sättigungsverbreiterten Gaußprofil

Tabelle 6.1.: **Verwendete Übergangsenergien für die resonante dreistufige Anregung von Uran**

Das verwendete dreistufige Anregungsschema ist der Dissertation von Sebastian Raeder entnommen. Die für die Messung verwendeten Übergangsenergien sind auf ^{238}U abgestimmt. Zusätzlich ist der Isotopenshift von ^{235}U relativ zur Laserfrequenz in der zweiten Zeile aufgeführt. Der Isotopenshift für ^{235}U ist ebenfalls dieser Quelle entnommen [45].

	FES [cm^{-1}]	SES [cm^{-1}]	TES [cm^{-1}]	Gesamtenergie [cm^{-1}]
^{238}U	24066,57	13029,97	13346,86	50443,4
$\Delta^{235}\text{U}$	0,434(40)	0,361(40)	-0,126(40)	0,6

6. Schema-Evaluation und Anregungsverhalten

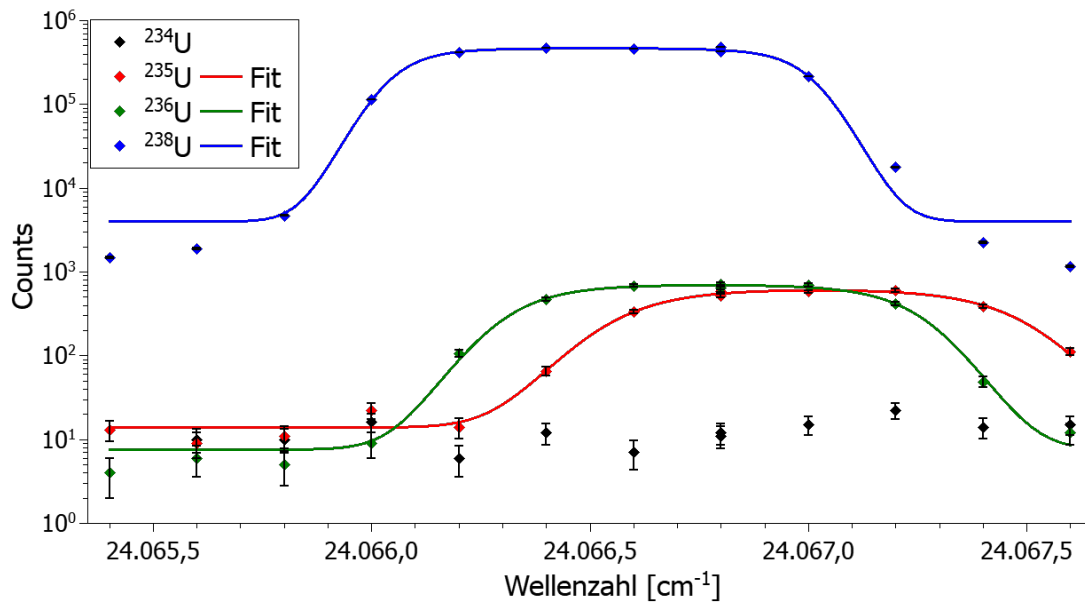


Abbildung 6.2.: Scan über den FES des dreistufigen Uran-Anregungsschemas

Das in Franzmann et al. [81] verwendete Schema wurde auf die Isotopieverschiebung hin untersucht. Die einzelnen Resonanzen wurden mit einem sättigungsverbreiterten Gaussprofil beschrieben und durch χ^2 -Minimierung angepasst, um eine ungefähre Lage der Resonanzen zu ermitteln. ^{234}U konnte hierbei aufgrund der geringen Statistik nicht ausgewertet werden.

angenähert wurden. Eine Sättigungsverbreiterung der Linienprofile ist deutlich erkennbar. Für eine Evaluation der exakten Lage der Linien hätte dieser Scan mit reduzierter Leistung durchgeführt werden müssen. Da ausführliche Arbeiten hierzu jedoch schon existieren, wurde hiervon abgesehen [45, 82]. Die nachfolgende Resonanz wies, wie die erste mit annähernd 13 GHz, eine starke Isotopieverschiebung von 11 GHz auf. Hierdurch war eine gleichzeitige Messung aller Isotope aufgrund der vergleichsweise geringen Linienbreite der verwendeten Ti:Sa-Laser von 7 GHz nicht möglich. Aus diesem Grund wurde ein weiteres Anregungsschema getestet. Die Anregung erfolgt über einen inneratomaren Zustand mit einer Wellenlänge von 396 nm, was etwa $25252,5 \text{ cm}^{-1}$ entspricht. Von hier aus führt ein weiterer Übergang in einen AI mit einer sehr ähnlichen Energiedifferenz, wie zwischen Grundzustand und FES. Das Anregungsschema wurde ursprünglich von Savina et al. beschrieben [83].

Mit dieser Kombination von Zuständen ist es möglich, mit einer einzigen Wellenlänge resonantes Laserionensignal zu erzeugen. Ein Scan über die entsprechende Resonanz ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Es ist erkennbar, dass die Resonanzen der im Brennstoff enthaltenen Isotope ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U und ^{238}U mit maximal 5 GHz Abweichung der Isotope untereinander sehr dicht beieinander liegen, vergleiche dazu Tabelle 6.2. Der Isotopenshift ist hierbei geringer als die Bandbreite der verwendeten Ti:Sa-Laser. Ein weiterer Vorteil

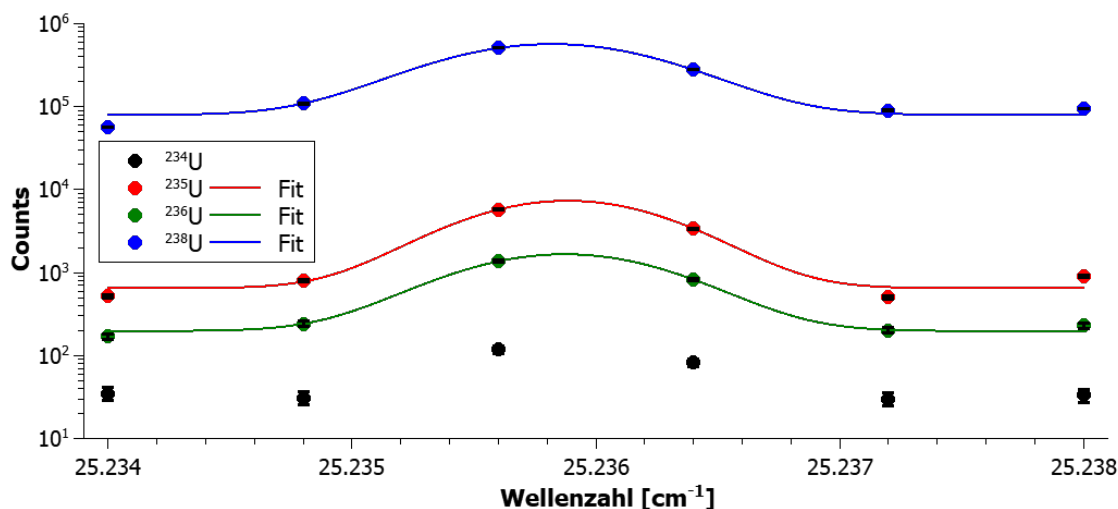


Abbildung 6.3.: **Linien-Scan über die Uranresonanz vom Einphotonenanregungsschema**

Der Scan über die Resonanz bei etwa 396 nm ist auf der Probe RW7-1a angefertigt worden. Erkennbar ist, dass die Isotope ähnliche Lagen der jeweiligen Resonanzen bei etwa $25235,8 \text{ cm}^{-1}$ haben.

des Anregungsschemas gegenüber einem, bei dem mehrere Laser zum Einsatz kommen, ist, dass ein Überlagern verschiedener Foki durch die Verwendung eines einzigen Lasers entfällt, sodass sich dieses Schema generell zur Optimierung von Ionentrajektorien im TOF, der Laserstrahlführung und des Lasertimings relativ zur Extraktion eignet.

Durch die hohe Einzelphotonenenergie ist eine resonante Überhöhung neben dem nicht- oder nahresonanten Untergrund vermutlich nicht stark ausgeprägt, wie sich an dem Verhalten der Sättigung, in Abbildung B.6 gezeigt, erkennen lässt. Mit einer geringeren Laserleistung als 5 mW konnte zum Zeitpunkt der Messungen nicht gemessen werden, da die ungenügende Polarisierung des Laserstrahls eine Abschwächung unter diesen Wert nicht erlaubte. In späteren Messungen konnte herausgefunden werden, dass hierfür wahrscheinlich eine nicht erkannte Fehljustage des Laserstrahls durch die Leistungsabschwächungseinheit ursächlich war. Das mit der Leistung annähernd linear steigende Signal mit einem

Tabelle 6.2.: **Ermittelte Resonanzfrequenzen der Einwellenlängen- Anregung von Uran**

Die Resonanzen sind auf der Probe RW7-1a ermittelt worden, da auf keiner anderen Probe auf allen relevanten Uranmassen ausreichend Signal erzeugt werden konnte. Der Shift der leichteren Isotope ist relativ zur ^{238}U -Resonanz berechnet worden.

$^{238}\text{U} [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta^{234}\text{U} [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta^{235}\text{U} [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta^{236}\text{U} [\text{cm}^{-1}]$
25235,82(36)	0,16(10)	0,06(6)	0,05(3)

6. Schema-Evaluation und Anregungsverhalten

y-Achsenabschnitt > 0 deutet darauf hin, dass eine Sättigung des verwendeten Übergangs zum FES bei sehr geringen Leistungen erfolgte, was mit dem verwendeten Aufbau jedoch nicht dargestellt werden konnte. In Zukunft könnte eine feinere Justage der Laser mit einem entsprechend auflösenden Leistungsmessgerät hier Klarheit schaffen.

6.3. Plutonium

Die Probe RW7-1a wurde schon im Zuge der Doktorarbeit von Linda Hamann am IRS mit rL-SNMS auf Plutonium hin mit dem dreistufigen Anregungsschema A untersucht [71]. Eine Auflistung aller für Plutonium untersuchten Anregungsschemata findet sich in Tabelle 7.1, in der auch die Schemabenennung erläutert wird. Ein leicht abgewandeltes Plutoniummassenspektrum aus dieser Arbeit ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Es sind für das resultierende Spektrum drei verschiedene Massenspektren übereinander gelegt, wie es schon in Abschnitt 6.1 vorgenommen wurde.

Über das Resonanzionisationssignal in roter Farbe ist ein weiteres Spektrum in blau gelegt, bei dem alle Bedingungen, wie Laserleistungen und Positionen, gleich gehalten wurden. Einzig der erste Laser ist von der Resonanz weggestimmt, sodass der nicht-resonante Signalanteil ermittelt werden konnte. Weiter ist ein Spektrum in schwarzer Farbe überlagert, das ohne jegliche Laserleistung aufgenommen wurde, um den verbleibenden Sputteruntergrund zu ermitteln. Aus dem Spektrum wird ersichtlich, dass der nicht-resonante Signalbeitrag jegliche Auswertung bezüglich des Isotops ^{238}Pu unterbunden hat. Der Sputteruntergrund im Massenbereich 235 bis 238 war darüber hinaus stark ausgeprägt und hatte ein Tailing bis in die Plutoniummassenpeaks hinein. Zur Bestimmung des Einflusses bezüglich der nicht ausreichenden Unterdrückung von Uran durch das verwendete Anregungsschema A wurde das Lasersystem auf ein anderes, dreistufiges Anregungsschema umgebaut. Die Übergangsenergien für das Schema B sind, wie auch alle weiteren Übergangsenergien der getesteten Plutoniumanregungsschemata, in Tabelle 7.1 verzeichnet. Bei ersten Testmessungen mit dem Schema B bezüglich der ^{238}U -Unterdrückung ergab sich ein ähnliches Bild, wie für Anregungsschema A, sodass keine ausreichende Unterdrückung von ^{238}U gegenüber ^{238}Pu erzielbar war.

Nach diesen ersten Messungen an der Probe wurden die verwendeten Übergänge vom GS zum FES und von diesem weiter zum SES von Schema B spektroskopisch untersucht, was im Folgenden als Linienscan bezeichnet wird. Beim Durchstimmen der Laserfrequenzen über die bekannten Resonanzen der enthaltenen Plutoniumisotope wurden im Abstand von $0,2\text{ cm}^{-1}$ beim ersten und $0,1\text{ cm}^{-1}$ beim zweiten Übergang Massenspektren angefertigt, um mögliche Ursachen für den hohen nicht-resonanten Untergrund auf der Masse 238 zu finden.

Der Scan über den FES des Anregungsschemas zeigte etwas zuvor nicht Bekanntes. Eine Darstellung findet sich in Abbildung 6.5. In der dreidimensionalen Auftragung der

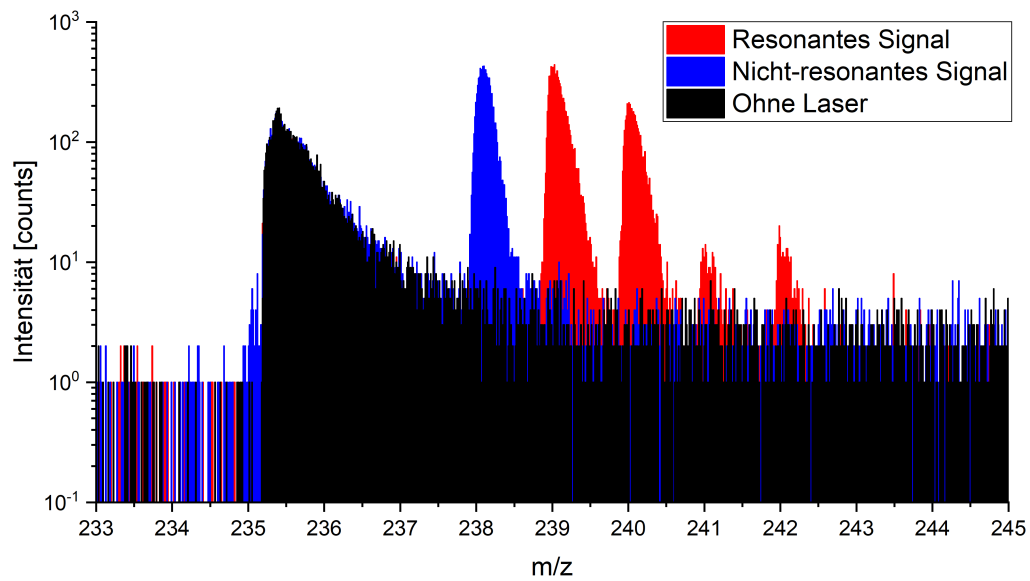


Abbildung 6.4.: **Plutonium-SNMS-Spektrum der Probe RW7-1a**

Die dargestellten Massenspektren sind überlagert, sodass resonantes und nicht-resonantes Signal in rot und blau zusammen mit dem SI-Untergrund in schwarz erkennbar werden. Die Darstellung ist leicht modifiziert aus der Dissertation von Linda Hamann entnommen [71].

Massenspektren über der Wellenzahl und detektierten Ionen, im Folgenden *Counts* genannt, sind in blau umrissen die Plutoniumisotope dargestellt. Die Plutoniumresonanz ist klar erkennbar mit einer Lage bei annähernd $23766,1\text{ cm}^{-1}$, an der die Maxima der jeweiligen Massenpeaks durchlaufen werden. Der bestehende, in roter Farbe eingerahmte Untergrund ist dabei in einem Frequenzbereich von $23764,5\text{ cm}^{-1}$ bis etwa $23766,5\text{ cm}^{-1}$ annähernd konstant bezüglich der Peakflächen. Allerdings erfährt der Massenpeak ab einer Wellenzahl von etwa 23767 cm^{-1} eine resonante Überhöhung. Zu höheren Laserfrequenzen hin ist zusätzlich ein geringes Signal auf der Masse 235 beobachtbar. Dies legt nahe, dass es sich hierbei um eine Uranresonanz handelt, da die Messungen auf einem hauptsächlich aus Uran bestehenden Bernstoffpartikel angefertigt wurden und dieser die Isotope ^{235}U und ^{238}U in einem ähnlichen Isotopenverhältnis beinhaltet, wie es das Signal nahelegt. Da für die Linienscans mit reduzierter Laserleistung gegenüber der in Abbildung 6.4 gezeigten Messung gemessen wurde, kann hierdurch das hohe nicht-resonante Laserionensignal erklärt werden.

Der Linienscan über den SES des Anregungsschemas zeigte, abgesehen von den Resonanzen der einzelnen Plutoniumisotope, keine Auffälligkeiten, vergleiche dazu Abbildung B.10. Lediglich auf der Masse 238 konnte ein über alle Laserfrequenzen bestehender konstanter Untergrund beobachtet werden. Das Signal der Masse 238 ist in roter, die zu Plutonium gehörigen Peaks in blauer Farbe umrandet. Da die Isotope $^{239-242}\text{Pu}$ im Frequenzbereich um $12371,63\pm 0,1\text{ cm}^{-1}$ alle ihr jeweiliges Signalmaximum durch-

6. Schema-Evaluation und Anregungsverhalten

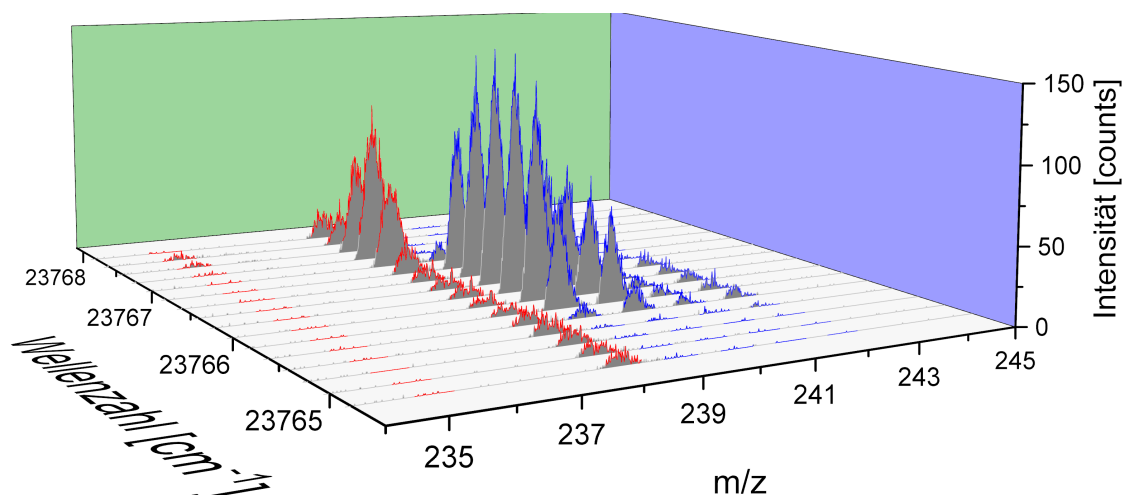


Abbildung 6.5.: **Linienscan über den FES der Plutoniumanregungsschemata A, B und C**

Dreidimensionale Auftragung eines Linienscans des FES der Schemata A, B und C. Auf der x-Achse ist die Masse, auf der y-Achse die Wellenzahl und auf der z-Achse die zugehörigen Counts aufgetragen. In rot umrandet ist der immer vorhandene Untergrund auf der Masse 238, sowie die vermutlichen Uranisotope. In blau umrissen sind die resonanzionisierten Plutoniumisotope auf den Massen 239-242.

laufen, kann geschlossen werden, dass bei den verwendeten Leistungen alle Isotope von Plutonium gleichmäßig ionisiert werden können, wenn von Isotopenfraktionierungseffekten abgesehen wird. Eine detaillierte Auswertung des Anregungsschemas findet sich diesbezüglich in Abschnitt 9.2. Genaue Angaben der zugehörigen Resonanzfrequenzen und eine Übersicht aller verwendeten Pu-Anregungsschemata finden sich in Abbildung 7.1 und der zugehörigen Tabelle 7.1. Für das hier evaluierte Schema B stimmen die Messwerte mit vorangegangenen Arbeiten von Grüning und Kunz zu Plutonium aus Atomstrahlquellen im Rahmen der Unsicherheiten überein [84, 85].

Aufgrund der beobachteten Uranresonanz bei 23767 cm^{-1} wurde durch das IPH in der MABU an der JGU Mainz eine Anregungsschemaentwicklung für Plutonium mit einem anderen FES vorgenommen. Hierbei war das Ziel, ein Anregungsschema mit erhöhter Selektivität von Plutonium gegenüber Uran zu entwickeln, um eine eindeutige Detektion aller Plutoniumisotope zu ermöglichen. Eine vertiefte Auswertung findet sich im zugehörigen Kapitel 7.

Neben der plutoniumnahen Uranresonanz ist ein Einfluss des Extraktionsfeldes auf die Lage der Plutoniumresonanzen hin untersucht worden, welches mit 1 kV/mm die Linien verschieben könnte. Daher wurden Linienscans des FES, SES und TES von Anregungsschema B vorgenommen, wobei die Messungen so erfolgten, dass beim ersten Durchgang die Laserpulse vor und bei den zweiten Messungen während des eingeschalteten Extrak-

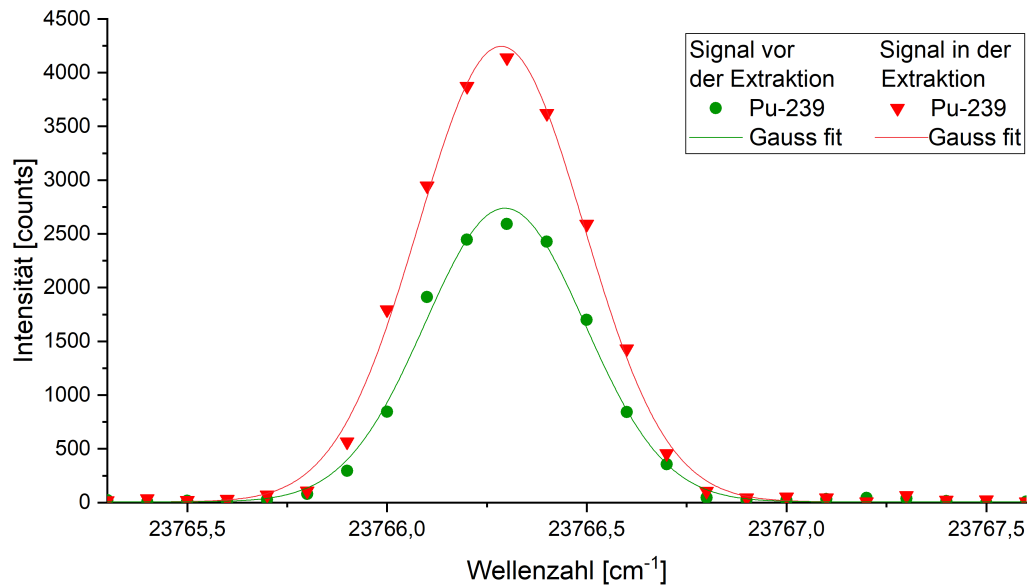


Abbildung 6.6.: **Linien scan über den FES der Plutoniumschemata A, B und C mit variiertem Laserdelay**

Getestet wurde neben der Lage von Resonanzen der verschiedenen Isotope, ob die zeitliche Lage der Laserpulse relativ zum Extraktionspuls durch die vergleichsweise starken Felder von 1 kV/mm einen Einfluss auf das isotopensignal haben. Im Rahmen der Unsicherheit stimmen die Lagen der Resonanzen überein. Der untersuchte Übergang zum FES bei 23766 cm^{-1} dient für mehrere Plutonium-Anregungsschemata als erster Übergang, siehe dazu Abbildung 7.1.

tionsfeldes die Atome ionisierten. Die resultierenden Frequenzspektren sind in den Abbildungen 6.6 für den FES, B.7 und B.8 für den SES und TES zu finden. Für alle Übergänge der Isotope konnte hierbei keine spektrale Verschiebung der Resonanzen in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Extraktion beobachtet werden. Jedoch gibt es einen Unterschied von annähernd einem Faktor 2 bezüglich Signalintensität und Massenauflösung der einzelnen Isotopensignale. Werden die Atome vor dem Beginn des Extraktionspulses ionisiert, so sind sowohl die Massenauflösung, als auch die Zählraten der einzelnen Isotope niedriger, als bei einer Ionisation während des eingeschalteten Extraktionsfeldes. Die unterschiedlich hohen Zählraten können Abbildung 6.6 entnommen werden. Diese Beobachtungen stimmen mit Simulationen und Messergebnissen der Dissertation von Michael Franzmann überein [26].

6.4. Americium

Zu Beginn dieser Arbeit war noch keine resonante Laser-SNMS von Americium an Partikeln vorgenommen worden. Lediglich Spektroskopie an monoisotopen Proben, entweder an ^{241}Am oder ^{243}Am , ist bereits im Rahmen anderer Arbeiten an Atomstrahlquellen erfolgt [45, 86, 87]. Als Ausgangspunkt für Americium-SNMS-Analysen von Partikelproben

6. Schema-Evaluation und Anregungsverhalten

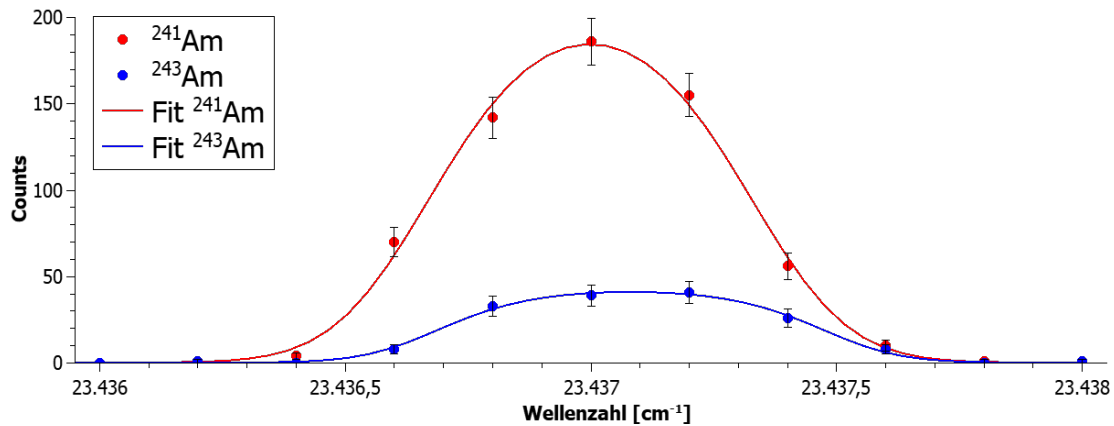


Abbildung 6.7.: **Linienscan über den FES für Americium-SNMS**

Dargestellt ist ein Linienscan über den FES aller für Americium verwendeten Anregungsschemata. Der Scan wurde auf der Brennstoffpartikelprobe RW7-1a angefertigt. Zu erkennen ist die nahezu identische Lage der Resonanz beider in signifikantem Maße enthaltenen Americiumisotope bei 23437 cm^{-1} .

wurde daher ein dreistufiges Anregungsschema mit den in Tabelle 6.3 aufgelisteten Übergangsenergien gewählt. Es sind Linienscans für die drei Übergänge angefertigt worden, da die Isotopieverschiebungen für das gewählte Anregungsschema bislang nicht untersucht worden sind. Dazu sind die jeweiligen Peakflächen von $^{241,243}\text{Am}$ aus den von einer Partikelprobe erzeugten Massenspektren über den zugehörigen Frequenzen aufgetragen. Die resultierenden Spektren sind für den FES in Abbildung 6.7 und für den SES und TES im Anhang in den Abbildungen B.13 und B.14 gezeigt.

Das Ergebnis des Scans für den FES zeigt, dass die Resonanzen der beiden Hauptisotope mit einer geringen Differenz von knapp 3 GHz dicht beieinander liegen und durch die Bandbreite der Ti:Sa-Laser überdeckt werden können. Die Frequenzen der Resonanzen für ^{241}Am und ^{243}Am sind in Tabelle 6.4 aufgelistet. Aufgrund der geringen Verschiebung der einzelnen Isotopenresonanzen erweist sich der FES mit 23437 cm^{-1} somit für Laser-SNMS an Americium als geeignet. Hingegen ist der Shift zwischen den Resonanzen beim Über-

Tabelle 6.3.: **Verwendete Übergangsenergien für die Resonanzionisation von Americium**

Das verwendete dreistufige Anregungsschema ist der Dissertation von Sebastian Raeder entnommen [45]. Die Übergangsenergien sind für ^{241}Am optimiert, ein möglicher Isotopenshift zwischen ^{241}Am und ^{243}Am wurde in der zitierten Arbeit nicht untersucht.

FES [cm ⁻¹]	SES [cm ⁻¹]	TES [cm ⁻¹]	Gesamtenergie [cm ⁻¹]
23436,98	11496,26	13341,34	48274,58

gang sowohl vom FES zum SES, als auch vom SES in den TES von ^{241}Am und ^{243}Am mit annähernd 15 GHz größer als die Linienbreite der verwendeten Laser. Daher ist mit diesem dreistufigen Anregungsschema eine gleichberechtigte und gleichzeitige Ionisation aller Americiumisotope nicht möglich. Daher sind die in Abschnitt 8 beschriebenen Entwicklungen für eine Resonanzionisation von Americium durch die Arbeitsgruppe Larissa des IPH der JGU Mainz vorgenommen worden.

Tabelle 6.4.: **Ermittelte Übergangsenergien für die beiden Americiumhauptisotope**

Aufgelistet sind die in dieser Arbeit ermittelten Lagen der Resonanzen für die beiden Hauptisotope ^{241}Am und ^{243}Am mit dem zugehörigen Isotopenshift.

Isotop	FES [cm^{-1}]	SES [cm^{-1}]	TES [cm^{-1}]	Gesamtenergie [cm^{-1}]
Am-241	23436,99	11496,21	13341,24	48274,44
Am-243	23437,08	11495,71	13341,78	48274,57
Δ	0,09	0,50	0,54	

6.5. Einfluss der Laser-induzierten Erwärmung auf das Probenmaterial

Bei einem weiteren für diese Arbeit vorgenommenen Experiment, das auf nicht veröffentlichten Experimenten am *Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)* beruht, wurde ein Partikel der direkten Strahlung eines Infrarotlasers ausgesetzt, ohne dabei eine Sputterquelle zur Atomerzeugung von der untersuchten Probe zu verwenden. Ziel des Tests war eine Untersuchung der Auswirkung von Wärmeeintrag durch direkte Laserstrahlung in Partikelproben bei Messungen. Da die Infrarotlaser für eine Resonanzionisation gegenüber den frequenzverdoppelten Lasern mit vergleichsweise hohen Leistungen im Bereich einiger 100 mW betrieben werden, erfolgte der Versuch mit einem Nahinfrarotlaser mit 11496 cm^{-1} , entsprechend 869,87 nm Wellenlänge.

Zuerst wurde für den Test ein Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)-Spektrum der Probe aufgenommen, sodass die hierfür verwendete Probe die zur Ionenextraktion erforderliche Position unter dem TOF hatte. Danach wurden alle Spannungen der PI-Quelle und der Quellenheizstrom auf 0 A gesetzt, sodass keine Primärionen mehr erzeugt wurden, die Quellennetzteile jedoch eingeschaltet waren. Die Parameter des TOF wurden auf den für SNMS erforderlichen Spannungswerten belassen. Die PI-Quelle musste für das Experiment eingeschaltet bleiben, damit eine Analyse von Ionen mit dem TOF des SIMS prinzipiell möglich ist, da eine Analyse softwareseitig unterbunden ist, wenn die LMIG nicht betrieben wird. Der Partikel wurde nach der Justage in den Fokus des IR-Lasers verschieden hohen Laserleistungen ausgesetzt.

Die verwendete Probe CP-003 ist in steigender Abfolge den in Abbildung 6.8 angege-

6. Schema-Evaluation und Anregungsverhalten

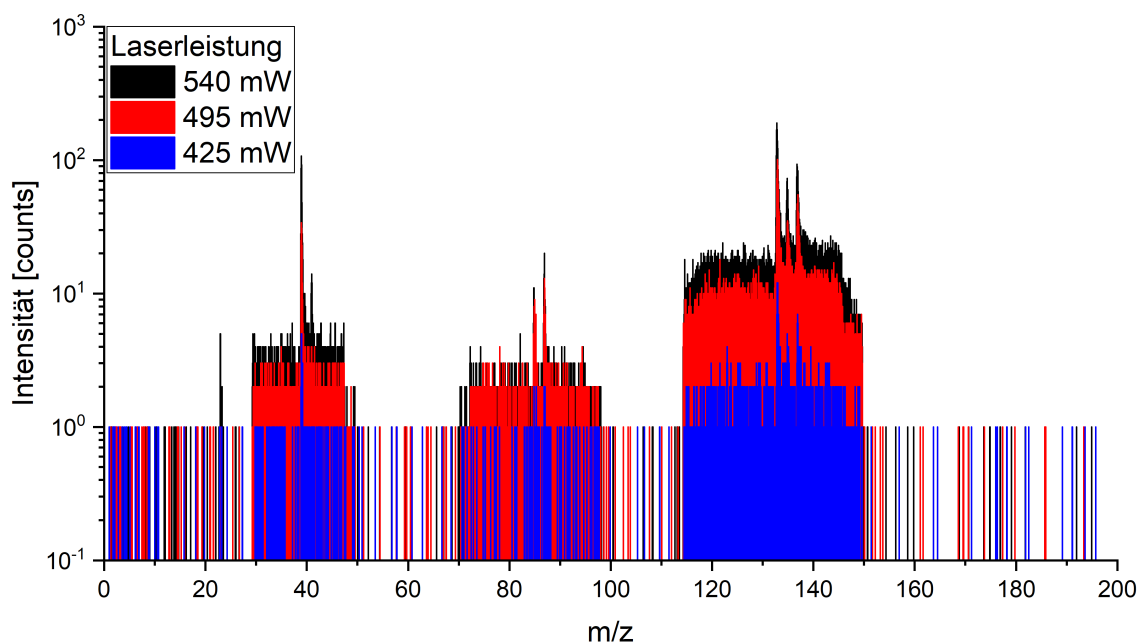


Abbildung 6.8.: **Massenspektrum eines Partikels im Fokus eines IR-Lasers**

In dem Massenspektrum sind bei unterschiedlichen Laserleistungen ohne Verwendung einer Sputterquelle erfasste Ionensignale übereinander gelegt. Erkennbar ist, dass mit steigender Laserleistung das resultierende Ionensignal stieg. Die Ionen wurden dabei in Blöcken, die der Länge des Extraktionspulses entsprechen, mit zusätzlichen Überhöhungen in Form von Massenpeaks um Kalium, Rubidium und Cäsium erfasst.

benen Laserleistungen von 425 mW, 495 mW und 540 mW ausgesetzt worden. Die Laserleistungen wurden hierbei, wie für alle Experimente, vor der Eintrittslinse in das SIMS gemessen. Genaue, auf die Probe einwirkende Leistungen konnten aufgrund der Positionierung im Hochvakuum hierdurch nur abgeschätzt werden. Nach einer Zeit von etwa 30 Minuten ist ab einer Laserleistung von 425 mW ein erstes Ionensignal erfasst worden. Zuerst wurden Ionen im Massenbereich um 130 detektiert, was dem blauen Massenspektrum in Abbildung 6.8 zu entnehmen ist. Mit steigender Laserleistung nahm das Signal zuerst auf den Massen 133, 135 und 137 zu. Weiter waren ab einer Leistung von 500 mW Peaks auf den Massen 39, 85 und 87 zu erkennen. Insgesamt war der Partikel zwei Stunden im Fokus des Lasers positioniert.

Die Kalibration der Massenspektren erfolgte bei dem Experiment aufgrund der Annahme, dass es sich bei dem ersten Peak auf Masse 39 um ^{39}K und bei den letzten um die Isotope $^{133,135,137}\text{Cs}$ handelt. Die verwendete Methode war nicht elementselektiv und es konnten keine normalerweise vorhandenen Massenpeaks für eine Kalibration herangezogen werden, weshalb diese Vermutung an dieser Stelle nicht bestätigt werden konnte. Jedoch lag die vorgenommene Zuordnung nahe, da die Isotope der leicht ionisierbaren Alkalimetalle in abgebrannten Brennstoffproben vorkommen. Weiter wiesen die Isotopenverhältnisse Be-

sonderheiten bezüglich der relativen Isotopenanteile der jeweiligen Elemente auf. Cäsium besteht normalerweise nur aus dem stabilen Isotop ^{133}Cs , jedoch werden bei Kernspaltungen auch die langlebigen, radioaktiven Isotope ^{135}Cs und ^{137}Cs erzeugt. Selbiges gilt für die Rubidiumisotope ^{85}Rb und ^{87}Rb , vergleiche dazu Abschnitt 3.3. Im natürlichen Verhältnis hat das Isotop ^{85}Rb den Hauptanteil von gut 72 % [58]. Aus den bei hohen Laserleistungen gewonnenen Massenspektren kann der relative Anteil von ^{85}Rb jedoch auf annähernd 30 %, abgeschätzt werden, was den jeweiligen Spaltquerschnitten der Isobaren 85 und 87 entspricht, weshalb eine Erzeugung von Rubidium durch Kernspaltung und somit die Zuordnung plausibel erscheinen lässt.

Für eine Verdampfung von Natrium aus der Probe heraus reichte die Laserleistung dem Anschein nach nicht aus, da in dem Massenbereich erst ab vergleichsweise hohen Lichtintensitäten ein geringes Signal auf Masse 23 erfassbar wurde. Für ein kontinuierliches Ausdampfen der Alkalimetallionen spricht der einem Rechteckprofil folgende Untergrund, in denen die Alkalimetallpeaks liegen. Die korrespondierenden Zeiten zwischen Beginn und Ende des Untergrundes sind bei allen drei Bereichen gleich lang. Sie entsprechen der Länge des Extraktionspulses und wurden wahrscheinlich von kontinuierlich ionisierten Alkalimetallatomen erzeugt.

Nach dem Experiment ist weiter ein SI-Massenspektrum von der Probe angefertigt worden, das einen ähnlichen Ausschnitt der Sputterfläche wie ein vor dem Experiment angefertigtes Massenspektrum hatte. Die Massenspektren der Probe CP-003 vor und nach dem Experiment sind mit identischer Messzeit aufgenommen worden. Auffällig an den SI-Massensignalen nach dem Experiment ist, dass bis auf die Signale der Uran- und Alkalimetallisotope alle anderen Peakflächen im Vergleich zu vor dem Wärmeeintragsexperiment stark abgenommen haben, vergleiche dazu Abbildung 6.9. Diese Beobachtung könnte einerseits dadurch erklärt werden, dass der Wärmeeintrag in den Partikel die radioaktiven Isotope aus dem Partikelinneren, oder zumindest den äußeren Schichten heraus, an die Oberfläche diffundieren lassen hat. Andererseits könnten durch die Wärme auch organische Verbindungen von der Oberfläche entfernt worden sein. Zu den korrespondierenden Massenintervallen der Alkalimetall- und Wolframisotope, sowie den Uranoxiden sind aus den Messdaten SI-Bilder generiert worden, die in Abbildung 6.10 zu finden sind. Vor dem Experiment konnte auf dem Partikel lediglich ein geringes Signal der Rubidium- und Cäsiumisotope gewonnen werden. Von der Nadel aus Wolfram stammte hierbei nahezu kein Signal.

Die SI-Bilder nach dem Erwärmen zeigen, dass sich die Alkalimetallionen an Oberflächen der Probe und des Probenträgers, sowie an der Nadel niedergeschlagen haben. Es konnten auf dem Partikel die Isotope weit stärker als vor der Laserleistungseinwirkung detektiert werden. Allerdings war die Intensität nicht so hoch wie auf dem Nadelschaft, der anhand des Wolframsignals identifiziert werden konnte. Durch die Lage der neu im Massenspektrum hinzugekommenen Peaks auf den Massen 85, 87, 133, 135 und 137 kann

6. Schema-Evaluation und Anregungsverhalten

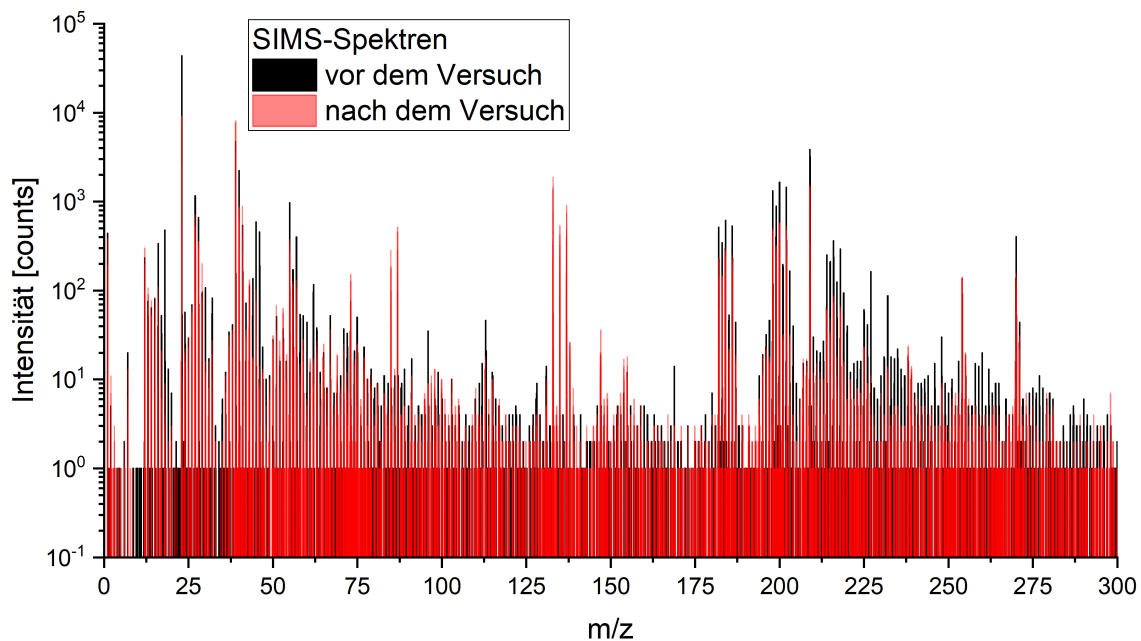


Abbildung 6.9.: **Massenspektrum einer Probe nach der Positionierung im Fokus eines IR-Lasers**

Das Massenspektrum zeigt das SI-Signal vor und nach dem Positionieren des Partikels im Fokus eines IR-Lasers. Auffällig ist eine Abnahme aller Signalintensitäten bis auf die Massen der Alkalimetall- und der Uranisotope, sowie deren Oxide.

von einer korrekten Kalibration der Massenspektren in Abbildung 6.8 ausgegangen werden. Es handelt sich allem Anschein nach um Rubidium- und Cäsiumisotope, die durch Kernspaltung von ^{235}U im Brennstoff erzeugt wurden. Hierfür sprechen die relativen Isotopenverhältnisse sowohl von Rubidium, als auch von Cäsium, die den Verhältnissen der Spaltquerschnitte ihrer zugehörigen Isobaren entsprechen. Im Fall von Cäsium stimmt das ermittelte Verhältnis der Isotope $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ von 0,59(1) darüber hinaus mit berichteten Verhältnissen von 0,58(4) für den Chernobylreaktorblock 4 im Rahmen der Unsicherheit überein [88, 89]. Somit kann dies als ein erster Nachweis des Isotops ^{135}Cs in einem Kernbrennstoffpartikel angesehen werden, ohne diesen einer aufwändigen Probenpräparation zu unterziehen oder sogar aufzulösen. Da dieses Isotop nur unter hohem Aufwand und ausschließlich massenspektrometrisch nachweisbar ist, stellt hier die erfolgte Methode in Kombination mit SIMS eine wichtige Alternative zu anderen bisher verwendeten Methoden dar. Ein Nachweis für die richtige Zuordnung der Peaks könnte über die erfolgte SIMS-Messung hinaus durch SNMS bezüglich Cäsium an den entsprechenden Proben erfolgen. Ein Anregungsschema für Cäsium wurde hierfür in der Masterarbeit von Vincent Degner erarbeitet und untersucht [90].

Als Ergebnis des Tests ist festzuhalten, dass der Fokus der Resonanzionisationslaser nicht für lange Zeit auf die Partikelproben justiert werden sollte. Wenn ein gezieltes Er-

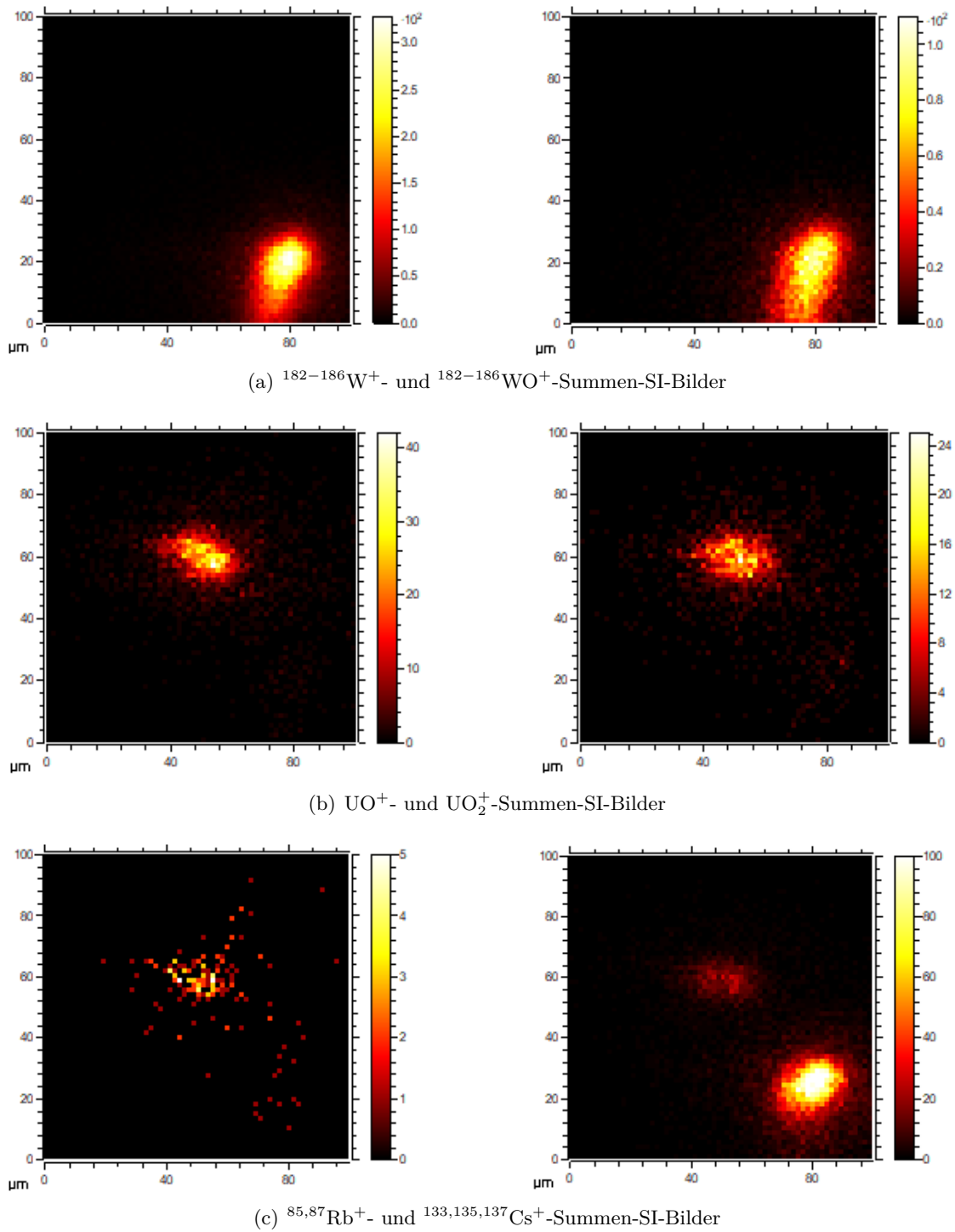


Abbildung 6.10.: **SI-Bilder von der Probe CP-003 vor und nach dem Wärmeeintragsexperiment**

Die drei Bilder auf der linken Seite zeigen SI-Bilder der Probe vor dem Einwirken der Laserleistung von den darunter angegebenen Massenintervallen. Sie gehören zum in schwarz dargestellten Massenspektrum in Abbildung 6.9. Die SI-Bilder auf der rechten Seite sind Summenbilder der gleichen Massenintervalle, sind jedoch dem Massenspektrum nach der Erwärmung in roter Farbe der gleichen Abbildung zuzuordnen.

6. Schema-Evaluation und Anregungsverhalten

wärmen einer Probe zum Abdampfen der enthaltenen Alkalimetalle erwünscht ist, kann jedoch darauf zurückgegriffen werden. Darüber hinaus sollte die Leistung jedes einzelnen Lasers nur so hoch wie nötig gewählt werden, um unerwünschten Wärmeeintrag so gering wie möglich zu halten.

7. Schemaoptimierung und -Anpassung für Plutonium

Ausgehend von den Analysen zur Resonanz von Plutonium bei 420,7 nm und der Entdeckung der nahen Uranresonanz wurden am IPH der JGU Mainz in der Arbeitsgruppe von Prof. Wendt neue Anregungsschemata für Plutonium entwickelt. Für eine bessere Übersicht sind alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schemata in Abbildung 7.1 eingezeichnet und benannt worden. Die Wellenzahlen der zugehörigen Übergänge für die jeweiligen Schemata sind weiter in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die unterschiedlichen Farben der Pfeile in Grafik 7.1 dienen dabei der Übersicht und Unterscheidung der einzelnen Schemata und haben keine weitere Bedeutung.

Durch Spektroskopie an Plutonium mit zwei frequenzverdoppelten Lasern in der MABU wurden zweistufige Anregungsschemata erarbeitet. Ausgehend von bekannten, vom Grundzustand von Plutonium ausgehenden, Resonanzen mit hohen Übergangswahrscheinlichkeiten wurden SES in Form von AIs mit Hilfe der Atomstrahlquelle gesucht, mit denen eine Unterdrückung von Uran bei gleichzeitiger, effizienter Ionisation von Plutonium erfolgen kann. Dies sind die Schemata C bis G. Darüber hinaus wurde ein möglicher neuer FES gesucht, der keine Uranresonanz in seiner Nähe hat. Dazu wurden, neben Spektroskopie an Plutonium, in einer Uran-Plutonium-Mischprobe die zur Resonanzionisation verwendeten Laser auch in Bezug auf Uran gescannt. Ausgehend von dem dabei gefundenen FES wurden das zweistufige Schema H und das dreistufige Schema I entwickelt.

Die am IRS und am IPH verwendeten Atomquellen unterscheiden sich grundlegend. Das Laser-SNMS-System des IRS beruht auf einem Sputterprozess, bei dem durch Energieeintrag und Stoßkaskaden unter anderem Atome aus Festkörpern herausgeschlagen werden. Hierdurch können die erzeugten Atome in thermisch angeregte Zustände gelangen oder aber im Grundzustand von der Probenoberfläche abgesputtert werden. Eine genaue Verteilung ist für die betrachteten Elemente derzeit nicht bekannt, jedoch könnte durch Experimente, wie sie am Beispiel für Uran in Savina et al. beschrieben sind [83], hierfür eine Abschätzung erfolgen.

Die MABU besitzt hingegen als Atomquelle einen heizbaren Graphitofen im Hochvakuum, in dem eine Probe des zu untersuchenden Elements auf die jeweilige Verdampfungstemperatur gebracht wird. Die Proben werden in reduzierend wirkende Metallfolien aus Titan, Hafnium oder Ähnlichem verpackt, sodass aus der so hergestellten Probe redu-

7. Schemaoptimierung und -Anpassung für Plutonium

zierte und damit neutrale Atome aus den ursprünglich eingesetzten kationischen Salzen entstehen. Aufgrund der im Vergleich zum Sputtern geringeren induzierten Energieverteilung ist davon auszugehen, dass die Atome zu einem wesentlich höheren Anteil in den Grundzustand gelangen [26, 45].

Tabelle 7.1.: **Übergangsenergien der verwendete Schemata für die resonante Anregung von Plutonium**

Neben der Schemabezeichnung sind die Energien der verwendeten Übergänge in cm^{-1} angegeben. Zusätzlich ist die Gesamtenergie des Zielzustands angegeben. Alle Übergänge führen am Ende zu AI-Resonanzen.

Schema	FES [cm^{-1}]	SES [cm^{-1}]	TES [cm^{-1}]	Gesamtenergie [cm^{-1}]
A	23766,11	11802,584	13329,143	48897,841
B	23766,11	12371,63	12653,665	48791,409
C	23766,11	25089	-	48855,11
D	24188,70	24690,36	-	48879,06
E	24188,70	24482,2	-	48670,90
F	24188,70	24554	-	48742,70
G	24188,70	24917,92	-	49106,62
H	23037,43	25776	-	48813,43
I	23037,43	13453,17	12645,03	49135,63

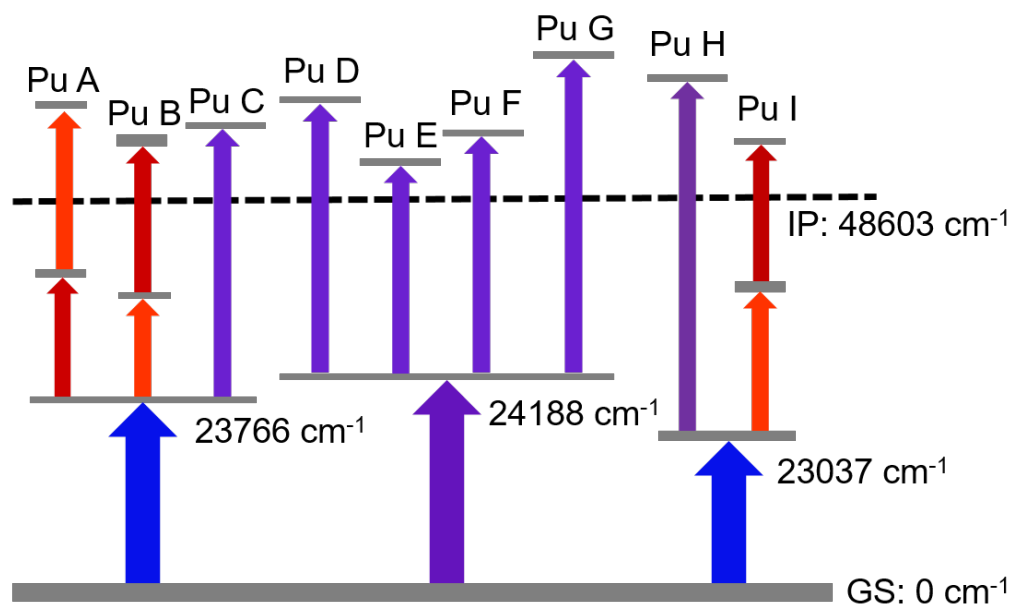


Abbildung 7.1.: **Schematische Übersicht aller verwendeten Plutoniumanregungsschemata**

Die Schemata sind nach ihrem ersten Übergang sortiert und anschließend in zweistufig und dreistufig unterteilt.

7.1. Zweiphotonenanregung von Plutonium

Durch Spektroskopie an der Uran-Plutonium-Mischprobe sind Resonanzen von Plutonium ermittelt worden, die in der MABU keine interferierenden Uranresonanzen aufweisen. Es wurde dazu von der Resonanz des Übergangs zum FES mit einer Wellenlänge von 420,7 nm, entsprechend 23766 cm^{-1} , der dreistufigen Schemata A und B ausgehend mit einem frequenzverdoppelten Gitter-Ti:Sa spektroskopiert. Darüber hinaus wurden zwei weitere Resonanzen für einen möglichen FES neuer Schemata gewählt. Die erste Resonanz liegt bei etwas höherer Energie mit einer Wellenlänge von 413,4 nm, umgerechnet etwa 24188 cm^{-1} . Die zweite Resonanz liegt bei niedrigerer Energie mit umgerechnet 23037 cm^{-1} . Alle drei Übergänge gehen vom Grundzustand aus und besitzen ein ΔJ von 1 [91].

Ausgehend von diesen Resonanzen sind verschiedene Übergänge in AIs gefunden worden, die in Kombination die zweistufigen Schemata C bis H ergeben, vergleiche dazu Tabelle 7.1. Das Schema C ist dabei das einzige mit der bisher verwendeten FES-Resonanz bei 420,7 nm. Ein Ziel der zweistufigen Anregung war neben einer effizienten Resonanzionisation von Plutonium die Unterdrückung der isobaren Interferenzen durch ^{238}U und ^{241}Am . Alle Schemata wurden daher an der Probe RW7-1a auf ihr Anregungsverhalten hin getestet.

Als erstes wurde das Anregungsverhalten jeweils eines Lasers untersucht, wobei der jeweils andere geblockt war. Hierzu wurden die Laserleistungen der einzelnen Laser so gewählt, dass mit beiden Lasern auf Resonanz das Plutoniumsignal gesättigt war. Die zugehörigen Sättigungsleistungen finden sich im Anhang in Tabelle B.1. Die Sättigungsleistung für den ersten Übergang von Schema C war in einer vorangegangenen Arbeit ermittelt worden [26], sodass nur die Sättigungsleistung des zweiten Übergangs bestimmt werden musste. Sie liegt bei etwa 3 mW, weshalb die Messungen mit 4 mW im ersten und 8 mW im zweiten Übergang vorgenommen wurden.

In Abbildung 7.2 ist ein Massenspektrum mit den resultierenden Signalen der einzelnen Laser für Schema C dargestellt. Es ist ersichtlich, dass beide Laser allein nicht ausreichen, um bei den verwendeten Leistungen Plutonium zu ionisieren. Lediglich ein um drei Größenordnungen geringerer nicht-resonanter Untergrund war für Plutonium zu beobachten. Jedoch war auf der Masse 238 ein beständiges Signal sowohl mit dem ersten, als auch mit dem zweiten Laser zu erkennen. Daher ist das Schema C für eine Unterdrückung von Uran gegenüber Plutonium ungeeignet. Das starke Tailing des SI-Untergrunds rührte von dem zu gering gewählten Extraktionsdelay von lediglich 550 ns her. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass dieses Anregungsschema für analytische Messungen von Plutonium nur eingeschränkt verwendbar ist. Wenn lediglich die Isotope ^{239}Pu bis ^{242}Pu von Interesse sind, ist eine Verwendung möglich. Jedoch wird ein Nachweis des Isotops ^{238}Pu durch den nicht-resonanten Untergrund von ^{238}U unterbunden.

Die zweistufigen Schemata D bis G verwenden alle den selben ersten Übergang und un-

7. Schemaoptimierung und -Anpassung für Plutonium

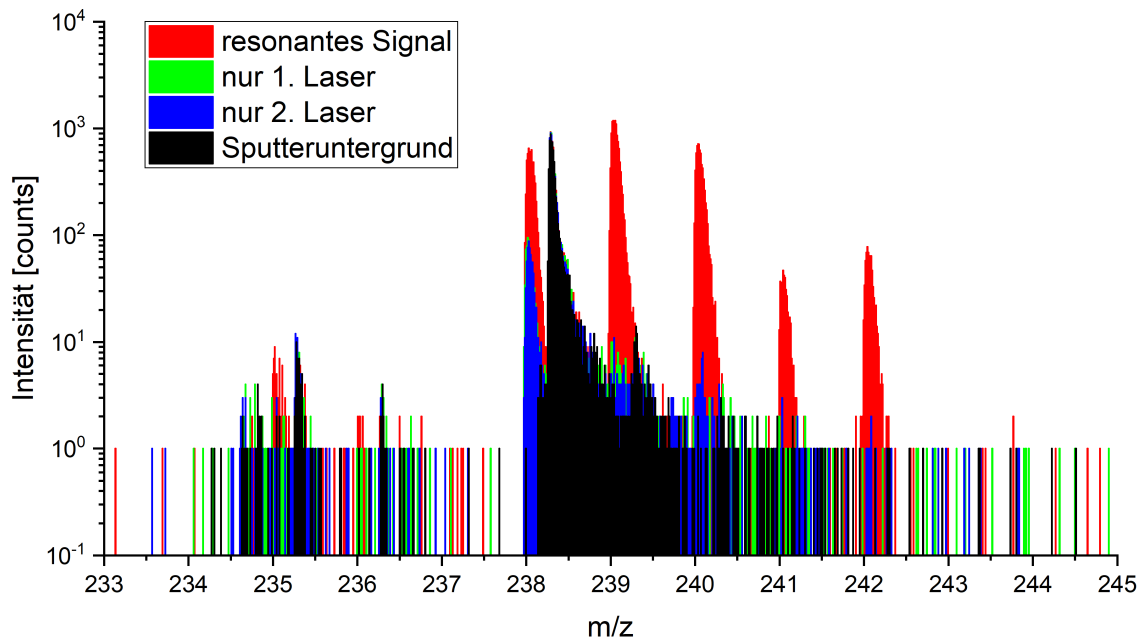


Abbildung 7.2.: **Zweistufiges Anregungsschema C für Plutonium**

Dargestellt ist der Einfluss der einzelnen Laser des Schemas C auf das Gesamtsignal. Es ist neben dem Resonanzionisationssignal mit beiden Lasern auf Resonanz und dem Sputteruntergrund ohne Laser jeweils ein Massenspektrum mit nur einem der beiden Laser überlagert worden. Das Spektrum mit dem Laser zum FES ist in grün, das mit dem Laser zum SES in blau dargestellt. Das Uransignal ist eindeutig durch Peaks auf den Massen 235 im resonanten und 238 sowohl im resonanten, als auch den nicht-resonanten Spektren erkennbar.

terscheiden sich nur in der Wahl des zweiten Übergangs zu unterschiedlichen AI-Resonanzen. Schema D wurde hierbei für eine effiziente Resonanzionisation von Plutonium entwickelt, die Schemata E, F und G nur bezüglich der Signalabhängigkeit des korrespondierenden ΔJ der Übergänge vom FES zum SES untersucht. Daher wird an dieser Stelle nur das Ionisationsverhalten von Schema D ausgeführt. Für die Schemata E, F und G wird auf den Abschnitt 9 verwiesen.

Für die Resonanz zum FES wurde, wie auch für die anderen Schemata, ein Linienscan angefertigt, da die Spektroskopie in der MABU an einer monoisotopen ²⁴⁴Pu-Probe vorgenommen worden war, für das Messsystem am IRS jedoch die Isotope 239 bis 242 von Relevanz sind. Als Laserwellenlänge wurde nach dem Linienscan zur Überdeckung aller relevanten Plutoniumisotope 413,416 nm gewählt, was 24188,70 cm⁻¹ entspricht. Genau wie für Schema C ist der Einfluss der einzelnen Laserwellenlängen auf das resultierende Signal untersucht worden. Das Ergebnis für Schema D ist im Massenspektrum in Abbildung 7.3 dargestellt. Es fällt auf, dass schon der erste Laser allein ein starkes Plutoniumsignal bewirkt, vergleiche hierzu auch Abbildung B.9. Wurde der Laser von der Resonanz ver-

stimmt, so war dieses Signal nicht beobachtbar, was die Eindeutigkeit des Plutoniumsignals belegt.

Ein Problem bei diesem Schema stellen jedoch sowohl der erste, als auch der zweite Übergang dar. Beide bewirkten jeweils allein ein starkes, nicht-resonantes Signal auf den Massen von Uran. Hervorgerufen werden könnte dies jeweils durch eine nahegelegene, bislang unbekannte Uranresonanz oder durch starke, nicht-resonante Ionisation durch die energiereichen Photonen. Zusätzlich kommt für den ersten Laser eine nahresonante Anregung von Uran durch eine Resonanz bei $24185,8 \text{ cm}^{-1}$ in Frage [92].

Das letzte zweistufige Anregungsschema H wurde bezüglich des Anregungsverhaltens nicht getestet, da die Schemata C bis G keine Unterdrückung von Uran zeigten. Durch die im Vergleich zu den anderen Schemata höchste Photonenenergie im zweiten Übergang war eine signifikante nicht-resonante Ionisation von Uran zu erwarten. Auch zeigt die im nächsten Abschnitt 7.2 folgende Evaluation des dreistufigen Anregungsschemas I mit dem selben ersten Übergang wie Schema H, dass eine Unterdrückung selbst ohne den UV-Laser von Schema H nicht erzielbar war.

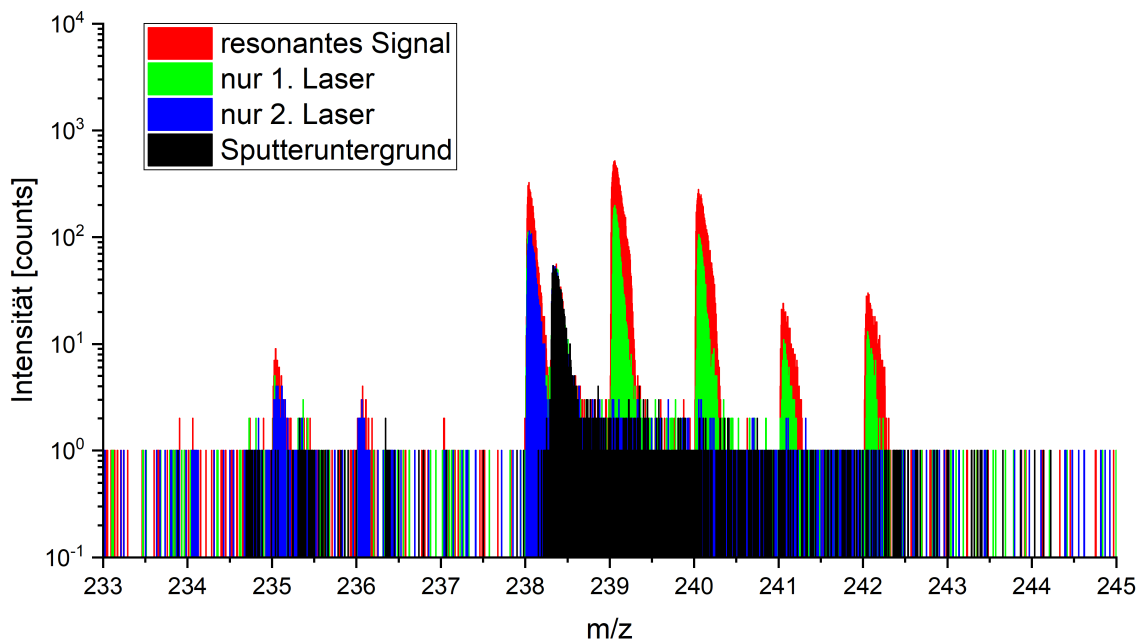


Abbildung 7.3.: **Zweistufiges Anregungsschema D für Plutonium**

Dargestellt ist der Lasereinfluss auf das resultierende Signal für Schema D. Es ist, wie in Abbildung 7.2, neben dem Resonanzionisationssignal und dem Sputteruntergrund ohne Laser jeweils ein Massenspektrum mit nur einem der beiden Laser überlagert worden. Das Spektrum mit dem Laser zum FES ist in grün, das mit dem Laser zum SES in blau dargestellt. Es fällt auf, dass der zweite Laser lediglich eine Überhöhung des vom ersten Laser hervorgerufenen Plutoniumsignals bewirkte. Ohne den ersten Laser ist kein Signal von Plutonium, jedoch von Uran ersichtlich. Eine Unterdrückung von Uran ist mit diesem Schema daher nicht erzielbar.

7.2. Dreiphotonenanregung von Plutonium

Insgesamt sind drei verschiedene dreistufige Anregungsschemata auf ihr Anregungsverhalten von Plutonium getestet worden. Neben den bereits in Abschnitt 6.3 eingeführten Schemata A und B ist das dritte Schema I getestet worden, vergleiche hierzu Tabelle 7.1. Für die Schemata A und B wird der gleiche FES genutzt. Ausgehend von diesem findet eine weitere Anregung über verschiedene SESs in wiederum unterschiedliche AIs statt. Die zugehörigen Übergangsenergien sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Der FES des dritten Schemas I hat eine andere Energie und ist der gleiche Zustand, wie er für das zweistufige Anregungsschema H genutzt wird. Zuerst sind Sättigungsleistungen für alle drei Resonanzen bestimmt worden, um einen Überblick für das Unterdrückungsverhalten von Uran zu gewinnen. Durch sukzessive Reduzierung der jeweiligen Laserleistungen sind die Kurven für den FES, in Abbildung 7.4 gezeigt, sowie für den SES und TES aufgenommen worden. Letztere finden sich im Anhang in Abbildung B.11.

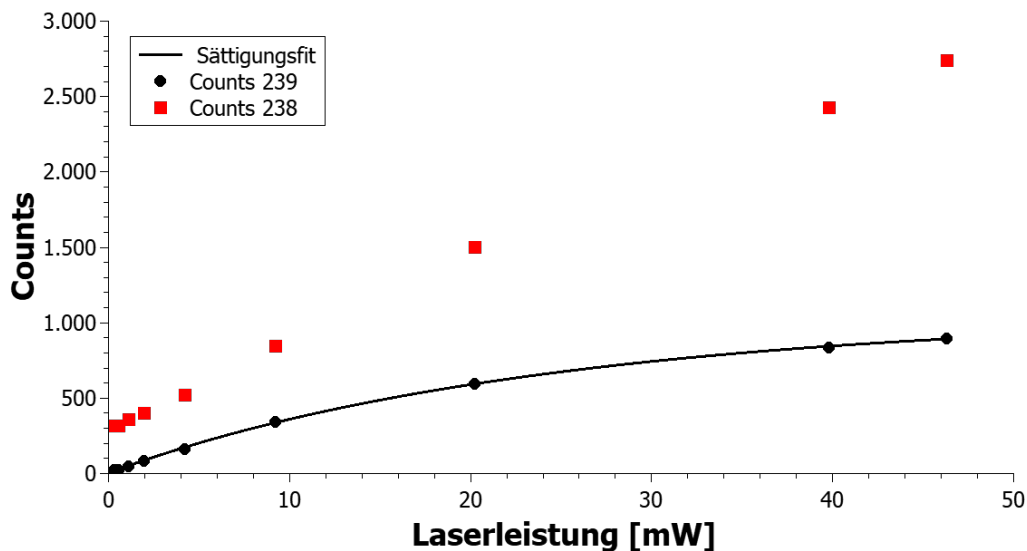


Abbildung 7.4.: **Sättigungsverhalten des FES von Plutoniumschema I**

Der Graph zeigt das gewonnene Ionensignal aufgetragen über der Leistung des Lasers zum Übergang vom Grundzustand in den FES. Die in schwarz gezeigten Datenpunkte stellen die Peakfläche von Masse 239 mit einem Fit zur Ermittlung der Sättigungsleistung nach Gleichung 2.9 dar. In roter Farbe sind die Peakflächen der Masse 238 dargestellt, wobei es sich um Uran handeln dürfte.

Die Sättigungsleistung des FES wurde durch einen Fit gemäß Gleichung 2.9 ermittelt und beträgt 47(17) mW. Zusätzlich wurde das Signal auf der Masse 238 mit in den Graphen aufgenommen, wobei hier von nicht-resonant ionisiertem Uran als Quelle des Signals auszugehen ist. Diese Annahme ergibt sich aufgrund dem in Abbildung B.12 gezeigten Massenspektrum, in dem zusätzlich eine Häufung an Counts auf Masse 235 zu erken-

nen ist. Es zeigte sich, dass selbst ohne einen signifikanten Einfluss des ersten Lasers ein wesentlich stärkeres Signal auf Masse 238 erhalten wird, als auf Masse 239. Das gleiche Verhalten ergab sich auch für den zweiten und dritten Übergang, vergleiche dazu Abbildung B.11 im Anhang. Zwar sind die Sättigungsleistungen der Übergänge gering, liefern jedoch im Vergleich zur Masse 238 sehr geringes Signal. Zusammenfassend kann daher gesagt werden, dass das Schema I für eine effiziente Messung von Plutonium bei gleichzeitiger Unterdrückung von Uran aufgrund des ersten Übergangs für Plutonium-rL-SNMS nicht geeignet ist.

Uranunterdrückung mit Schema B Im Gegensatz zu dem als ungeeignet befundenen Anregungsschema I haben sich die beiden im Abschnitt 6.3 eingeführten und im Folgenden diskutierten Schemata A und B für eine Analyse von Plutoniumisotopenverhältnissen als geeignet erwiesen. Ausgehend vom gleichen FES bei 23766 cm^{-1} werden unterschiedliche Resonanzen zu verschiedenen AIs genutzt.

Anfangs wurde davon ausgegangen, dass die Energie des dritten Übergangs von Schema A mit 13329 cm^{-1} durch eine nahegelegene Uranresonanz mit ähnlicher Energie von etwa 13346 cm^{-1} [93] eine Unterdrückung durch nahresonante Anregung von Uran erschwert. Aus diesem Grund wurden Systementwicklungen und Tests zuerst an Schema B durchgeführt. Eine Änderung der Polarität des Bias von -500 V zu $+500\text{ V}$ und die in Abschnitt 4.2.4 erwähnte Optimierung der TOF-Spannungen bei der Nutzung von Schema B bewirkte eine erhöhte Massenauflösung und wesentlich effizientere Unterdrückung des SI-Untergrunds. Die bislang gravierendste Verbesserung brachte jedoch die Implementierung einer gezielten Abschwächung der Laserleistung durch im Strahlengang fest verbaute Polarisationsoptik, siehe hierzu Abschnitt 4.3.1. Vor dieser Neuerung war eine gleichzeitige Abschwächung aller Laser durch die Verwendung von ND-Filtermaterial nicht individuell und präzise genug möglich, sodass teils mit erheblichen Laserleistungen von bis zu 2500 mW in das TOF-SIMS eingestrahelter Laserleistung gemessen werden musste.

Die jeweiligen Übergänge der Schemata A und B können mit geringen Laserleistungen gesättigt werden, wie Tabelle B.1 entnommen werden kann. Nach den Untersuchungen der Isotopenshifts und Sättigungsleistungen sollte das Unterdrückungsvermögen der Schemata bezüglich Uran ermittelt werden. Mit Schema B ist daher von der Probe RW7-1a das in Abbildung 7.5 gezeigte Massenspektrum aufgenommen worden. Gegenüber den zweistufigen Schemata ist das nicht-resonante Signal auf der Masse 238 wesentlich schwächer ausgeprägt. Weiter verbleibt bei dem gewählten Extraktionsdelay von 700 ns ein Sputteruntergrund zwischen den Massen 238 und 239, der das Messsignal aber nicht beeinträchtigt. Darüber hinaus ist der Untergrund von Masse 233 bis 236 im Spektrum ausgeprägt, wirkt sich jedoch nicht auf das Zielsignal von Plutonium aus. Bei den aus dieser Messung ermittelten relativen Isotopenverhältnissen ist zu beachten, dass sie gegenüber Messungen mit höherer Laserleistung pro Übergang leicht variieren. Da bei dieser Messung vor

7. Schemaoptimierung und -Anpassung für Plutonium

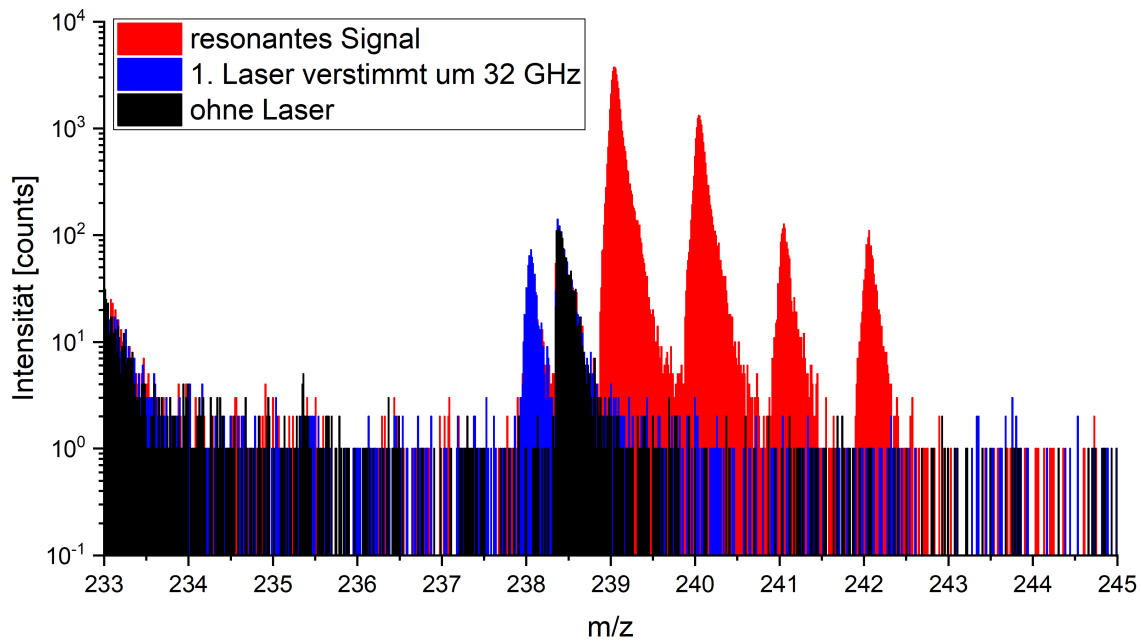


Abbildung 7.5.: **SNMS-Spektrum von Probe RW7-1a mit Schema B aufgenommen**

Gezeigt ist eine Überlagerung von Untergrund-, nicht-resonantem und resonantem Massenspektrum, das mit Anregungsschema B erzeugt wurde. Das Untergrundspektrum ist in schwarzer, das nicht-resonante in blauer und das resonante Spektrum in roter Farbe dargestellt.

allem das ^{242}Pu -Signal schwächer ausgeprägt ist, als bei Messungen mit höheren Laserleistungen, kann aufgrund von fehlender Sättigungsverbreiterung von einer unvollständigen Isotopenüberdeckung durch zu geringe Laserleistung als Ursache ausgegangen werden.

Das resonante Plutoniumsignal, die Peaks auf den Massen 239 bis 242, ist klar vom Untergrund getrennt und es ist kein nicht-resonanter Signalanteil im überlagerten Massenspektrum in blauer Farbe zu erkennen. Auf der Masse 238 hingegen ist das gesamte laserabhängige Signal nicht-resonanten Ursprungs. Wird davon ausgegangen, dass dieses nicht-resonante Signal ausschließlich von Nukliden der Isobare 238, also ^{238}U und ^{238}Pu , erzeugt wurde, so kann eine Abschätzung bezüglich der erzielten Unterdrückung erfolgen, indem auf Referenzwerte von ^{238}Pu -Gehalten aus bestrahltem RBMK-Brennstoff zurückgegriffen wird.

Wie in Abschnitt 3.2.2 erläutert, entsteht ^{238}Pu durch Neutroneneinfänge von Uranisotopen. Da bei den für diese Arbeit analysierten Proben genaue Isotopenanteile nicht bekannt sind, wird hier eine Abschätzung anhand von publizierten Messwerten aus zerstörender Analytik von RBMK-Brennstoff vorgenommen. Die als Referenz verwendeten Daten sind Makarova et al. entnommen [94]. Die ermittelten relativen Anteile der Isotope $^{239-242}\text{Pu}$ für Probe RW7-1a und der bekannte initiale Anreicherungsgrad von 2% bei einem mittleren Abbrand von etwa 10 MWd/kg [53] führen durch Vergleich mit dem

Tabelle 7.2.: **Isotopenanteile von Uran und Plutonium in der Probe 9 aus dem Leningrader RBMK-1000**

Die Werte für die relativen Uran- und Plutoniumisotopenverhältnisse und absoluten Massenanteile pro Tonne Schwermetall sind Makarova et al. entnommen [94].

Uran	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
relativ in %	0,0105(4)	0,740(1)	0,177(2)	99,073(3)
absolut [kg]	0,103(4)	7,280(10)	1,080(6)	974,7(15)

Plutonium	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
relativ in %	0,288(6)	59,2(11)	30,12(6)	8,13(16)	2,23(5)
absolut [g]	12,8(2)	2290(30)	1165(12)	315(5)	86,1(2)

Referenzdatensatz zur Probe 9 aus dem Kernkraftwerk Leningrad, weshalb diese als Referenzdatenpunkt herangezogen wird. Relative und absolute Isotopengehalte dieser Probe 9 berechnet auf eine Tonne Schwermetall finden sich für Uran und Plutonium in der Tabelle 7.2.

Aus den veröffentlichten Daten kann entnommen werden, dass eine Tonne Schwermetall von Probe 9 nach dem Abbrand 974,7(15) kg ^{238}U enthielt. ^{242}Pu , das hier trotz der leichten Unterschätzung als Referenz dienen soll, hatte an der Probe 9 einen Massenanteil von 86,1(2) g/t_{HWM}. Das Peakflächenverhältnis der Massen 238 und 242 in Spektrum 7.5 beträgt etwa 0,6. Wird als konservative Abschätzung der Massenanteil von ^{242}Pu an der Probe zu 100 g pro Tonne Schwermetall angenommen, so kann das gemessene, nicht-resonante 238er Massensignal zu einem Massenanteil von etwa 60 g/t_{HWM}, also zu 100 ppm, abgeschätzt werden. Aus dem Verhältnis der Peakflächen von Masse 238 zu 242 von 0,6 und dem Massenverhältnis von ^{242}Pu zu ^{238}U von 974,7 kg/t_{HWM} zu 86,1 g/t_{HWM} kann die Unterdrückung von ^{238}U zu einem Faktor von 18000 oder mehr als vier Größenordnungen abgeschätzt werden.

Uranunterdrückung mit Schema A Das dritte bezüglich der Uranunterdrückung getestete Plutonium-Anregungsschema A ist für Plutonium-RIMS entwickelt und getestet worden [84, 85]. In diesen Arbeiten sind andere TES für eine Anregung in Rydberg-Zustände oder dicht über dem IP liegende AI-Resonanzen gewählt worden. Aufgrund einer höheren Ionisationseffizienz ist der dritte Übergang auf die in dieser Arbeit verwendete Resonanz abgewandelt worden [95].

Für die Bestimmung der erzielbaren Unterdrückung mit Schema A ist das gleiche Vorgehen wie für Schema B erfolgt. Das entsprechende Massenspektrum mit resonantem und nicht-resonantem Signal ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Im gezeigten Spektrum ist auf das Untergrundspektrum verzichtet worden, da über das nicht-resonante Signal der Sputteruntergrund miterfasst wurde und die Lage des Sputteruntergrunds durch die vorangegangene

7. Schemaoptimierung und -Anpassung für Plutonium

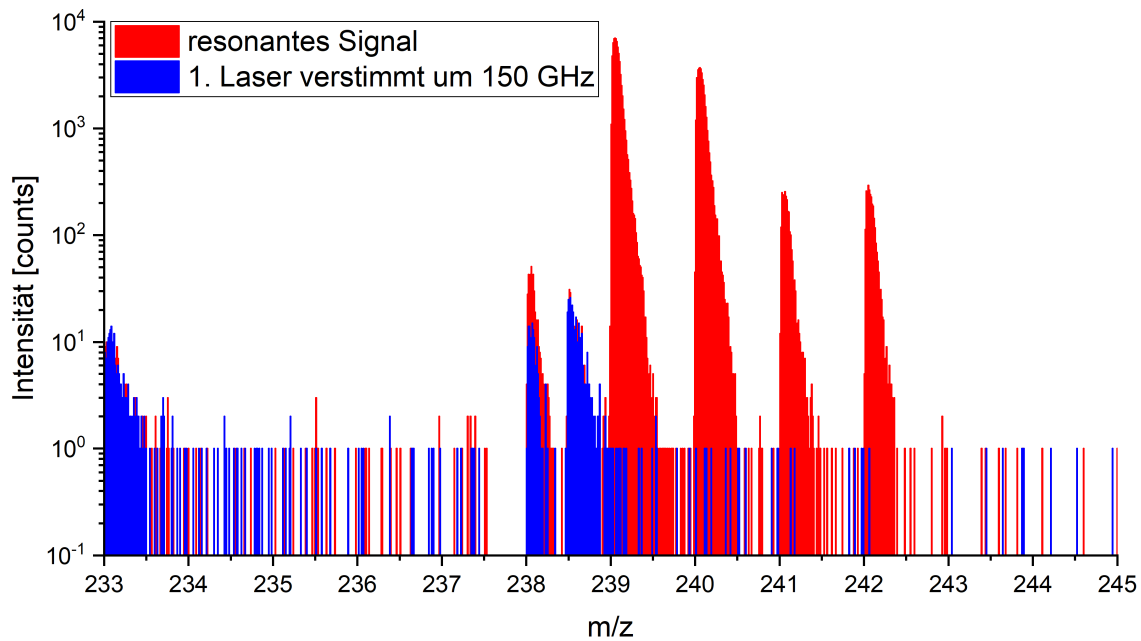


Abbildung 7.6.: SNMS-Spektrum von Probe RW7-1a aufgenommen mit Schema A

Gezeigt ist eine Überlagerung von nicht-resonantem und resonantem Massensignal, das mit Anregungsschema A erzeugt wurde. Die auf den Massen 233 und 238,5 detektierten Ionen rühren vom Sputteruntergrund her, vergleiche hierzu Abbildung 7.5.

Auswertung bekannt ist. In dem Massenspektrum ist auf allen Massen der relevanten Plutoniumisotope ein resonantes Laserionensignal zu beobachten. Die Höhe des Untergrunds ist gegenüber der vorangegangenen Messung reduziert, da die Messzeit mit 819,2s pro Spektrum ein Fünftel dessen betrug, wie für die Spektren mit Schema B benötigt wurde. Neben dem Untergrundpeak auf Masse 238,5 ist darüber hinaus auf Masse 238 gegenüber dem nicht-resonanten Signal eine Überhöhung durch resonanzionisiertes ²³⁸Pu zu erkennen.

In früheren Versuchen wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Jedoch wurde im Nachhinein bei diesen Messungen festgestellt, dass eine vermeintliche Überhöhung durch resonanzionisiertes ²³⁸Pu auf eine geringfügige räumliche Dejustage der Laserstrahlen zurückzuführen war, wodurch das nicht-resonante Massensignal durch insgesamt niedrigere Laserleistung am Ort der Atomwolke im SIMS hervorgerufen wurde. Als Ursache der räumlichen Dejustage konnte die Verwendung des Lyot-Filters zur Änderung der Laserwellenlänge ausfindig gemacht werden. Auf der letzten Blende vor der Einkopplung in das SIMS wurde mit der neu installierten Kamera beobachtet, dass der Laserfokus bei der Wellenlängenänderung einen räumlichen Shift erfährt. Die geänderte Position der Laserfoki zwischen den Messungen bewirkte schließlich keine ausschließliche Reduktion des Resonanzionensignals, sondern auch der nicht-resonanten Uranoxidsignale im Bereich der

Tabelle 7.3.: **Gegenüberstellung von Plutoniumisotopenanteilen einer RBMK-Brennstoffprobe aus dem KKW Leningrad und der Probe RW7-1a**

Die Werte für relative Plutonium-Isotopenverhältnisse sind, sofern nicht selbst ermittelt, Makarova et al. entnommen [94]. Die mit einem * markierten Anteile von ^{241}Pu der Probe RW7-1a sind auf den 26.4.1986 zerfallskorrigiert.

Isotopenanteil	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
Probe 9 [94] in %	0,288(6)	59,2(11)	30,12(6)	8,13(16)	2,23(5)
RW7-1a in %	0,26(5)	56,70(26)	30,63(21)	10,21(27)*	2,20(6)
RW7-1a hohe Leistung in %	0,46(5)	57,59(26)	29,81(21)	9,95(27)*	2,20(6)

Massen 254 und 270.

Aus diesem Grund wurde zur Änderung der Wellenlänge bei der vorliegenden Messung anstelle des Lyot-Filters das Etalon zum Verstimmen des ersten Lasers genutzt. Ein Shiften des Fokus ist hierbei auf der letzten Blende, im Gegensatz zur Verwendung des Lyot-Filters, nicht erkennbar. Darüber hinaus kann dem erweiterten Massenspektrum zu Messung 7.6, das auch die Uranoxide mit einschließt, in Abbildung 7.7 entnommen werden, dass bei der vorliegenden Messung die Uranoxide sowohl im resonanten, als auch im nicht-resonanten Fall ein annähernd gleich hohes Ionensignal erzeugten. Da die Oxidsignale rein von der eingestrahlen Laserleistung abhängen, kann hieraus geschlossen werden, dass die Laserfoki nicht signifikant gedriftet sind.

Aus dem Spektrum 7.6 sind die in Tabelle 7.3 ermittelten relativen Isotopenverhältnisse für die Plutoniumisotope aufgelistet. Zusätzlich sind relative Isotopenanteile aufgeführt, die bei höheren Laserleistungen für die einzelnen Übergänge aufgenommen wurden. Da die Laserfrequenzen zwischen die Resonanzen der Isotope $^{240,241}\text{Pu}$ eingestellt waren und bei niedrigeren Laserleistungen diese Isotope im Vergleich zu den anderen stärker ionisiert wurden, als bei höheren Leistungen, kann hieraus geschlossen werden, dass bei der Messung mit der erkennbaren ^{238}Pu -Überhöhung eine leichte Unterdrückung der äußeren Isotope $^{238,239,242}\text{Pu}$ gegenüber den Isotopen ^{240}Pu und ^{241}Pu erfolgte. Neben den Plutoniumisotopenverhältnissen sind auch die der Probe 9 von RBMK-Brennstoff des KKW Leningrad aus Makarova et al. aufgeführt [94].

Wie schon bei der Diskussion von Schema B soll anhand dieses Vergleichspunkts die mit Schema A erzielte Unterdrückung von Uran bestimmt werden. Es ist zu beachten, dass hier nur eine grobe Abschätzung vorgenommen werden kann, da relative Verhältnisse und absolute Massenanteile dem lokalen Neutronenfluss und -Spektrum unterliegen und teils erheblich abweichen können. Somit kann hierdurch nur eine grobe Einordnung erfolgen.

Das Verhältnis des Untergrunds auf der Masse 238 zum resonanten Signal beträgt 194 Counts zu 396 Counts, also 0,5. Somit entspricht das Signal unter Annahme der Massenanteile pro Tonne Schwermetall aus Tabelle 7.2 etwa $10 \text{ g/t}_{\text{HWM}}^{238}\text{Pu}$. Der annähernd gleichstarke Untergrund kann somit auf äquivalent $10 \text{ g/t}_{\text{HWM}}^{238}\text{U}$ abgeschätzt werden, was eine Unterdrückung um einen Faktor von 75000 gegenüber dem in der Probe enthal-

7. Schemaoptimierung und -Anpassung für Plutonium

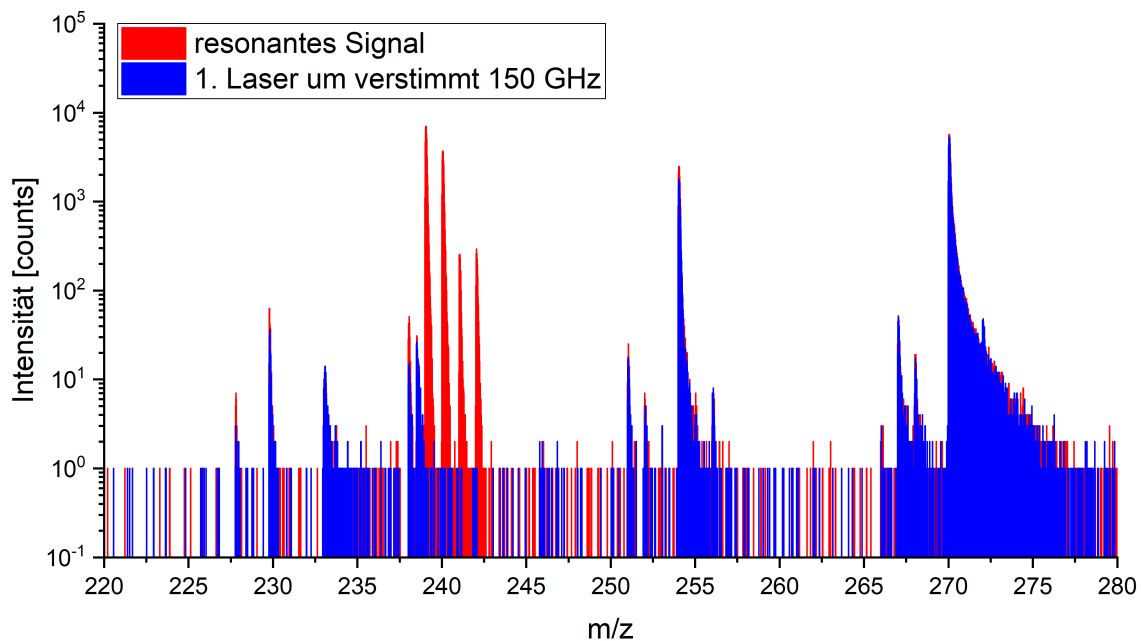


Abbildung 7.7.: **Erweiterter Ausschnitt des Massenspektrums von Abbildung 7.6**

Gezeigt ist ein erweiterter Massenbereich von Masse 220 bis zu Masse 280. Neben dem resonanzionisierten, frequenzabhängigen Plutoniummassensignalen sind auch die von der Laserfrequenz unabhängigen Massensignale der Uranoxide im Massenbereich um 254 und 270 deutlich zu erkennen.

tenen ^{238}U bedeutet. Bei den hier ausgeführten Abschätzungen ist zu beachten, dass die durch rL-SNMS bestimmten relativen Isotopenverhältnisse bis hierher auf keinen Isotopenstandard korrigiert sind und zum Teil leistungsbedingten Schwankungen unterlagen, vergleiche dazu Tabelle 7.3. In die hier durchgeführte Diskussion sind die gemessenen, unkorrigierten Daten eingeflossen. Daher sind die Werte als grobe Abschätzung zu betrachten und die realen Unterdrückungsfaktoren könnten höher oder niedriger liegen. Näheres hierzu findet sich in Kapitel 9.

8. Resonanzionisation von Americium

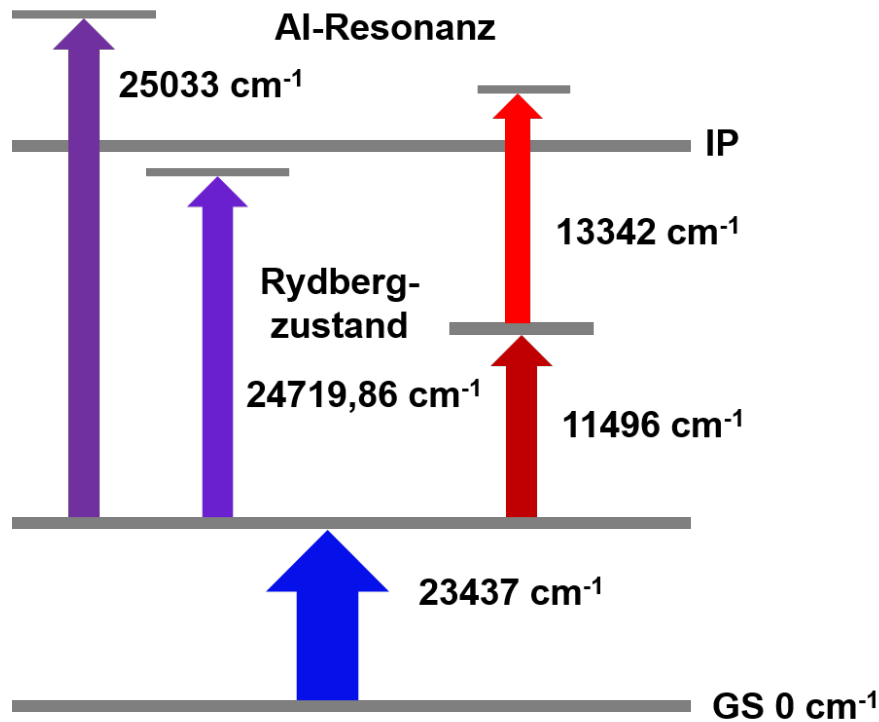


Abbildung 8.1.: Übersicht der für Americium getesteten Anregungsschemata
Eingezeichnet sind die verwendeten Übergangsenergien zu den jeweiligen
Zuständen und die Art der Zielresonanz.

In Abschnitt 6.4 wurde ausgeführt, wie der Stand zu Beginn dieser Arbeit der Resonanzionisation von Americium und entsprechenden Isotopenverhältnisbestimmungen war. Die Linienscans des dreistufigen Anregungsschemas haben hierbei gezeigt, dass eine gleichzeitige und gleichmäßige Ionisation aller Isotope mit dem angewendeten zweiten und dritten Übergang durch die verwendeten Ti:Sa-Laser aufgrund der hohen Isotopieverschiebung nicht möglich ist. Die Resonanzen mit zugehörigem Isotopenshift sind für dieses Schema in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Daher wurde durch das IPH an der JGU Mainz Resonanzionisationsspektroskopie an Americium durchgeführt, um geeignete Resonanzen für eine effiziente und gleichmäßige Ionisation aller Isotope zu finden und daraus Anregungsschemata zu entwickeln. In der MABU wurden dazu Scans mit zwei frequenzverdoppelten Ti:Sas durchgeführt. Ausgehend

8. Resonanzionisation von Americium

von der für eine Resonanzionisation geeigneten FES-Resonanz wurden Frequenzscans über einen weiten Bereich vorgenommen. Hierbei konnten einige Resonanzen mit hohem Signal ausfindig gemacht werden, aus denen zweistufige Anregungsschemata entwickelt worden sind [96].

Für die Laserionisation im TOF-SIMS wurden zwei verschiedene Schemata zum Testen ausgewählt. Ein Schema hat als zweiten Anregungsschritt einen Übergang zu einem Rydbergzustand, bei dem anderen erfolgt die Anregung mittels einer autoionisierenden Resonanz. Im Zuge der Bachelorarbeit von Maximilian Heller sind die Resonanzen der zweistufigen Schemata auf Isotopenshifts und Sättigungsleistungen, sowie die relative Signalausbeute und den laserinduzierten Untergrund hin untersucht worden [97]. Die Ergebnisse dieser Abschlussarbeit sollen hier zusammenfassend ausgeführt und um die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse in den folgenden Abschnitten ergänzt werden.

8.1. Sättigungsleistungen und Shifts

Die Energien und Sättigungsleistungen von Resonanzen der Americiumschemata sind in Tabelle B.1 im Anhang zusammengefasst. Weiter sind in Tabelle 8.1 die Übergangsenergien für die zwei- und dreistufige Anregung über den jeweiligen AI, sowie für das Rydberg-Anregungsschema mit den zugehörigen Isotopenshifts zusammengefasst. Aus der Bachelorarbeit [97] entnommene Daten sind entsprechend gekennzeichnet. Die Lagen der Resonanzen und Shifts zwischen den relevanten Isotopen sind bei beiden Schemata so gering, dass eine gleichzeitige Ionisation beider Isotope durch die verwendeten Ti:Sa-Laser mit einer Bandbreite von etwa $0,25 \text{ cm}^{-1}$ gewährleistet ist. Allerdings wird für die Sättigung der Rydberg-Resonanz eine höhere Leistung als bei Verwendung der autoionisierenden Resonanz benötigt, vergleiche Tabelle B.1. Durch die höhere benötigte Laserleistung werden generell die nicht-resonanten Signalanteile im Spektrum erhöht, weshalb für Messungen

Tabelle 8.1.: **Resonanzen der Americiumisotope für verschiedene Schemata**

Es sind alle getesteten Anregungsschemata für Americium mit den zugehörigen Resonanzfrequenzen von ^{241}Am und dem Shift zur ^{243}Am -Resonanz aufgeführt. Mit einem \dagger markierte Werte sind der Bachelorarbeit [97] entnommen. Der Shift ist relativ zur ^{241}Am -Resonanz berechnet.

Schema	FES [cm^{-1}]	SES [cm^{-1}]	TES [cm^{-1}]
Dreistufiger AI	23436,999(5)	11496,207(6)	13341,24(1)
Shift zu ^{243}Am	+0,082	-0,49	+0,54
Zweistufiger AI	23436,999(5)	25033,57(4) \dagger	-
Shift zu ^{243}Am	+0,082	-0,22 \dagger	-
Rydbergzustand	23436,999(5)	24719,78(2) \dagger	-
Shift zu ^{243}Am	+0,082	-0,21 \dagger	-

von Isotopenverhältnissen an Proben mit enthaltenen isobaren Interferenzen das zweistufige AI-Schema ausgewählt wurde. Es ist zu beachten, dass mit dem zweistufigen Schema bei Ausnutzung der Rydberg-Resonanz ein höheres absolutes Signal bei vergleichbaren Leistungen und Messzeiten gewonnen werden konnte [97]. Eine Gegenüberstellung der Signale ist in Abbildung 8.2 gezeigt. Sind also keine isobaren Interferenzen zu erwarten, kann für eine verkürzte Messzeit das Rydberg-Anregungsschema Vorteile bieten und ebenfalls verwendet werden.

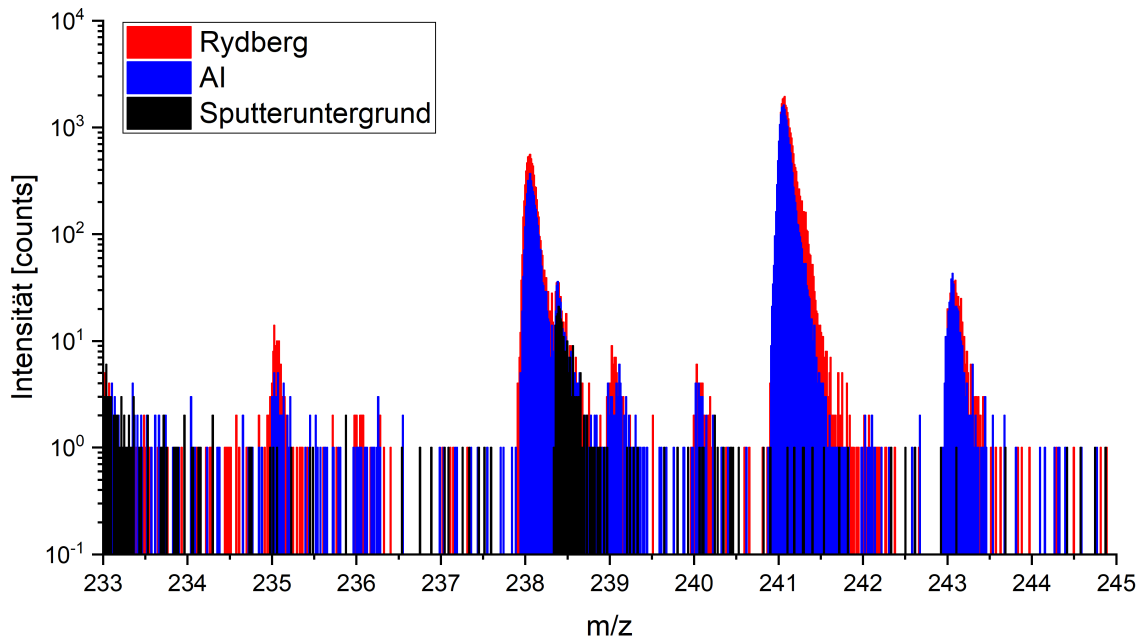


Abbildung 8.2.: **Vergleich der Resonanzionisation von Americium über zwei verschiedene zweite Zustände**

Dargestellt sind zwei Massenspektren mit resonanzionisiertem Americium, wobei unterschiedliche SES als zweite Resonanz verwendet wurden. Die Messzeit ist, genau wie die Laserleistungen, bei beiden Spektren gleich gehalten, sodass die Signalausbeute eingeschränkt vergleichbar ist. Die Daten der zugrunde liegenden Massenspektren wurden auf der Probe RW7-1a gewonnen und sind der Bachelorarbeit entnommen [97].

8.2. Langzeitmessung an der Probe RW7-1a

Die Testmessungen an der Probe RW7-1a zeigten neben den beiden erwarteten Peaks auf den Massen 241 und 243 eine resonante Überhöhung des Untergrunds auf Masse 242. Gezeigt ist ein den Messungen zugehöriges Massenspektrum im Anhang in Abbildung B.15. Im Spektrum ist neben einem ²³⁸U und dem SI-Untergrundpeak auf Masse 238,5 eine geringe Überhöhung des Signals über den Untergrund auf Masse 242 zwischen den beiden Americiumpeaks auf Masse 241 und 243 erkennbar.

Um ausschließen zu können, dass es sich bei diesem Peak um nicht-resonant ionisiertes

8. Resonanzionisation von Americium

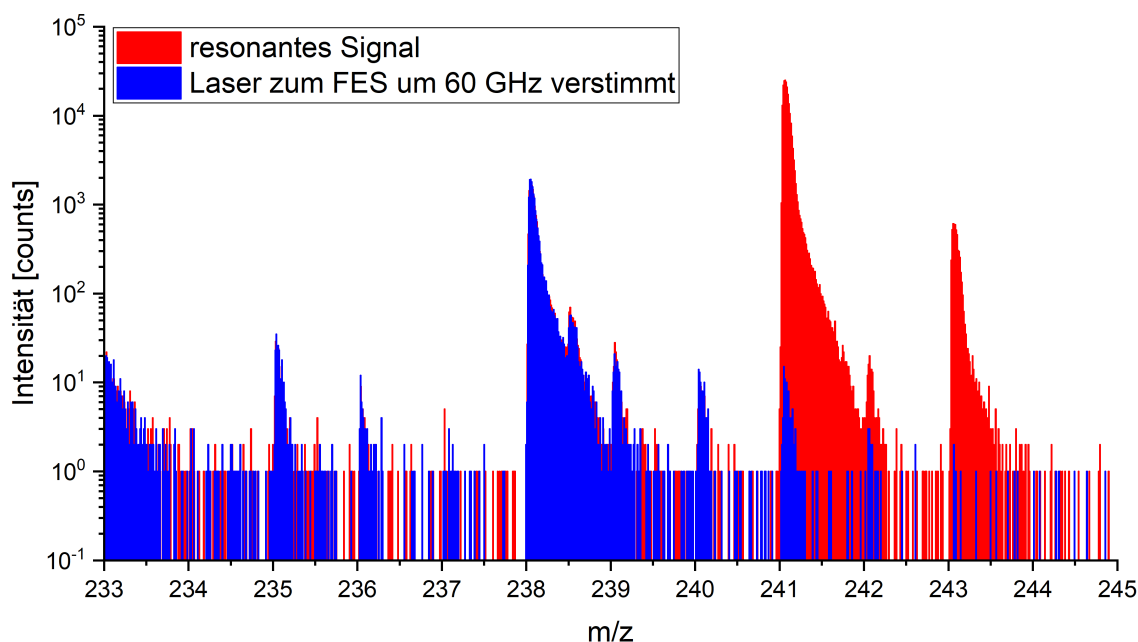


Abbildung 8.3.: **Massenspektrum einer Langzeitmessung von Americium an der Probe RW7-1a**

In dem gezeigten Massenspektrum sind resonantes und nicht-resonantes Signal der Probe überlagert dargestellt. Deutlich erkennbar sind die Americiumpeaks auf den Massen 241, 242 und 243.

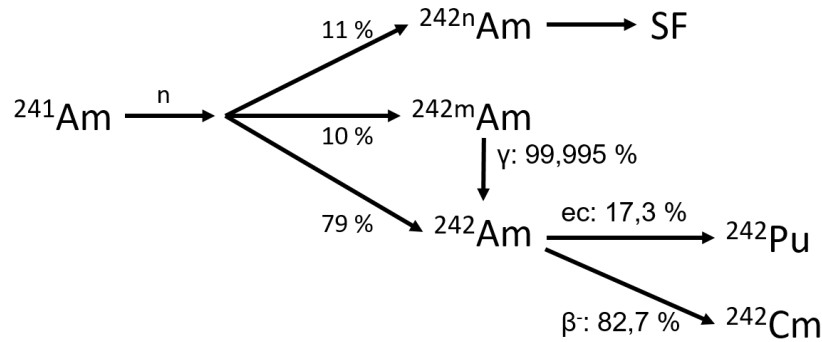
Plutonium handelt, wurde eine Langzeitmessung der Probe RW7-1a von jeweils 90 Minuten für das resonante und nicht-resonante Massenspektrum angefertigt. Das in Abbildung 8.3 gezeigte Spektrum ist eine Überlagerung aus resonantem Signal und einem Spektrum, bei dem der Laser für den ersten Übergang um 60 GHz zu höherer Frequenz verstimmmt war. Eine Evaluation der Peakflächen mit den ermittelten Counts und daraus berechneten Isotopenverhältnissen ist in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Deutlich erkennbar ist der nicht-resonante Untergrund von Plutonium auf den Massen 239 und 240. Die zugehörigen Peakflächen repräsentieren annähernd das Isotopenverhältnis der Isotope zueinander. Auf den Massen 241 bis 243 ist weiter ein nicht-resonanter Beitrag von Americium zusätzlich zum Plutonium erkennbar. Hierauf kann durch den Un-

Tabelle 8.2.: **Americiumisotopenverhältnisse der Probe RW7-1a**

Es sind die relativen Isotopenverhältnisse, Bruttocounts und der Untergrund der relevanten Massen aufgelistet. Die Messwerte sind aus dem in Abbildung 8.3 dargestellten Spektrum entnommen.

Isotope	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am	²⁴² Am	²⁴³ Am
Counts resonant	713	363	934178	538	21515
Counts nicht-resonant	741	348	432	69	19
Relativer Anteil	-	-	97,702(1)%	0,049(1)%	2,249(1)%

Abbildung 8.4.: **Erzeugung von $^{242\text{m}}\text{Am}$ in Kernbrennstoff**

Das Schema zeigt die Produktions- und Zerfallskanäle von $^{242\text{m}}\text{Am}$. Die Daten sind Sasahara et al. entnommen [63].

tergrund auf Masse 243 geschlossen werden, da auf der Isobare kein anderes langlebiges Isotop existiert, das in nennenswerten Mengen in der Partikelprobe enthalten sein kann. Wird aus den Untergrundpeaks auf Masse 239 und 240 der erwartete nicht-resonante Untergrund durch ^{242}Pu auf Masse 242 berechnet, so ergeben sich etwa 30 Counts als nicht-resonanter Beitrag. Zusammen mit dem zusätzlichen Sputteruntergrund kann somit geschlossen werden, dass das nicht-resonante Signal auf Masse 242 Plutonium zuzuordnen ist. Die resonante Überhöhung auf der Masse 242 kann somit nur durch resonanzionisiertes $^{242\text{m}}\text{Am}$ erzeugt werden und stellt somit einen Nachweis des Isomers in der Probe RW7-1a dar.

Dieses Isomer entsteht beim Neutroneneinfang von ^{241}Am mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 10 %, wobei die genauen Anteile vom lokalen Neutronenspektrum abhängen und daher nur bedingt berechnet werden können [98]. Das Isotop ist durch den geringen Anteil am Verzweungsverhältnis und den ohnehin während des Betriebs geringen Anteil von ^{241}Am am Reaktorinventar nur in Spuren vorhanden und wird ausschließlich im laufenden Reaktorbetrieb erzeugt [58].

Eine Eingrenzung des relativen Massenanteils von $^{242\text{m}}\text{Am}$ an der Partikelmasse kann nicht direkt, wie im Fall von ^{238}Pu , erfolgen, da es nicht im Datensatz der zerstörenden Brennstoffanalytik enthalten ist [94]. Eine grobe Abschätzung kann jedoch anhand des durch α -Spektrometrie erfassten Massenanteils des Nuklids ^{242}Cm erfolgen [98]. Es entsteht zu 82,7 % durch β^- -Zerfall aus ^{242}Am als dessen Hauptzerfallsprodukt. Über die bekannten Verzweungsverhältnisse kann somit der Massenanteil von $^{242\text{m}}\text{Am}$ abgeschätzt werden. Die jeweiligen Verzweungsverhältnisse sind in Abbildung 8.4 dargestellt und sind aus Sasahara et al. und der NUBASE-Datenbank [63, 99] entnommen.

Die als Referenz herangezogene Probe 9 hatte bei den Analysen einen Massenanteil von $1,2 \text{ g/t}_{\text{HWM}} \text{ } ^{242}\text{Cm}$ [94]. Da die beteiligten Aktivierungsprodukte nur durch Bestrahlung mit Neutronen entstehen, kann in guter Näherung angenommen werden, dass die

8. Resonanzionisation von Americium

relevanten Isotope nach Entnahme aus dem Reaktor über Zeit zerfallen und nicht mehr nachproduziert werden. Da bei geringen Bestrahlungsdauern ^{242}Cm nahezu ausschließlich aus ^{242}Am entsteht, entspricht dieser Massenanteil insgesamt $1,45 \text{ g/t}_{\text{HWM}} \text{ }^{242}\text{Am}$. Durch das bekannte Verzweigungsverhältnis zwischen ^{242}Am und ^{242m}Am kann dessen Anteil zu $100\text{-}200 \text{ mg/t}_{\text{HWM}}$ abgeschätzt werden.

Alternativ kann das ebenfalls in Makarova et al. [94] für Probe 9 bestimmte Nuklid ^{243}Am in Kombination mit dem ermittelten Verhältnis der Peakflächen von Masse 242 zu 243 aus der SNMS-Messung herangezogen werden. Hieraus ergeben sich aus den $4,7 \text{ mg/t}_{\text{HWM}}$ und dem Verhältnis von 0,0218 der äquivalente Massenanteil von ^{242m}Am zu 102 mg , was unter Berücksichtigung der Unsicherheit dieser Berechnungsmethode eine gute Übereinstimmung darstellt.

Der ermittelte relative Massenanteil von etwa 100 mg pro Tonne Schwermetall an ^{242m}Am kann bei Kenntnis der ungefähren Partikelmasse in die Anzahl von Atomen im Gesamtpartikel umgerechnet werden. Die Masse des Plutoniums in der Partikelprobe K011, deren Volumen etwa doppelt so groß wie das der Probe RW7-1a abgeschätzt wurde, ist in einer laufenden Abschlussarbeit durch vollständiges Auflösen in konzentrierter Salpetersäure und anschließende ICP-MS-Messungen für Plutonium zu $0,27(3) \text{ ng}$ bestimmt worden [78]. Daraus ergibt sich eine ungefähre Abschätzung des Gesamtgewichts der Probe K011 bei einem angenommenen Gehalt an Plutonium von $0,3\%$ zu 100 ng . Demnach kann die Masse der Probe RW7-1a bei der Hälfte des Volumens zu etwa 50 ng abgeschätzt werden. Die Masse und die Zahl an Atomen ^{242m}Am kann hieraus durch den abgeschätzten relativen Massenanteil von annähernd 100 ppb bestimmt werden. Bei einer Masse von 50 ng der Probe RW7-1a und einem relativen Massenanteil an ^{242m}Am von 10^{-7} entspricht dies einer Masse von 5 fg , was nach Umrechnung über die molare Masse etwa $1 \cdot 10^7$ Atomen ^{242m}Am in der gesamten Probe entspricht. Bei dieser Kalkulation ist die hohe und nicht abschätzbare Unsicherheit zu berücksichtigen, die sich aus den Annahmen zum Abbrand und der vorausgesetzten Homogenität der Probe ergeben, da ausschließlich die Oberfläche des Partikels analysiert worden ist.

9. Polarisationsabhängigkeit des Ionensignals

In Abschnitt 4.1 ist der Aufbau des Lasersystems mit der zugehörigen Überlagerung der Laserstrahlen beschrieben worden. Durch die im Regelbetrieb verwendete Polarisationsoptik zur Strahlüberlagerung sind die relativen Polarisierungen der jeweiligen Strahlen für Übergänge zum FES, SES und etwaige TES fest vorgegeben. In den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.3 ist jedoch eingeführt worden, dass Übergangswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von den jeweiligen Quantenzahlen von Ausgangs- und Endzustand entsprechend den Auswahlregeln von der Polarisation des Lichts abhängen können. Mögliche Auswirkungen der relativen Strahlpolarisationen auf das resultierende Messsignal und ermittelte relative Isotopenverhältnisse sollten daher untersucht und quantifiziert werden. Hierzu wurde neben dem Standardaufbau eine Überlagerung mit scharfkantigen Spiegeln aufgebaut und getestet. Ein Schema der polarisationsunabhängigen Überlagerung der Laserstrahlen ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Massenspektren konnten so mit unterschiedlichen relativen Strahlpolarisationen erfolgen, wenn im Strahlengang des zweiten und, wenn benötigt, dritten Lasers hinter der Abschwächungseinheit eine weitere $\lambda/2$ -Platte mit einem Rotationshalter in den Strahlengang gebaut wurde. Der Polarisationsvektor des ersten Lasers konnte so für alle Messungen in seiner Orientierung gleich gehalten werden und die Polarisationsvektoren der linear polarisierten Laser für den zweiten und dritten Übergang relativ zum ersten gedreht werden, ohne den Strahlengang messbar zu verändern.

9.1. Plutoniumsignalabhängigkeit bei zweistufiger Anregung

Die Entwicklung zweistufiger Schemata in der MABU durch das IPH zeigte eine Abhängigkeit des Isotopensignals von der relativen Polarisation der eingestrahnten Laser. Dieses Verhalten kann durch die in Abschnitt 2.1.1 eingeführte Abhängigkeit der Übergangsstärke von den Quantenzahlen der verwendeten Zwischenzustände verstanden werden.

Anhand verschiedener Anregungsschemata, die den gleichen ersten Übergang nutzen, um in unterschiedliche Endzustände zu führen, wurde daher die Abhängigkeit des Signals von der relativen Polarisation der Laserstrahlen zueinander untersucht. Es sollte dabei herausgefunden werden, wie stark sich der Einfluss der Quantenzahlen verwendeter Zustände auf das erhaltene Signal am resonanten Laser-SNMS-System auswirkt.

Die Übergänge vom FES zum SES haben hierbei ein ΔJ von -1, 0, oder +1. Für eine gleichmäßigen Anregung der Isotope werden daher unterschiedliche relative Polarisierungen

9. Polarisationsabhängigkeit des Ionensignals

der linear polarisierten Laserstrahlen zueinander benötigt. Im Fall von $\Delta J = 0$ wird zirkular polarisiertes Licht benötigt, sodass die Laserstrahlen relativ zueinander orthogonal orientierte Polarisationsvektoren benötigen. Im Fall von $\Delta J = -1$ müssen die Polarisationsvektoren relativ zueinander parallel ausgerichtet sein, da für einen solchen Übergang linear polarisiertes Licht benötigt wird. Im Gegensatz dazu sollte das Isotopensignal im Fall von $\Delta J = +1$ unabhängig von der relativen Strahlpolarisation sein. Im Folgenden wird von orthogonaler und paralleler Polarisation gesprochen, womit hier die Ausrichtung der Strahlpolarisationsvektoren zueinander gemeint ist. Die Messzeit für alle erfassten Spektren ist so gewählt worden, dass das Ionensignal von Masse 239 etwa gleich hoch ausfiel. Lediglich bei den Messungen zu den in Abbildung 9.3 gezeigten Spektren ist ein insgesamt höheres Signal erfasst worden, da diese Kombination an Übergängen erheblich viel mehr Signal bewirkte und die Messzeit sich dadurch im Vergleich zu den anderen beiden Kombinationen erheblich verkürzte.

Die Messungen zur Abhängigkeit von der relativen Strahlpolarisation wurden für die zweistufigen Schemata an der Probe RW7-1a vorgenommen, da diese über die relevanten Plutoniumisotope in ausreichender Menge verfügte. Es wurde damit begonnen, das Verhalten bei Anregung mit Schema E zu untersuchen, dass ein $\Delta J = -1$ hat [96]. Eine Anregung aller Isotope vom FES in den zugehörigen AI sollte also nur stattfinden, wenn die Laserstrahlen parallel zueinander polarisiert sind. Bei einem ersten Versuch konnte keine Polarisationsabhängigkeit beobachtet werden, wobei hier sowohl für den Übergang zum FES, als auch für den zum AI jeweils etwa 10 mW Laserleistung eingesetzt wurden. Daher sind für alle nachgehend diskutierten Messungen niedrigere Laserleistungen von höchstens einigen mW pro Übergang gewählt worden. Die genauen Werte der verwendeten Laserfrequenzen und -leistungen für die hier diskutierten Messungen sind in Tabelle B.2 aufgeführt.

Das Ergebnis für das Anregungsschema E bei verringerten Laserleistungen mit orthogonaler und paralleler relativer Polarisation der Laserstrahlen ist in Abbildung 9.1 gezeigt. Deutlich zu erkennen ist das wesentlich stärkere Signal auf den geradzahligen Massen 240 und 242 bei paralleler relativer Strahlpolarisation im Vergleich zur orthogonalen. Die ungeradzahligen Isotope ^{239}Pu und ^{241}Pu sind zwar ebenfalls geringfügig beeinflusst, der Effekt ist aber bei weitem nicht so stark, wie für die geradzahligen Isotope. Dies ist im Zusammenhang mit der Hyperfeinstruktur, hervorgerufen durch den Kernspin der ungeradzahligen Isotope, zu verstehen, die eine Absorption von Strahlung ermöglicht. Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, können Übergänge in Atomen mit Kernspin erfolgen, die für solche ohne einen Kernspin verboten sind. Aufgrund der Wechselwirkung spalten die Energieniveaus weiter auf, sodass ein Übergang mit einem $\Delta F = 0$ vorhanden ist. Daher kann auch durch zirkular polarisiertes Licht eine Anregung erfolgen, die ohne Kernspin nicht möglich ist.

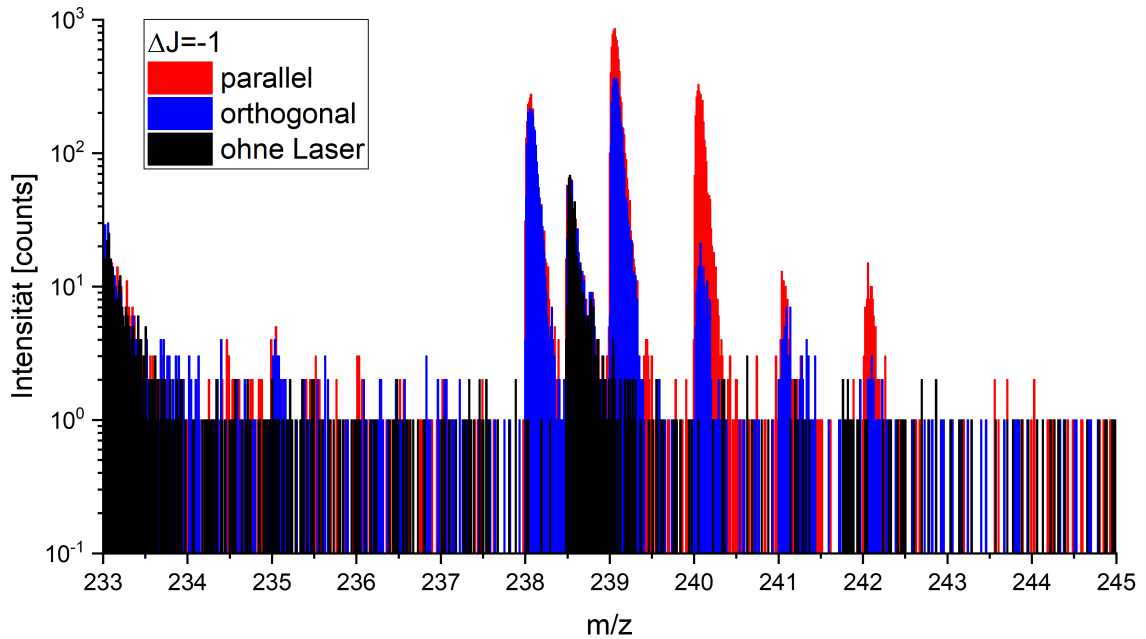


Abbildung 9.1.: **Massenspektren aufgenommen mit unterschiedlichen relativen Strahlpolarisationen bei Verwendung von Schema E**

Dargestellt sind zwei Massenspektren, bei denen sowohl die Laserleistung, als auch der räumliche Überlapp der Laserfoki gleich gehalten wurde. Lediglich die relative Polarisation der Laserstrahlen wurde zueinander durch eine $\lambda/2$ -Platte im Strahlengang eines Lasers verändert. Die Messzeit betrug pro Spektrum 45 Minuten. Zusätzlich wurde ein Untergrundspektrum ohne Laser aufgenommen und mit den resonanten Laser-SNMS-Spektren überlagert.

Als Nächstes ist das Anregungsschema G auf seine Polarisationsabhängigkeit getestet worden. Der Gesamthüllendrehimpuls vom AI und dem FES sind gleich, sodass sich ein ΔJ von 0 ergibt. Daher müssen die Strahlen orthogonal zueinander polarisiert sein, um den Übergang treiben zu können, da hierzu zirkular polarisiertes Licht oder alternativ relativ zueinander orthogonal polarisierte Laserstrahlen für die Anregung benötigt wird. Die resultierenden Massenspektren in Abhängigkeit von den relativen Strahlpolarisationen sind in Abbildung 9.2 gezeigt. Deutlich zu erkennen ist, dass bei orthogonaler relativer Polarisation der Strahlen eine insgesamt höhere Ausbeute an Ionen erzielbar ist und darüber hinaus bei paralleler Polarisation die geradzahlig Isotope in der Signalintensität gegenüber den ungeradzahlig Isotopen unterdrückt wurden.

Als Drittes wurde mit Schema D eine Anregung über einen AI mit einem J von 2 getestet. Die resultierenden Signale beider relativen Polarisationsvarianten sind in Abbildung 9.3 dargestellt. Es wurden ähnliche Laserleistungen wie bei den vorangegangenen Messungen verwendet, sodass mögliche Unterdrückungseffekte sichtbar gemacht werden konnten. Wie erwartet konnte jedoch kein Unterschied in den Intensitäten der gerad- und unge-

9. Polarisationsabhängigkeit des Ionensignals

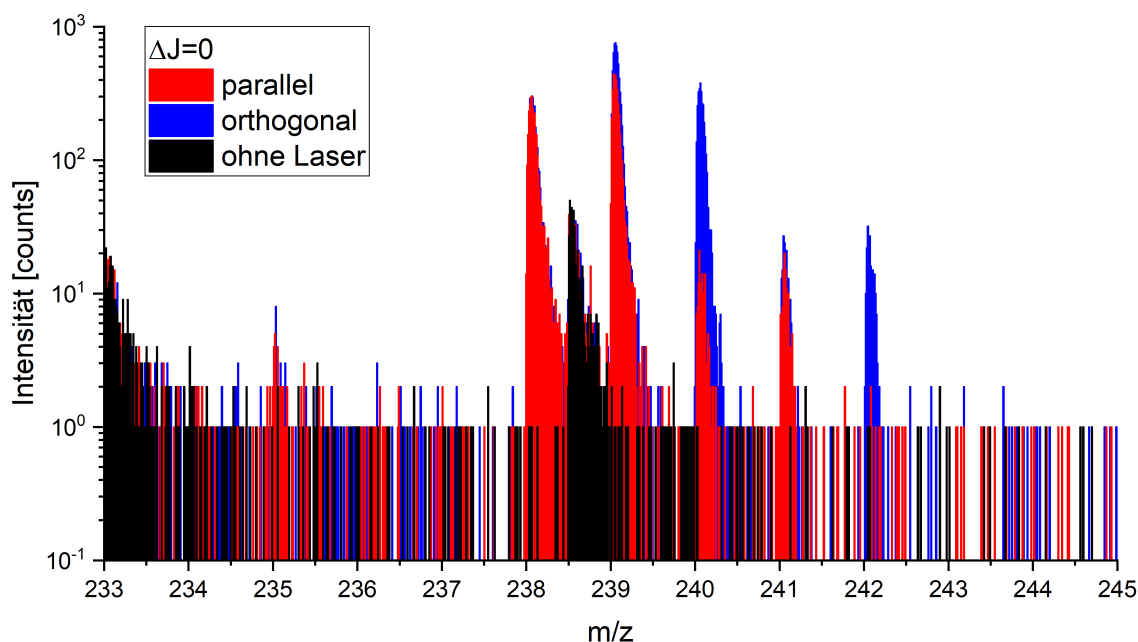


Abbildung 9.2.: **Massenspektren unterschiedlicher Polarisation bei Verwendung von Schema G**

Dargestellt sind zwei Massenspektren, bei denen sowohl die Laserleistung, als auch der räumliche Überlapp der Laser gleich gehalten wurde. Lediglich die relative Polarisation der Strahlen wurde zueinander verändert. Die Messzeit betrug pro Spektrum etwa 30 Minuten. Zusätzlich wurde ein Untergrundspektrum ohne Laser aufgenommen.

radzahligen Isotope beobachtet werden. Allerdings war die Signalintensität bei paralleler relativer Polarisation um etwa ein Drittel höher als bei orthogonaler.

Eine Ursache konnte im Zuge der Experimente nicht ermittelt werden, sodass hier nur spekuliert werden kann. Denkbar ist, dass einerseits die Laserleistungen zwischen den Messungen leicht geschwankt haben oder aber die Änderung der relativen Polarisation einen Shift des beeinflussten Laserfokus bewirkte. Da eine genaue Überwachung der Laserfoküüberlagerung derzeit nicht möglich ist, kann die Vermutung der Dejustage nicht überprüft werden. Auch war eine Überwachung der einzelnen Laserleistungen nicht Bestandteil des Aufbaus. Dass ein leichter Unterschied zwischen den Messungen bestand, zeigt die Erhöhung des nicht-resonanten Untergrunds auf der Masse 238. Darüber hinaus ist anhand der Ionenbilder ein leichter Shift der Probe zu erkennen, sodass die Probe leicht aus dem gewählten Messfenster gedriftet ist. Da dieser Shift jedoch minimal mit etwa einem bis zwei Mikrometern war, sollte das nicht allein Ursache des unterschiedlichen Signals gewesen sein. Die zugehörigen Ionenbilder finden sich im Anhang in Abbildung B.18.

Weiter soll erwähnt sein, dass die einzelnen Schemata unterschiedlich hohe Signalstärken aufwiesen. Bei der Verwendung von Schema E wurden 45 Minuten für 10^4 Counts auf Masse 239 benötigt, bei Schema G nur 30 Minuten und bei Schema D nur etwa 210

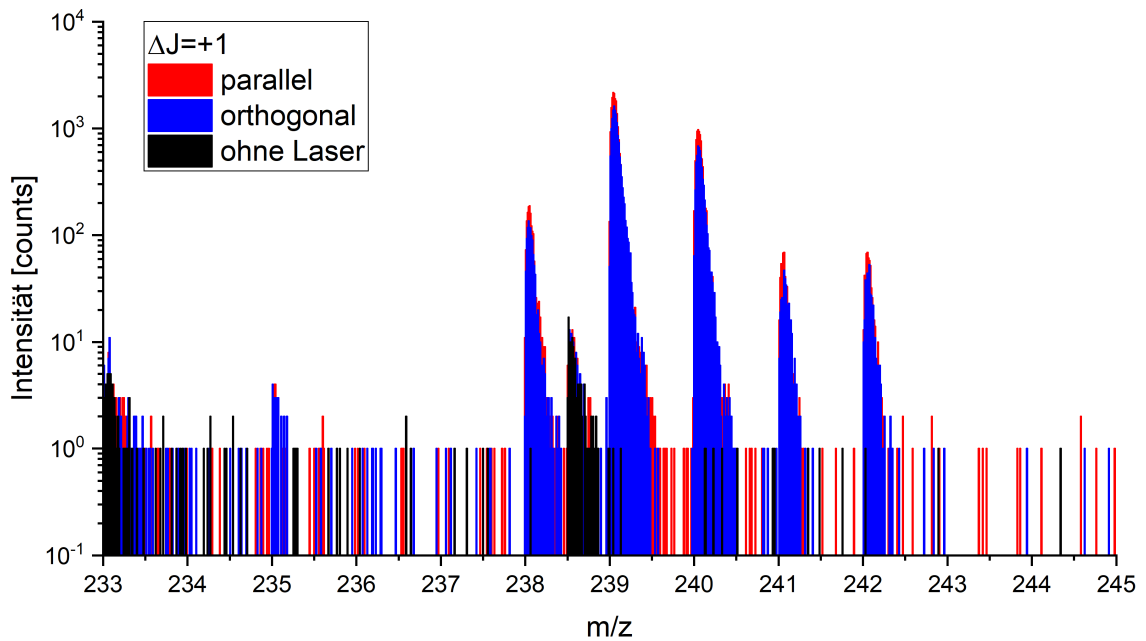


Abbildung 9.3.: **Massenspektren unterschiedlicher Polarisation bei Verwendung von Schema D**

Dargestellt sind zwei Massenspektren, bei denen sowohl die Laserleistung, als auch der räumliche Überlapp der Laser gleich gehalten wurde. Lediglich die relative Polarisation der Strahlen wurde zueinander verändert. Die Messzeit beträgt pro Spektrum etwa 8 Minuten. Zusätzlich wurde ein Untergrundspektrum ohne Laser aufgenommen.

Sekunden, wobei für die in Abbildung 9.3 gezeigten Messungen die Messzeit pro Spektrum 8 Minuten betrug, sodass insgesamt ein höheres Signal als für die anderen Spektren erfasst wurde. Es kann somit geschlossen werden, dass die Quantenzahlen der verwendeten Übergänge aufgrund ihrer verschiedenen Signalstärken und des Absorptionsverhaltens bei unterschiedlichen relativen Strahlpolarisationen einen starken Einfluss auf das erzielte Gesamtsignal haben.

9.2. Dreistufige Plutoniumanregung

In den vorangegangenen Abschnitten ist das Anregungsverhalten diverser Schemata für Uran, Plutonium und Americium dargelegt worden. Alle diese Messungen und Entwicklungsarbeiten sind auf der Probe RW7-1a erfolgt. Da die genauen Isotopenanteile der Probe jedoch nicht bekannt waren, ist als Referenz für Plutoniumisotopenverhältnisse durch die Arbeitsgruppe von Prof. Christoph Düllmann eine synthetische Probe hergestellt worden. Diese bestand aus einer Lösung von MOX-Brennstoff, die auf einem Aluminiumprobenträger aufgetropft und abgedampft wurde, wie es in Abschnitt 5.1 beschrieben ist. Es handelte sich hierbei um dieselbe Lösung, wie sie auch zur Bestimmung des Unterdrückungsverhal-

9. Polarisationsabhängigkeit des Ionensignals

tens von Uran gegenüber Plutonium in der Dissertation von Michael Franzmann verwendet wurde [26]. Die Plutoniumisotopenverhältnisse in der Lösung wurden durch das ITU in Karlsruhe und zusätzlich durch die PTB in Braunschweig mittels Sektorfeld-ICP-MS ermittelt. Die Referenzwerte bezüglich relativer Isotopenanteile und Elementgehalte der Lösung sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Zur Vorbereitung der Probe für die nachfolgenden Messungen wurde organischer Untergrund durch Sputtern mit der GCIB von der Probenoberfläche entfernt. Zusätzlich wurde mit den eigentlichen Verhältnismessungen gewartet, bis sich das Plutoniumsignal auf gleichbleibender Zählrate stabilisierte. Dabei konnte beobachtet werden, wie das Uranmonoxid- und -Dioxidsignal abnahmen und der nicht-resonante Untergrund auf Masse 238 ebenfalls verschwand. Der zur Messung gehörige zeitliche Verlauf der Ionensignale, das sogenannte Tiefenprofil, ist im Anhang in Abbildung B.17 zusammen mit für die unterschiedlichen Messzeiträume erzeugten Ionenbildern der analysierten Teilprobe in Abbildung B.16 zu finden.

Die Auswertung der Ionenbilder und des zugehörigen Tiefenprofils führte zu dem Schluss, dass auf dem Trägermaterial das Plutonium samt seiner Oxide aller Wahrscheinlichkeit nach unter einer Schicht aus Uran und seinen Oxiden lag. Durch die geringere Löslichkeit der in der Lösung vorliegenden Plutoniumionen im Vergleich zu den Uranylionen hat sich vermutlich beim Verdampfen des Lösungsmittels zuerst das Plutonium und darüber das Uran aus der Lösung auf dem Träger abgeschieden, was dazu führte, dass die Probe stark inhomogen aufgebaut war [100, 101]. Aus diesem Grund konnte die verwendete Probenpräparation nicht zur Herstellung eines homogenen Referenzmaterials und damit zur Ermittlung einer möglichen Unterdrückung herangezogen werden. Allerdings konnten durch das von der Probe entfernte Uran Plutoniumisotopenverhältnisse untergrundfrei bestimmt werden.

Für die Evaluation der dreistufigen Schemata wurden vier Messungen statt der zwei bei zweistufiger Anregung benötigt, da alle relativen Polarisierungen der Strahlen zueinander getestet und ausgewertet werden mussten. Hierzu wurde, wie für die zweistufige Anregung auch, die Polarisationsachse des ersten Strahls für alle Messungen gleich orientiert gehalten und die anderen Strahlpolarisationsachsen relativ zu dieser gedreht. Die ermittelten Isotopenverhältnisse aller Messungen sind in Tabelle B.3 im Anhang zusammengefasst. In der Tabelle sind die gemessenen Isotopenverhältnisse zuerst für das Plutoniumschema A mit allen vier relativen Strahlpolarisationskombinationen aufgeführt, nachfolgend sind jeweils die Isotopenverhältnisse der vier relativen Polarisierungen von Schema B aufgelistet.

Als erstes wurde das Anregungsschema A auf die Polarisationsabhängigkeit des Isotopensignals hin untersucht. Die Isotopenverhältnisse sind als relative Abweichung von der Referenz gemäß Gleichung 9.1 in Abbildung 9.4 gezeigt.

$$X = \frac{\text{relativer Anteil von Isotop x bestimmt mit SNMS}}{\text{relativer Anteil von Isotop x bestimmt mit ICP-MS}} - 1 \quad (9.1)$$

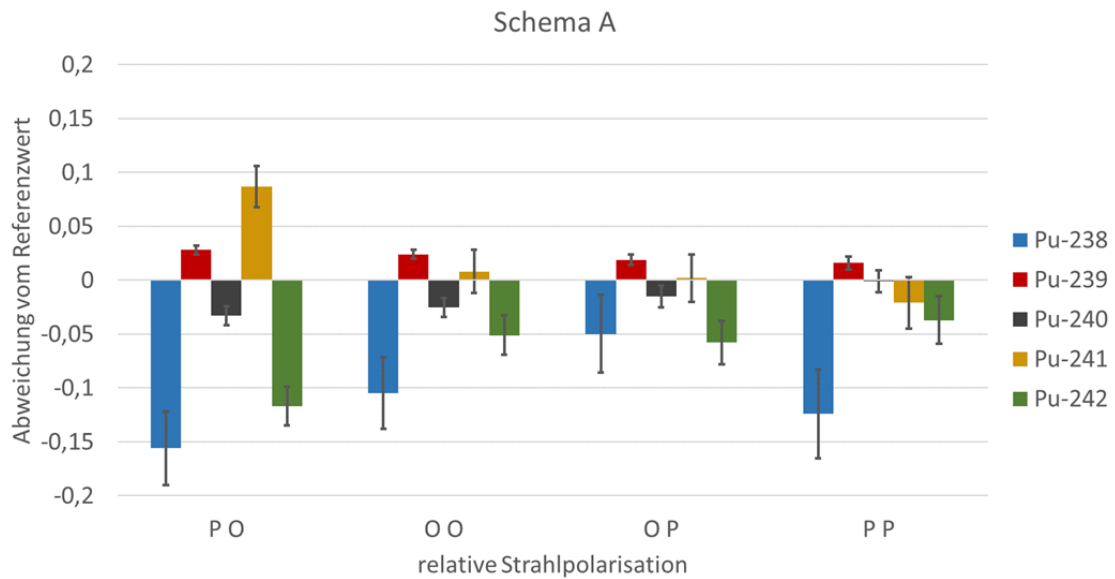


Abbildung 9.4.: **Isotopenverhältnismessungen für Plutonium an MOX**

Gezeigt ist das gemessene relative Isotopenverhältnis von Plutonium bei Verwendung von Anregungsschema A normiert auf die mit einer ICP-MS gemessenen relativen Anteile in der Ausgangslösung. Die zusammengehörenden Verhältnisse sind in einem Block dargestellt, wobei die jeweilige relative Polarisation der Laser zueinander unter dem jeweiligen Block mit einem P für parallel und O für orthogonal angezeigt wird. Der erste Buchstabe bezieht sich dabei auf die Polarisationsachse des zweiten Laser relativ zum ersten Laser und der zweite Buchstabe auf den dritten Laser. Die Abbildung ist abgeändert aus Bosco et al. entnommen [102].

Aus der Grafik wird ersichtlich, dass als allgemeiner Trend für die geradzahigen Isotope ein geringeres und die ungeradzahigen Isotope ein höheres Ionensignal gemessen wurde, als die Referenz erwarten lies. Einzig bei der Messung mit allen Polarisationsachsen in paralleler Ausrichtung zueinander, mit dem Kürzel (P P) dargestellt, ist auch ^{241}Pu unterschätzt. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass aufgrund der Polarisationsänderung ein unbeabsichtigter Shift eines der Foki erfolgte und somit hier unter nicht optimalen Bedingungen gemessen wurde. ^{238}Pu wurde bei allen Messungen immer stärker unterschätzt, als ^{242}Pu und beide wiederum stärker unterschätzt als ^{240}Pu .

Die hohe Abweichung für ^{238}Pu kann damit erklärt werden, dass die Laserfrequenzen auf die Isotope 239 bis 242 optimiert waren. ^{238}Pu konnte bei den Linienscans auf den Partikeln aufgrund des hohen Überschusses an ^{238}U , bis auf die in Abbildung 7.6 gezeigte Messung, nicht nachgewiesen und somit auch nicht auf die genaue Lage der Resonanz hin untersucht werden, vergleiche hierzu Abschnitt 6.3. Die ebenfalls starke Abweichung für ^{242}Pu kann weiter durch eine nicht ausreichende Frequenzbreite der Laser zur Überdeckung des Isotopenshifts verstanden werden. Jedoch sind die Abweichungen für $^{239,240,241}\text{Pu}$ nicht

9. Polarisationsabhängigkeit des Ionensignals

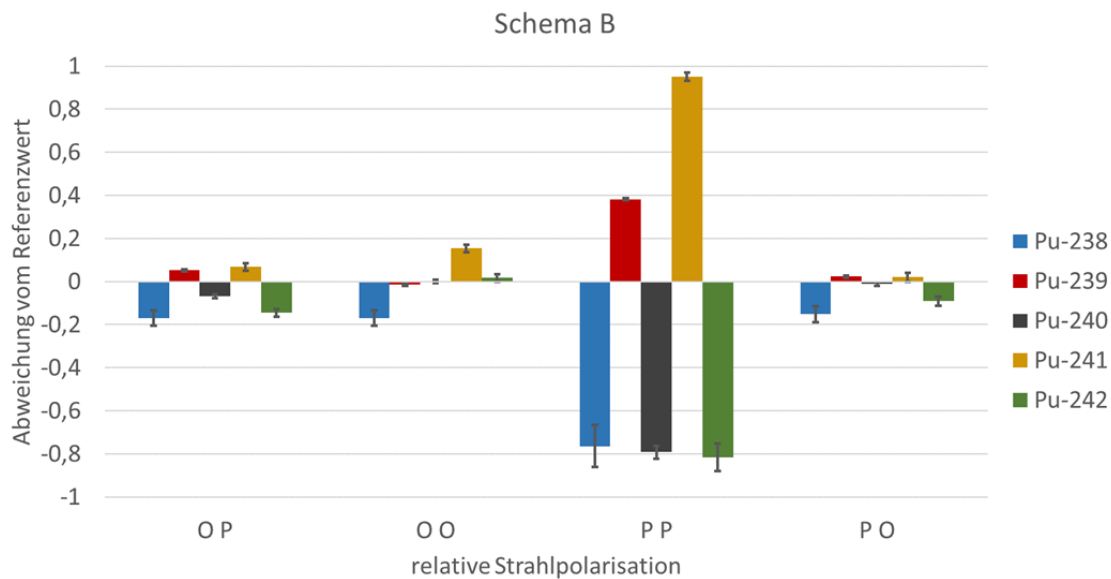


Abbildung 9.5.: **Abweichung vom angegebenen Isotopenverhältnis für Schema B**
Gezeigt ist das gemessene relative Isotopenverhältnis von Plutonium bei Verwendung von Anregungsschema B normiert auf das mit einer ICP-MS ermittelte relative Isotopenverhältnis. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der y-Achse im Vergleich zu Abbildung 9.4. Die Abbildung ist abgeändert aus Bosco et al. entnommen [102].

durch unzureichende Laserleistung oder -Frequenzbreite zu erklären, da in diesem Fall das Isotop ^{240}Pu ebenfalls überschätzt werden müsste. Ursächlich ist hierfür mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Einfluss der unterschiedlichen Hyperfeinstruktur der untersuchten Isotope. Durch die höhere Liniendichte aufgrund des Kernspins bei ungeradzahligem Isotopen ist eine resonante Laserionisation hier etwas wahrscheinlicher als bei den geradzahligem, sodass eine Abweichung vom realen Verhältnis ermittelt werden kann. Dieses Verhalten ist sowohl theoretisch, als auch experimentell für andere Elemente beobachtet und erklärt worden. Die theoretischen Grundlagen hierzu können in Lyras et al. gefunden werden [41, 103]. Experimentelle Untersuchungen für Titan und Osmium finden sich in Wunderlich et al. und für Uran in der Dissertation von Brett Isselhardt [40, 104].

Aufgrund des unvermeidbaren Einflusses der Hyperfeinstruktur auf das Laserionensignal kann somit das Isotopenverhältnis zwar mit einer geringen statistischen Unsicherheit bestimmt werden. Allerdings kann eine, unter Umständen hohe, systematische Abweichung ohne einen geeigneten Standard zur Korrektur der ermittelten Verhältnisse nicht umgangen werden. Weiter sind die Schwankungen der relativen Anteile einzelner Isotope bei unterschiedlichen Strahlpolarisationen nicht vollständig verstanden, sodass hier weiterer Bedarf an Untersuchungen besteht. Einerseits könnten leichte Shifts der Laserfoki, andererseits auch der individuellen Laserleistungen die einzelnen Isotopensignale durch

unzureichende Überdeckung des Isotopenshifts beeinflussen.

Die Evaluation von Schema B zeigt ein ähnliches Ergebnis wie bei Schema A. Die relativen Anteile der ungeradzahigen Isotope werden geringfügig über-, die geradzahigen geringfügig unterschätzt. Allerdings gibt es einen Unterschied, wenn beim Messen alle drei Polarisationsachsen der Strahlen relativ zueinander parallel ausgerichtet sind (P P). Dieses Verhalten ist aus Abschnitt 9.1 von der Evaluation des Schemas G bekannt. Der Übergang vom zweiten zum dritten angeregten Zustand stellt einen Übergang mit $\Delta J = 0$ dar und kann damit nur durch initial zirkular polarisiertes Licht getrieben werden oder alternativ durch linear polarisierte Strahlen, deren Polarisationsvektoren senkrecht zueinander stehen, was eine resultierende zirkulare Polarisation ergibt [36]. Somit kann hier neben dem Einfluss der Hyperfeinstruktur erstmalig das J des dritten Zustands eindeutig zu J=2 bestimmt werden, da der zweite Zustand ebenfalls ein J von 2 besitzt und durch das für diesen Effekt nötige ΔJ von 0 ein J von 2 ergibt [91].

10. Resonante Laser-SNMS an einzelnen Partikeln

10.1. Uran

Eine erste Analyse von Uranisotopenverhältnissen wurde an Referenzpartikeln vorgenommen, die aus einer vom IRMM (englisch *Institute for Reference Materials and Measurements*) bereitgestellten Lösung am Kernforschungszentrum Jülich aus dem Material IRMM-183 hergestellt wurden. Für eine detailliertere Beschreibung der genauen Eigenschaften der Partikel wird auf die Dissertation von Linda Hamann verwiesen [71, 105].

Die Messung der Isotopenverhältnisse auf den zertifizierten Referenzpartikeln erfolgte aufgrund der nicht ausreichenden Linienüberdeckung des dreistufigen Schemas mit dem in Abschnitt 6.2 ausgewerteten zweistufigen Einwellenlängenschema. Das Ergebnis der Messung ist in Tabelle 10.1 mit den zertifizierten Werten zusammengefasst [106]. Zusätzlich ist zur Ermittlung des Sputteruntergrunds ein weiteres Spektrum ohne Laser aufgenommen worden. Für die Isotope ^{234}U und ^{236}U stimmen die ermittelten relativen Isotopenanteile im Rahmen der Unsicherheit mit den zertifizierten Werten überein. Die anderen beiden Uranisotope weichen hingegen im gemessenen Verhältnis vom zertifizierten über die einfache Unsicherheit hinaus ab. Die Abweichung vom Referenzverhältnis ist dahingehend, dass das ungeradzahlige Isotop ^{235}U über- und das geradzahlige ^{238}U unterschätzt wird. Da die Statistik für die beiden anderen Isotope zu gering ist, als dass eine Abweichung über die Unsicherheit hinaus ermittelbar wäre, kann hier keine nähere Aussage getroffen werden.

Tabelle 10.1.: **Uranisotopenverhältnismessung auf einem Standardmaterial**

In der Tabelle sind neben den relativen Isotopenverhältnissen auch die insgesamt detektierten Ionen und der zugehörige Untergrund aufgeführt. Die Messzeit bei SNMS betrug etwa 41 Minuten. Das angegebene Referenzisotopenverhältnis wurde vom IRMM bestimmt [106].

	^{234}U [%]	^{235}U [%]	^{236}U [%]	^{238}U [%]
Referenz	0,00197(2)	0,3205(2)	0,014786(5)	99,6628(2)
Counts	10	512	25	133352
Untergrund	5	5	4	13
relativer Anteil	0,0037(29)	0,379(17)	0,016(4)	99,602(18)

Tabelle 10.2.: **Uranisotopenverhältnismessung auf Probe RW7-1a**

In der Tabelle sind die relativen Isotopenverhältnissen aufgelistet, die zum einen mit SIMS, zum anderen mit SNMS ermittelt worden sind.

	^{234}U [%]	^{235}U [%]	^{236}U [%]	^{238}U [%]
RW7-1a SIMS	0,0151(8)	0,7965(56)	0,2376(31)	98,951(6)
RW7-1a SNMS	0,018(5)	0,91(3)	0,22(2)	98,85(4)

Die Abweichungen von ^{235}U und ^{238}U gegenüber der Referenz können einerseits durch eine von der Resonanz leicht abweichende Wellenlänge oder Laserleistung verursacht worden sein. Jedoch könnte das beobachtete Verhalten auch auf einen Odd-Even-Effekt schließen lassen, wie er für Plutonium bei dreistufiger Anregung und im Rahmen anderer Arbeiten bei dreistufiger Resonanzionisation von Uran beobachtet worden ist [104]. Im Vergleich zu anderen Schemata fällt der beobachtete Unterdrückungseffekt bei dem hier verwendeten Anregungsschema allerdings gering aus, sodass mit einer geeigneten Referenz, auf die korrigiert werden kann, mit diesem Ein-Wellenlängen-Anregungsschema ein Werkzeug für eine schnelle Einschätzung von Uranisotopenverhältnissen zur Verfügung steht.

Messungen an der Probe RW7-1a zeigten ein ähnliches Verhalten, wobei ^{235}U relativ zu dem mit SIMS ermittelten relativen Isotopenverhältnis stärker überschätzt wurde als bei der Messung des IRMM-Standards. Die Ergebnisse der SNMS-Messung sind in Tabelle 10.2 mit den entsprechenden SIMS-Ergebnissen zusammengefasst. Hier ist eine weitere Evaluation nötig, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch die SIMS-Ergebnisse ein leicht verfälschtes Ergebnis aufgrund von Einflüssen der Probenmatrix liefern können. Ursächlich können weiter isobare (molekulare) Interferenzen sein, die mit einem der Isotope bei ähnlicher Masse überlagern und durch die hierfür nicht ausreichende Massenauflösung von rund 5000 nicht getrennt werden können, allerdings nicht in den Referenzmaterialproben vorkommen und somit nicht erkannt und quantifiziert werden können. Uranisotopenverhältnisse sind mit SNMS nur von der Probe RW7-1a angefertigt worden, da alle Proben initial durch SIMS vermessen worden sind und daher Isotopenverhältnisse für Uran aus diesen Daten gewonnen werden konnten. Andererseits ist mit den zur Zeit der Entstehung dieser Arbeit verwendeten Standard-Ti:Sa-Lasern ein schnelles Verstimmen zwischen unterschiedlichen Wellenlängen nur bedingt möglich gewesen, da eine, teils langwierige, Anpassung und Optimierung auf die neue Wellenlänge nach jeder Änderung für einen stabilen Betrieb der Laser erforderlich war.

Es kann zukünftig jedoch auf Uran-SNMS zurückgegriffen werden, wenn bei SIMS-Messungen isobare Interferenzen vermutet werden und gleichzeitig ein geeigneter Standard zur Korrektur für mögliche Shifts und Unterdrückungseffekte zur Verfügung steht. Weiter ist im Zuge einer derzeit laufenden Dissertation herausgefunden worden, dass der nicht-resonant laserionisierte Anteil der Uranoxide zu ähnlichen Ergebnissen von relativen Uranisotopenanteilen führen kann, wie sie zuvor mit SIMS bestimmt worden sind [80].

10.2. Plutonium

Zur Messung der Plutoniumisotopenverhältnisse von Brennstoffpartikeln wurde fast ausschließlich das Anregungsschema B genutzt. Angaben zu verwendeten Laserfrequenzen und Laserleistungen sind in Tabelle C.1 zu finden. Nach Justage der Laserfoki auf maximales Signal wurde die Messzeit so lang gewählt, bis mindestens entweder 10^4 Counts auf Masse 239 detektiert wurden oder die relative statistische Unsicherheit jedes einzelnen Isotops unter 5% gefallen war. Die gemessenen relativen Plutoniumisotopenverhältnisse der analysierten Partikel sind in Tabelle 10.3 zusammengestellt. Die Unsicherheiten sind dabei nach dem Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, englisch *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)* [107], ermittelt worden.

Bei keiner Probe konnte ^{238}Pu durch zu hohen Untergrund von ^{238}U nachgewiesen werden, wenn von der in Indiumfolie gepressten Probe RW7-1a abgesehen wird. Im Fall von RW7-1a konnten die Laserleistungen so weit reduziert werden, dass eine resonante Überhöhung erzielt worden ist, vergleiche hierzu Abschnitt 7.2. Bei den an Nadeln fixierten Partikelproben fiel der Untergrund auf Masse 238 durch nicht-resonant ionisiertes Uran zu hoch aus, sodass jegliches Plutoniumsignal auf dieser Masse überdeckt wurde. Eine vollständige Unterdrückung von Uran konnte nicht erzielt werden, da bei hierfür hinreichend geringen Laserleistungen das Gesamtsignal an Plutonium von diesen Proben nicht mehr für eine Auswertung ausreichte. Eine Ursache hierfür konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt und sollte daher in weiteren Arbeiten näher untersucht werden, um eine Reduzierung des Uranuntergrundes zu ermöglichen.

Das Extraktionsdelay wurde mit 600 ns aus dem gleichen Grund wie die Laserleistungen unter dem Optimum gewählt, sodass der verbleibende SI-Untergrund zwar vorhanden war, für eine qualitative Analyse der relativen Isotopenverhältnisse jedoch kaum beeinträchtigend wirkte. Eine Vermutung für die Ursache des beobachteten Einbrechens des Signals bei höherem Delay und niedrigeren Leistungen ist die Präparation der Proben. SIMS-Proben sind im Idealfall leitfähig und flach präpariert, sodass das Extraktionsfeld möglichst homogen gehalten wird. Die Partikelproben sind hingegen an einer feinen Wolframnadel fixiert worden, die, bezogen auf das Extraktionsvolumen, frei im Raum hängt. Eine Lösung hierfür konnte jedoch ebenso wenig wie eine sichere Bestätigung dieser Vermutung gefunden werden.

Beispielhaft für Plutoniumisotopenverhältnismessungen an Partikeln, die an Wolframnadeln fixiert sind, ist ein Massenspektrum von der Probe R010 in Abbildung 10.1 gezeigt. Es soll stellvertretend für alle Messungen an einzelnen Partikeln diskutiert werden, die an Nadeln fixiert waren. Prinzipiell ergaben sich hier bei den Messungen keine Unterschiede im resultierenden Spektrum, wenn von unterschiedlichen Messzeiten abgesehen wird. Einzig von der Probe B007 konnte kein resonantes Laser-SNMS-Signal gewonnen werden. Vermutlich ist bei dieser Probe zu viel Kleber für das Fixieren des Partikels verwendet wor-

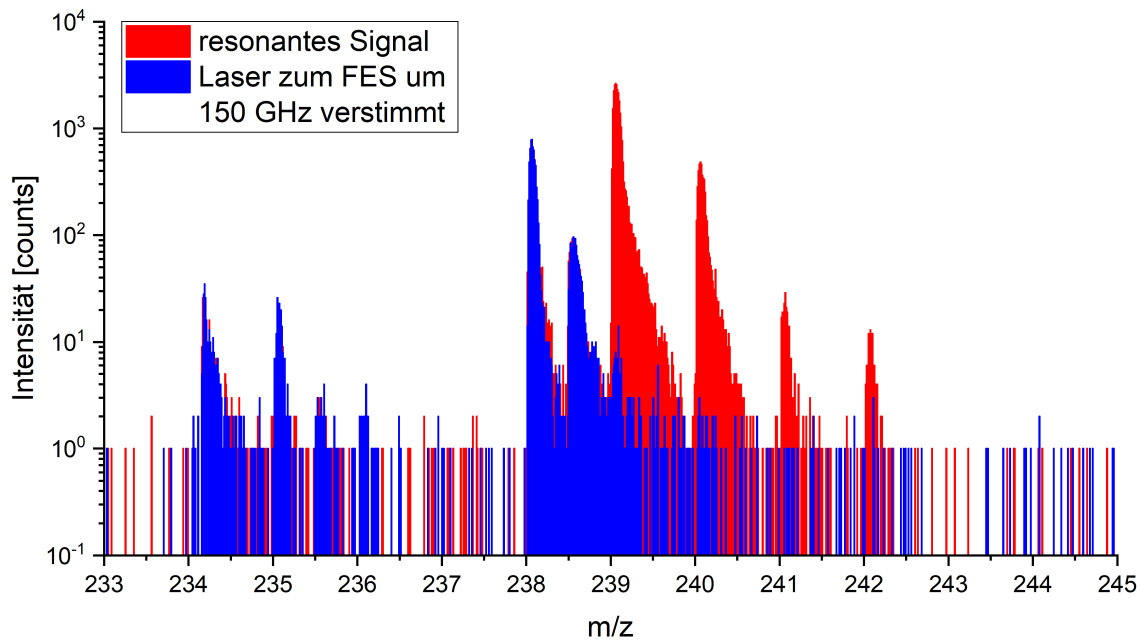


Abbildung 10.1.: **SNMS-Massenspektrum für Plutonium von Partikel R010**

Dargestellt ist der Massenbereich von 233 bis 245 mit Lasern auf Resonanz in rot und ein Spektrum in blau, das unter denselben Messbedingungen aufgenommen wurde, wie das resonante, wobei der Laser zum FES um 150 GHz von der Resonanz verstimmt ist.

den, sodass die Leitfähigkeit zu sehr beeinträchtigt war, als dass eine Resonanzionisation von Neutralteilchen erfolgen konnte.

In Abbildung 10.1 sind zwei Massenspektren dargestellt, die zu einem Spektrum übereinander gelegt worden sind. So kann das Signal der Plutoniumisotope vom sie begleitenden nicht-resonanten Untergrund unterschieden werden. Das resonante Spektrum in rot zeigt das erhaltene Signal, wenn alle drei Laser auf den zugehörigen Plutoniumresonanzen stabilisiert worden sind. Das blaue Sepktrum ist bei gleichen Bedingungen aufgenommen worden, wobei der Laser für den Übergang vom Grundzustand in den FES um 150 GHz von der zugehörigen Resonanz verstimmt wurde. Hierdurch kann geschlossen werden, dass nicht-resonanter Untergrund vor allem auf der Masse 238 bestand. In Kombination mit den Peaks auf Masse 235 und 236 in einem annähernden Uranisotopenverhältnis, wie es durch SIMS von der Probe ermittelt wurde, ist hier von nicht-resonant ionisiertem Uran auszugehen. Die anderen im Spektrum erkennbaren Peaks auf den Massen 234,3 und 235,5 waren nicht laserabhängig und stellen somit Sputteruntergrund dar. Eine Zuordnung dieser Peaks ist daher nicht möglich.

Weiter ist ein Peak mit starkem Tailing auf der Masse 238,5 präsent. Hierbei handelt es sich um ebenfalls unvollständig unterdrücktes Sekundärionensignal, vergleiche hierzu Abschnitt 7.2. Da das Tailing jedoch aufgrund der vergleichsweise hohen Massenaufösung

von 3000 bis auf wenige Ionen nicht in den resonanten Laserionenpeak von ^{239}Pu hineinragt, kann dieser Untergrundpeak für die Peakflächenauswertung vernachlässigt werden und wurde im Rahmen der Messunsicherheit berücksichtigt. Das Verhältnis von detektierten Ionen in der resonanten zur nicht-resonanten Messung betrug auf Masse 239 in diesem Fall 22170 Counts resonantes Signal zu 50 Counts Untergrund. Mit einem größeren Extraktionsdelay von etwa 700 ns könnte der SI-Untergrund nahezu vollständig unterdrückt werden, jedoch dürfte der Gewinn an Signal-zu-Untergrund-Verhältnis aufgrund des dann höheren Sputteruntergrundes durch die längere benötigte Messzeit gering ausfallen. Wie eingangs erläutert, hätte diese Vorgehensweise jedoch Probleme mit sich gebracht und der zum Teil nahresonant ionisierte Anteil von Uran und Plutonium würde darüber hinaus persistieren. Bezüglich des Laserdelayeinflusses vergleiche auch Abschnitt 4.4.

Ein ähnliches Verhältnis von Messsignal zu Untergrund konnte bei diesen Bedingungen auch in den übrigen Messungen erzielt werden. Durch das in fast allen Partikeln nachgewiesene ^{242}Pu und das Fehlen eines Peaks auf Masse 243 sowohl im resonanten als auch im nicht-resonanten Spektrum und der Abwesenheit eines Peaks auf Masse 241 im nicht-resonanten Massenspektrum kann gefolgert werden, dass in den Proben enthaltenes Americium vollständig durch die selektive Laserionisation unterdrückt wurde.

Die von den Partikeln gewonnenen relativen Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 10.3 aufgelistet, wobei der Anteil von ^{241}Pu auf den Tag des Unfalls am 26.4.1986 zerfallskorrigiert wurde. Weiter ist zu beachten, dass die Messwerte nicht um die ermittelte Abweichung durch den Odd-Even-Effekt korrigiert worden sind, vergleiche hierzu Abschnitt 9.2. Da die relative Abweichung der Messwerte allerdings bei der Untersuchung der verwendeten MOX-Probe mit, relativ zum zertifizierten Verhältnis, 5-10% teils schon durch die statistische Unsicherheit überdeckt war, kann dieser Fehler für die folgende Diskussion vernachlässigt werden.

Die Proben sind in Tabelle 10.3 nach ihrem durch SIMS bestimmten Verhältnis von ^{235}U zu ^{238}U sortiert. Auffällig ist der Trend, dass der relative Anteil von ^{239}Pu mit abnehmendem ^{235}U -Anteil sinkt, während die anderen Isotope von Plutonium in ihrem relativen Anteil steigen. Das Verhalten stimmt insofern mit der Erwartung überein, dass zuerst ^{239}Pu entstehen muss, um schwerere Isotope im Brennstoff durch Neutroneneinfang erhalten zu können, vergleiche hierzu Abschnitt 3.2.2. Da die schwereren Isotope über die Zeit zunehmen, muss der relative Anteil von ^{239}Pu sinken. Aus Simulationen, wie sie beispielsweise in Plukiene et al. [108] zu finden sind, wird ersichtlich, dass im Bereich des Abbrands des Reaktorblocks 4 der absolute Anteil von ^{239}Pu noch im Bereich der Zunahme lag. Erst bei höheren Abbränden geht auch der absolute Anteil von ^{239}Pu durch Zunahme der Spaltung in Sättigung.

Das aus den Isotopen ^{240}Pu und ^{239}Pu gebildete Verhältnis variiert hierbei stark zwischen den verschiedenen Proben und korreliert mit dem $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis. Dabei weist nahezu keine Probe das für den Unfall beispielsweise in Bodenproben gefundene Isotopen-

Tabelle 10.3.: **Gemessene Plutonium-Isotopenverhältnisse der Partikelproben**

Übersicht der von einzelnen Partikeln ermittelten relativen Plutoniumisotopenverhältnisse sortiert nach ihrem durch SIMS bestimmten $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis. Alle Angaben sind in %, mit einem * markierte Spalten sind zerfallskorrigiert vom Tag der Messung auf den 26.4.1986.

Partikel	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	$^{241}\text{Pu}^*$	^{242}Pu	$\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{240}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}}$
B006	-	83,49(77)	13,86(33)	2,43(35)	0,18(4)	1,582(9)	16,59(43)
R010	-	81,29(38)	14,90(22)	3,47(25)	0,31(4)	1,467(14)	18,34(29)
CP026	-	78,98(62)	16,88(32)	3,8737	0,24(4)	1,431(10)	21,38(44)
B008	-	69,64(65)	22,92(39)	6,30(50)	1,08(10)	1,196(9)	31,84(64)
K001	-	68,31(16)	23,79(10)	6,56(12)	1,34(3)	1,037(7)	34,83(18)
CP-001	-	61,81(87)	25,39(65)	6,26(81)	1,93(20)	1,018(12)	41,08(120)
K008	-	66,05(23)	25,25(17)	7,22(21)	1,30(4)	0,993(7)	38,23(29)
K011	-	63,95(40)	25,88(28)	8,15(35)	1,61(7)	0,987(9)	40,47(51)
K002	-	59,93(43)	29,62(33)	8,33(40)	2,08(10)	0,829(7)	49,43(66)
RW7-1a	0,26(5)	56,70(26)	30,63(20)	10,21(27)	2,20(6)	0,808(7)	54,02(44)
C025	-	56,36(64)	30,76(46)	9,47(53)	3,07(14)	0,689(13)	55,94(103)

verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ von etwa 0,4 auf [109, 110]. Die gemessenen Verhältnisse streuen vielmehr, sowohl zu höheren, als auch zu niedrigeren Werten. Eine Erklärung hierfür ist, dass die Partikelproben Fragmente mit einer Größe von wenigen Mikrometern Durchmesser intakten Brennstoffs sind. Dieser Brennstoff ist in allen KKW in Brennstäben mit einem Durchmesser von einigen Millimetern gefasst, die aus einem Hüllrohr und zumeist einer Urandioxidmatrix im Inneren bestehen. Der Fluss thermischer Neutronen ist bedingt durch die Nähe zum Moderator am äußeren Rand des Brennstoffs besonders hoch, sodass es in den äußersten Lagen der Brennstäbe zu einem besonders hohen Abbrand des Kernmaterials kommt [111]. Im Inneren, vom Mittelpunkt des Querschnitts bis zu etwa 80% des relativen Radius des Brennstoffrohrs, ist der Abbrand hingegen verhältnismäßig moderat und steigt, über den gesamten inneren Querschnitt konstant, mit der Zeit an.

Die untersuchten Partikelproben stellen hierbei einen gegen den Durchmesser gesehen kleinen Punkt in einem Brennstab an einer beliebigen Position im Reaktor dar, da im Nachhinein sowohl weder die Position des Stabs im Brennelement und der Druckröhre im Reaktorkern, als auch die Position entlang des Brennstabs ermittelt werden kann. Somit müssen die relativen Plutoniumisotopenanteile stark variieren, wenn die Partikel nicht zufällig von Positionen im Reaktorkern mit identischem Neutronenfluss und Neutronenspektrum stammten. Somit ist eine Streuung der $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse zu erwarten und auch plausibel. Bei den zitierten Messungen von Bodenproben wurde hingegen wesentlich mehr Gesamtmaterial untersucht und womöglich auch über viele Partikel, die in den Bodenproben enthalten waren, gemittelt worden sein [112]. Somit kann der mittlere Abbrand des Reaktorkerns und damit auch das mittlere $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis nur als Anhaltspunkt dienen und ist für die Analysen einzelner Partikel nur begrenzt von Belang.

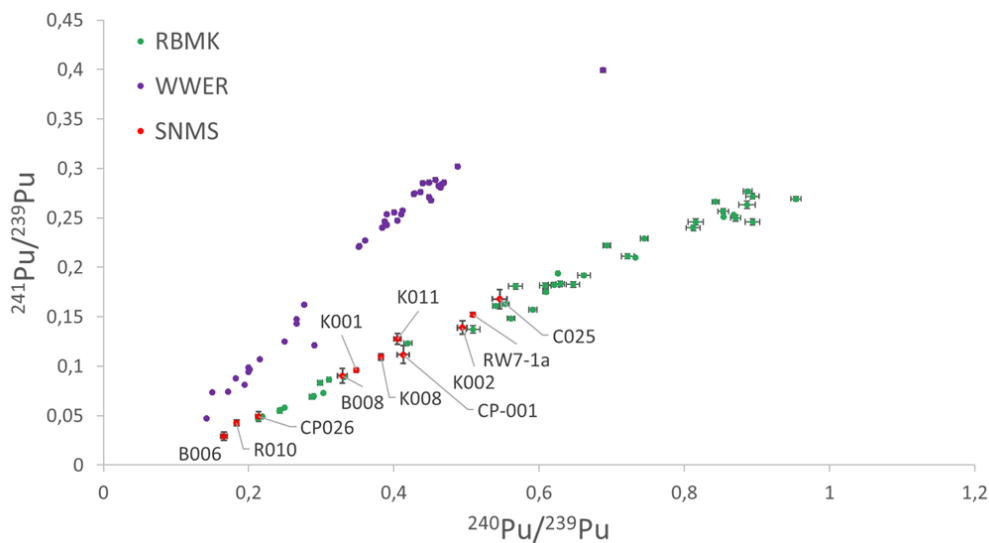


Abbildung 10.2.: **Dreiisotopenplot von $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ über $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$**

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Isotopenverhältnisse sind in roter Farbe aufgetragen. In grüner Farbe sind Datenpunkte aufgeführt, die von Proben eines RBMK aus dem KKW Leningrad stammen. In violett sind Datenpunkte von einem Druckwasserreaktor, Typ WWER, aufgetragen. Die Daten sind entnommen aus Makarova et al. [94], sofern nicht am IRS gemessen.

Vielmehr stellen die Partikelanalysen ein viel detaillierteres Bild des realen Reaktors dar und können somit viel mehr Informationen liefern, als die Mittelwerte aus Boden- oder Wasserprobenanalysen.

Wie zuvor beschrieben, lassen sich Verhältnisse aus den relativen Anteilen der schwereren Plutoniumisotope relativ zum Anteil des Ausgangsisotops ^{239}Pu bilden. Diese Verhältnisse können dann gegeneinander aufgetragen werden und geben dabei Aufschluss beispielsweise über den Reaktortyp, aus dem die analysierten Proben stammen [113]. Eine solche Zuordnung ist in Abbildung 10.2 gezeigt. Der sogenannte Dreiisotopenplot, bei dem das relative Verhältnis $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ über das Verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ aufgetragen ist, zeigt die am IRS ermittelten relativen Plutoniumanteile zusammen mit Datenpunkten aus einer zerstörenden Analyse von RBMK-1000-Brennstoff und WWER-400 Brennstoff [94]. Bei dem WWER-Reaktor handelt es sich um einen Druckwasserreaktor (DWR) sowjetischer Bauart. Durch die gleichzeitige Moderation und Kühlung mit leichtem Wasser ist das Neutronenspektrum ein anderes als in einem RBMK, sodass auch die Isotopenverhältnisse voneinander abweichen.

Die zerstörenden Analysen von Brennstabteilen beider Reaktortypen durch ICP-MS, α - und γ -Spektrometrie sind an Querschnitten von Brennstäben der jeweiligen Reaktortypen durchgeführt worden und dienen in der Grafik als Referenzwerte für Plutoniumisotopenverhältnisse. Die mit dem SNMS-System ermittelten Datenpunkte sind in roter Farbe

10. Resonante Laser-SNMS an einzelnen Partikeln

zusammen mit den Daten aus der zerstörenden Analytik von RBMK-Brennstoff in grün und WWER-Brennstoff in violett aufgetragen. Ersichtlich werden die unterschiedlichen Steigungen der Verhältnisse der beiden Reaktortypen, wenn die jeweilig zusammengehörenden Datenpunkte mit einer Geraden angenähert werden. Die am SNMS-System ermittelten Punkte liegen dabei im Rahmen der Unsicherheit im Bereich von RBMK-Brennstoff und weitab von den WWER-Datenpunkten. Aufgrund der Isotopenverhältnisse kann daher bei allen Partikelproben der havarierte Reaktorblock 4 des KKW Tschernobyl als Quelle angenommen werden.

Die Auftragungen der ebenfalls ermittelten Verhältnisse von $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ über $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ und $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ über $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ finden sich im Anhang in den Abbildungen C.1 und C.2. Bei allen Auftragungen liegen die SNMS-Datenpunkte im Bereich der Plutoniumverhältnisse von RBMK-Brennstoff, wobei der Verlauf der Anteile für die höheren Isotope mit zunehmendem Abbrand im dargestellten Bereich nicht mehr annähernd linear ist, wie im Fall der leichteren Isotope. Dieses Verhalten spiegeln sowohl die Daten nach Makarova et al. [94], als auch Simulationen von Plutoniumisotopenverhältnissen in RBMK-Reaktoren wider, wie sie beispielsweise in Plukiene et al. zu finden sind [108, 114]. Die ermittelten relativen Isotopenanteile können somit im Rahmen der Unsicherheiten und bekannten systematischen Abweichungen als valide angesehen werden. Es steht hiermit eine quasi-zerstörungsfreie Technik zur Ermittlung von relativen Isotopenverhältnissen an Partikeln in der Größenordnung einiger Mikrometer für Plutonium zur Verfügung.

10.3. Americium

An den Brennstoffproben wurden im Zuge der Bachelorarbeit von Maximilian Heller neben den Plutoniumanalysen auch die relativen Isotopenverhältnisse von Americium ermittelt [97]. Zur Resonanzionisation wurde hier das zweistufige Anregungsschema mit der autoionisierenden Resonanz als zweitem Übergang verwendet, wie es in Kapitel 8 beschrieben wurde. Dieses Schema wurde aufgrund des günstigeren Verhältnisses vom erhaltenen Signal zum Untergrund bei der, im Vergleich zur Rydbergresonanz, etwas niedrigeren Ionenausbeute verwendet [97]. Die bei den einzelnen Messungen verwendeten Wellenlängen und Laserleistungen sind in Tabelle C.2 aufgeführt. Es wurde bei jeder Messung so lang Signal erfasst, bis die relative statistische Unsicherheit des Peaks von ^{243}Am unter 5% gefallen war oder die Messzeit 90 Minuten pro Spektrum überstieg.

Ähnlich wie für Plutonium im vorangegangenen Abschnitt, ist in Abbildung 10.3 eine Auftragung des $^{243}\text{Am}/^{241}\text{Am}$ -Verhältnisses über dem der Probe zugehörigen $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis dargestellt. Die Plutoniumisotope wurden als Grundlage gewählt, da aus dem enthaltenen ^{241}Pu durch β -Zerfall das detektierte ^{241}Am entsteht und das Verhältnis mit dem Abbrand korreliert. Der gemessene Anteil von ^{241}Pu im Brennstoff ist dazu auf den

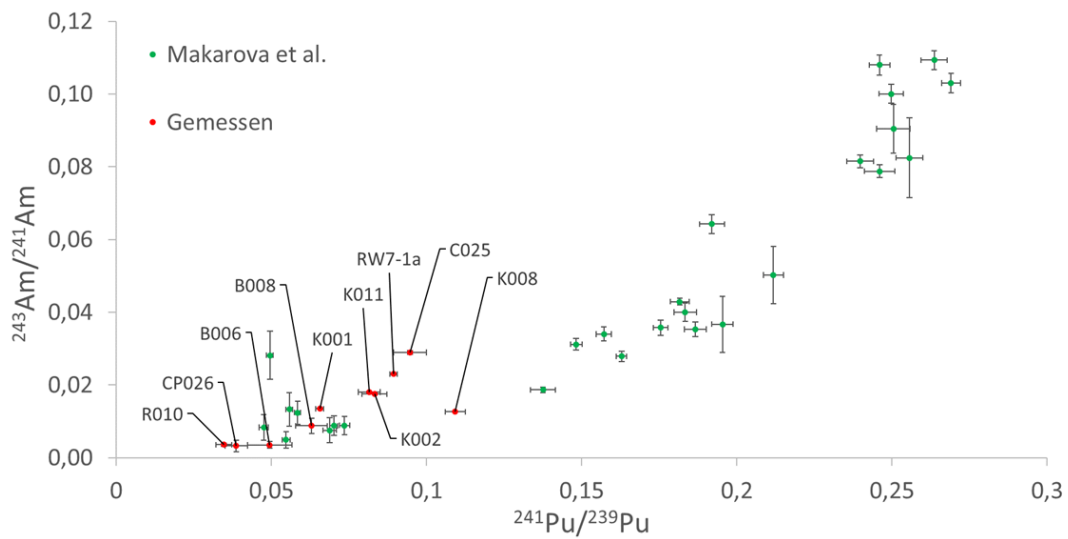


Abbildung 10.3.: **Vierisotopenplot** von $^{243}\text{Am}/^{241}\text{Am}$ aufgetragen über $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$

Aufgetragen ist in rot das durch Am-SNMS bestimmte $^{243}\text{Am}/^{241}\text{Am}$ -Verhältnis über dem mit Pu-SNMS ermittelten $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis, wobei der ^{241}Pu -Anteil zerfallskorrigiert auf den 26.4.1986 ist. Die Datenpunkte in grüner Farbe sind aus dem Datensatz von Makarova et al. [94] generiert, wobei hier der Anteil von ^{241}Am aus dem absoluten Massenanteil von ^{241}Pu berechnet wurde. Dazu wurde ein Zerfall über 33,25 Jahre angenommen und das Zerfallsprodukt zu dem ursprünglich vorhandenen addiert.

Tag des Unfalls zerfallskorrigiert worden.

Die von den Proben ermittelten Daten sind in der Abbildung zusammen mit Messwerten aus Makarova et al. aufgetragen [94]. Der initiale Anteil von ^{241}Am hat sich in den analysierten Partikelproben durch den radioaktiven Zerfall von ^{241}Pu erhöht. Um die durch SNMS ermittelten Messwerte mit den in der Publikation angegebenen Daten zu absoluten Massen vergleichen zu können, ist der Zerfall von ^{241}Pu zu ^{241}Am durch eine Zerfallskorrektur über 33,25 Jahre hinzugerechnet worden und über dem ursprünglichen Verhältnis der Plutoniumisotope aufgetragen. Dieses Vorgehen ist für eine Vergleichbarkeit mit simulierten und tatsächlich gemessenen Daten gewählt worden. Die Datenpunkte geben dadurch einen Anhaltspunkt für im Jahr 2019 messbaren Isotopenverhältnisse der Americiumisotope, sofern diese, wie auch das Plutonium, im Brennstoff verbleiben und nicht ausgewaschen wurden.

Erkennbar ist an der Auftragung der Datenpunkte, dass die Referenzdaten bei niedrigem ^{241}Pu -Gehalt stark streuen und auch bei höheren Plutoniumgehalten nicht einer Kurve folgen, sondern einen Bereich aufspannen. Auffällig ist, dass alle im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten im Bereich eines geringen ^{241}Pu -Anteils liegen, wohingegen die meisten Datenpunkte der zerstörenden Analytik im Bereich eines deutlich höheren Anteils liegen.

10. Resonante Laser-SNMS an einzelnen Partikeln

Die Unsicherheiten des ^{241}Pu -Anteils aller Messpunkte fallen bei allen Datenpunkten vergleichsweise hoch aus, da hier durch die Zerfallskorrektur die Unsicherheit wesentlich erhöht wird. Die errechneten Verhältnisse aus dem Referenzdatensatz ergeben insofern ein stimmiges Bild, als dass mit steigendem Anteil von ^{241}Pu ab einer Schwelle ^{243}Am einwächst. Daher werden die Daten als Anhaltspunkt für zu erwartende Verhältnisse herangezogen. Die gemessenen Werte von Brennstoffpartikeln sind in die Grafik mit eingezeichnet und fügen sich im Rahmen ihrer Unsicherheit in die Referenzdaten ein. Da es darüber hinaus keine echten Referenzwerte für Gehalte an Americiumisotopen in einzelnen *Hot Particles* gibt, kann nur eine Abschätzung der Güte der Messdaten, nicht jedoch eine Einordnung und ein Vergleich vorgenommen werden.

Allerdings ist an dieser Stelle festzuhalten, dass auf allen Partikeln ^{243}Am , wenn auch nur in geringsten Spuren, nachgewiesen werden konnte. Auf der Masse 243 betrug beispielsweise im Fall der Probe R010, die den geringsten ^{241}Pu -Anteil aller im Rahmen dieser Arbeit analysierten Proben hatte, das Verhältnis resonanter zu nicht-resonanten Counts 62 zu 12. Wie bereits im Kapitel 8.2 ausgeführt, entsprechen die detektierten Isotope weiter geringsten absoluten Massen. Eine Bestimmung der absoluten Masse durch SIMS oder SNMS allein ist weiter nicht möglich.

Über einen Vergleich mit absoluten Massengehalten eines im Rahmen einer laufenden Dissertation aufgelösten Partikels und die von den Partikelproben angefertigten REM-Aufnahmen können die absoluten Massen nur mit hohen Unsicherheiten abgeschätzt werden [78]. Wird ein ähnlicher Vergleich bezüglich des Americiumgehalts wie in Kapitel 8 vorgenommen, so ist die am ehesten der Probe R010 nahekommende Teilprobe 20 aus Makarova et al. als Referenz heranzuziehen [94]. Hier ist der Anteil von ^{243}Am zu $0,5(2) \text{ g}/t_{\text{HWM}}$ bei einer Gesamtmasse an Plutonium von annähernd $2 \text{ kg}/t_{\text{HWM}}$ bestimmt worden. Aus diesem Verhältnis kann mit einer zusätzlichen Abschätzung des Partikelvolumens von Probe R010 über eine Näherung durch einen Würfel eine Abschätzung der Masse an ^{243}Am vorgenommen werden. Wird eine Kantenlänge von $8 \mu\text{m}$ für die Probe R010 und $27 \mu\text{m}$ für die Probe K011 angenommen, so kann die Masse an Plutonium in Probe R010 bei Annahme gleicher Dichten zu etwa einem Vierzigstel der Probe K011 abgeschätzt werden. Durch die bekannte Masse an Plutonium der Probe K011 von $0,27(3) \text{ ng}$ kann die Masse von ^{243}Am in Probe R010 auf 1 fg abgeschätzt werden. Bei einer spezifischen Aktivität für ^{243}Am von $7,4 \text{ GBq/g}$ ergibt sich aus der abgeschätzten Masse eine Aktivität von $0,01 \text{ mBq } ^{243}\text{Am}$. Jedoch ist hier anzumerken, dass es sich lediglich um eine sehr grobe Abschätzung handelt, die mit einer hohen, nicht abschätzbaren Unsicherheit behaftet ist.

11. Diskussion und Ausblick

11.1. Diskussion

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Weiterentwicklung orts aufgelöster Spurendetektion von Uran, Plutonium und Americium. Es konnte gezeigt werden, dass prinzipiell alle drei Elemente mit dem Aufbau für rL-SNMS am IRS in Hannover nachweisbar sind. Zwar wurde eine prinzipielle Eignung des System bereits in vorangegangenen Arbeiten demonstriert, jedoch ist mit der vorliegenden Arbeit über synthetische Proben hinaus erstmals eine quasi-zerstörungsfreie Untersuchung aller Elemente an einzelnen Brennstoffpartikeln aus Umweltproben erfolgt. Zusätzlich konnte eine Unterdrückung von Uran gegenüber Plutonium an einer realen Brennstoffprobe demonstriert werden, die im Bereich von fünf Größenordnungen an Überschuss zu verorten ist. Eine genaue Angabe könnte hier durch weitere zerstörende Analytik eines Partikels erbracht werden, siehe dazu den folgenden Abschnitt 11.2.

Weiter konnte erstmalig orts aufgelöst der Nachweis von Americium auf Partikelproben erbracht werden, wobei neben den mittels γ -Spektroskopie erfassbaren Isotopen ^{241}Am und ^{243}Am auch der in geringer Konzentration in Brennstoff vorhandene β -Emitter ^{242m}Am gleichzeitig nachgewiesen werden konnte. Bei diesen Untersuchungen konnte anhand der nahezu zerstörungsfreien Methodik der Partikel für weitere Analysen intakt gehalten werden, sodass er beispielsweise für Experimente an intensiven Röntgenquellen zur Speziationsanalyse und daran anschließende Auslaugungs- und Auflösungsexperimente weiter zur Verfügung steht.

Es wurden weiter zahlreiche Resonanzionisationsschemata getestet, sowohl für Uran und Americium, als auch für Plutonium. Dabei zeigten sich im Fall von Plutonium die Stärken und Schwächen der einzelnen Schemata in unterschiedlichen Kategorien wie Effizienz, Praktikabilität und Selektivität, sodass kein universell bestes genannt werden kann. So ist gezeigt worden, dass mit einer zweistufigen Resonanzionisation zwar der Justageaufwand gering und die Signalausbeute bei vergleichsweise geringen Laserleistungen hoch ist. Jedoch konnte eine Unterdrückung der isobaren Interferenzen vor allem durch das Uran nicht erzielt werden. Bei dreistufiger Anregung wurde hingegen eine Unterdrückung erzielt, wobei hierfür durch den zusätzlich verwendeten Laser der Justageaufwand und die benötigte Laserleistung höher lag. Hierdurch wurde die Möglichkeit einer unter Umständen nicht optimalen Überlagerung der Laserfoki erhöht, was wiederum das Gesamtsignal

11. Diskussion und Ausblick

beeinträchtigen würde. Somit ist zwar noch kein einziges optimales, jedoch ein für den jeweiligen Verwendungszweck geeignetes Schema gefunden worden.

Im Fall von Uran und Americium kann zusammenfassend gesagt werden, dass geeignete Schemata für Partikelanalysen gefunden worden sind. Eine Unterdrückung der auf den Partikeln gering ausgeprägten isobaren Interferenzen und auch die Effizienz der Anregung ist für analytische Zwecke für beide Elemente mit den getesteten Schemata ausreichend gegeben. Zwar ist elementares Uran mittels rL-SNMS-Messungen im Zuge dieser Arbeit nur an einem einzigen Partikel nachgewiesen worden. Da die vorangegangenen SIMS-Analysen für alle Partikel aber eine weitere SNMS-Analyse ersetzten und ein Umbau des Lasersystems zeitaufwändig gewesen wäre, ist auf eine zusätzliche Uran-SNMS an den Partikeln verzichtet worden. Jedoch steht nun bei vermuteten isobaren Interferenzen zusätzlich zu SIMS auch die Laserionisation von Uran zur Verfügung. Weiter wird im Zuge einer derzeit laufende Dissertation das Anregungsverhalten der nicht-resonant ionisierten Uranoxide und deren Auswertbarkeit bezüglich relativer Isotopenanteile untersucht, sodass eine Resonanzionisation von Uran künftig von untergeordneter Wichtigkeit sein könnte [80].

Bei allen Messungen an extrahierten Brennstoffpartikeln und vergleichbaren Umweltproben muss immer berücksichtigt werden, dass eine etwaige Isotopenanalyse sich prinzipbedingt immer auf die äußerste Probenschicht beschränkt. Dadurch haben Oberflächeneffekte und in der Umgebung im Boden oder Oberflächenwasser verfügbare Radionuklide einen Einfluss auf gemessene Isotopenverhältnisse, insbesondere in der CEZ. Es könnte sich zum Beispiel gelöstes Americium oder Plutonium, Strontium oder Cäsium an Oberflächen anlagern und Isotopenverhältnisse, wie sie im Inneren der Probe vorliegen, verfälschen. Im Fall von Strontium konnte beispielsweise beobachtet werden, dass stabiles, natürlich vorkommendes sich mit dem durch Kernspaltung erzeugten Strontium aus den Partikeln an der Oberfläche mischt und nebeneinander auf der Oberfläche nachgewiesen wurde [71].

Weiter sind bei den Tests der verschiedenen Schemata Einflüsse der Laserionisation auf das Isotopensignal ermittelt worden, die zuvor nicht für dieses Messsystem bekannt waren und nun bei folgenden Analysen berücksichtigt werden können. Zum einen konnte im Fall des dreistufigen Anregungsschemas B für Plutonium eine Beeinflussung des Isotopensignals in Abhängigkeit von den relativen Strahlpolarisationen nachgewiesen werden, wodurch die Änderung des Gesamtdrehimpulses beim Übergang vom zweiten in den dritten Zustand auf $\Delta J = 0$ festgelegt werden konnte. Zum anderen konnten Einflüsse der Hyperfeinstruktur auf das Ionisationsverhalten einzelner Isotope nachgewiesen werden, sodass Auswirkungen auf das resultierende Isotopensignal bei zukünftigen Entwicklungen Berücksichtigung finden können. Darüber hinaus konnte eine höhere Unterdrückung des Sputteruntergrunds bei gleichzeitig optimierter Transmission durch das TOF über eine Anpassung der entsprechenden Parameter erzielt werden, sodass rL-SNMS-Analysen von einzelnen extrahierten Brennstoffpartikeln möglich geworden sind [70].

11.2. Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit haben einige Ansatzpunkte für zukünftige Entwicklungen und neue Fragestellungen aufgezeigt. Einerseits enthält abgebrannter Brennstoff über die bisher analysierten Elemente und deren Isotopenzusammensetzung hinaus noch weitere radiotoxische Isotope, die für radioökologische Aspekte von hohem Interesse sind. Für die minoren Aktinide sind hier insbesondere die Elemente Curium und Neptunium zu nennen. Auch Thorium und seine Folgeprodukte als natürlich vorkommendes Element kann hier genannt werden. Weiter sind Spalt- und Aktivierungsprodukte wie Technetium aufgrund seiner Mobilität, Zirkonium durch vergleichsweise hohe Halbwertszeiten und Anteile an Brennelementen und Cäsium aufgrund seiner γ -Strahlung und seines Freisetzungsverhaltens in Unfallszenarien von hohem Interesse.

Alle diese Elemente haben gemein, dass prinzipiell eine Resonanzionisation möglich ist und Anregungsschemata existieren. Ein dreistufiges Thorium- sowie Neptuniumanregungsschema ist im Zuge der Dissertation von Sebastian Raeder entwickelt worden [45]. Cäsium und Zirkonium konnten bereits ebenfalls durch RIS nachgewiesen und Schemata entwickelt werden [115]. Für Curium werden derzeit effiziente, zweistufige Anregungsschemata entwickelt und getestet [96].

Somit bestehen mögliche Schemata, die am rL-SNMS-System ebenfalls getestet werden können. Zusätzlich wird derzeit das bestehende Lasersystem um zwei intra-cavity frequenzverdoppelte Gitter-Ti:Sa-Laser erweitert, sodass die Charakterisierung von Proben bezüglich Isotopenverhältnissen von relevanten Radionukliden grundsätzlich schneller als mit dem bisher bestehenden System erfolgen können soll. Ein Ansatz wird daher sein, sowohl das Anregungs- als auch das Unterdrückungsverhalten von Isobaren zu untersuchen und eine Anregung mit dreistufigen Schemata zu vergleichen. Im Zuge der vorliegenden Arbeit hat sich im Fall von Plutonium gezeigt, dass auch dreistufige Anregungsschemata, trotz der geringeren Effizienz, Vorteile gegenüber zweistufigen Schemata bieten können. Hier bedarf es detaillierten Untersuchungen für die zusätzlich zu untersuchenden Elemente.

Für derartige Analysen ist jedoch Voraussetzung, dass wohl charakterisierte Referenzmaterialien bezüglich der Beschaffenheit und der enthaltenen Isotope zur Verfügung stehen. Da solche Materialien zum derzeitigen Stand dieser Arbeit nicht zur Verfügung standen, sollten künftige Entwicklungen auch die Herstellung geeigneter Referenzmaterialien berücksichtigen. Ein möglicher Ansatz könnte hier eine zerstörende Analytik einzelner Partikel(bruchteile) sein. Denkbar wäre eine Analyse eines größeren Partikels, der zuerst zerstörungsfrei mit allen zur Verfügung stehenden Methoden, wie beispielsweise rL-SNMS oder γ -Spektrometrie, untersucht wird. Über eine anschließende Analyse durch Auflösung und folgender α - und γ -Spektrometrie, sowie ICP-MS oder auch Accelerator Mass Spectrometry (AMS), könnten dann die Genauigkeit der angewendeten (quasi-)zerstörungsfreien Verfahren ermittelt werden.

11. Diskussion und Ausblick

Alternativ könnte eine ausreichend große Partikelprobe mit genügend Material in zwei Hälften geteilt werden, von der die eine zerstörend analysiert wird und die andere als Quasi-Standard für SIMS- und SNMS-Analysen bestehen bleibt. Die Schwierigkeit hierbei liegt einerseits in der zu beachtenden Freigrenze, welche für die Gesamtaktivität eine obere Grenze der Gesamtmasse eines solchen Partikels darstellt und andererseits in der technischen Umsetzung, neben der generellen Verfügbarkeit eines ausreichend abgebrannten Partikels mit der erforderlichen Größe. Weiter ist ein Teilen ohne größere Verluste an Probenmaterial nicht ohne weiteres zu realisieren. Eventuell könnte dies über einen fokussierten Ionenstrahl, englisch *Focused Ion Beam (FIB)*, in einem hiermit ausgerüsteten REM erfolgen, mit dem eine entsprechende Probe behandelt werden kann.

Ein weiterer Anknüpfungspunkt stellt die bisher nicht vollständig geklärte Ursache der Einschränkung einer Laserionenenerzeugung von an Nadeln präparierten Partikelproben dar, siehe hierzu Abschnitt 10.2. Wie bereits erwähnt, wurden hier die Daten unter nicht optimalen Bedingungen erhoben, sodass eine Klärung der Ursachen hier eine Verbesserung der Datenqualität liefern kann. So ist denkbar, dass unter verbesserten Bedingungen auch eine Analyse bezüglich des relativen Anteils von ^{238}Pu ermöglicht wird, wobei die Unterdrückung des nicht-resonanten Untergrunds hier eine entscheidende Rolle einnehmen wird. Da möglicherweise die freie Positionierung der Nadelspitze in der vorgesehenen Kerbe problematisch ist, wäre eine veränderte Nadelform mit einer größeren Fläche unterhalb des Partikels hier ein eventueller Ansatz für eine geeignetere Probenpräparation. Jedoch birgt eine solche Präparation die Gefahr, dass derartige Proben nur sehr bedingt für Röntgenstrahlanalytik geeignet sein könnten, was bei künftigen Entwicklungen berücksichtigt werden sollte.

Über die bisher angesprochenen Erweiterungen der detektierbaren Elemente hinaus, sollte weiter bezüglich der Abweichungen von Isotopenverhältnismessungen durch SNMS an Uran in künftigen Arbeiten nachgegangen werden, wie es in Abschnitt 10.1 erwähnt wurde. Eine geeignetes Probenmaterial ist für diese Zwecke vorhanden, da ein Stück Uranblech über α -Spektrometrie und ICP-MS auf seine Isotopenzusammensetzung hin untersucht worden ist. Ergebnisse der entsprechenden Untersuchungen sind im Anhang unter Abschnitt B.4 zusammengefasst. Da zu dem Zeitpunkt, als die Messungen zur Isotopenzusammensetzung vorgenommen wurden, diese Probe noch nicht zur Verfügung stand, konnten derartige Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vorgenommen werden und stehen daher noch aus. Weiter bietet die Probe einen Anknüpfungspunkt auch für das nicht-resonante Laserionisationsverhalten der Uranoxide, da die Probe zwar aus Uranmetall besteht, aufgrund der Reaktivität von Uran aber die Oberflächenoxidation des Blechs zur Oxidbildung in ausreichender Menge geführt haben sollte. Aufgrund der makroskopischen Probengröße sollten sich bei ausreichender Leitfähigkeit, beispielsweise durch Fixierung über Indiumfolie wie bei der Probe RW7-1a, kaum Probleme durch Aufladungseffekte ergeben.

Über die Fragestellung der Reproduktion von Isotopenverhältnissen hinaus ergab sich die Anforderung nach einer geeigneten Referenzprobe zur Ermittlung von Effizienzen des SNMS-Gesamtmessprozesses, wie sie bereits an Uranpartikeln in vorangegangenen Arbeiten für SIMS und Uran-SNMS erfolgt ist. Durch die während der Bachelorarbeit von Marie Bullwinkel optimierte Transmission durch Anpassung der TOF-Spannungen ergibt sich hier die Frage, wie hoch die Gesamteffizienz des SNMS-Prozesses ist. Hierzu werden jedoch geeignete Materialien benötigt, die über Uran hinaus auch weitere Elemente beinhalten, sodass ein Vergleich verschiedener Schemata und Elementanregungen erfolgen kann. Im Zuge dieser Arbeit ergab sich, dass ein Auftropfen von Lösungen auf Metalloberflächen zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis führt, da entweder eine homogene Flächenbelegung oder eine kleinstmögliche Abscheidung erforderlich ist, um eine Gesamteffizienz des Messprozesses zu bestimmen. Beides konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht realisiert werden.

Kleinstmögliche Abscheidungen bieten den Vorteil, dass die Gesamtmenge zu analysierenden Materials durch die eingesetzten Materialmengen bekannt wäre. Nach einem Wegmessender Probe wäre diese jedoch nicht für einen Vergleich zwischen verschiedenen Schemata verfügbar. Weiter erfordert eine solche Probenpräparation die vorherige Kontaktierung der Oberfläche, da, wie im Fall von MOX-Lösung gezeigt, eine blanke Metalloberfläche keine ausreichend kleinen Abscheidungen zulässt. Kleinstmögliche Abscheidungen können jedoch erfolgen, wie es bereits für Gadoliniumabscheidungen auf verschiedenen kontaktierten Metalloberflächen gezeigt wurde [116].

Ein alternativer Ansatz, um eine langwierige Messung eines einzelnen Partikels zu umgehen, wäre die Deponierung einer Dünnschicht, von der eine Teilfläche bis zum Träger durchspüttet würde. Hierdurch wäre eine Beschränkung auf Uran aufgehoben, da bislang nur Partikel aus Uranoxid am IRS in Hannover vorhanden sind und für weitere Elemente eine langwierige Entwicklung kleinstmöglicher Abscheidungen entfallen könnte. Der Vorteil einer dünnen Schicht wäre, dass die benötigte Zeit zum Durchmessen wesentlich geringer ausfiele, als bei massiven Partikeln. Eine Voraussetzung ist dazu jedoch, dass eine möglichst homogene Schichtdicke und Materialverteilung gegeben ist.

Über die bis hierhin beschriebenen Entwicklungen hinaus ermöglicht die Analyse von Isotopenverhältnissen einzelner Partikel weiter die Charakterisierung von Proben vor einer folgenden Speziationsanalytik durch Röntgenstrahlexperimente wie beispielsweise Röntgenbeugung, englisch X-Ray Diffraction (XRD), Röntgenfluoreszenzspektroskopie, englisch X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie, englisch X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) und weiteren Methoden. Hierdurch wird eine Analyse um den Aspekt des lokalen Abbrandes hin erweitert, sodass auch mögliche Einflüsse der Neutronenstrahlung und sekundären Radioaktivität auf das Kristallgitter bezüglich des Auflösungsverhaltens hin, neben der chemischen Zusammensetzung der Matrix, untersucht werden können.

Anhang

A. Erweiterungen des Messsystems

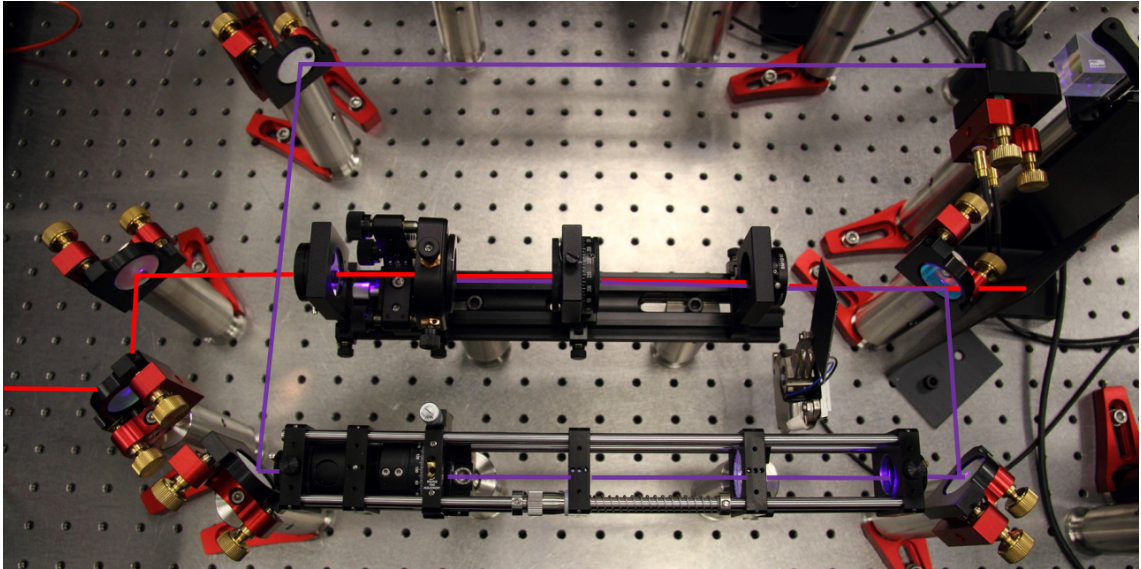
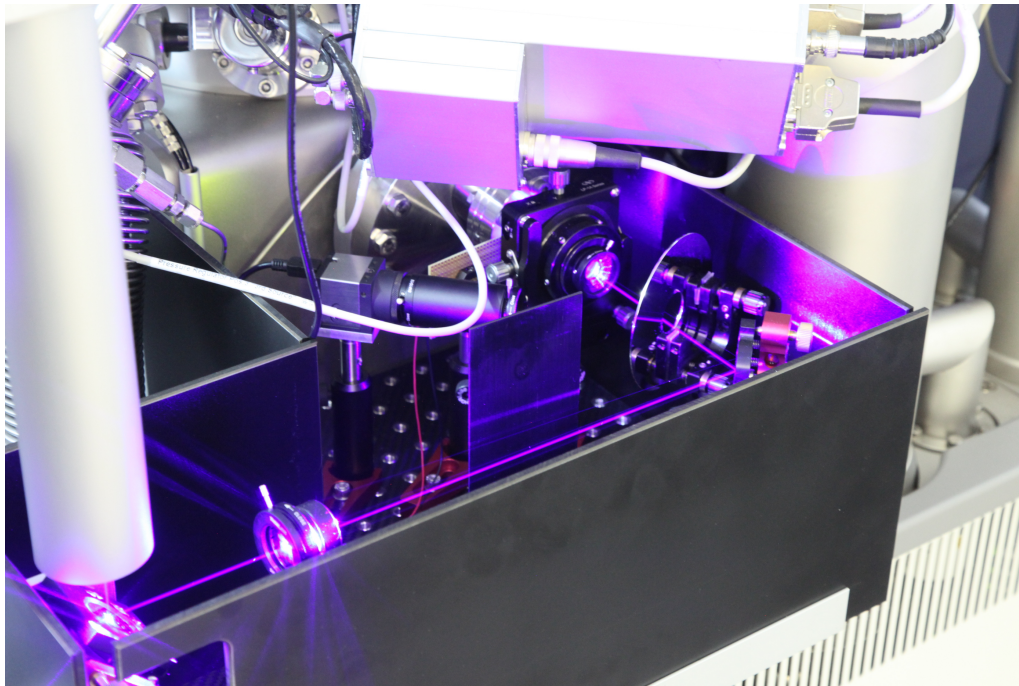


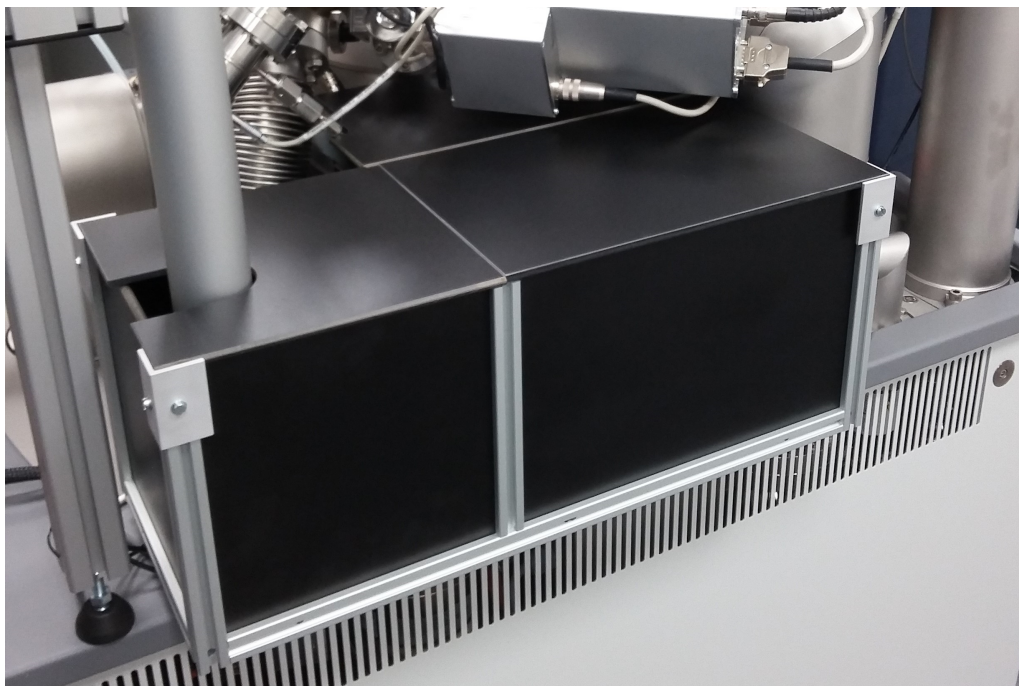
Abbildung A.1.: **Abbildung der Erweiterung zur Laserleistungsregulierung**

Von links fällt der fundamentale Laserstrahl ein, der in roter Farbe angedeutet ist. Im BBO-Kristall wird die zweite Harmonische erzeugt und an einem dichroitischen Spiegel vom fundamentalen Licht getrennt. Der fundamentale Strahl endet auf einer eloxierten Aluminiumplatte, das frequenzverdoppelte Licht wird im kombinierten Teleskop und der Leistungsabschwächung im Käfigsystem unten aufgeweitet und auf die benötigte Intensität abgeschwächt. Anschließend wird das Licht zur Überlagerung mit den anderen Lasern weitergeleitet.

A. Erweiterungen des Messsystems



(a) Alte Abschirmung der Einkopplung



(b) Neue, lichtdichte Abschirmung

Abbildung A.2.: **Abbildung der Strahlabschirmung an der TOF-SIMS-Einkopplung**

(a) Die alte, nur seitlich Schutz bietende, Abschirmung der Einkopplung in das TOF-SIMS. der fehlende Überlapp ist unten links sichtbar.

(b) Die neue, modular aufgebaute, neue Abschirmung der Laserstrahlung in das TOF-SIMS. Die Übergänge der einzelnen Platten sind mit lichtdichten Aluprofilen verdeckt.

B. Spektroskopie

B.1. Abbildungen

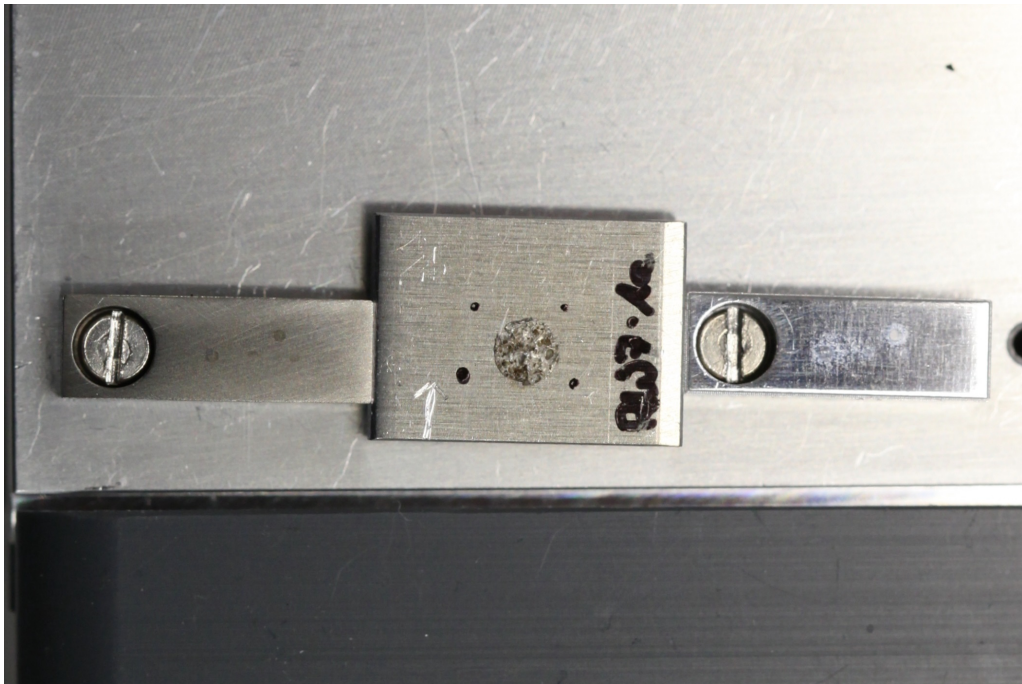


Abbildung B.1.: **Abbildung der verwendeten MOX-Proben**

Gezeigt sind die beiden MOX-Proben, die am Institut für Kernchemie der JGU Mainz hergestellt wurden. Links ist der Probenträger aus Reintitan, rechts ein Träger aus Aluminiumlegierung und in der Mitte die Probe RW7-1a abgebildet.

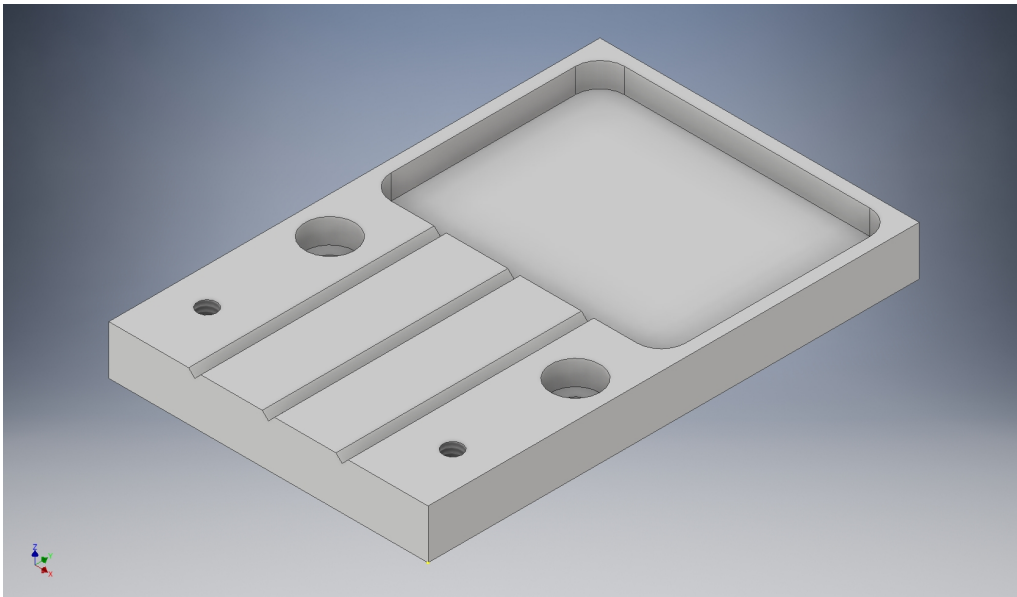


Abbildung B.2.: **Probenträger zur freihängenden Fixierung**

Die Nadeln werden aufgelegt und mit einem Blech von Oben fixiert, wobei der an der Nadel fixierte Partikel über der Aussparung und somit im freien Raum hängt.

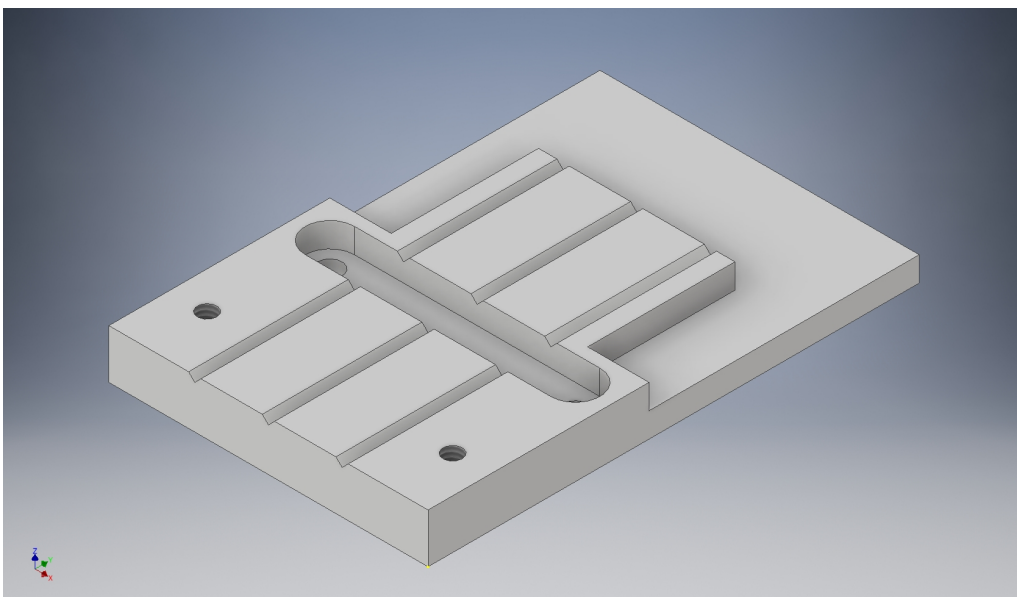
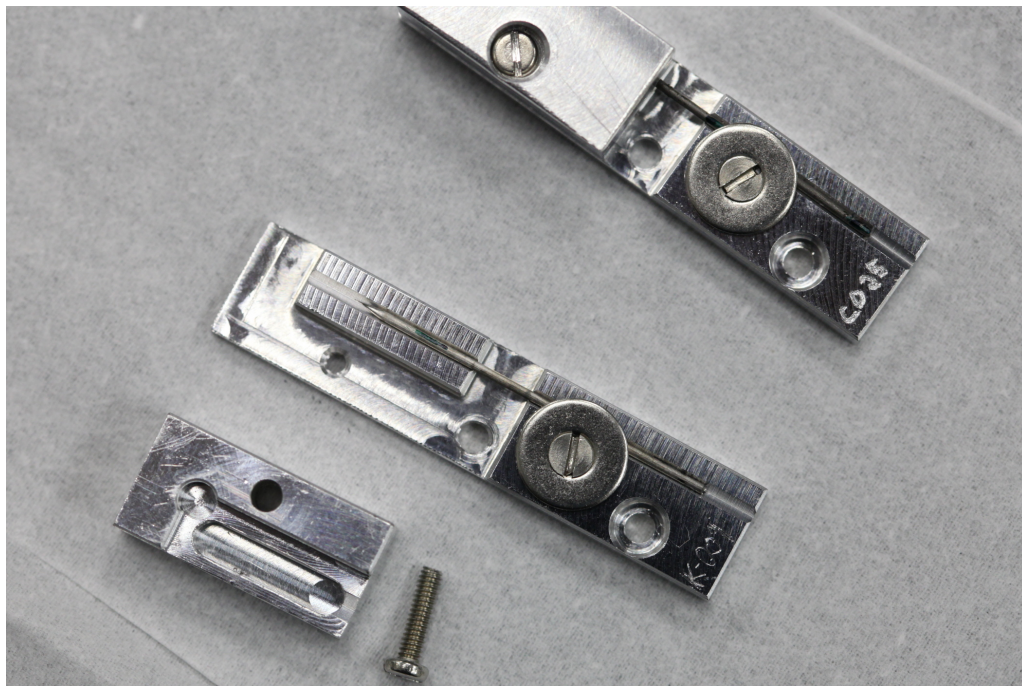
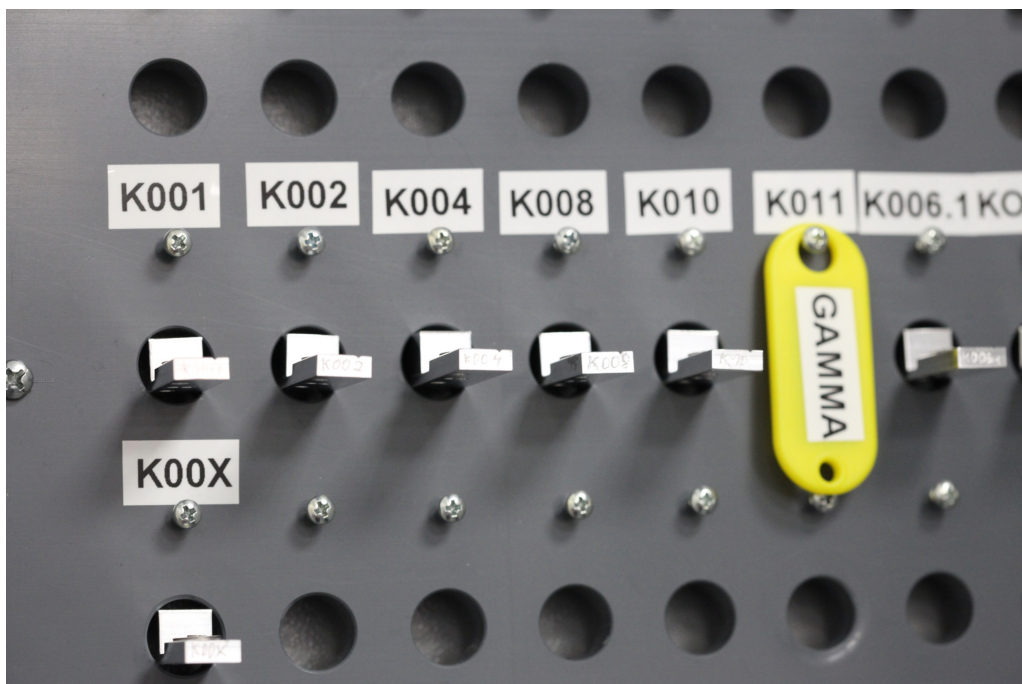


Abbildung B.3.: **Probenträger zur Fixierung mehrerer Nadeln**

Die Nadeln werden aufgelegt und mit einem Blech von Oben fixiert. Die Nadeln liegen dabei bis zu ihrer Spitze in einer Kerbe. Die flache Verlängerung dient als Stoßschutz und Auffangbereich für möglicherweise abgescherte Partikel.



(a) Proben



(b) Aufbewahrung

Abbildung B.4.: **Probenträger und Schränk mit Bohrungen zur Aufbewahrung**

(a) Gezeigt sind zwei Proben, wobei die obere mit ihrem Deckelstück versehen ist und von der unteren der Deckel abmontiert wurde.

(b) Gezeigt sind die verschlossenen Proben in ihren Aufbewahrungsbohrungen im Probenschränk. Ist ein Partikel nicht im Lager, so kann der derzeitige Standort durch ein Schild angezeigt werden, wie es bei der Probe K011 der Fall ist.

B.2. Linienscans und Sättigungsleistungen

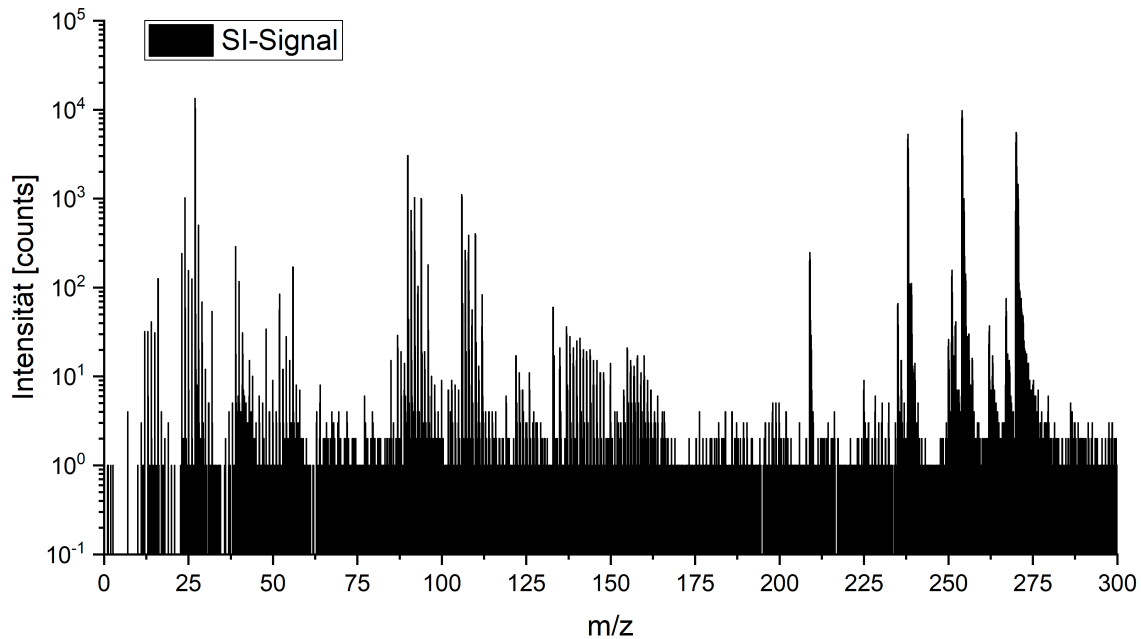


Abbildung B.5.: **SIMS-Spektrum von Probe K001**

Dargestellt ist ein SI-Massenspektrum, das stellvertretend für an Nadeln fixierte Partikel dargestellt ist. Auffallend ist das starke Zirkonium- und Zirkoniumoxid-Signal auf den Massen 90 und 106, sowie den Isotopenmassen mit geringerem natürlichem Anteil.

Tabelle B.1.: **Sättigungsleistungen ausgewählter Schemata**

In der Tabelle finden sich die jeweiligen Schemata, zu denen Sättigungsleistungen ermittelt worden sind. Die mit einem * markierten Werte sind der Dissertation von Michael Franzmann entnommen [26]. Mit einem † markierte Werte stammen aus der Bachelorarbeit von Maximilian Heller [97].

Schema	FES	Power	SES	Power	TES	Power
Pu	[cm ⁻¹]	[mW]	[cm ⁻¹]	[mW]	[cm ⁻¹]	[mW]
A	23766,11	0,58(5)	11802,58	22(37)*	13329,143	-*
B	23766,11	0,58(5)	12371,63	14,9(5)	12653,665	62,7(23)
C	23766,11	0,58(5)	25089	2,9(9)	-	-
I	23037,73	47(17)	13453,15	8,4(44)	12645,03	260(65)
Am-241						
dreistufig AI	23436,999(5)	0,7(3)	11496,207(6)	33,1(1,4)	13341,24(1)	162(100)
zweistufig AI	23436,999(5)	0,7(3)	25033,57(4)†	8,1(1,8)†	-	-
Rydberg	23436,999(5)	0,7(3)	24719,78(2)†	12,9(19)†	-	-

B.2.1. Uran

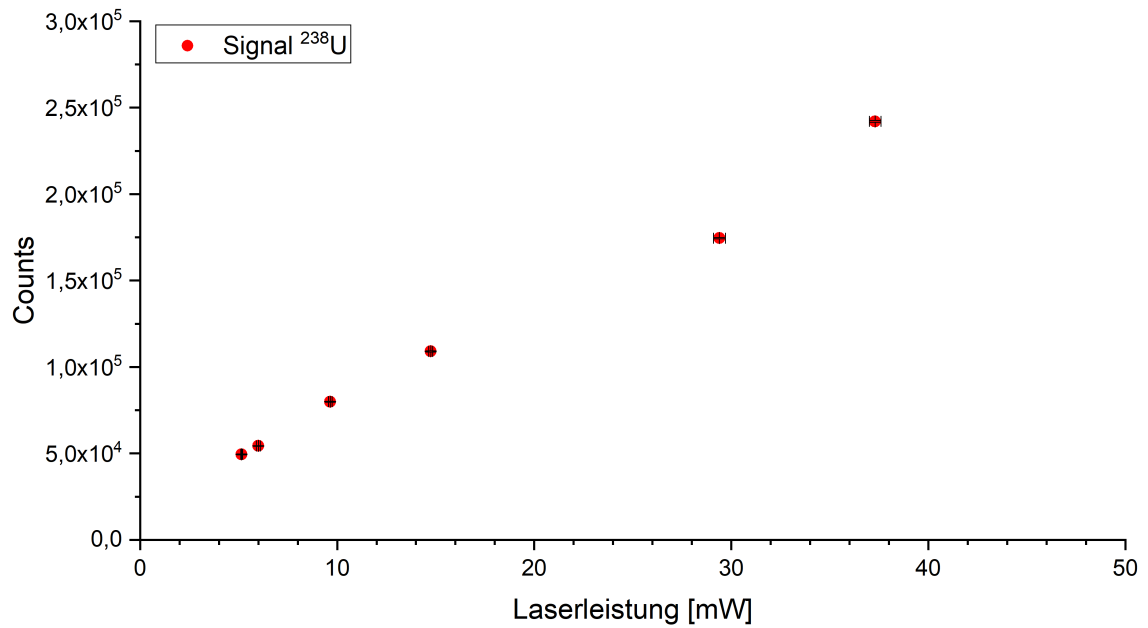


Abbildung B.6.: **Sättigungsverhalten des Einwellenlängenanregungsschemas für Uran**

Gezeigt ist die Ionenausbeute von ^{238}U aufgetragen über der Laserleistung. Das Schema zeigt zwar beim Linienscan eine resonante Überhöhung, jedoch keine Sättigung. Die Sättigungsleistung liegt vermutlich unterhalb von 1 mW, da der annähernd lineare Anstieg auf nicht-resonante Ionisation hindeutet. Jedoch war ein Abschwächen der Laserleistung zu diesem Zeitpunkt nicht in dem erforderlichen Maße möglich.

B.2.2. Plutonium

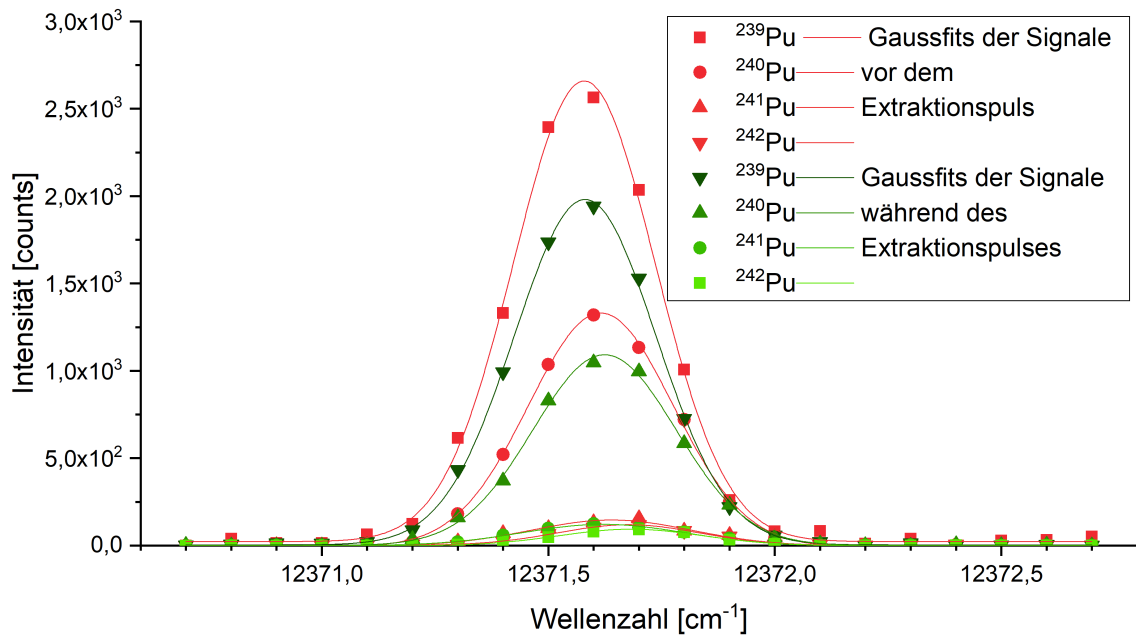


Abbildung B.7.: Frequenzscan des SES von Plutoniumschema B vor und während des Extraktionspulses

Gezeigt sind die Massensignale der Plutoniumisotope 239-242 in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Anregungslasers für den SES von Schema B in roter Farbe bei Pulsung der Laser vor dem Einsetzen des Extraktionspulses und in grüner Farbe bei gleichzeitiger Pulsung von Extraktion und Lasern.

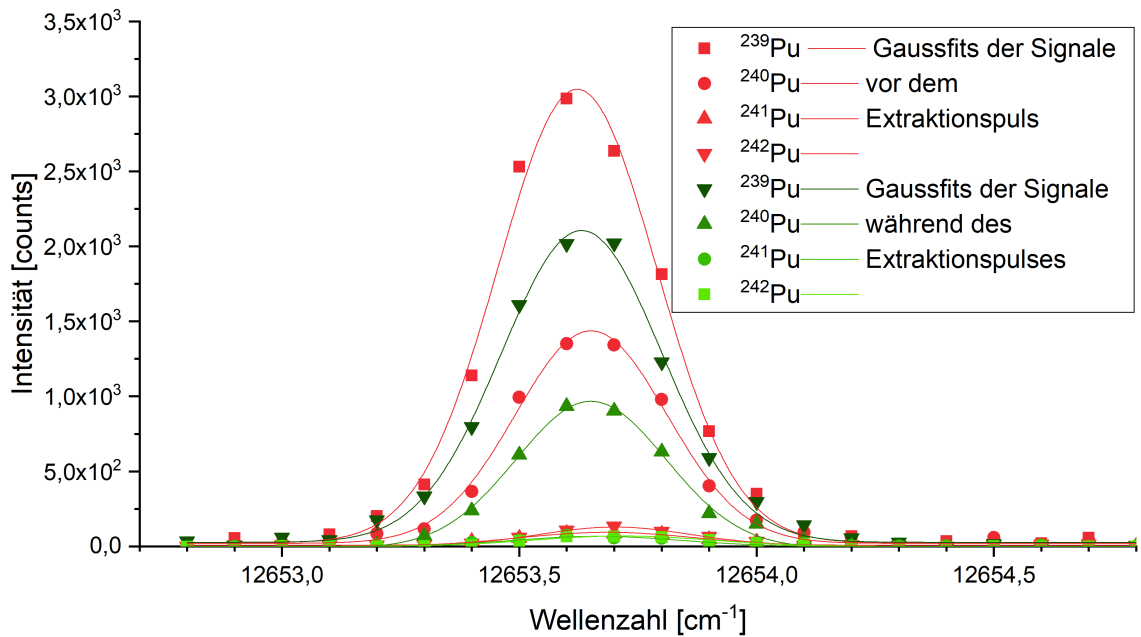


Abbildung B.8.: Frequenzscan des TES von Plutoniumschema B vor und während des Extraktionspulses

Gezeigt sind die Massensignale der Plutoniumisotope 239-242 in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Anregungslasers für den TES von Schema B in roter Farbe bei Pulsung der Laser vor dem Einsetzen des Extraktionspulses und in grüner Farbe bei gleichzeitiger Pulsung von Extraktion und Lasern.

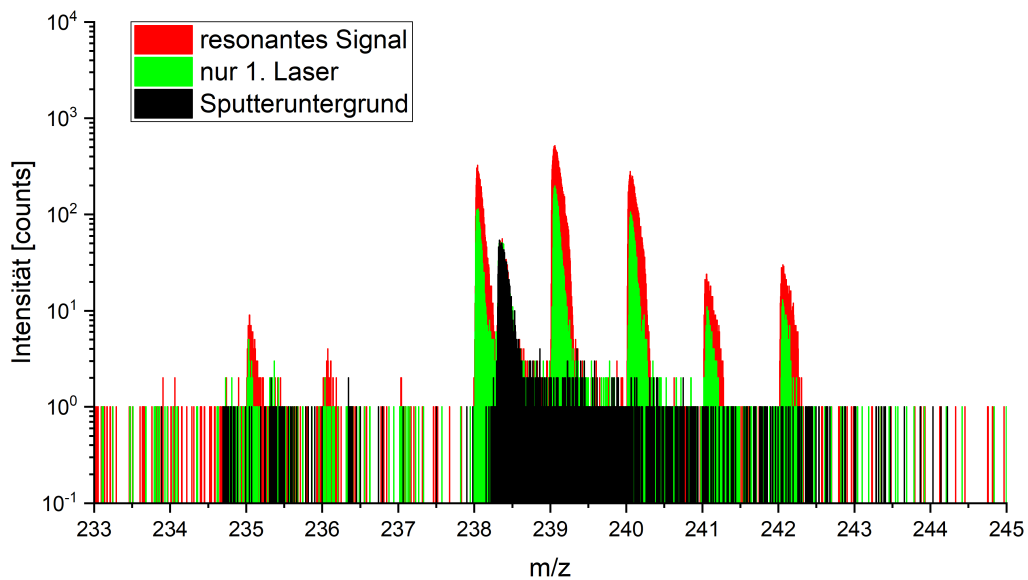


Abbildung B.9.: Resonantes und nicht-resonantes Ionensignal für Schema D

Gezeigt ist das gleiche Spektrum, wie in Abbildung 7.3. Lediglich das zweite, nicht-resonante Spektrum ist weggelassen, um die Abhängigkeit des Ionensignals vom ersten Anregungslaser zu verdeutlichen.

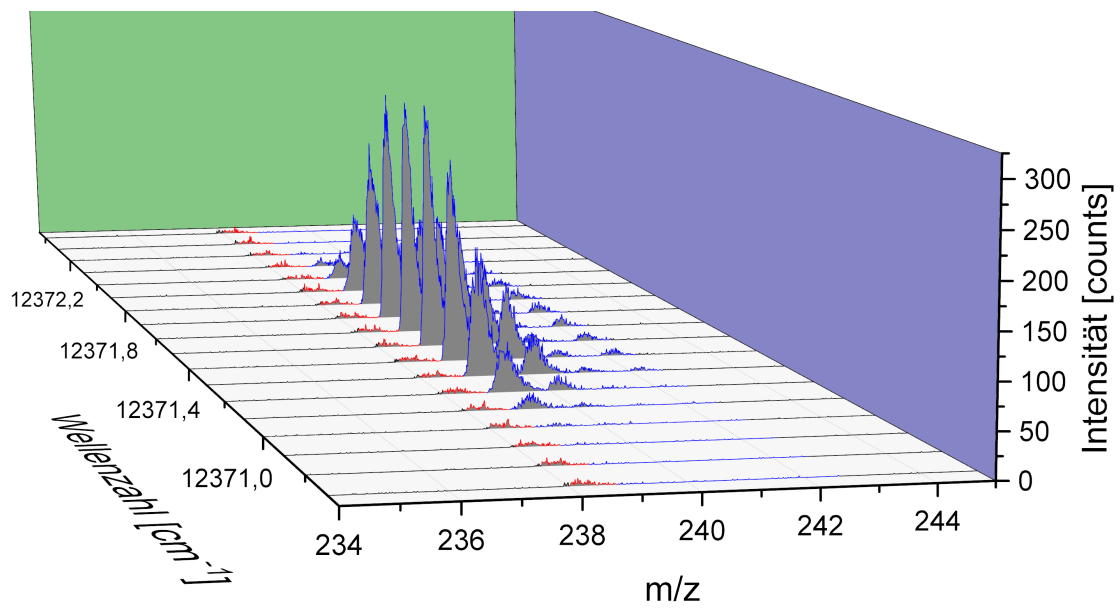
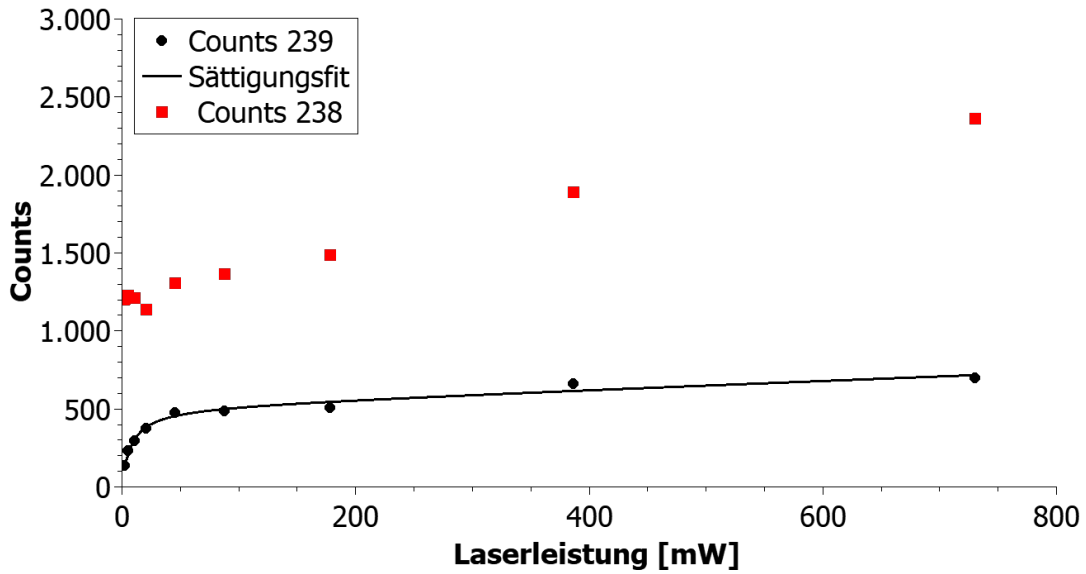
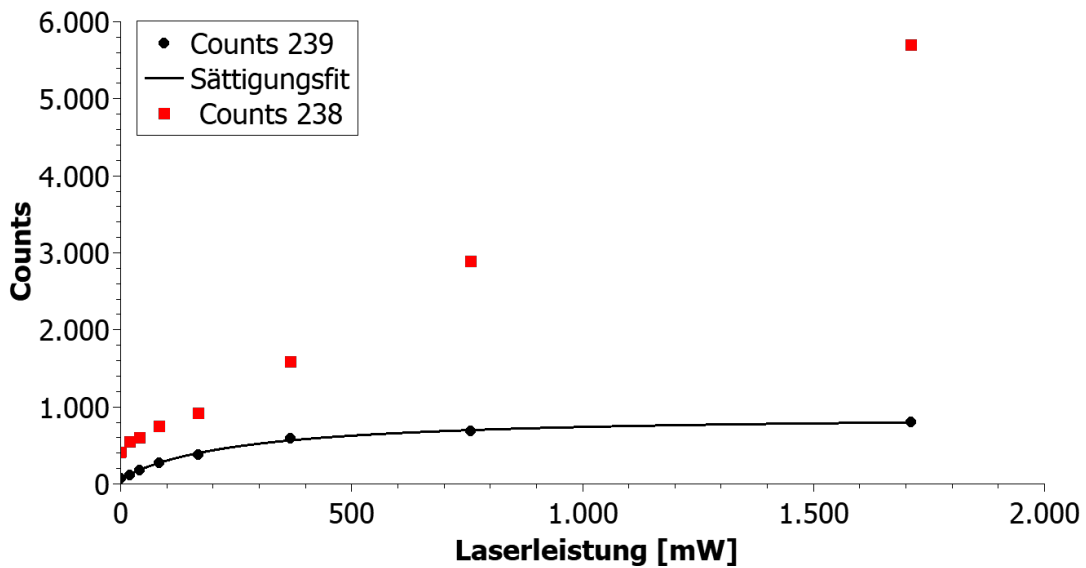


Abbildung B.10.: **Linienscan über die Plutoniumresonanz des SES von Schema B**

Gezeigt ist ein Linienscan über den SES von Anregungsschema B für Plutonium. Neben den in blauer Farbe eingerahmten Plutoniumpeaks ist ein über alle Laserfrequenzen persistenter Untergrund auf der Masse 238 zu erkennen, der in roter Farbe eingerahmt ist.



(a) Sättigungs SES Schema I



(b) Sättigung TES Schema I

Abbildung B.11.: Sättigung des neuentwickelten dreistufigen Anregungsschemas I

(a) In schwarz sind die ermittelten Peakflächen in Abhängigkeit der Leistung des Lasers zum SES der Masse 239 als resonantes Plutonium samt einem Sättigungsfit gemäß Gleichung 2.9 dargestellt. In rot ist zusätzlich das Signal der Masse 238 dargestellt, was aller Wahrscheinlichkeit nach von Uran erzeugt wurde.

(b) In schwarz sind die ermittelten Peakflächen in Abhängigkeit der Leistung des Lasers zum TES der Masse 239 als resonantes Plutonium samt einem Sättigungsfit dargestellt. In rot ist zusätzlich das Signal der Masse 238 dargestellt, was aller Wahrscheinlichkeit nach von Uran erzeugt wurde.

B. Spektroskopie

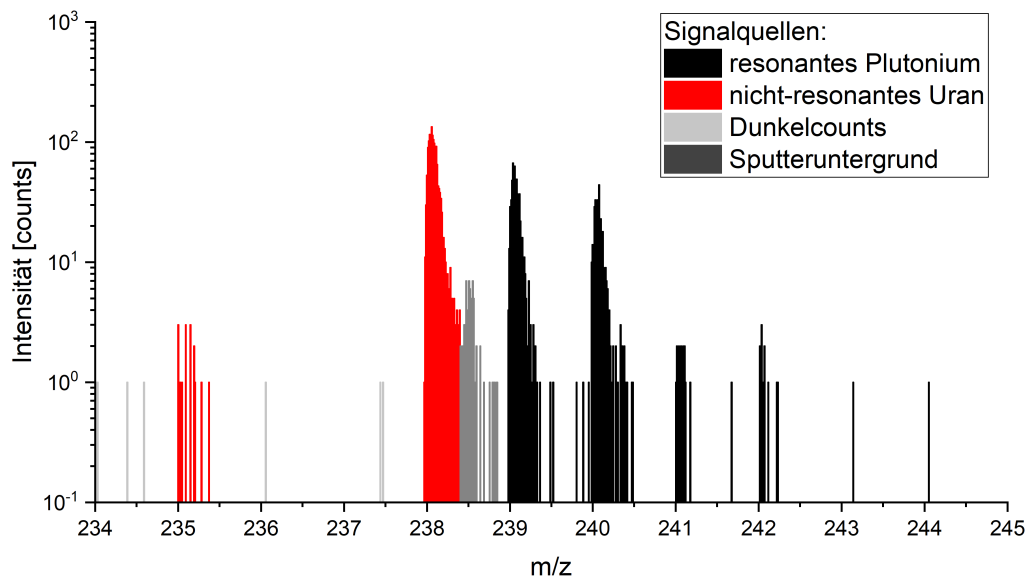


Abbildung B.12.: Massenspektrum mit dem neuentwickelten dreistufigen Schema I von Probe RW7-1a

Massensignal bei Verwendung von Schema I. Da keine Unterdrückung erzielbar war, existieren keine Langzeitmessungen. Anhand der rot eingefärbten Massensignale ist der deutliche Anteil von nicht-resonant ionisiertem Uran zu erkennen. In hell- und dunkelgrau ist der Sputteruntergrund eingefärbt.

B.2.3. Americium

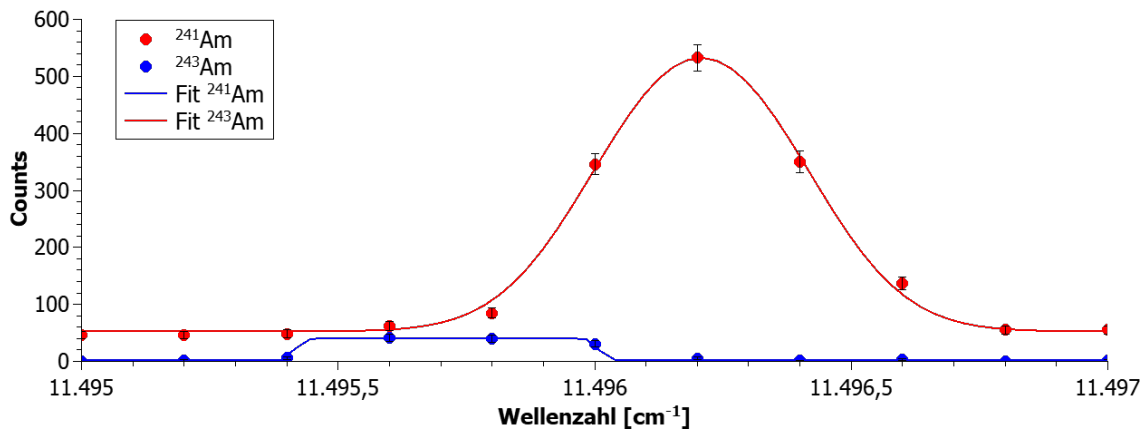


Abbildung B.13.: Linienscan über den SES des dreistufigen Americiumschemas
Gezeigt ist ein Frequenzscan über den SES des dreistufigen Am-Anregungsschemas bei 11496 cm^{-1} . Die Lage der Resonanzen macht eine gleichzeitige Anregung beider Isotope sehr schwierig bis unmöglich, da die Resonanzen etwa 15 GHz auseinander liegen. Es ist ein sättigungsverbreiteter Gaußpeak angefitet worden.

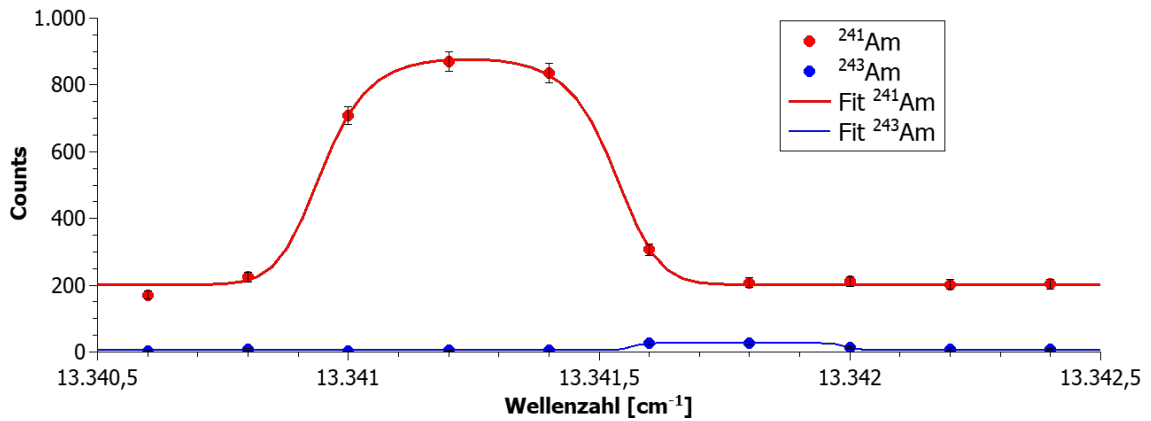


Abbildung B.14.: **Linienscan über den TES des dreistufigen Americiumschemas**
 Gezeigt ist ein Linienscan über den TES des dreistufigen Am-Anregungsschemas bei 13456 cm^{-1} . Aufgrund der hohen Isotopieverschiebung ist eine gleichzeitige Anregung der enthaltenen Isotope mit den verwendeten Lasern nicht möglich. Es ist ein sättigungsverbreiterter Gaußpeak angefitet worden.

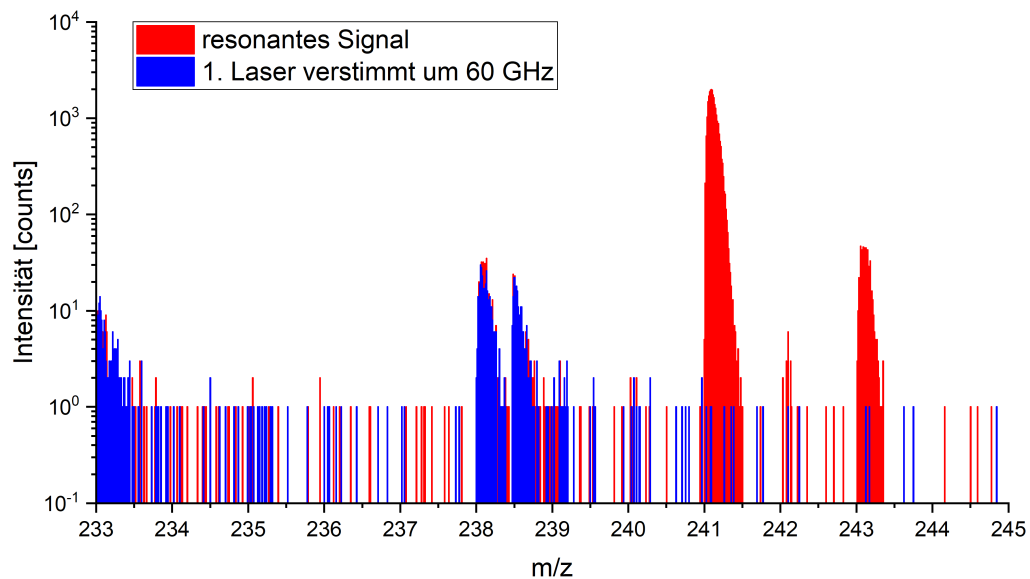


Abbildung B.15.: **Americium-SNMS-Spektrum von Probe RW7-1a bei kurzer Messzeit**

Neben dem resonanten ist auch das nicht-resonante Massensignal erfasst worden. Über die deutlich über den Untergrund hinweg erfassten Signale der Isotope $^{241,243}\text{Am}$ ist auch auf Masse 242 ein schwaches, über den Untergrund erhöhtes Signal erkennbar.

B.3. Polarisation

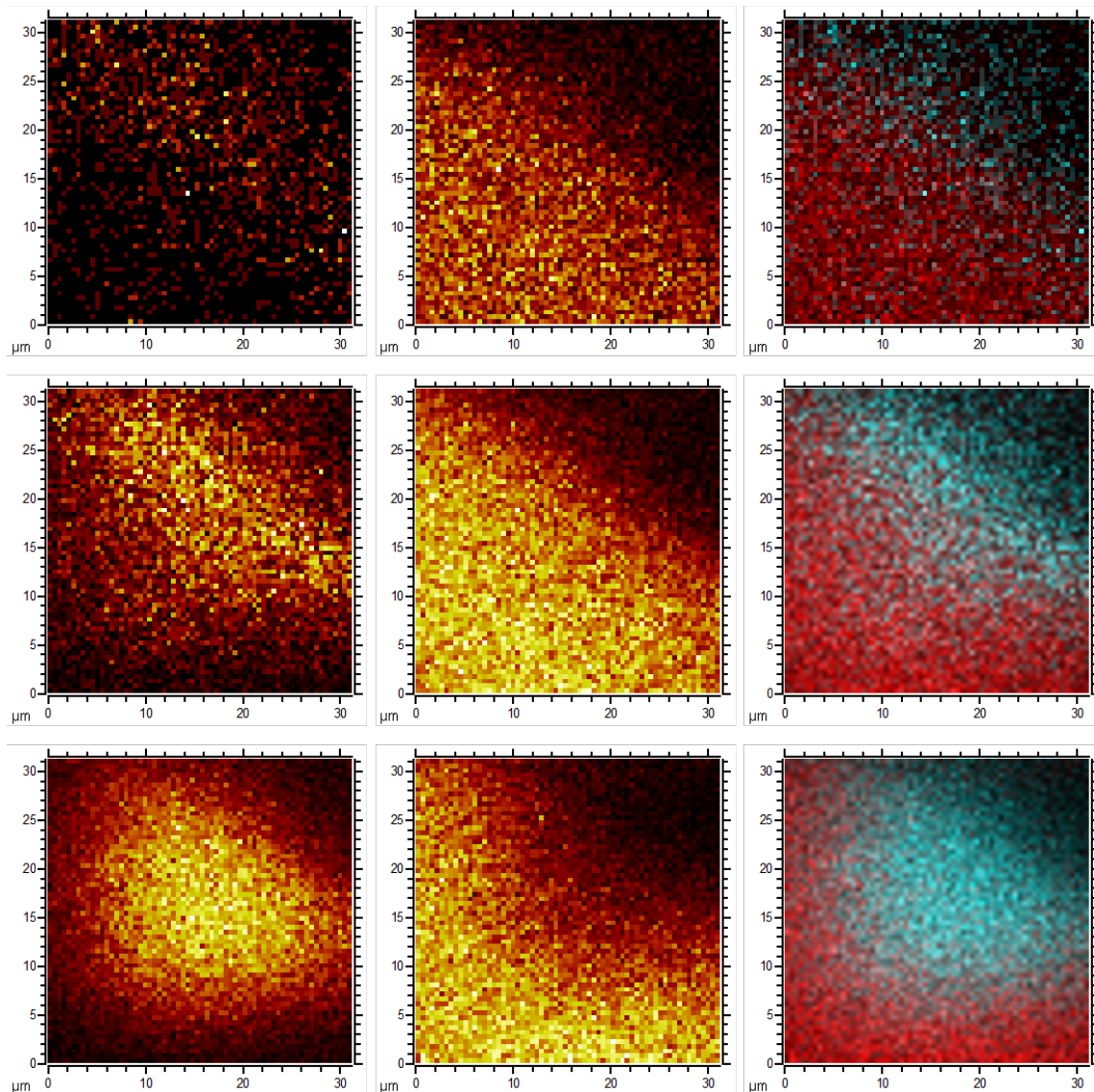


Abbildung B.16.: **Ionenbilder der Plutoniumisotope und Uranoxide der MOX-Probe**

Die gezeigten Ionenbilder sind in der ersten Spalte Summenbilder der Plutoniumpeaks auf den Massen 239 bis 242 und in der zweiten Spalte Summenbilder der Massen 254 und 270, die größtenteils durch UO^+ und UO_2^+ erzeugt werden. Die dritte Spalte ist jeweils eine Überlagerung der mittleren und linken Spalte, wobei die Uranoxidbilder in roter und die Plutoniumbilder in türkiser Farbe übereinander gelegt sind.

Von oben nach unten ist der zeitliche Verlauf der zugrundeliegenden Messung dargestellt, wobei die obersten Bilder auf den Frames 1 bis 500, die mittleren auf den Frames 501 bis 2000 und die untersten auf den Frames 2001 bis 4000 beruhen.

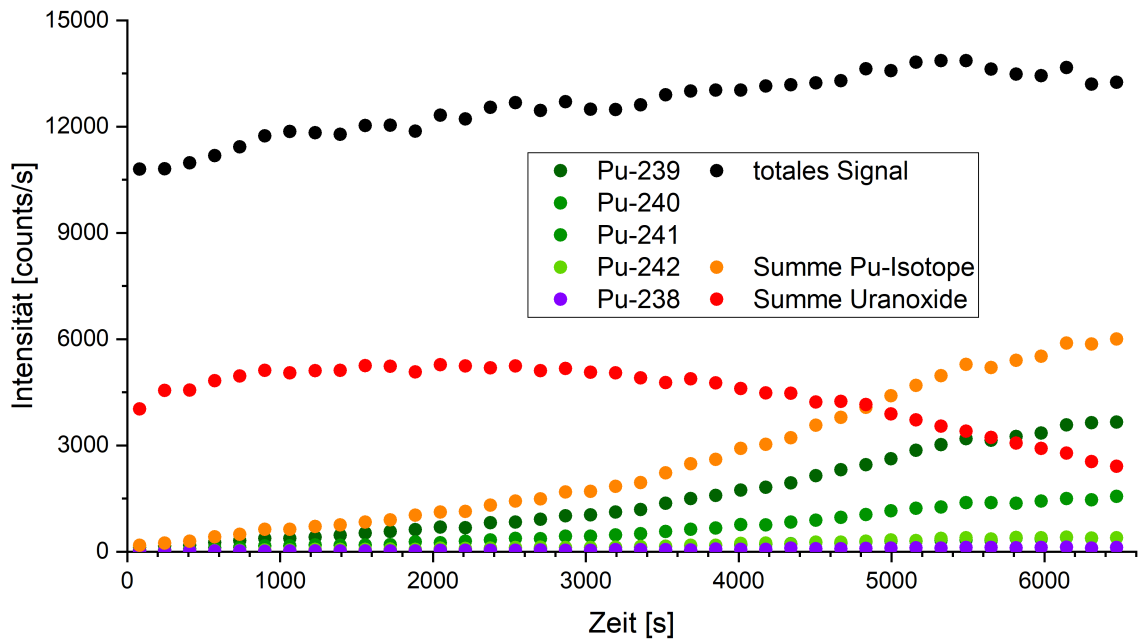


Abbildung B.17.: **Tiefenprofil des Freisputterns der Plutoniumisotope auf der MOX-Probe**

Dargestellt ist in schwarz der zeitliche Verlauf des Gesamtsignals. Zusätzlich ist der zeitliche Verlauf einzelner Massenintervalle dargestellt, wobei die eindeutig bestimmbareren Plutoniumisotope in grüner Farbe, das Signal der Masse 238 in violetter, das Summensignal aller Plutoniumisotope in oranger und das Summensignal der Uranoxide in roter Farbe dargestellt ist.

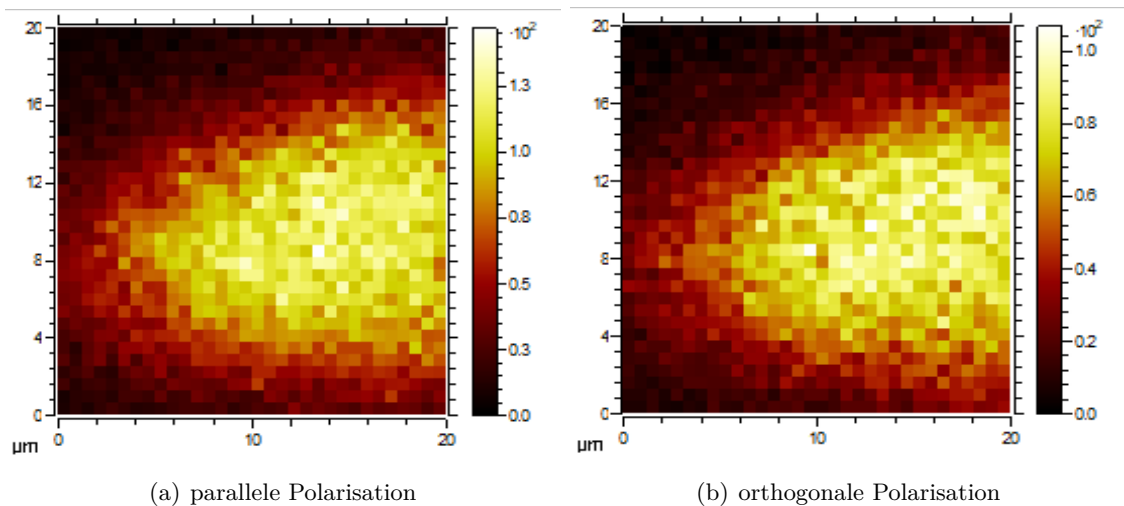


Abbildung B.18.: **Ionenbilder von Uranmonoxid der Probe RW7-1a**

Ein leichter Shift in den Signalquellen ist zu erkennen, obwohl zwischen den Messungen nur ein paar Minuten lagen.

B. Spektroskopie

Tabelle B.2.: **Leistungen der einzelnen Laser und zugehörige Wellenzahlen**

Die Laserwellenzahlen sind mit den verwendeten Leistungen für die in den Abbildungen 9.1, 9.2 und 9.3 dargestellten Messreihen aufgeführt.

Schema	ΔJ	FES [cm^{-1}]	Power [mW]	SES [cm^{-1}]	Power [mW]
D	+1	24188,70	0,455(5)	24690,36	10,7(1)
E	-1	24188,70	0,49(1)	24482,2	12,7(2)
G	0	24188,70	0,37(1)	24917,92	11,8(1)

Tabelle B.3.: **Isotopenverhältnisse von Plutonium in der MOX-Lösung**

In der Tabelle sind die mit resonanter Laser-SNMS ermittelten Werte der relativen Isotopenverhältnisse mit der jeweiligen relativen Polarisation aufgelistet, die in den Abbildungen 9.4 und 9.5 graphisch dargestellt sind.

Schema	Pu-238 [%]	Pu-239 [%]	Pu-240 [%]	Pu-241 [%]	Pu-242 [%]
A (P O)	2,14(7)	57,05(26)	25,27(22)	8,84(17)	6,70(13)
A (O O)	2,27(8)	56,86(26)	25,47(22)	8,20(16)	7,20(13)
A (O P)	2,41(9)	56,57(29)	25,73(25)	8,15(118)	7,15(15)
A (P P)	2,22(9)	56,42(31)	26,09(27)	7,96(19)	7,31(16)
B (O P)	2,10(7)	58,40(26)	24,33(22)	8,68(17)	6,48(13)
B (O O)	2,11(7)	54,66(26)	26,13(23)	9,39(17)	7,72(14)
B (P P)	0,60(6)	76,71(34)	5,43(17)	15,86(31)	1,40(9)
B (P O)	2,15(8)	56,84(27)	25,82(24)	8,30(17)	6,89(14)

B.4. Uranmetallprobe

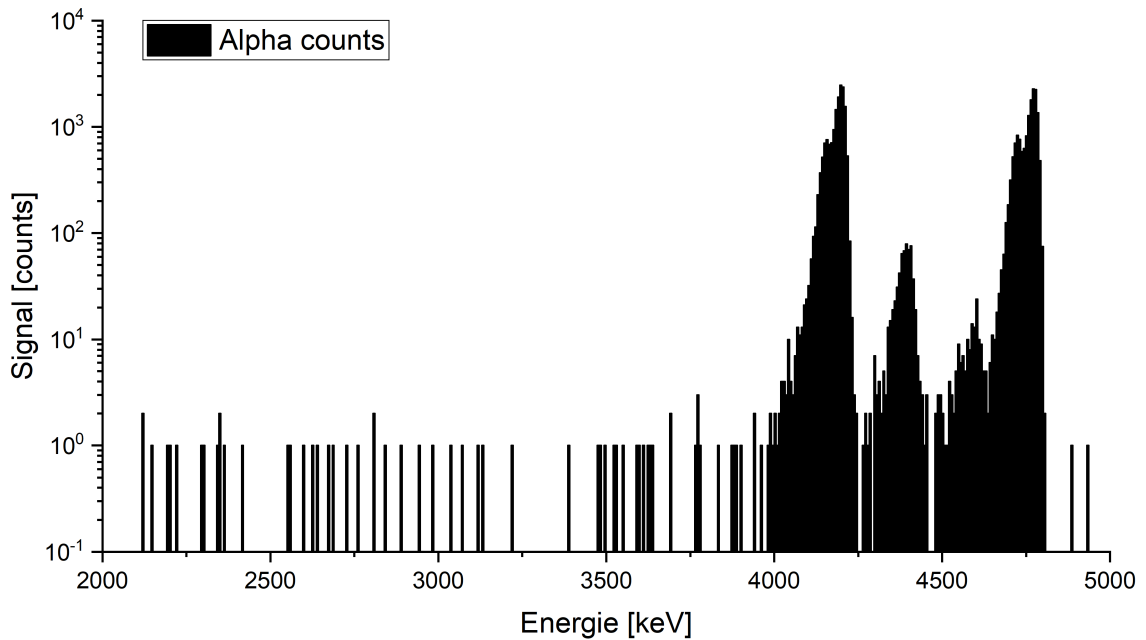
Im Bestand des Instituts befindet sich eine Probe Natururanblech, die durch Stefan Bister α -spektrometrisch und Fabian Köhler mittels ICP-MS auf die Isotopenzusammensetzung von Uran hin untersucht worden ist. Die Probe hat eine Fläche von etwa $3 \times 5 \text{ mm}^2$ bei einer Dicke von unter einem Millimeter. Das von einer elektrodeponierten Teilprobe gewonnene α -Spektrum ist in Abbildung B.19 dargestellt. Aus der Analyse des Spektrums geht laut Stefan Bister hervor:

Bei dem Uran-Metall wird es sich um Natururan handeln, somit kann die natürliche Isotopenzusammensetzung angenommen werden. Das geringfügige Defizit kann im Bereich der Verfahrensunsicherheit (oben wird nur die statistische Messunsicherheit, Wurzel Counts, erfasst) liegen, aber auch durch natürliche Laugung des Erzes bedingt sein, aus dem das Uran gewonnen wurden. Durch den dreifachen Zerfall (Alpha, Beta, Beta) aus dem Uran-234 hervorgeht, ist Uran-234 schwächer gebunden als Uran-238 und Uran-235 und somit Laugungen im stärkeren Maße ausgesetzt als die primordialen Nuklide. Entnommen aus Email-Korrespondenz mit Stefan Bister.

Tabelle B.4.: ICP-MS-Isotopenverhältnisse der Uranblechprobe

Die angegebenen Isotopenverhältnisse sind von Fabian Köhler durch ICP-MS ermittelt worden. n.b. steht hierbei für nicht bestimmt.

Isotop	^{234}U [%]	^{235}U [%]	^{236}U [%]	^{238}U [%]
relativer Anteil ICP-MS	n.b.	0,70(2)	n.b.	99,3(25)

Abbildung B.19.: α -Spektrum der Uranmetallprobe

Das gezeigte Spektrum wurde von einer elektrodeponierten Teilprobe des Uranblechs angefertigt. Aus den Peakflächen kann gefolgert werden, dass es sich bei der Probe um Natururan handelt. Die Messung und Auswertung der Daten wurde von Stefan Bister vorgenommen.

C. Massenspektrometrie

C.1. Messparameter Partikel Plutonium

Tabelle C.1.: Messparameter zu Messungen der Partikel bezüglich ihrer relativen Plutonium-Isotopenverhältnisse

Angegeben sind die Zentralwellenzahlen, auf welche die Stabilisierung der Laserfrequenz erfolgte, sowie die jeweilige verwendete Laserleistung.

Partikel	FES [cm ⁻¹]	Power [mW]	SES [cm ⁻¹]	Power [mW]	TES [cm ⁻¹]	Power [mW]
B006	23766,114	36,5(2)	12371,63	245(1)	12653,665	476(8)
R010	23766,114	35,0(1)	12371,63	266(2)	12653,665	306(4)
CP026	23766,114	30,5(5)	12371,63	198(2)	12653,665	465(5)
B008	23766,114	36,5(2)	12371,63	207(2)	12653,665	350(20)
K001	23766,114	34,4(2)	12371,63	250(2)	12653,665	436(4)
CP-001	23766,114	26,1(2)	12371,63	267(2)	12653,665	467(3)
K008	23766,114	32,3(5)	11802,584	269(3)	13329,143	370(2)
K011	23766,114	34,3(2)	12371,63	275(2)	12653,665	291(3)
K002	23766,114	32,3(2)	12371,63	273(3)	12653,665	275(5)
RW7-1a	23766,114	4,95(5)	11802,584	53(1)	13329,143	116(2)
C025	23766,114	44,8(2)	12371,63	382(2)	12653,665	610(5)

C.2. Messparameter Partikel Americium

Tabelle C.2.: Messparameter zu Messungen der Partikel bezüglich ihrer relativen Americium-Isotopenverhältnisse

Angegeben sind die Zentralwellenzahlen, auf welche die Stabilisierung der Laserfrequenz erfolgte, sowie die jeweilige verwendete Laserleistung.

Partikel	FES [cm ⁻¹]	Power [mW]	SES [cm ⁻¹]	Power [mW]	TES [cm ⁻¹]	Power [mW]
B006	23436,95	5,0(1)	25033,46	30(1)	-	-
R010	23436,95	5,03(4)	25033,46	30,05(5)	-	-
CP026	23436,95	5,05(5)	25033,46	31,1(2)	-	-
B008	23436,95	5,10(5)	25033,46	31,0(2)	-	-
K001	23436,95	5,05(1)	25033,46	30,0(2)	-	-
K008	23436,95	5,55(5)	25033,46	29,95(5)	-	-
K011	23436,95	5,10(5)	25033,46	29,8(1)	-	-
RW7-1a	23436,95	5,1(5)	25033,46	30,1(3)	-	-
K002	23436,95	5,5(1)	25033,46	30,8(1)	-	-
C025	23436,95	5,0(1)	25033,46	30(1)	-	-

C.3. Plutonium-Mehrisotopenplots der Partikelmessungen

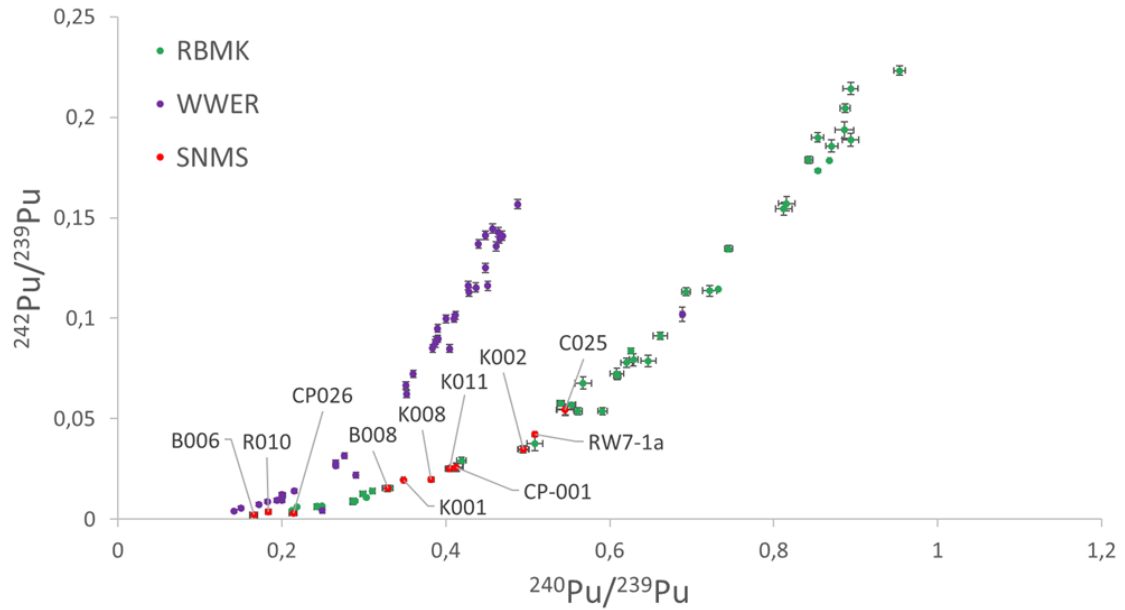


Abbildung C.1.: Dreisotopenplot von $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ über $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Isotopenverhältnisse sind in roter Farbe aufgetragen. In grüner Farbe sind Datenpunkte aufgeführt, die von Proben eines RBMK aus dem KKW Leningrad stammen. In violett sind Datenpunkte von einem Druckwasserreaktor, Typ WWER, aufgetragen. Die Daten sind entnommen aus Makarova et al. [94], sofern nicht am IRS gemessen.

C. Massenspektrometrie

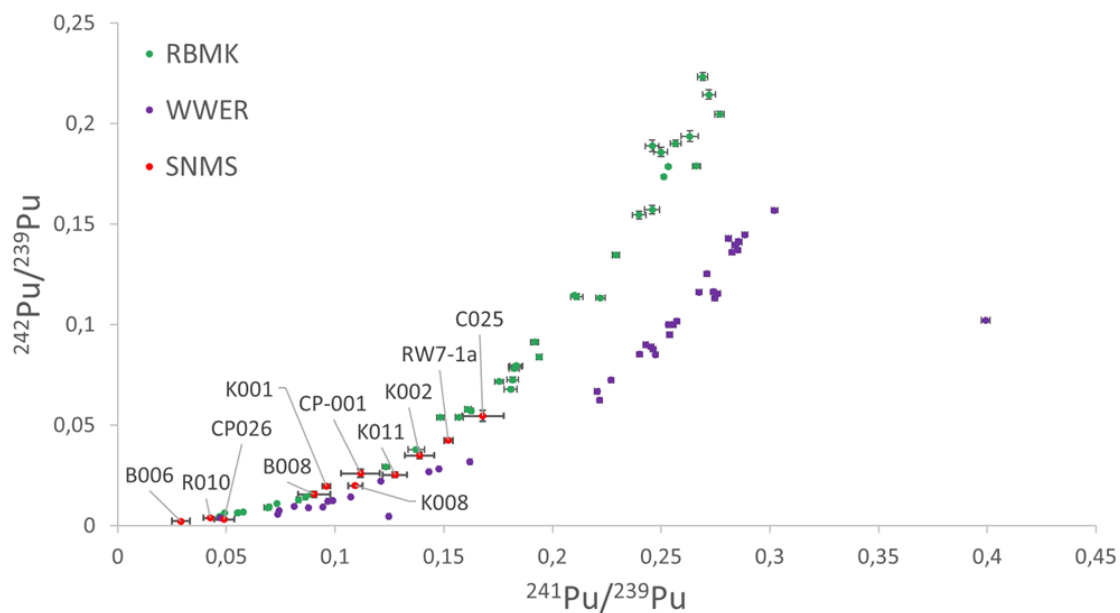


Abbildung C.2.: **Dreiisotopenplot von $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ über $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$**

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Isotopenverhältnisse sind in roter Farbe aufgetragen. In grüner Farbe sind Datenpunkte aufgeführt, die von Proben eines RBMK aus dem KKW Leningrad stammen. In violett sind Datenpunkte von einem Druckwasserreaktor, Typ WWER, aufgetragen. Die Daten sind entnommen aus Makarova et al. [94], sofern nicht am IRS gemessen.

C.4. Einheitenverzeichnis

Symbol	Bedeutung
cm^{-1}	Wellenzahl, inverse Zentimeter
$\text{kg}/\text{t}_{\text{HWM}}$	Massenanteil des Elements pro Tonne Uran vor der Bestrahlung
	Maß für den Abbrand
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
ppt	parts per trillion

Allen weiteren Einheiten liegt das SI-System zugrunde.

Literaturverzeichnis

- [1] HAHN, Otto ; STRASSMANN, Fritz: Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle. In: *Die Naturwissenschaften* (1939)
- [2] FRISCH, O.R.: Physical Evidence for the Division of Heavy Nuclei under Neutron Bombardment. In: *Nature* (1939)
- [3] MEITNER, Lise ; FRISCH, Otto R.: Disintegration of Uranium by Neutrons: a New Type of Nuclear Reaction. In: *Nature* 143 (1939)
- [4] GLASSTONE, Samuel ; DOLAN, Philip J. ; GLASSTONE, Samuel (Hrsg.) ; DOLAN, Philip J. (Hrsg.): *The Effects of Nuclear Weapons*. 3. US DOD and DOE, 1977
- [5] BUNZL, K. ; KRACKE, W.: Cumulative Deposition of Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 and Am-241 from Global Fallout in Soils from Forest, Grassland and Arable Land in Bavaria (FRG). In: *Journal of Environmental Radioactivity* (1988)
- [6] HARDY, E.P. ; KREY, P.W. ; VOLCHOK, H.L.: Global Inventory and Distribution of Fallout Plutonium. In: *Nature* (1973)
- [7] HERMAN, Dr. ; KALCKAR, M.: An International Milk Teeth Radiation Census. In: *Nature* (1958)
- [8] USA ; UdSSR ; GB: *Treaty banning nuclear weapon tests in the atmosphere, in outer space and under water*. online. <https://treaties.un.org/pages/showDetails.aspx?objid=08000002801313d9>. Version: Oktober 1963
- [9] IKÄHEIMONEN, T. ; ILUS, E. ; KLEMOLA, S. ; DAHLGAARD, H. ; RYAN, T. ; ERIKSSON, M.: Plutonium and americium in the sediments off the Thule air base, Greenland. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 252 (2002), Nr. 2, S. 339–344
- [10] TORRES, G.E.: Project crested ice / USAF Nuclear Safety. 1970. – Forschungsbericht
- [11] ARAGON, A. ; ESPINOSA, A. ; CRUZ, B. de l. ; FERNÁNDEZ, J.A.: Characterization of radioactive particles from the Palomares accident. In: *Journal of environmental Radioactivity* (2008)

- [12] PÖLLÄNEN, R. ; KETTERER, M.E. ; LEHTO, S. ; HOKKANEN, M. ; IKÄHEIMONEN, T.K. ; SIISKONEN, T. ; MORING, M. ; RUBIO MONTERO, M.P. ; MARTIN SÁNCHEZ, A.: Multi-technique characterization of a nuclear bomb particle from the Palomares accident. In: *Journal of environmental Radioactivity* (2006)
- [13] UNSCEAR: Sources and effects of ionizing radiation / United Nations. 1993. – Forschungsbericht
- [14] LOUTIT, J.F. ; MARLEY, W.G. ; RUSSEL, R.S: The nuclear reactor accident at Windscale - October, 1957: Environmental aspects / IAEA. 1960. – Forschungsbericht
- [15] AARKROG, A. ; DAHLGAARD, H. ; NIELSEN, S.P. ; TRAPEZNIKOV, A.V. ; MOLCHANOVA, I.V. ; POZOLOTINA, V.N. ; KARAVAEVA, E.N. ; YUSHKOV, P.I. ; POLIKARPOV, G.G.: Radioactive inventories from the Kyshtym and Karachay accidents: estimates based on soil samples collected in the South Urals (1990-1995). In: *The Science of the Total Environment* (1997)
- [16] FELMY, Andrew R. ; CANTRELL, Kirk J. ; CONRADSON, Steven D.: Plutonium contamination issues in Hanford soils and sediments: Discharges from the Z-Plant (PFP) complex. In: *Physics and Chemistry of the Earth* (2010)
- [17] CLARK, David. L. ; JANECKY, David R. ; LANE, Leonard J.: Science-based cleanup of Rocky Flats. In: *Physics Today* (2006)
- [18] CTBTO: *Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty*. ctbto.org. <https://www.ctbto.org/fileadmin/content/treaty/treatytext.tt.html>.
Version: September 2019
- [19] NATIONS, United: *Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons (NPT)*. <https://www.un.org/disarmament/wmd/nuclear/npt/text>, 1968
- [20] WALLENIUS, M. ; MAYER, K. ; RAY, I.: Nuclear forensic investigations: Two case studies. In: *Forensic science international* (2005)
- [21] IAEA, ITU Karlsruhe (Veranst.): *Advances in destructive and non-destructive analysis for environmental monitoring and nuclear forensics*. 2003
- [22] UNSCEAR: Report 1988 ANNEX D: Exposures from the Chernobyl accident / United Nations. 1988. – Forschungsbericht
- [23] UNSCEAR: Scientific annex A: Levels and effects of radiation exposure due to the nuclear accident after the 2011 great east-Japan earthquake and tsunami / United Nations. 2014. – Forschungsbericht

- [24] STANDAG: *Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für Wärme entwickelnde radioaktive Abfälle*. BGB, Juli 2013
- [25] KERSTING, Anne: Plutonium Transport in the Environment. In: *Inorganic chemistry* (2013)
- [26] FRANZMANN, Michael: *A New Tool for Ultra-Trace Analysis of Radionuclides - Setup, Optimization and Characterization of the Resonant Laser-SNMS System for IRS Hannover*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2018
- [27] WALTON, F.B. ; PAQUETTE, J. ; ROSS, J.P.M. ; LAWRENCE, W.E.: Tc (IV) and Tc(VII) interactions with iron oxyhydroxides. In: *Nuclear and chemical waste management* (1986)
- [28] PALMER, Donald A. ; MEYER, Robert E.: Adsorption of Technetium on selected inorganic ion-exchange materials and on a range of naturally occurring minerals under oxic conditions. In: *Journal of inorganic nuclear chemistry* 43 (1981), Nr. 11, S. 2979–2984
- [29] IKEDA-OHNO, Atsushi ; HARRISON, Jennifer J. ; THIRUVOTH, Sangeeth ; WILSHER, Kerry ; WONG, Henry K. ; JOHANSEN, Mathex P. ; WAITE, David T. ; PAYNE, Timothy E.: Solution Speciation of Plutonium and Americium at an Australian Legacy Radioactive Waste Disposal Site. In: *Environmental Science and Technology* (2014)
- [30] KASHPAROV, V.A. ; IVANOV, Y.A. ; ZVARISCH, S.I. ; PROTSAK, V.P. ; KHOMUTININ, Y.V. ; KUREPIN, A.D. ; PAZUKHIN, E.M.: Formation of hot particles during the chernobyl nuclear power plant accident. In: *Radioactive Waste Management* (1995)
- [31] *Kapitel Environmental Behavior of Actinide Colloids and Nanoparticles*. In: SALBU, Brit ; LIND, Ole C.: *Radioactive Particles Released into the Environment from Nuclear Events*. Springer, 2011, S. 335–360
- [32] SANDALLS, F.J. ; SEGAL, M.G. ; VICTOROVA, N.: Hot Particles from Chernobyl: A Review. In: *Journal of Environmental Radioactivity* (1993)
- [33] VEEN, J. Van d. ; WIJK, A. Van d. ; MOOK, W.G.: Core fragments in Chernobyl fallout. In: *Nature* 323 (1986), Oktober, S. 399–400
- [34] KASHPAROV, V.A. ; OUGHTON, D.H. ; ZVARICH, S.I. ; PROTSAK, V.P. ; LEVCHUK, S.E.: Kinetics of fuel particle weathering and ⁹⁰Sr mobility in the Chernobyl 30-km exclusion zone. In: *Health Physics* (1999)
- [35] ATKINS, Kenneth R.: *Physik*. 2. de Gruyter, 1986

- [36] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, 2010
- [37] COHEN-TANNOUJDI, Claude ; DIU, Bernard ; LALOË, Franck: *Quantenmechanik*. Bd. 1,2. Walter de Gruyter, 2007
- [38] HUGHES, D.S. ; ECKART, C.: The Effect of the Motion of the Nucleus on the Spectra of Li I and Li II. In: *Physical Review* 36 (1930), August, S. 694–698
- [39] BRANSDEN, B.H. ; JOACHAIN, C.J.: *Physics of Atoms and Molecules*. Longman Scientific & Technical, 1983
- [40] WUNDERLICH, R.K. ; HUTCHEON, I.D. ; WASSERBURG, G.J. ; BLAKE, G.A.: Systematics of isotope ratio measurements with resonant laser photoionization sources. In: *Proceedings of SPIE* (1992)
- [41] LYRAS, A. ; ZORMAN, B. ; LAMBROPOULOS, P.: Theory of doubly resonant ionization by broad-band radiation applied to the determination of isotopic abundances. In: *Physical Review A* (1990)
- [42] SCHNEIDER, F. ; CHRYSALIDIS, K. ; DORRER, H. ; DÜLLMANN, Ch.E. ; EBERHARDT, K. ; HAAS, R. ; KIECK, T. ; MOKRY, C. ; NAUBEREIT, P ; SCHMIDT, S. ; WENDT, K.: Resonance ionization of holmium for ion implantation in microcalorimeters. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* (2016)
- [43] RAEDER, S. ; FIES, S. ; GOTTWALD, T. ; MATTOLAT, C. ; ROTHE, S. ; WENDT, K.: In-source resonance ionization spectroscopy of high lying energy levels in atomic uranium. In: *Hyperfine Interactions* (2010)
- [44] ROSSNAGEL, J.: *Aufbau einer Atomstrahl-Massenspektrometer-Apparatur zur resonanten Laserionisation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diplomarbeit, 2011
- [45] RAEDER, Sebastian: *Spurenanalyse von Aktiniden in der Umwelt mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2010
- [46] MESCHEDÉ, Dieter: *Optik, Licht und Laser*. Vieweg+Teubner, 2008
- [47] GROSS, J.H.: *Mass Spectrometry - A Textbook*. 2. Springer, 2011
- [48] BENNINGHOVEN, Alfred: Surface analysis by secondary ion mass spectrometry (SIMS). In: *surface analysis* (1993)
- [49] ALIKHANOV, SG: A new impulse technique for ion mass measurements. In: *Soviet Phys. JETP* 4 (1957)

- [50] MAMYRIN, BA ; KARATAEV, VI ; SHMIKK, DV ; ZAGULIN, VA: The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. In: *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* 37 (1973), S. 45
- [51] WERNER, HW.: Theoretical and experimental aspects of secondary ion mass spectrometry. In: *Vacuum* 24 (1974), S. 493–504
- [52] FRANZMANN, Michael ; BOSCO, Hauke ; WALTHER, Clemens ; WENDT, Klaus: A new resonant Laser-SNMS system for environmental ultra-trace analysis: Installation and optimization. In: *International Journal of Mass Spectrometry* (2017)
- [53] GRS: Tschernobyl - Zehn Jahre danach Der Unfall und die Sicherheit der RBMK-Anlagen - GRS 121 / Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit (GRS) mbH. 1996. – Forschungsbericht
- [54] SAARI, H. ; LUOKKANEN, S. ; KULMALA, M. ; LEHTINEN, S. ; RAUNEMAA, T.: Isolation and Characterization of Hot Particles from Chernobyl Fallout in Southwestern Finland. In: *Health Physics* (1989)
- [55] UNSCEAR: Report to the General Assembly with Scientific Annexes / United Nations. 2011. – Forschungsbericht
- [56] POVINEC, Pavel P. ; AARKROG, Asker ; BUESSELER, Ken O. ; DELFANTI, Roberta ; HIROSE, Katsumi ; HOON HONG, Hi. ; ITO, Toshimichi ; LIVINGSTON, Hugh D. ; NIES, Hartmut ; NOSHKIN, Victor E. ; SHIMA, Shigeki ; TOGAWA, Orihiko: ^{90}Sr , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ concentration surface water time series in the Pacific and Indian Oceans - WOMARS results. In: *Journal of Environmental Radioactivity* (2005)
- [57] BUESSELER, Ken ; DAI, Minhan ; AOYAMA, Michio ; BENITEZ-NELSON, Claudia ; CHARMASSON, Sabine ; HIGLEY, Kathryn ; MADERICH, Vladimir ; MASQUE, Pierre ; MORRIS, Paul J. ; OUGHTON, Deborah ; SMITH, John N.: Fukushima Daiichi-Derived Radionuclides in the Ocean: Transport, Fate, and Impacts. In: *Annual Review of Marine Science* (2017)
- [58] GMBH, Nucleonica: *Nucleonica Nuclear Science Portal (www.nucleonica.com)*. Nucleonica GmbH, 2017
- [59] MIRONOV, Vladislav P. ; MATUSEVICH, Janna L. ; KUDRJASHOV, Vladimir P. ; BOULYGA, Sergei F. ; BECKER, J. S.: Determination of irradiated reactor uranium in soil samples in Belarus using ^{236}U as irradiated uranium tracer. In: *Journal of Environmental Monitoring* (2002)

- [60] LEVINE, C.A. ; SEABORG, G.T.: The occurrence of plutonium in nature. In: *Journal of the American Chemical Society* (1950)
- [61] BUESSELER, K.O.: The Isotopic Signature of Fallout North Pacific. In: *Journal of environmental Radioactivity* 36 (1997), Nr. 1, S. 69–83
- [62] BISINGER, Tanja: *Bestimmung von Plutonium-Isotopen in der Umwelt mittels Alphaspektrometrie und AMS*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2009
- [63] SASAHARA, Akihiro ; MATSUMURA, Tetsuo ; NICOLAOU, Giorgos ; PAPAIOANNOU, Dimitri: Neutron and Gamma Ray Source Evaluation of LWR High Burn-up UO₂ and MOX Spent Fuels. In: *Journal of Nuclear Science and Technology* (2012)
- [64] JANDEL, M. ; BREDEWEG, T. A. ; BOND, E.M. ; CHADWICK, M. B. ; CLEMENT, aR. R. ; COUTURE, A. ; O'DONNELL, J. M. ; HAIGHT, R. C. ; KAWANO, T. ; REIFARTH, R. ; RUNDBERG, R. S. ; ULLMANN, J. L. ; VIEIRA, D. J. ; WILHELMY, J. M. J. B. Wouters W. J. B. Wouters ; AGVAANLUVSAN, W.E. U. amd P. U. amd Parker ; WU, C. Y. ; BECKER, J. A.: Neutron capture cross section of ²⁴¹Am. In: *Physical Review C* (2008)
- [65] BETHGE, Klaus ; WALTER, Gertrud ; WIEDEMANN, Bernhard: *Kernphysik, 3. Auflage*. Springer, 2008
- [66] AUDI, G. ; BERSILLON, O. ; BLACHOT, J. ; WAPSTRA, A.H.: NUBASE: A Database of Nuclear and Decay Properties. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* (1996)
- [67] HORN, Roland E.: *Aufbau eines Systems gepulster, abstimmbarer Festkörperlaser zum Einsatz in der Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2003
- [68] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag, 2007
- [69] BOSCO, Hauke: *Erarbeitung eines Anregungsschemas zum Strontiumnachweis mittels resonanter Laser-SNMS*, Leibniz Universität Hannover, Diplomarbeit, 2016
- [70] BULLWINKEL, Maire: *Ortsaufgelöste Massenspektrometrie auf nicht leitenden Umweltproben*. 2018. – Bachelor's Thesis, Leibniz Universität Hannover
- [71] HAMANN, Linda: *Untersuchung radioaktiver Partikel mittels Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometrie*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2017
- [72] VOGL, Jochen ; BRANDT, Bjoern ; NOORDMANN, Janine ; RIENITZBAND, Olaf ; MALINOVSKIY, Dmitriy: Characterization of a series of absolute isotopereference

- materials for magnesium:ab initio calibration of the mass spectrometers, and determination of isotopic compositions and relative atomic weights. In: *Journal of analytical atomic Spectrometry* (2016)
- [73] HAAS, Raphael ; LOHSE, S. ; DUELLMANN, Christoph ; EBERHARDT, Klaus ; MOKRY, C. ; RUNKE, J.: Development and characterization of a Drop-on-Demand inkjet printing system for nuclear target fabrication. In: *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A* (2017)
- [74] SKOOG, Douglas A. ; LEARY, James J.: *Instrumentelle Analytik*. Springer, 1996
- [75] CAMMANN, Karl: *Instrumentelle Analytische Chemie*. Springer, 2000
- [76] KASHPAROV, V. ; YOSCHENKO, V. ; LEVCHUK, S. ; BUGAI, D. ; VAN MEIR, N. ; SIMONUCCI, C. ; MARTIN-GARIN, A.: Radionuclide migration in the experimental polygon of the Red Forest waste site in the Chernobyl zone – Part 1: Characterization of the waste trench, fuel particle transformation processes in soils, biogenic fluxes and effects on biota. In: *Applied Geochemistry* (2012)
- [77] LEIFERMANN, Laura: *Lokalisierung und Vergleich uranhaltiger Partikel in Bodenproben*. 2018. – Bachelor's Thesis, Leibniz Universität Hannover
- [78] WEISS, Martin: *laufende Arbeit*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2020
- [79] HANEMANN, Paul: *Extraktion und Analyse uranhaltiger Partikel aus Bodenproben*. 2019. – Bachelor's Thesis, Leibniz Universität Hannover
- [80] RAIWA, Manuel: *laufende Arbeit*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 202x
- [81] FRANZMANN, Michael ; BOSCO, Hauke ; HAMANN, Linda ; WALTHER, Clemens ; WENDT, Klaus: Resonant laser-SNMS for spatially resolved and element selective ultra-trace analysis of radionuclides. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2018)
- [82] FRANZMANN, Michael: *Resonanzionisations-Massenspektroskopie an Aktiniden mit der Mainzer Atomstrahlquelle MABU*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diplomarbeit, 2013
- [83] SAVINA, Michael R.: New Resonance Ionization Mass Spectrometry Scheme for Improved Uranium Analysis. In: *Analytical Chemistry* (2018)
- [84] KUNZ, Peter: *Resonanzionisations-Massenspektrometrie mit gepulsten und kontinuierlichen Lasern an Plutonium*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2004

- [85] GRUENING, Carsten: *Spektroskopie und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2001
- [86] KOEHLER, S. ; DEISSENERGER, R. ; BERHARDT, K. ; ERDMANN, N. ; HERRMANN, G. ; HUBER, G. ; KRATZ, J.V. ; NUNNEMANN, M. ; PASSLER, G. ; RAO, P.M. ; RIEGEL, J. ; TRAUTMANN, N. ; WENDT, K.: Determination of the first ionization potential of actinide elements by resonance ionization mass spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B* (1997)
- [87] RAEDER, S. ; KNEIP, N. ; REICH, T. ; STUDER, D. ; TRAUTMANN, N. ; WENDT, K.: Recent developments in resonance ionization mass spectrometry for ultra-trace analysis of actinide elements. In: *Radiochimica Acta* (2019)
- [88] SNOW, Mathew S. ; SNYDER, Darin C.: $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic composition of environmental samples across Europe: Environmental transport and source term emission applications. In: *Journal of Environmental Radioactivity* (2016)
- [89] TAYLOR, V.F. ; EVANS, R.D. ; CORNETT, R.J.: Preliminary evaluation of $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ as a forensic tool for identifying source of radioactive contamination. In: *Journal of environmental radioactivity* (2007)
- [90] DEGNER, Vincent: *Development of a grating based Ti:Sapphire laser with automated tracking intra-cavity second harmonic generation and its application to Resonance Ionization Mass Spectrometry*, Johannes Gutenberg-University Mainz, Diplomarbeit, 2016
- [91] BLAISE, Jean ; FRED, Mark ; GUTMACHER, Ralph G.: Term analysis of the spectrum of neutral plutonium, Pu I. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 3 (1986), Mar, Nr. 3, 403–418. <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.3.000403>. – DOI 10.1364/JOSAB.3.000403
- [92] KIESS, C.C. ; HUMPHREYS, C.J. ; LAUN, D.D.: Preliminary Description and Analysis of the First Spectrum of Uranium. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 37 (1946), Juli
- [93] BLAISE, Jean ; RADZIEMSKI JR., Leon J.: Energy levels of neutral atomic uranium. In: *Journal of the Optical Society of America* 66 (1976), Nr. 7, S. 644–659
- [94] MAKAROVA, T. P. ; BIBICHEV, B. A. ; DOMKIN, V. D.: Destructive analysis of the nuclide composition of spent fuel of WWER-440, WWER-1000, and RBMK-1000 reactors. In: *Radiochemistry* 50 (2008), Aug, Nr. 4, 414–426. <http://dx.doi.org/10.1134/S1066362208040152>. – DOI 10.1134/S1066362208040152. – ISSN 1608–3288

- [95] RAEDER, Sebastian ; HAKIMI, Amin ; STÖBENER, Nils ; TRAUTMANN, Norbert ; WENDT, Klaus: Detection of plutonium isotopes at lowest quantities using in-source resonance ionization mass spectrometry. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 404 (2012), Nr. 8, S. 2163–2172
- [96] KNEIP, Nina: *laufende Arbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss.
- [97] HELLER, Maximillian: *Workingtitle*. 2019. – Bachelor’s Thesis, Leibniz Universität Hannover
- [98] BOWEN, Vaughan T. ; LIVINGSTON, Hugh D.: Americium 242m in nuclear test debris. In: *Nature* 256 (1975), August
- [99] AUDI, G. ; BERSILLON, O. ; BLACHOT, J. ; WAPSTRA, A.H.: The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. In: *Nuclear Physics A* (2003)
- [100] GRENTHE, Ingmar ; DROZDZYNSKI, Janusz ; FUJINO, Takeo ; BUCK, Edgar C. ; ALBRECHT-SCHMIDT, Thomas E. ; WOLF, Stephen F. ; MORSS, Lester R. (Hrsg.) ; EDELSTEIN, Norman M. (Hrsg.) ; FUGER, Jean (Hrsg.): *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements - Uranium*. Bd. 1. 4. Springer, 2010
- [101] CLARK, David L. ; HECKER, Siegfried S. ; JARVINEN, Gordon D. ; NEU, Mary P. ; MORSS, Lester R. (Hrsg.) ; EDELSTEIN, Norman M. (Hrsg.) ; FUGER, Jean (Hrsg.): *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements - Plutonium*. Bd. 2. 4. Springer, 2010
- [102] BOSCO, H. ; WEISS, M. ; RAIWA, M. ; WALTHER, C. ; KNEIP, N. ; WENDT, K.: Influence of the hyperfine structure on plutonium in resonant laser-SNMS. In: *Hyperfine Interactions* (2020)
- [103] LAMBROPOULOS, P. ; LYRAS, A.: Theory of resonant ionization by broad-band radiation in the determination of isotopic abundances. In: *Physical Review A* (1989)
- [104] ISSELHARDT, Brett H.: *Quantifying Uranium Isotope Ratios Using Resonance Ionization Mass Spectrometry: The Influence of Laser Parameters on Relative Ionization Probability*, University of California, Berkeley, Diss., 2011
- [105] MIDDENDORP, R. ; DÜRR, M. ; KNOTT, A. ; POINTURIER, F. ; FERREIRA SANCHEZ, D. ; SAMSON, V. ; GROLIMUND, D.: Characterization of the Aerosol-Based Synthesis of Uranium Particles as a Potential Reference Material for Microanalytical Methods. In: *Analytical Chemistry* (2017)
- [106] EUROPEAN COMMISSION, Joint Research C.: *Isotopic Reference Materials Catalogue*. Online. https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/isotopicrm_catalogue_jun2008_0.pdf. Version: 2008

- [107] JCGM: *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Working group one of the Joint Committee for Guides in Metrology, 2008
- [108] PLUKIENE, R. ; PLUKIS, A. ; REMEIKIS, V. ; RIDIKAS, D.: MCNP and origen codes validation by calculating RBMK spent nuclear fuel isotopic composition. In: *Lithuanian Journal of Physics* (2005)
- [109] JAKOPIC, Rozle ; RICHTER, Stephan ; KÜHN, Heinz ; AREGBE, Yetunde: Determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in environmental reference materials and samples from Chernobyl by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and filament carburization. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2010)
- [110] MURAMATSU, Y. ; RÜHM, W. ; YOSHIDA, S. ; TAGAMI, K. ; UCHIDA, S. ; WIRTH, E.: Concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu and Their Isotopic Ratios Determined by ICP-MS in Soils Collected from the Chernobyl 30-km Zone. In: *Environmental Science and Technology* (2000)
- [111] LASSMANN, K. ; O'CARROLL, C. ; LAAR, J. van d. ; WALKER, C.T.: The radial distribution of plutonium in high burnup UO_2 fuels. In: *Journal of Nuclear Materials* (1993)
- [112] CARBOL, P. ; SOLATIE, D. ; ERDMANN, N. ; NYLEN, T. ; BETTI, M.: Deposition and distribution of Chernobyl fallout fission products and actinides in a Russian soil profile. In: *Journal of Environmental Radioactivity* (2003)
- [113] WALLENIUS, M. ; PEERANI, P. ; KOCH, L.: Origin determination of plutonium material in nuclear forensics. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 246 (2000), Nr. 2, S. 317–321
- [114] GÜNTHER-LEOPOLD, Ines ; KIVEL, Nico ; KOBLER WALDIS, Judith ; WERNLI, Beat: Characterization of nuclear fuels by ICP mass-spectrometric techniques. In: *Anal Bioanal Chem* (2007)
- [115] DEGNER, Vincent: *Development of a grating based Ti:Sapphire laser with automated tracking intra-cavity second harmonic generation and its application to Resonance Ionization Mass Spectrometry*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diplomarbeit, 2016
- [116] RENISCH, D. ; BEYER, T. ; BLAUM, K. ; BLOCK, M. ; DÜLLMANN, Ch.E. ; EBERHARDT, K. ; EIBACH, M. ; NAGY, Sz. ; NEIDHERR, D. ; NÖRTERSCHÄUSER, W. ; SMORRA, C.: Targets on superhydrophobic surfaces for laser ablation ion sources. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* (2012)

D. Danksagung

Eine Arbeit wie die vorliegende ist keineswegs allein zu bewerkstelligen und daher möchte ich denen, die einen Teil zur Entstehung der vorliegenden Arbeit beigetragen haben, meinen Dank aussprechen. Da ich mit hoher Sicherheit den einen oder die andere hier nicht namentlich erwähnt habe, was zu Platzproblemen geführt hätte, bitte ich dies schon im Voraus zu verzeihen.

Zuerst möchte ich Professor Clemens Walther danken, dass er es mir ermöglicht hat, diese Arbeit anzufertigen, einerseits für die finanziellen Mittel durch das Forschungsprojekt SIRIUS und andererseits für das Vertrauen, was du mir entgegen gebracht hast in den nunmehr fast fünf vergangenen Jahren.

Als nächstes möchte ich Professor Klaus Wendt und seiner Arbeitsgruppe danken für all die guten Ratschläge und die hervorragende Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe LARISSA. Insbesondere möchte ich Nina, Dominik, Reinhard, Tom und Tobias für die vielen Tips und eure Stunden der Arbeit bei der Spektroskopie danken. Weiter möchte ich Sebastian Raeder danken. Zum einen für die offenen Ohren, die so viele wertvolle Hinweise lieferten und zum anderen für die überaus hilfreichen Korrekturen.

In der Kernchemie der JGU möchte ich mich besonders bei Felix und Daniela für den regen Ideenaustausch und Professor Christoph Düllmann, Raphael und Dennis für die Präparation der MOX-Proben am Targetdrucker bedanken. Die Proben haben zwar nicht den erwünschten Erfolg, dafür aber sehr gute andere Ergebnisse gebracht. Vielen Dank, dass ihr mich in der Woche so herzlich aufgenommen habt.

As far as Lab tours go, I am very thankful for Brett and Reto for the pleasant stay in Livermore. Sadly, the machine did not work, but future students may have more luck. Nevertheless, it was a very nice experience to get to know you two and see your nice lab.

Weiter möchte ich mich bei Janine Noordmann für die Ermittlung des $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisses bedanken, sodass nun endlich ein Zeitpunkt der Messungen am ITU ermittelt werden konnte.

Ein weiterer Dank gilt dem ganzen IRS in Hannover, den aktuellen und auch den vielen Ehemaligen, für die schönen und erfolgreichen vergangenen fünf Jahre. Besonders möchte ich mich bei Michael, Frank, Younes und Merlin für die vielen kleinen und großen Arbeiten in und aus der Werkstatt und die angenehme Zusammenarbeit bedanken.

Darüber hinaus möchte ich dir Sebastian für die vielen guten und noch besseren Ideen und Vorschläge, die helfenden Hände und deine Zeit danken. Ohne dich wäre das Laser-

D. Danksagung

labor nicht halb so komfortabel und ausgegoren, wie es jetzt ist. Auch die Fahrten nach München, Regensburg und Magdeburg werden mir sehr gut in Erinnerung bleiben.

Daran schließt sich auch gleich Claudia an, die mir zusammen mit der Kaffeerrunde für immer als fester Bestandteil zur Aufmunterung eines jeden erfolgreichen und noch mehr all der weniger erfolgreichen Stunden und Tage in Erinnerung bleiben wird. Daher möchte ich mich bei Daniel, Fabian, Paul, Stefan, Wolfgang, Sandra, Rebecca, Anica und noch vielen mehr für die erheiternden Gespräche über das Nukularrobombi oder den Sharktocode und was es sonst noch alles gab bedanken.

Für die hilfreichen Kommentare möchte ich mich bei Manuel und Annika und bei Stefan für die Hilfe beim Binden dieser Arbeit bedanken, die Korrekturen haben mir sehr geholfen und die Arbeit noch ein ganzes Stück runder gemacht. Dir Manuel wünsche ich wie allen Doktoranden viel Erfolg und viele schöne Messergebnisse für deine und eure Dissertationen.

Bei einer Person am IRS möchte ich mich ganz besonders bedanken, da du immer ein offenes Ohr hattest und auch so viele lustige und erfolgreiche Konferenzbesuche mit mir durchgemacht hast. Ohne dich wäre ich nicht so weit gekommen Martin und die Zeit wäre auch nur halb so schön gewesen.

Auch bei meiner Familie möchte ich mich bedanken, dass ihr immer für mich dagewesen seid, wenn ich euch brauchte und das auch weiter seid. Insbesondere bei meiner Frau möchte ich mich bedanken, dass du seit so vielen Jahren zu mir hältst, mich unterstützt und immer für mich da warst und es weiterhin bist.

Ich hoffe ich habe niemanden vergessen, die Erfahrung lehrt jedoch etwas anderes. Daher hoffe ich, dass du mir das nachsiehst und verzeihst.