ISOTOPENSELEKTIVE ULTRASPURENANALYSE VON AKTINIDEN MIT RESONANZIONISATIONS-MASSENSPEKTROMETRIE (RIMS)

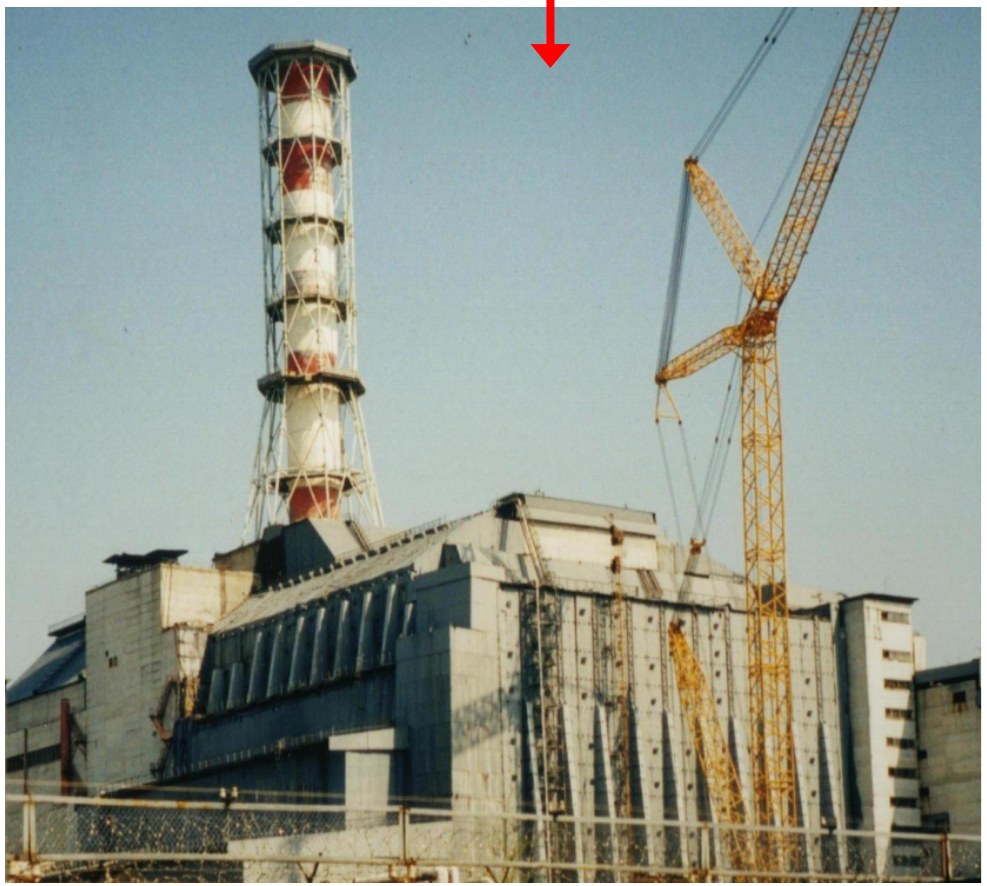
N. Erdmann, J.V. Kratz, N. Trautmann
Institut für Kernchemie - Universität Mainz

G. Huber, G. Passler, K. Wendt
Institut für Physik - Universität Mainz

Motivation

Isotope von Aktiniden in der Umwelt durch:

- Kernwaffentests
- Unfälle in kerntechnischen Anlagen
- Satelliten- / Flugzeugabstürze,
- Boots- / Unterseebootsunfälle
- Kontrollierte Abgabe aus kerntechnischen Anlagen



→ Konzentrationsbestimmung

→ Isotopenverhältnisse

→ Ausbreitungsverhalten

Plutonium

Leitisotop: ^{239}Pu-, α-Strahler mit $T_{1/2} = 2{,}4 \times 10^4$ a

Isotopenverhältnisse variieren nach Herkunft:

- Fallout Plutonium
  $^{240}Pu : {}^{239}Pu = 0{,}18$
- Modernes Waffenplutonium
  $^{240}Pu : {}^{239}Pu < 0{,}05$
- Leistungsreaktoren
  $^{240}Pu : {}^{239}Pu = 0{,}40 - 0{,}70$

Typische ^{239}Pu Gehalte:

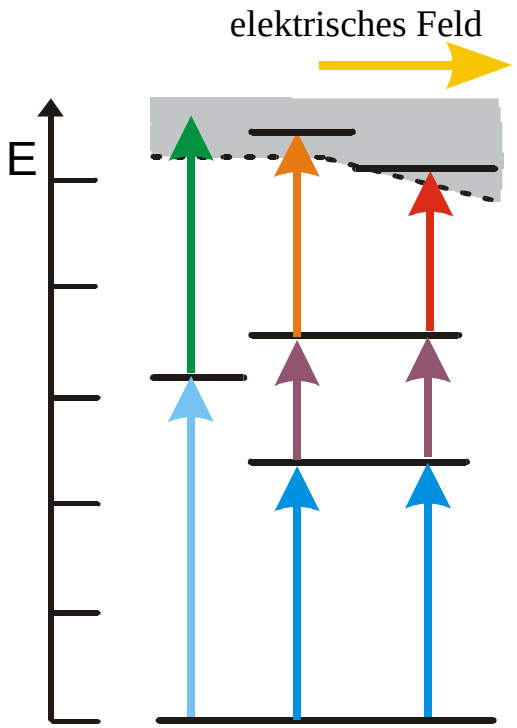
- Bodenproben 0,4 - 4 mBq/g
- Flusswasser 4 - 100 mBq/m^3
- Luftproben $\approx$ 1 µBq/m^3

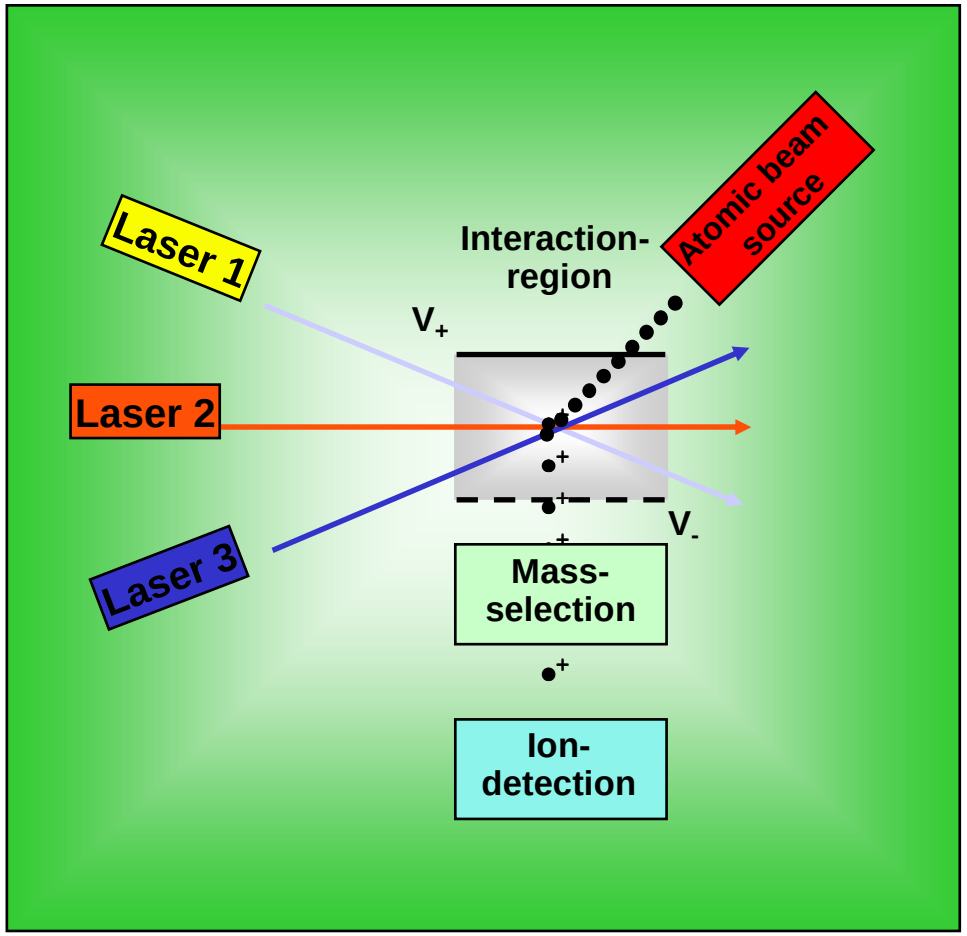
100 mBq/m^3 = 4×10^{-14} g/l = 10^8 Atome/l < 1 ppt

<u>Forderung</u>: Ultraspurenanalytisches Verfahren mit einer Nachweisgrenze von < 10^8 Atomen
+ Bestimmung der Isotopenzusammensetzung

Prinzip der RIMS

- Atomisierung der Probe
- Mehrstufige resonante Anregung + Ionisation von Atomen mit Laserlicht
- Massenselektiver Nachweis





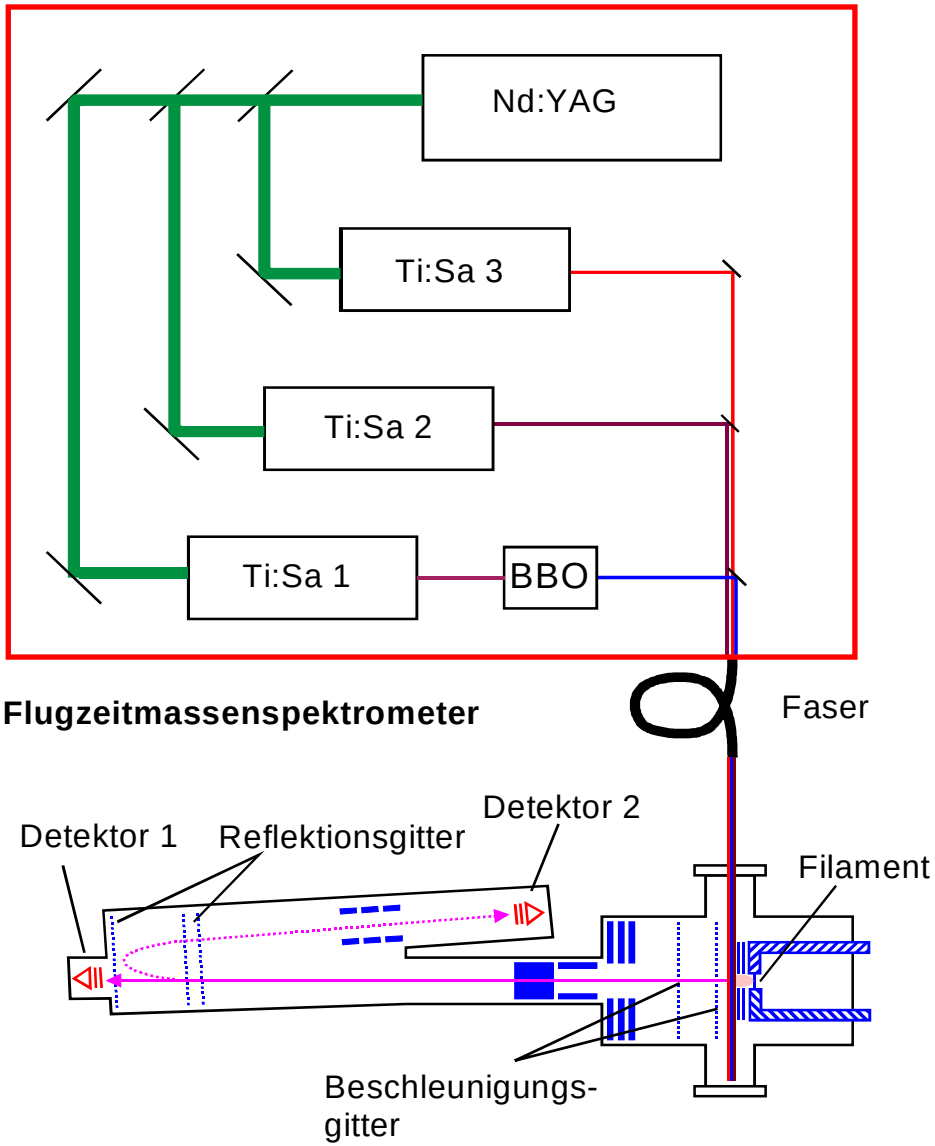
→ hohe Elementselektivität
→ Isotopenzusammensetzung
→ niedrige Nachweisgrenze

Experimenteller Aufbau

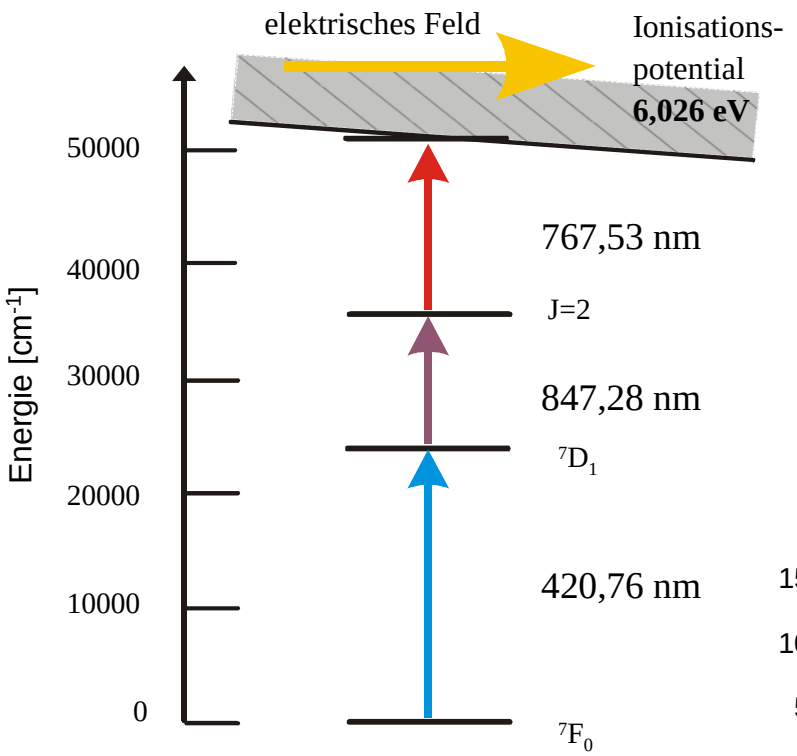
Anforderungen Lasersystem:

- Leistungsstark → bis 2 W
- Hochrepetierend → 6,6 kHz
- Durchstimmbar (möglichst großer Wellenlängenbereich) → 730 - 880 nm
- Geringe Breite der Laserlinie → ~3 GHz
- Wartungsarm und einfach zu handhaben → „All solid state“

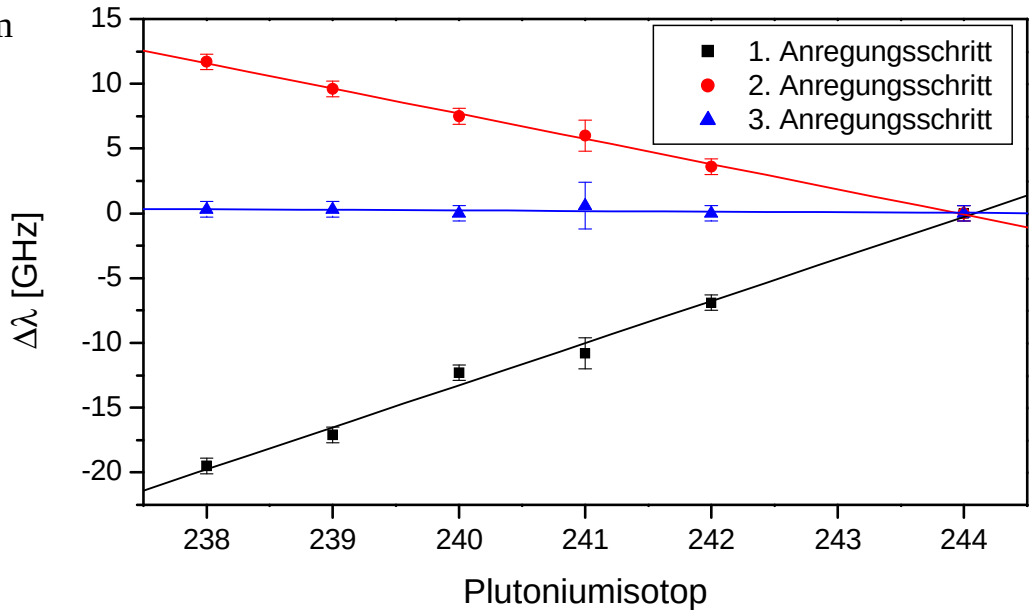
→ Nd:YAG gepumptes Titan - Saphir Lasersystem



Anregungsschema für Pu



Für Isotopenverhältnismessungen müssen Laser 1 und 2 nachgestellt werden. Laser 3 kann fest eingestellt bleiben.

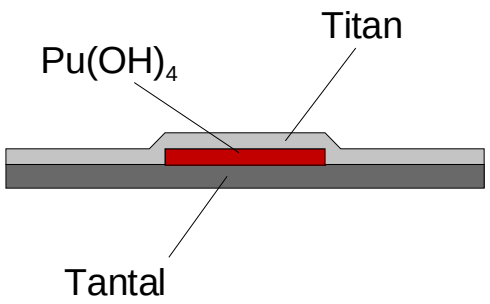


Probenvorbereitung

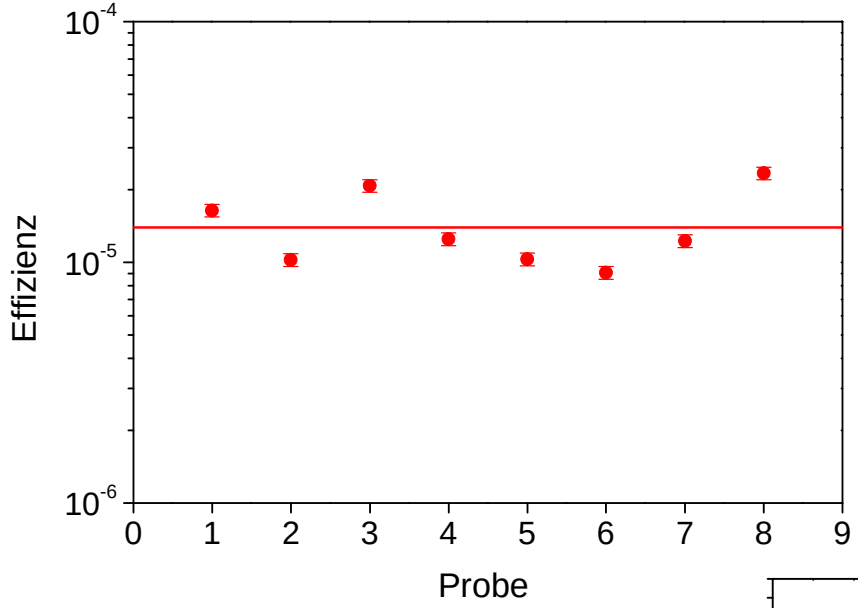
- Zugabe eines Pu-Tracerisotops.
- Aufschluß der Probe je nach Matrix.
- Eisenhydroxid-Fällung.
- Abtrennen des Pu mit Anionen-austauschersäule (TEVA Resin SPS).
- Elektrolytisches Abscheiden von $Pu(OH)_4$ auf Tantal.
- Sputtern einer dünnen (~1 µm) Titanschicht.

→ Chemische Ausbeute: 30 - 50 %

Filament:



Effizienzmessungen mit ^{240}Pu

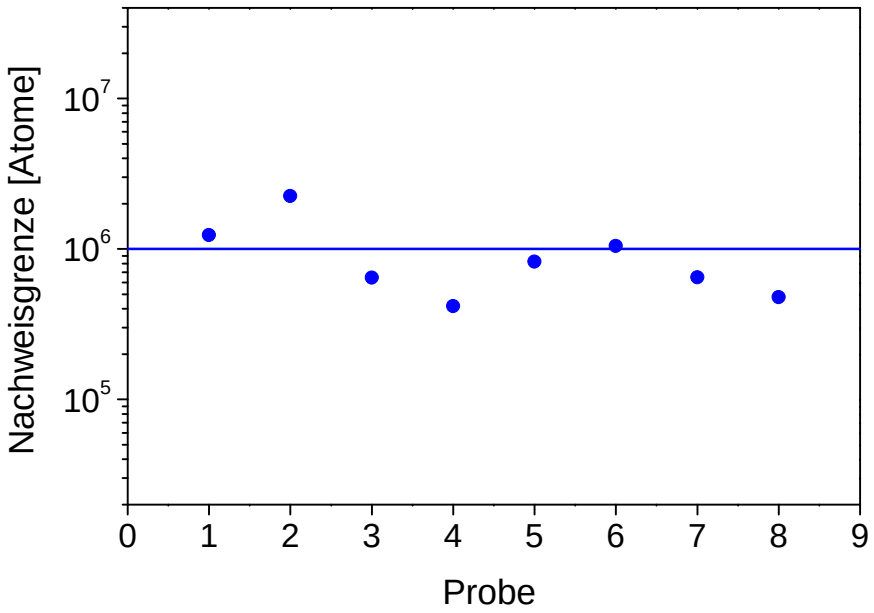


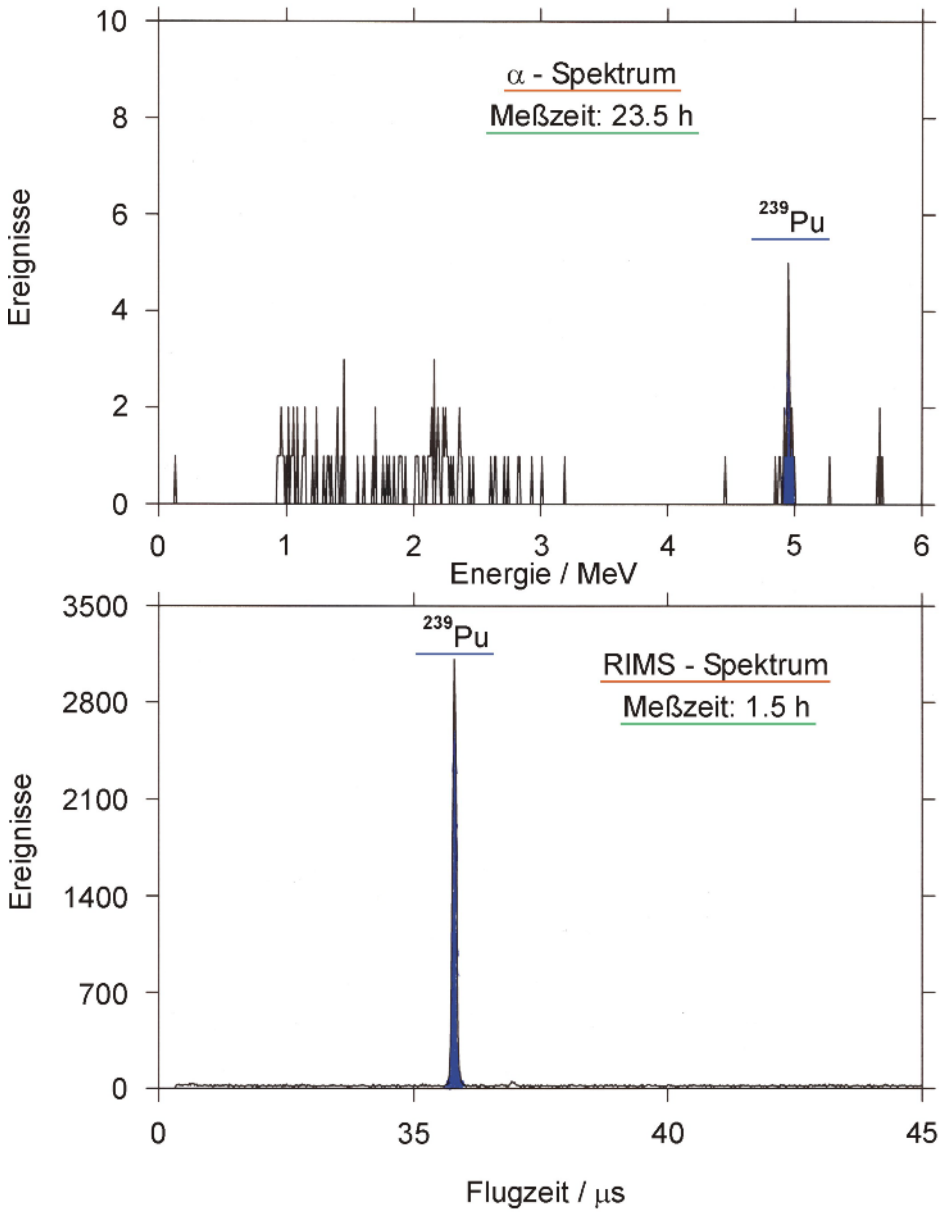
Effizienz: $\varepsilon \approx 1 \cdot 10^{-5}$

Nachweisgrenze (NWG)

NWG = (3 ·√Untergrund)/ε

≈ 1 · 10^6 Atome





Bestimmung von 10^9 Atomen ^{239}Pu

Vergleich:
α-Spektroskopie
↔ RIMS an
einer ^{239}Pu-Probe

Nachweisverfahren für Pu

JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITÄT MAINZ

α - Spektroskopie

☺ Apparativ einfache Standard-methode.

☹ Nachweisgrenze abhängig von der Halbwertszeit des Isotops (ca. 4×10^8 Atome ^{239}Pu).

☹ Isotopenanalyse schwierig ($^{239/240}$Pu).

☹ Lange Meßzeit bei geringen Probenmengen.

RIMS

☺ Nachweiseffizienz nicht isotopenabhängig.

☺ Isotopenanalyse gut möglich.

☺ Niedrige Nachweisgrenze: $< 1 \times 10^7$ Atome (4 fg oder 10 mBq ^{239}Pu).

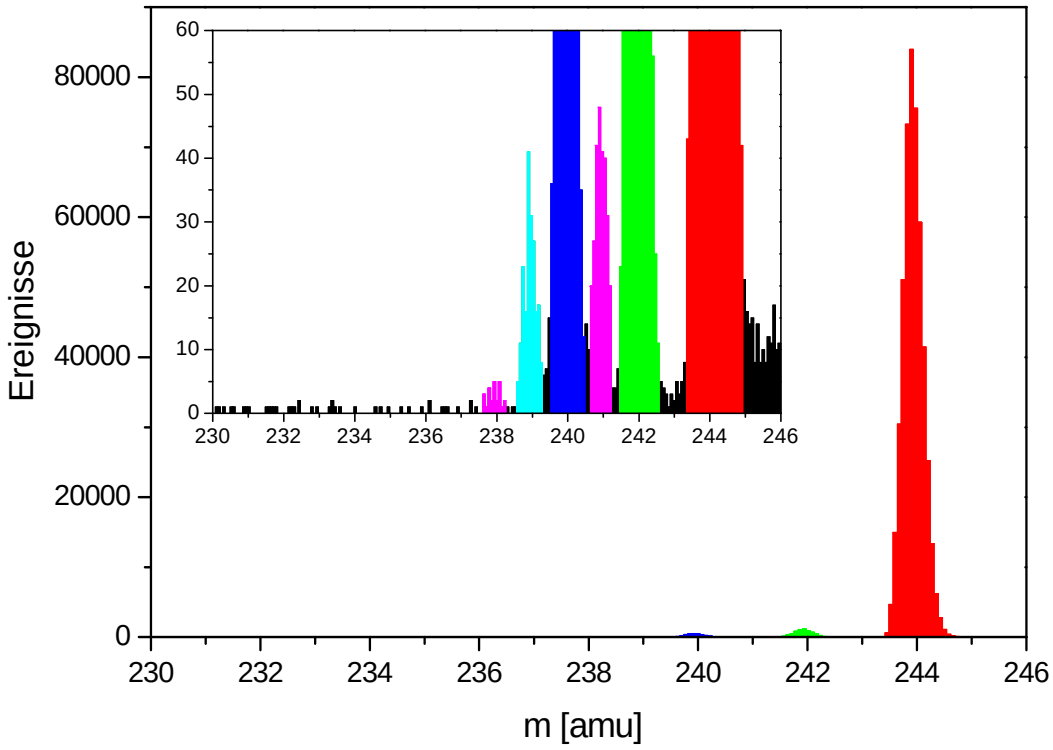
☺ Kurze Meßzeit.

☹ Lasersystem aufwendig.

Ziel: **Einsatz der RIMS als Standard-Analysenmethode für Plutonium.**

NIST Standard SRM 996

Isotopenzusammensetzung einer SRM 996 Probe mit einigen 10^{12} Atomen ^{244}Pu

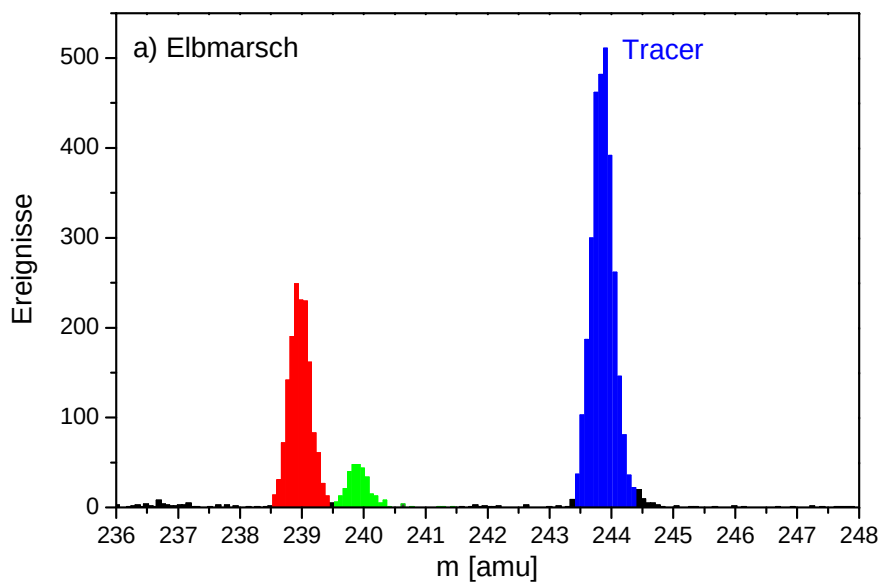


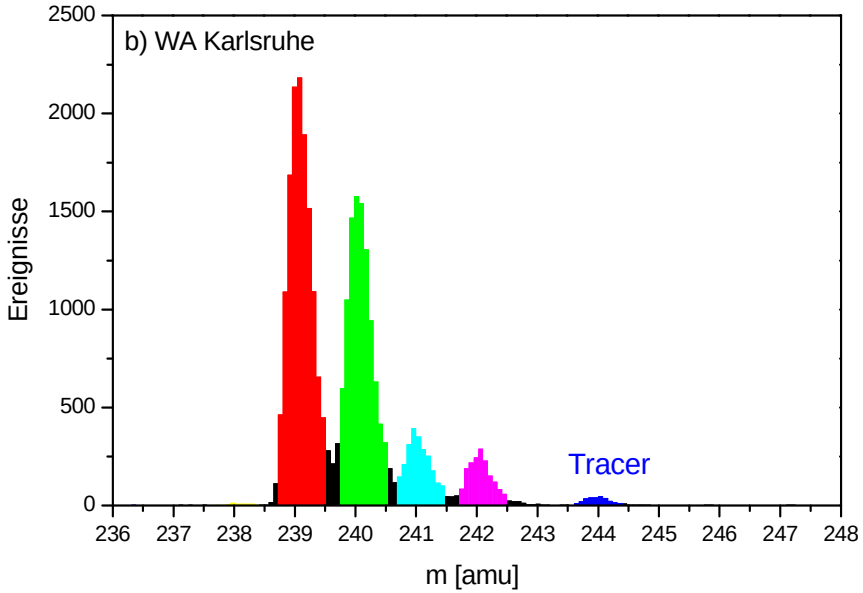
Verhältnis zu ^{244}Pu

Pu	gemessen	zertifiziert
238	0,00004(3)	0,00004(1)
239	0,00039(9)	0,00035(2)
240	0,0065(4)	0,0069(1)
241	0,00054(10)	0,00037(2)
242	0,0137(5)	0,0135(1)

Anwendungsbeispiele

Staubproben mit Fallout bzw. Reaktorplutonium





a) Isotopenverhältnis:

gemessen: ^{240}Pu : ^{239}Pu = 0,16(2)

Fallout Plutonium: 0,18

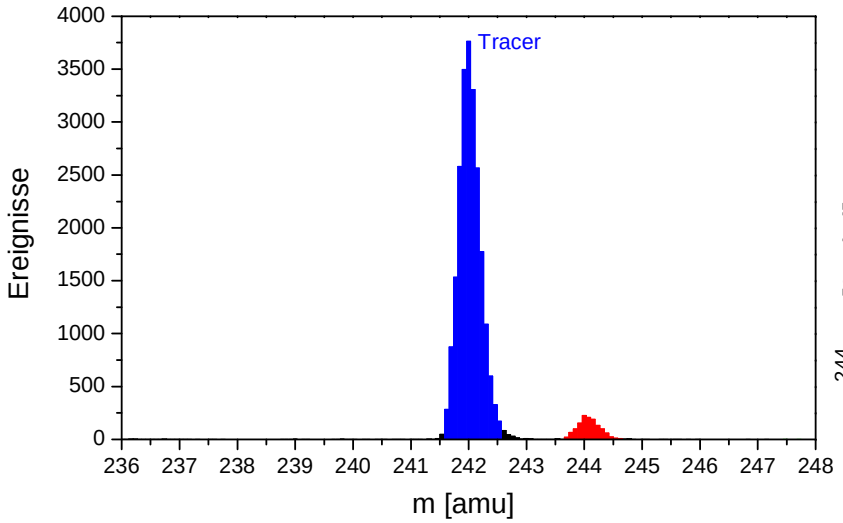
b) Isotopenzusammensetzung:

^{238}Pu [%]	^{239}Pu [%]	^{240}Pu [%]	^{241}Pu [%]	^{242}Pu [%]
1,1(1)	61,6(50)	27,9(12)	4,8(4)	4,7(4)

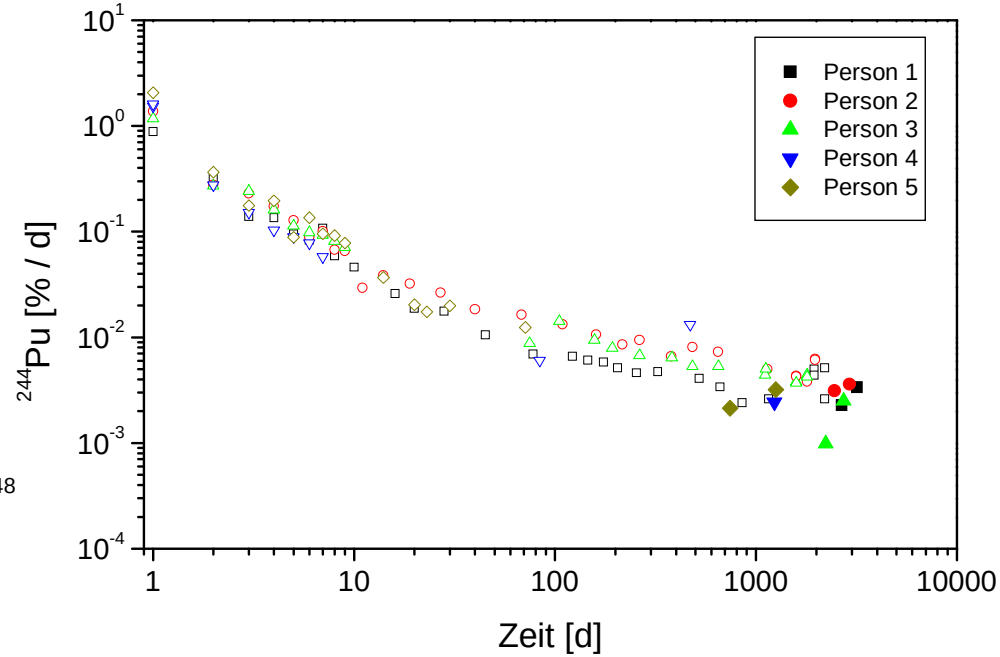
Anwendungsbeispiele

Urinproben:

Studie des ‘National Radiological Protection Board’, U.K., zum Ausscheideverhalten von Plutonium über den Urin.



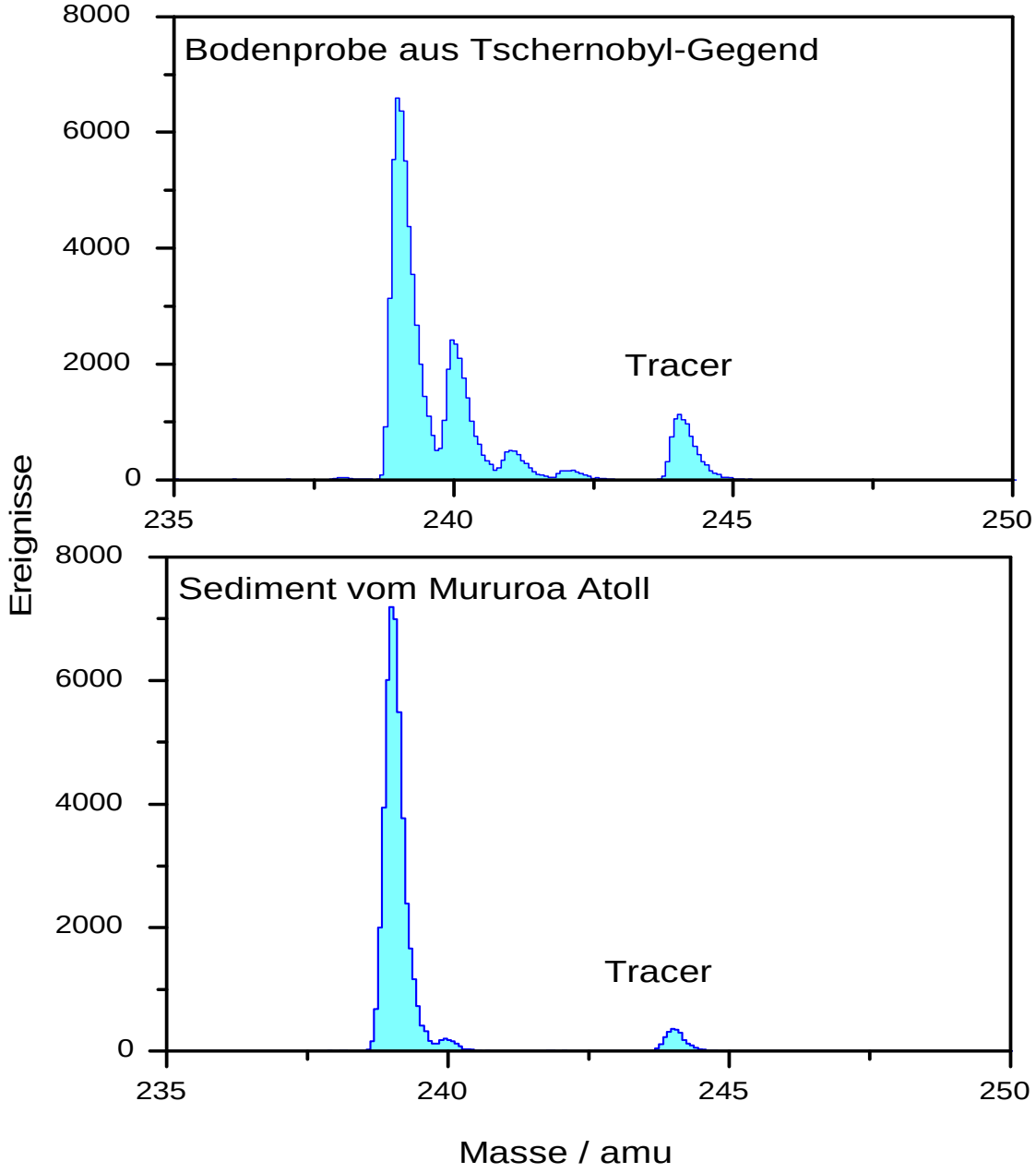
Probe von Person 3, gemessen 2224 Tage nach Injektion von $2x10^{12}$ Atomen ^{244}Pu



offene Symbole teilweise ebenfalls mit RIMS vermessen

Lit.: G. Ham et al., Rad. Prot. Dos. 87 Vol. 4 (2000) 267.

Anwendungsbeispiele



Anwendungsbeispiele

Pu in Tschernobyl-kontaminierten Bodenproben:

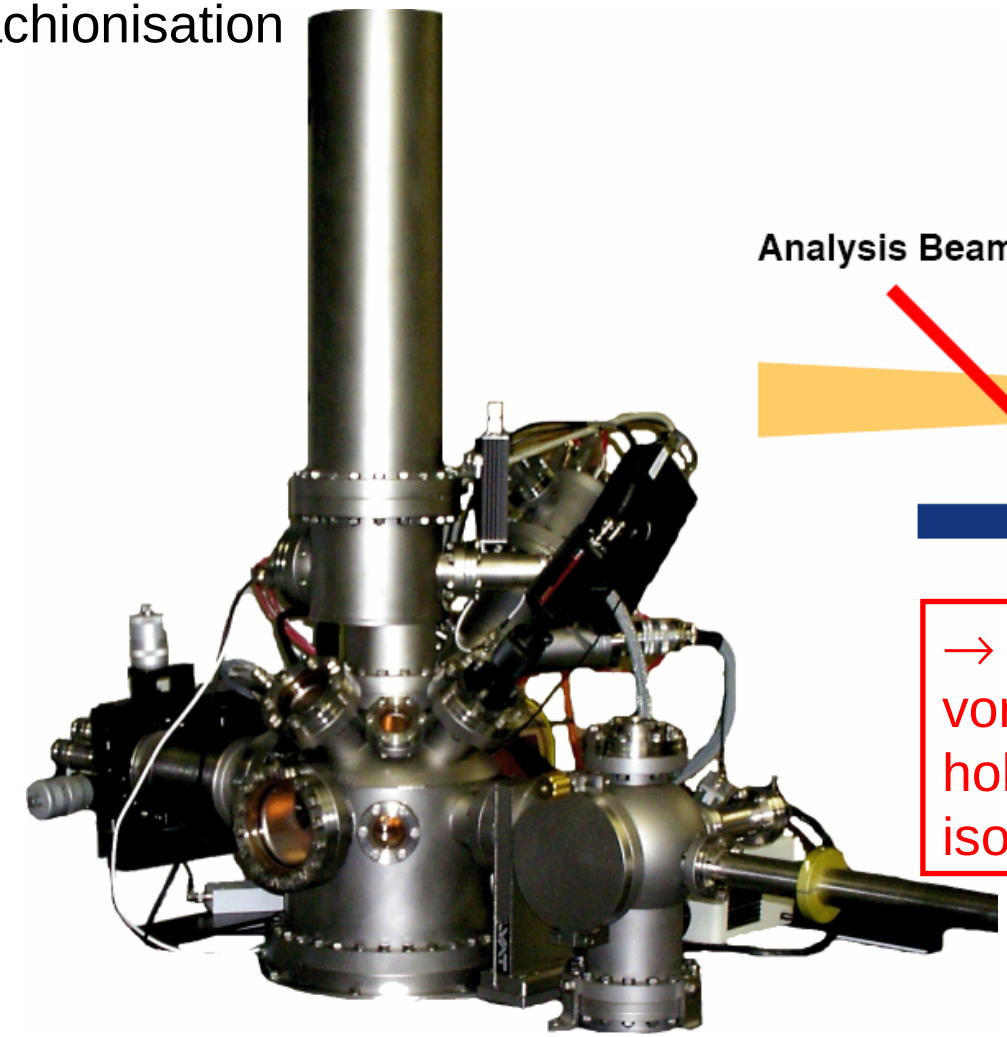
	Masany I	Masany II	Hot Particle	Shpilevskaja	Dymer	Rechnung*
Gehalt $^{239/240}$Pu	230 mBq/g		45 mBq	2.7 Bq/g	2.94 mBq/g	
^{238}Pu	0.25(2)	0.21(4)	0.9(3)	0.31(6)		0.22
^{239}Pu	66.9(5)	70.5(9)	70(4)	66.2(12)	67.2(20)	64.6
^{240}Pu	25.3(3)	22.0(4)	23(2)	26.1(7)	25.4(11)	27.6
^{241}Pu	5.9(1)	5.8(2)	4.7(8)	5.5(3)	5.7(5)	5.5
^{242}Pu	1.6(1)	1.4(1)	1.2(4)	1.8(2)	1.7(3)	2.2

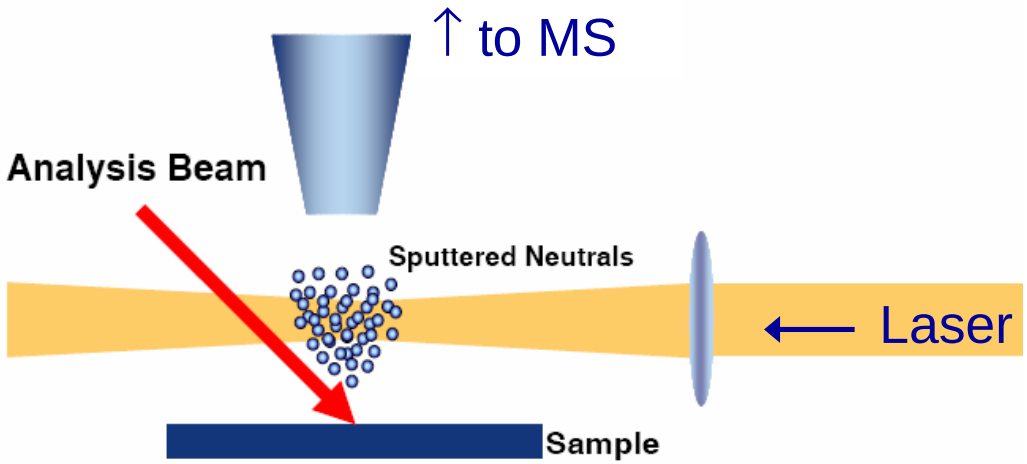
*S.N. Begichev, A.A. Borovoj and E.B. Burlakov, „Fuel of the 4th reactor Unit“, Moscow 1990 (Preprint of IAE-5268/3)

Neuentwicklungen

Kopplung von Ionenstrahl-Sputtern (= hohe Lateralauflösung) mit resonanter Nachionisierung (= hohe Elementselektivität) der gesputterten Neutralteilchen

→ kommerzielles TOF-SIMS + Ti:Sa Laser System zur resonanten Nachionisation





→ Direkte elementselektive Analyse von Aktiniden in Mikropartikeln mit hoher lateraler Auflösung ohne isobare Interferenzen

Zusammenfassung

JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITÄT MAINZ

- RIMS ist für die isotopenselektive Ultraspurenanalyse von langlebigen Radionukliden gut geeignet

- Vorteile von RIMS
  - ⇒ Unterdrückung von atomaren und molekularen Isobareninterferenzen
  - ⇒ Hohe Empfindlichkeit --- Nachweisgrenze im fg-Bereich (≈ 10^6 Atome)
  - ⇒ Exzellente Isotopenselektivität
  - ⇒ Relativ kurze Messzeit (≈ 1 h)

- Nachteile von RIMS
  - ⇒ Single-Element Methode

- Neuentwicklung: Kopplung von TOF-SIMS mit RIMS zur Analyse von „Hot Particles“