

Leibniz Universität Hannover
Fakultät für Mathematik und Physik
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

**Untersuchung anthropogener
Radionuklide in menschlichem
Lungengewebe
aus den Jahren 1960 bis 1965**

Masterarbeit

Vorgelegt von: B.Sc. SANDRA REINHARD

Matrikelnummer: 2939270

19.12.2018

Erstprüfer: Prof. Dr. GEORG STEINHAUSER

Zweitprüfer: Prof. Dr. CLEMENS WALTHER

Assistent: M.Sc. DORIAN ZOK

Danksagung

Zuerst möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. GEORG STEINHAUSER bedanken, der es mir ermöglichte, meine Arbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz in einem gewünschten Themengebiet und in seinem Arbeitskreis schreiben zu können. Mein Dank gilt außerdem Prof. Dr. CLEMENS WALTHER, der die Aufgabe des Zweitkorrektors übernommen hat. Auch bei Prof. GABRIELE WALLNER von der Universität Wien möchte ich mich für die Proben, die sie uns zukommen ließ, bedanken.

Für die Beratung und Unterstützung möchte ich mich zunächst bei meinem direkten Betreuer DORIAN ZOK bedanken, der mir trotz des für ihn eher unbekanntes Themas mit Rat und Tat zur Seite stand.

Ein großes Dankeschön geht vor allem an TOBIAS KAMPMEIER, ANICA WELLER, REBECCA QUERFELD, SIMON POTTGIEBER, FABIAN KÖHLER und Dr. STEFAN BISTER, die mich in die unterschiedlichen Präparations- und Messmethoden eingeführt haben und mir alle Fragen in Bezug auf die Auswertung und Interpretation beantwortet haben. Auch bei Dr. JAN-WILLEM VAHLBRUCH möchte ich mich für die Bemühungen bei den Berechnungen und der Beratung zum Thema Strahlenschutz bedanken.

Ein weiteres Mal muss ich mich bei TOBIAS KAMPMEIER und außerdem bei MANUEL RAIWA bedanken, die sich mit mir in guten wie in schlechten Zeiten ein Büro teilen mussten. Ich habe mich immer sehr wohl gefühlt und war über jede Aufmunterung an schlechten Tagen sehr glücklich. Die kleinen physikalischen Exkurse waren außerdem eine große Bereicherung.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für die unterhaltsamen, gemeinsamen Mittagessen, die lustigen Kaffeerunden und die zahlreichen, kreativ gestalteten Abendveranstaltungen bedanken. Jeder Grillabend im Sommer war ein neues, einzigartiges Erlebnis.

Abschließend möchte ich mich natürlich bei meiner Familie, meinen Freunden und meiner Fußballmannschaft bedanken, die in diesen sechs Monaten hinter mir standen und mich immer unterstützt haben.

Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Analyse von Radionukliden in menschlichem Lungengewebe aus den 1960er Jahren. Diese wurden zuvor von Prof. T. SCHÖNFELD auf kurzlebige Radionuklide wie ^{144}Ce und ^{137}Cs , sowie ^{95}Zr und ^{95}Nb untersucht und von Prof. G. WALLNER aus Wien zur Verfügung gestellt. Es handelte sich dabei um veraschtes Lungengewebe von elf Menschen, die von 1961 bis 1965 verstarben.

Anfang der 60er Jahre stiegen im Zuge von atmosphärischen Kernwaffendetonationen bis zum *Partial Test Ban Treaty* (PTBT) 1963 die Aktivitätskonzentrationen vieler Radionuklide in der Umwelt deutlich an. Durch den nuklearen Fallout wurden Spaltprodukte und Konstruktionsmaterialien der nuklearen Waffen in bodennahe Luft getragen und vom Boden, Pflanzen, Tieren und Menschen aufgenommen. Die Lunge als Inkorporationsorgan spielt daher eine wichtige Rolle, wenn es um die Aufnahme von Radionukliden aus der Luft geht.

Eine gammaspektrometrische Übersichtsmessung lieferte neben vielen Ergebnissen für natürliche Radionuklide auch ^{137}Cs -Aktivitäten von 0,5 bis 14 Bq in der gesamten Lunge. Des Weiteren wurden die Proben auf Plutonium (^{239}Pu , ^{240}Pu) und Uran (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U) sowie ^{90}Sr untersucht. Für diese Radionuklide wurde vor der Herstellung der Messpräparate eine Festphasenextraktion durchgeführt, um die Matrix vom Analyten zu trennen. Die Bestimmung des ^{90}Sr erfolgte in der LSC. In nur drei der elf Proben konnte Radiostrontium nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert werden. Plutonium und Uran wurden mittels Alphaspektrometrie analysiert. Während Plutonium nicht nachgewiesen werden konnte, wurden in zwei von drei Proben Uran (^{234}U und ^{238}U) mit einer Aktivität von ungefähr 40 mBq pro Lunge quantifiziert. Eine Parallelbestimmung des Urans erfolgte über die ICP-QQQ-MS. Dabei wurden Aktivitäten für ^{235}U und ^{238}U in gleicher Größenordnung bestimmt.

Eine erfolgreiche Quantifizierung wurde folglich bei ^{137}Cs und Uran durchgeführt. Plutonium konnte nicht nachgewiesen werden, wohingegen ^{90}Sr nur in wenigen Proben nachgewiesen aber nicht quantifiziert werden konnte.

Abstract

The aim of this study was the analysis of radionuclides in human lung tissue from the 1960s. These were previously investigated by Prof. T. SCHÖNFELD for short-lived radionuclides such as ^{144}Ce and ^{137}Cs , as well as ^{95}Zr and ^{95}Nb and provided by Prof. G. WALLNER from Vienna. The sample material includes ashed lung tissue of eleven people. At the beginning of the sixties, in the course of atmospheric nuclear weapon detonation until the Partial Test Ban Treaty (PTBT) in 1963, the activity concentrations of many radionuclides in the environment increased significantly. The nuclear fallout has caused fission products and construction materials of nuclear weapons to be carried near the ground and taken up by the soil, plants, animals and humans. The lung as an incorporation organ therefore plays an important role when it comes to the uptake of radionuclides from the air.

In addition to many results for natural radionuclides, a gamma spectrometric survey also provided ^{137}Cs activities of 0.5 to 14 Bq throughout the lung. However, the samples were tested for plutonium (^{239}Pu , ^{240}Pu), uranium (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U) and ^{90}Sr . For these radionuclides, solid phase extraction was performed prior to preparation of the measurement preparations to separate the analyte from the matrix. The ^{90}Sr was measured in the LSC. Radiostrontium was detected in only three of eleven samples but could not be quantified. Plutonium and uranium were analyzed by alpha spectrometry. While plutonium could not be detected, in two out of three samples uranium (^{234}U and ^{238}U) with an activity of approximately 40 mBq per lung were quantified. Uranium was also measured with ICP-QQQ-MS. Activities for ^{235}U and ^{238}U were determined in the same order of magnitude.

Successful quantification was therefore performed at ^{137}Cs and uranium. Plutonium could not be detected at all, whereas ^{90}Sr could only be detected in a few samples but could not be quantified.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzzusammenfassung	II
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	IV
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Historische Entwicklung und Bedeutung der Radioökologie.....	3
2.1.1 Klassifizierung von Radionukliden	3
2.1.2 Ionisierende Strahlung und Aktivität	4
2.2 Freisetzung durch Explosion nuklearer Sprengköpfe.....	6
2.2.1 Ablauf einer nuklearen Explosion.....	6
2.2.2 Atmosphärische Radioaktivität - der Fallout	7
2.3 Radionuklide aus dem Fallout	10
2.3.1 Cäsium.....	10
2.3.2 Strontium.....	11
2.3.4 Uran.....	13
2.3.4 Plutonium	15
2.7 Inhalation von Radionukliden	18
2.7.1 Aufbau und Funktion des Atemtrakts	18
2.7.2 Schutzmechanismen	18
2.7.3 Betrachtung der Inhalation im Strahlenschutz	19
3. Material und Methoden	22
3.1 Probenmaterial und -informationen.....	22
3.2 Analysenmethoden	25
3.2.1 Gammaskpektrometrie	25
3.2.2 Betaspektroskopie	25
3.2.3 Alphaspektrometrie	28
3.2.4 Sr-Festphasenextraktion	28
3.2.5 Pu-und U-Festphasenextraktion	29
3.3.6 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	31
3.3.7 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	32

Inhaltsverzeichnis

3.3 Probenvorbereitung und -präparation	34
3.3.1 Gammaspektrometrie	34
3.3.2 Betaspektroskopie	35
3.3.3 Alphaspektrometrie	36
4. Ergebnisse und Diskussionen	39
4.1 Auswertung des γ -Spektrums	39
4.1.1 Modell der quantitativen Auswertung	39
4.1.2 Quantitative Ergebnisse und charakteristische Grenzen für ^{137}Cs	41
4.2 Bestimmung der Strontiumaktivität	47
4.2.1 Kalibriermethode - Linearitätstest	47
4.2.2 Charakteristische Grenzen	48
4.2.3 Quantitative Ergebnisse der LSC-Ergebnisse	49
4.3 Bestimmung der Plutoniumaktivität	52
4.3.1 Modell der Auswertung	52
4.3.2 Quantitative Ergebnisse für Plutonium	53
4.4 Bestimmung der Uranaktivität	56
4.4.1 Bestimmung mit Alphaspektrometrie	56
4.4.2 Uranbestimmung mittels ICP-QQQ-MS	57
5. Zusammenfassung	62
Literaturverzeichnis	64
Anhang	68
A. Abbildungen	68
B. Diagramme	70
C. Tabellen	73
D. Arbeitsvorschriften	76
E. Formel für Berechnungen	77
Abbildungsverzeichnis	78
Tabellenverzeichnis	79
Erklärung	80

1. Einleitung

Im Bereich der Radioökologie und vor allem im Strahlenschutz kommt der Inkorporation von radioaktiven Stoffen eine besondere Bedeutung zu. Die Aufnahme von Radionukliden kann über Nahrungsmittel und offene Wunden sowie auch über die Atmung erfolgen. [1] Nachdem eine Verteilung im Körper stattgefunden hat, kann es je nach chemischem Verhalten des Nuklids zur Exkretion oder zur Speicherung kommen. Letztere kann in sämtlichen Organen, Geweben oder Knochen erfolgen. [2] Häufig ist dabei die chemische Ähnlichkeit zu im Körper essentiellen Elementen entscheidend, wo und in welchen Konzentrationen die radioaktiven Stoffe eingelagert werden.

Die anthropogenen Radionuklide in der Umwelt finden ihren Ursprung in den 40er Jahren. Nachdem im Dezember 1938 die Kernspaltung von OTTO HAHN und FRITZ STRABMANN entdeckt und von LISE MEITNER und OTTO R. FRISCH erklärt wurde, fanden weitere Entwicklungen wie Kernreaktoren zur Energiegewinnung und Anreicherungsanlagen zur Produktion von Kernwaffenmaterial statt. [3, 4] Die erste Nuklearwaffe wurde im Juli 1945 oberirdisch auf der *Trinity-Test-Site* getestet, wodurch erstmals große Mengen an Radioaktivität freigesetzt wurden. Es folgte eine große Anzahl an weiteren Testzündungen in den 60er und 70er Jahren, die sowohl unterirdisch als auch atmosphärisch stattgefunden haben. [5] Die freigesetzte Menge an Radioaktivität war zwischenzeitlich so hoch, dass die Dosisrate um 1963 auf 0,14 mSv pro Jahr geschätzt wurde. [6] Eine Eingrenzung der Freisetzung sollte das Moskauer Atomteststopp-Abkommen von 1963 bewirken, welches als *Nuclear Test Ban Treaty* (NTBT) oder *Partial Test Ban Treaty* (PTBT) bekannt ist. Dieses verbot die Tests von Kernwaffen in der Atmosphäre, im Meer und im Weltraum. [7] Da unterirdische Tests weiterhin erlaubt waren, folgte weitere 33 Jahre nach dem Abkommen der Kernwaffenteststopp-Vertrag (*Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty* [CTBT]). Dieser soll jeglichen Gebrauch von Kernwaffen untersagen. Die *Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty Organization* hat ihren Sitz in Wien und wurde mit der Überprüfung des Nuklearwaffenverbots beauftragt. Der Vertrag wurde bis heute von 184 Staaten unterzeichnet und von 167 ratifiziert. Damit dieser Vertrag in Kraft treten kann, sind die Unterschriften und Ratifizierungen von der demokratischen Volksrepublik Korea, Pakistan und Indien notwendig. Weitere Staaten, die noch nicht unterschrieben haben, sind Bhutan, Dominica, Kuba, Mauritius, Saudi-Arabien, Südsudan, Somalia, arabische Republik Syrien und Tonga. [8]

1. Einleitung

Aber nicht nur die Kernwaffentests haben einen erheblichen Beitrag zur freigesetzten Aktivität geleistet, welche auch heute noch messbar ist. Auch durch die Reaktorunfälle von Tschernobyl (1986) und Fukushima (2011) gelangten viele Radionuklide in die Umwelt und verteilten sich in der Luft. Schätzungsweise wurden Aktivitäten von 5300 PBq [6] in Tschernobyl und 520 PBq [9] Fukushima freigesetzt, wobei die Edelgase nicht berücksichtigt wurden. Zu den bekanntesten anthropogenen Radionukliden zählen einerseits Spaltprodukte wie ^3H , ^{14}C und Isotope des Iods, Cäsiums, Strontiums, sowie auch Kernwaffen- und Brennstabmaterial Uran und Plutonium. [5]

Durch die Freisetzung radioaktiver Stoffe und ihrer Verteilung in der Luft ist vor allem die Lunge das Organ, welches im ständigen Kontakt mit radioaktiven Stoffen steht. Besonders zu der Zeit als die atmosphärischen Kernwaffentests über die nördliche Hemisphäre verteilt durchgeführt wurden, kam es zur stetigen Aufnahme von Luft mit erhöhten Konzentrationen von anthropogenen Radionukliden.

Im menschlichen Körper ist die Lunge kein typisches Speicherorgan. Das Ziel dieser Arbeit ist daher, die Untersuchung der Spaltprodukte ^{90}Sr und ^{137}Cs sowie Uran- und Plutoniumisotope in dem Gewebe von Menschen, die Anfang der 60er Jahre verstorben sind. Die zu untersuchenden Gewebe lagen in Form von Asche vor. Sie wurden von Prof. GABRIELE WALLNER von der Universität Wien zur Verfügung gestellt, die die Arbeit von Prof. THOMAS SCHÖNFELD fortführt. Dieser hatte sich in den 60er Jahren ebenfalls mit der Untersuchung der Lungenaschen auf kurzlebige Spaltprodukte beschäftigt. [10] Die Analysen in dieser Arbeit sollen die bisherigen Ergebnisse erweitern.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Historische Entwicklung und Bedeutung der Radioökologie

Der Begriff „Radioökologie“ wurde F. WARD WHICKEN (Colorado State University) geprägt und ist definiert als die Wissenschaft von Entstehung, Vorkommen und Verbleib der Radionuklide in der Umwelt. Sie beschreibt die Pfade der Radionuklide in der belebten und un belebten Natur unter Berücksichtigung ihrer Quellen und Senken, sowie die Wechselwirkungen untereinander. Ziel der Betrachtungen ist die Abschätzung und das holistische Verständnis der resultierenden Strahlenexposition des Menschen. [11]

2.1.1 Klassifizierung von Radionukliden

Ein Nuklid wird durch seine Anzahl an Neutronen und Protonen charakterisiert. Atome bzw. Nuklide werden zu einem Isotop eines Elementes zugeordnet. Die Isotope eines Elementes unterscheiden sich hingegen in der Anzahl ihrer Neutronen. Dabei kann es sich um stabile oder instabile Isotope handeln. Da instabile Nuklide bei ihrem Zerfall oder bei Relaxation des angeregten Zustandes ionisierende Strahlungen freisetzen, werden diese Radionuklide genannt. Neben den stabilen Isotopen kommen in der Natur auch 80 Radionuklide vor, die in vier Gruppen eingeordnet werden können. [12]

Die erste Gruppe sind die primordialen Radionuklide (lat.: von erster Ordnung). Ein Nuklid wird als primordial bezeichnet, wenn es bereits bei der Entstehung der Erde vorhanden war. Da die Erde ca. 4,6 Milliarden Jahre alt ist und die Nuklide sehr lange Halbwertszeiten von mehreren hundert Millionen bis hin zu Milliarden Jahren haben, sind sie heute noch vorhanden ohne über technische oder natürliche Prozesse nachgeliefert werden zu müssen. Zu dieser Gruppe zählen 35 Radionuklide. Darunter sind auch ^{235}U , ^{238}U und ^{232}Th , die außerdem die Anfangsglieder von drei der vier natürlichen Zerfallsreihen bilden. Die vierte ist aufgrund kürzerer Halbwertszeit nur noch über das Tochternuklid ^{209}Bi nachweisbar. Die Zwischenprodukte dieser Zerfallsreihen zählen zu den radiogenen Radionukliden. Zu dieser zweiten Gruppe zählen alle Radionuklide, die als Produkt eines radioaktiven Zerfalls gebildet werden.

Des Weiteren gibt es die kosmogenen Radionuklide. Hierbei handelt es sich um natürlich vorkommende Nuklide, die durch Wechselwirkungen mit hochenergetischer, kosmischer Strahlung mit Atomkernen der Atmosphäre entstehen. Aufgrund des breiten Energiespektrums der Strahlung und der hohen Anzahl an Partikel in der Erdatmosphäre kann es zu einer Vielzahl an Reaktionen kommen, wodurch die unterschiedlichsten

2. Theoretische Grundlagen

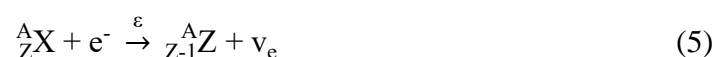
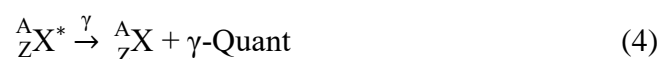
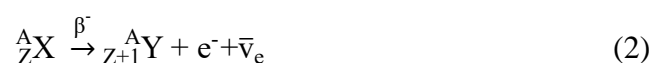
Radionuklide entstehen können. Beispiele hierfür sind das ^{14}C und ^3H sowie ^7Be und ^{39}Ar . [12, 13]

Die letzte Gruppe sind die anthropogenen Radionuklide (altgriech.: vom Menschen verursacht). Wie die Übersetzung zeigt, wurden die Radionuklide von Menschen durch Kernwaffentests, nukleare Energieerzeugung, Wiederaufarbeitungsanlagen oder medizinische Anwendungen in die Umwelt in messbaren Mengen freigesetzt. Hierzu zählen das ^{131}I , ^{137}Cs und ^{90}Sr , die während der Explosionen nuklearer Sprengköpfe, zu denen sowohl die Testzündungen als auch Atombombenabwürfe wie in Hiroshima und Nagasaki zählen, sowie die Reaktorkatastrophen in Tschernobyl und Fukushima freigesetzt wurden. [12]

2.1.2 Ionisierende Strahlung und Aktivität

Bei einem Zerfall von instabilen Mutterkernen in stabile oder ebenfalls instabile Tochterkerne kommt es zu einer Emission von Teilchen oder elektromagnetischer Strahlung. Diese Strahlungsarten zeigen ionisierende Wirkungen auf Materie und werden daher zusammengefasst als ionisierende Strahlung bezeichnet. [14]

Die drei wichtigsten ionisierenden Strahlungsarten sind die Alpha-(α -), Beta-(β -), und Gamma-(γ -)Strahlung, wobei die Beta-Strahlung in β^+ und β^- unterschieden wird. Außerdem treten noch konkurrierende Prozesse wie der Elektroneneinfang ε (*electron capture*) zum β^+ -Zerfall auf oder die Emission eines Konversionselektrons zum γ -Übergang. Die Veränderung eines Kerns X mit seiner Kernladungszahl Z und der Massenzahl A sowie die entstehenden Teilchen (neue Kerne Y und Z, ^4_2He -Kern, Elektron e^- , Positron e^+ , Neutrinos ν_e , Antineutrinos $\bar{\nu}_e$, γ -Quant) werden in den Gleichungen (1 bis 5) beschrieben. Neben dem stabilen Kern im Grundniveau kann auch ein angeregter Kern X^* das Ausgangsteilchen eines radioaktiven Vorgangs sein. Mit der Aussendung von γ -Quanten verlässt der angeregte Kern seinen Zustand und befindet sich danach im Grundzustand. [14]



2. Theoretische Grundlagen

Jeder einzelne Zerfall lässt sich auf unterschiedliche Weise detektieren. Um eine Vergleichbarkeit zu erhalten, wurde die Aktivität A eingeführt. Sie ist definiert als Anzahl der Kernumwandlungen pro Sekunde und lässt sich mathematisch als Änderung der Kernanzahl N_t mit der Zeit t bzw. mit der Zerfallswahrscheinlichkeit λ beschreiben. Der Zusammenhang wird in Gleichung (6) gezeigt. Die physikalische Einheit der Aktivität ist das Becquerel (kurz: Bq, SI: Bq= s⁻¹).

$$A = \frac{\text{Zerfälle}}{\text{Zeit}} = -\frac{dN_t}{dt} = \lambda \cdot N_t \quad (6)$$

Durch Integration und Umstellen ergibt sich ein einfaches Zerfallsgesetz in Gleichung (7). N_0 beschreibt dabei die Anzahl der Kerne zum Zeitpunkt $t = 0$.

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (7)$$

Die Aktivität zu einem bestimmten Zeitpunkt t lässt sich berechnen, wenn Gleichung (7) erweitert und Gleichung (6) eingesetzt wird.

$$A_t = \lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda t} = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (8)$$

Gleichung 8 zeigt eine exponentielle Abnahme der Ausgangsaktivität A_0 in Abhängigkeit der Halbwertszeit $t_{1/2}$ und der vergangenen Zeit t . Die Halbwertszeit wird definiert als Verhältnis aus $\ln(2)$ und der Zerfallskonstanten λ (Gleichung (9)). Sie beschreibt die benötigte Zeit, bis sich die Teilchenzahl eines Nuklides halbiert hat. Bei radioaktiven Kerne, die eine hohe Halbwertszeit aufweisen, sinkt die Aktivität nur sehr langsam im Vergleich zu Radionukliden mit kurzen Halbwertszeiten. [12, 14]

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (9)$$

2. Theoretische Grundlagen

2.2 Freisetzung durch Explosion nuklearer Sprengköpfe

Es gibt einige wichtige Quellen anthropogener Radionuklide, die heutzutage in der Umwelt zu finden sind. Die in vielerlei Hinsicht größte Freisetzung ist den Nuklearwaffen geschuldet. Besonders im Gedächtnis geblieben sind die Uran-Bombe *Little Boy* und die Plutonium-Bombe *Fat Man*, die am 6. und 9. August 1945 von der US-Air Force über Hiroshima und Nagasaki im Zweiten Weltkrieg abgeworfen wurden. Doch neben diesen beiden gab es noch eine Reihe weiterer Explosionen. Insgesamt 2418 ober- und unterirdische nukleare Waffentests wurden in den Jahren 1945 bis 1980 während des nuklearen Wettrüstens durchgeführt. Über 86 % davon wurden von den Vereinigten Staaten und der Sowjetunion gezündet, die restlichen 14 % teilen sich auf Frankreich, Großbritannien, China, Indien und Pakistan auf (siehe Anhang: Abbildung 18). [5] Wie viele Bomben auf welchem Testgebiet und von welchem Land oberirdisch gezündet wurden, zeigt Tabelle 19 im Anhang. [5]

2.2.1 Ablauf einer nuklearen Explosion

Im Falle einer Bombe aus Plutonium oder hochangereichertem Uran (mit einem Anreicherungsgrad von ca. 85 % ^{235}U) setzt nach Erreichen der kritischen Masse eine Kettenreaktion ein. Dabei werden Neutronen mit einer Geschwindigkeit von $1,4 \cdot 10^7$ Metern pro Sekunde freigesetzt, die weitere Spaltprozesse verursachen. Nach etwa 81 Spaltgenerationen, die in etwa 0,8 Mikrosekunden abgelaufen sind, kommt es infolge der thermischen Disintegration des Sprengkopfes zum Abbruch der Kettenreaktion. Es folgt die Bildung einer Feuerblase. Innerhalb des Bombenmantels liegt die Energie der Kettenreaktion in Form elektromagnetischer Wellen und kinetischer Energie freier Teilchen wie Elektronen, Neutronen und Spaltprodukte vor. [15]

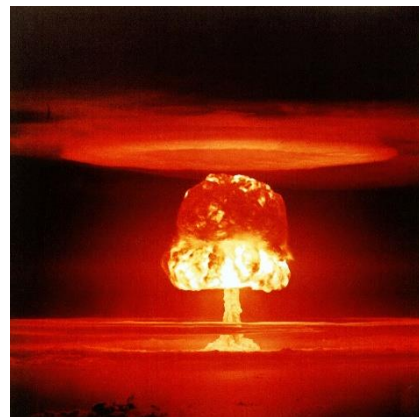


Abbildung 1: Pilzwolke von der Explosion des Atombombentests „Romeo“ im Bikini-Atoll.

Nach dem Austreten aus dem Bombenmantel breitet sich der bis zu 100 Millionen Grad Celsius heiße Feuerball schlagartig aus und setzt Energie in Form von ionisierender Strahlung, Wärme und Licht frei. Nach der Entstehung einer sich schnell ausbreitenden Druckwelle entsteht aufgrund der Abkühlung und der anschließenden Konvektion des Feuerballs die bekannte Pilzwolke (Abbildung 1). Dieser zehn Sekunden lange Prozess wirbelt Staub und Asche auf. [16] Die Wolke kann sich

2. Theoretische Grundlagen

nach Erreichen ihrer maximalen Höhe, die durch die Explosionsenergie begrenzt ist, nur noch horizontal ausbreiten. [15] Danach folgte ein langjähriger Falloutprozess, der auch heute noch abläuft. Eine besondere Form des Fallouts ereignete sich nach den Atombombenabwürfen in Hiroshima und Nagasaki. Dabei kam es zur Vermischung von Rauch, hochgewirbeltem Staub und Wasserdampf mit radioaktiven Resten des Sprengkopfes und es bildete sich eine radioaktive Wolke aus. Der radioaktive, schmierige Regen, der nach der Abkühlung der Wolke zurück zur Erdoberfläche fiel, war aufgrund des hohen Aschegehaltes schwarz und wurde daher „Schwarzer Regen“ genannt. [17]

2.2.2 Atmosphärische Radioaktivität - der Fallout

Der Fallout beschreibt ein Gemisch aus radioaktiven Substanzen, sowie Bombenmaterial und aufgewirbelten Staub. Diese sind im Falle einer Nuklearwaffenexplosion mit der Pilzwolke aufgestiegen und nach einiger Zeit wieder zurück zur Erde gefallen oder durch Niederschlag ausgewaschen worden. Die Ausbreitung dieses radioaktiven Niederschlags kann sich bei Nuklearwaffen schon nach kurzer Zeit auf mehrere tausend Quadratkilometer große Gebiete belaufen. Die Menge, räumliche Verteilung und Zusammensetzung ist unter anderem abhängig von der vorherrschenden Wetterlage, der Zündungshöhe und Explosionsstärke der Bombe. [5]

Während der Explosion werden Moleküle und Atome im Inneren der Bombe aufgrund der hohen Temperaturen atomisiert und ionisiert. Sie werden nach der Explosion mit in die Luft gezogen und bilden durch Kondensation von Gasen und Sorptionsprozessen kleine Aerosolpartikel. Je nach Gewicht und Größe dieser Partikel fallen die gebildeten Teilchen in unterschiedlichen Entfernungen wieder zur Erde. Kleine Aerosolteilchen, die einen Durchmesser von unter einem Mikrometer haben, können weltweit über den Luftweg transportiert werden. [5]

Bei oberirdischen Explosionen stellt die Beschaffenheit der Atmosphäre in Bezug auf die Verteilung der Radionuklide eine wichtige Rolle dar. Sie besitzt eine vertikale Struktur, die in verschiedenen Schichten unterteilt werden kann. Die unterste Schicht, in der die Temperatur mit steigender Höhe abnimmt, wird Troposphäre genannt. In der äußersten Schicht nimmt die Temperatur mit zunehmender Höhe zu und wird Stratosphäre genannt. Dazwischen befindet sich die so genannte Tropopause, die sich normalerweise in einer Höhe von 17 bis 18 Kilometern befindet, jedoch an den Polarkreisen auf sieben bis acht Kilometern absenkt. Bei einer Explosion innerhalb der Troposphäre verteilen sich die feinen und leichten Partikel nur entlang des Breitengrades, in dem die Zündung

2. Theoretische Grundlagen

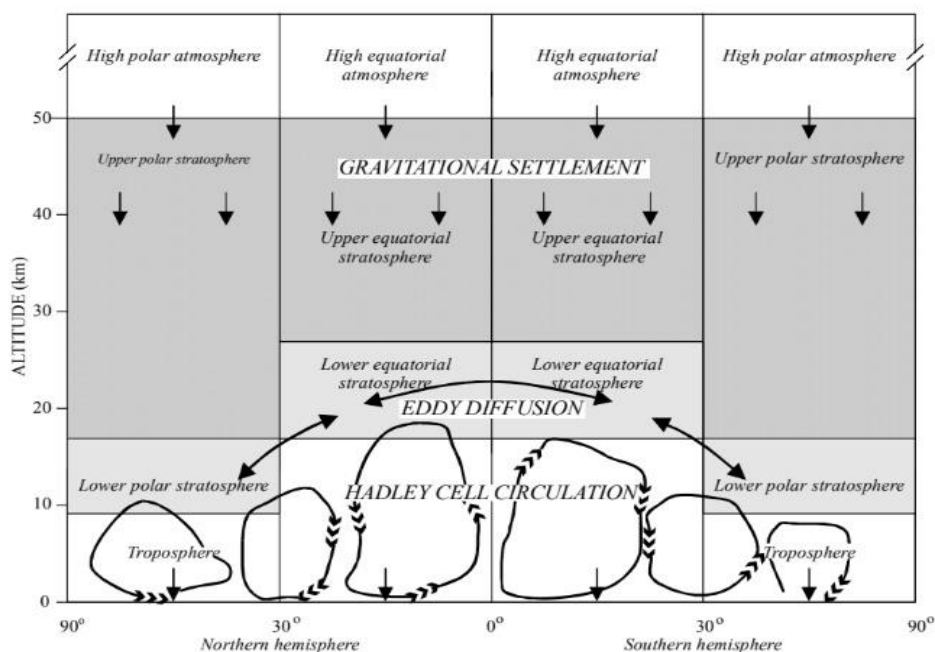


Abbildung 2: Zonen der Atmosphäre und die dominierenden Transportprozesse. [14]

stattgefunden hat. [18] Generell werden Schadstoffe in der Troposphäre nur in den jeweiligen Zonen (polare, gemäßigte und tropische Zone) verteilt. Durchbricht die Atomwolke jedoch die Tropopause, gelangen die Radionuklide in die Stratosphäre und können innerhalb weniger Jahre über den ganzen Globus verteilt werden. Die Folge ist ein möglicher, weltweiter Fallout radioaktiver Stoffe, woraus eine weitreichendere Strahlenbelastung für Menschen und Natur resultiert (Abbildung 2). [5]

Der Großteil der verbreiteten Radionuklide sind kurzlebige Isotope, die bis heute schon vollständig zu stabilen Atomen zerfallen sind. Einen größeren Beitrag zum globalen Fallout liefern unter anderem die langlebigeren Spaltprodukte ^{137}Cs und ^{90}Sr sowie nicht gespaltenes Kernmaterial ^{239}Pu und ^{240}Pu , auf die die Proben in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Aktivitäten dieser Nuklide sind als proportional zur atmosphärischen Explosionsausbeute anzusehen. Sie werden in den nächsten Abschnitten zusammen mit dem zweiten Spaltmaterial Uran genauer beschrieben.

Tabelle 1 zeigt einen Ausschnitt einer Übersicht der heute relevanten mittel- und langlebigen Radionuklide, die über den Fallout in der Umwelt verteilt werden. Die gesamte Tabelle aller freigesetzten Isotope wurde im Anhang als Tabelle 20 angefügt. Darin sind auch die Radionuklide aufgelistet, die aufgrund ihrer kurzen Halbwertszeit schon als vollständig zerfallen betrachtet werden.

2. Theoretische Grundlagen

Tabelle 1: Bei Nuklearwaffentests freigesetzte Radionuklide mit Halbwertszeiten und ihren kumulierten Beitrag zum Fallout. [5]

Isotop	$t_{1/2}$	Ursprung	Tot. Aktivität [PBq]	Durchschn. in 2009 kumulierter Fallout [$\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}$]
^3H	12,33 a	Aktiv./Spaltung	186000	42700
^{14}C	5730 a	Aktiv./Spaltung	213	680
^{90}Sr	28,63 a	Spaltung	622	643
^{137}Cs	30,07 a	Spaltung	948	1035
^{239}Pu	24110 a	Konstruktion	6,52	21
^{240}Pu	6563 a	Aktivierung	4,35	14
^{241}Pu	14,35 a	Aktivierung	142	47

Durch die vielen Zündungen kam es zu einer erheblichen Freisetzung von Radionukliden, die sich anschließend in der Atmosphäre verteilten. Einen großen Anteil der freigesetzten Nuklide bilden die Spaltprodukte. Insbesondere ^{90}Sr und ^{137}Cs haben einen erheblichen Beitrag dazu geleistet. Schätzungen zufolge wurden 600 PBq ^{90}Sr [19] während der Tests bis 1980 in die Umwelt gebracht. Der Anteil ^{137}Cs im globalen Fallout liegt nach Povinec *et al.* hingegen bei 950 PBq. [19] Die höchsten jährlichen Depositionsraten in der nördlichen Hemisphäre, während der Hochphase der nuklearen Testzündungen 1962/1963, liegen bei 146 PBq für ^{137}Cs und 97 PBq für ^{90}Sr im Jahr 1963. [6] Die Schätzungen für ^{239}Pu bis 1972 liegen zwischen 300 bis 700 kCi, was ca. 11 bis 26 PBq entspricht. [20]

Durch die Freisetzung erhöhte sich auch die Jahresdosis. Sie erreichte 1963 mit 0,14 mSv [6] pro Jahr ein Maximum.

2. Theoretische Grundlagen

2.3 Radionuklide aus dem Fallout

2.3.1 Cäsium

Cäsium steht im Periodensystem der Elemente in der Gruppe der Alkalimetalle und hat die Ordnungszahl 55. In der Erdkruste ist es mit einem Gehalt von 3 ppm vorhanden. Das bekannteste Cäsiummineral ist das Pollucit $((\text{Cs,Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O})$. Es liegt häufig als Verunreinigung in Kalium- und anderen Alkalimetallsalzen vor. [21]

Cäsium besitzt 41 Isotope, wovon nur das ^{133}Cs einen stabilen Kern hat. [13] Die bedeutendsten Radioisotope des Cäsiums sind ^{134}Cs , ^{135}Cs , ^{136}Cs und ^{137}Cs , unter anderem auch da sie die längsten Halbwertszeiten aufweisen. Bei der thermisch neutroneninduzierten Spaltung von ^{235}U

bildet sich ^{137}Cs mit einer Spaltausbeute von 6,22 % und wurde hauptsächlich durch die Atombombentests in den 50er und 60er freigesetzt. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit ist es weit verbreitet und lässt sich mit einer Halbwertszeit von 30,07 Jahren auch heute noch

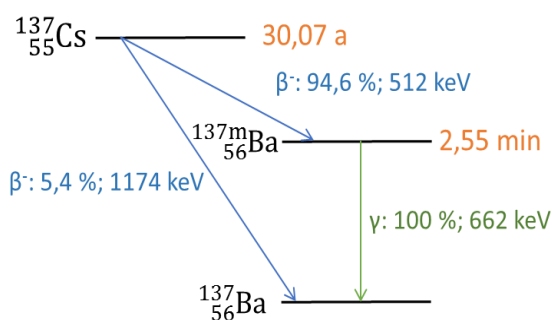


Abbildung 3: Zerfallsschema von ^{137}Cs .

nachweisen. Es zerfällt zu 94,6 % weiter zum metastabilen $^{137\text{m}}\text{Ba}$, das über die Emission eines γ -Quants bei einer Energie von 661,7 keV zum stabilen ^{137}Ba wird. [13] Diese Linie wird auch verwendet, um das ^{137}Cs mittels γ -spektrometrischen Methoden zu identifizieren und quantifizieren.

Einzig durch Neutroneneinfang des stabilen Spaltproduktes ^{133}Cs entsteht ^{134}Cs , da die 134-Isobare schon vorher beim stabilen ^{134}Xe endet. Der Neutroneneinfangquerschnitt σ für thermische Neutronen liegt bei 27,3 barn von ^{133}Cs für den Grundzustand des ^{134}Cs . Für Vorfälle im Reaktor kann ^{134}Cs als Indikator dienen, da die notwendigen Neutronenflussdichten in Kombination mit einer ausreichenden Bestrahlungszeit nur im Reaktor erreicht werden. Mit einer relativ geringen Halbwertszeit von 2,07 Jahren lassen sich jüngere Störfälle von Reaktoren bestimmen und datieren. Es lässt sich wie ^{137}Cs über Gammaskopie (605 keV [98 %] und 796 keV [85%]) bestimmen. Außerdem kann mit dem Verhältnis $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ eine vorliegende Kontamination einem Unfall zugeordnet werden. So lag das Verhältnis zum jeweiligen Zeitpunkt des Unfalls in Fukushima ungefähr bei 1 [9], während es in Tschernobyl zwischen 0,5 und 0,6 [22] lag.

2. Theoretische Grundlagen

Es ist bisher noch nicht bewiesen, dass Cäsium für den Menschen eine biologische Bedeutung hat. Allerdings ist es dem Kalium im chemischen und physikalischen Verhalten sehr ähnlich, wodurch es im Magen-Darm-Trakt vom Körper aufgenommen und in verschiedenen Geweben, vor allem aber im Muskelgewebe eingebaut werden kann. Beim stabilen Cäsium kommt es zu keinen toxischen Wirkungen. [23] Im Gegensatz dazu kann das Gewebe durch die ionisierende Strahlung des Radiocäsiums geschädigt werden. Durch die hohe Flüchtigkeit konnte sich das Radiocäsium nach der Freisetzung über den gesamten Globus verteilen und wird bis heute durch den Fallout zurück zur Erdoberfläche befördert. Dort gelangt es in Böden und Wasser, wo es in Pflanzen und Tieren aufgenommen wird. Diese dienen den Menschen wiederum als Nahrungsquellen. Der wesentliche Expositionspfad des Radiocäsiums ist hierbei die Inkorporation durch Ingestion und Inhalation. [1]

2.3.2 Strontium

Strontium wird mit seiner Ordnungszahl 38 im Periodensystem der Elemente den Erdalkalimetallen zugeordnet. Es tritt in der Natur am häufigsten als schwerlösliches Strontiumsulfat und nur als zweiwertiges Kation auf. Mit einer Häufigkeit von 0,014 % [21] ist es weit weniger in der Erdkruste vertreten als sein chemisches Homolog Calcium (2,4 %). [21] Obwohl Strontium ebenfalls nicht essentiell für den menschlichen Körper ist, kann es durch die chemische und physikalische Ähnlichkeit mit Calcium im Körper aufgenommen werden. Dies erfolgt in unterschiedlichen Strukturen bspw. als Apatit in menschlichen Knochen. Es verweilt je nach Größe, Alter und Essverhalten des betroffenen Menschen bis zu 20 Jahre (biologische Halbwertszeit) im Körper. [21, 24] Dabei ruft es keine gravierenden Schäden hervor, solange es sich um die stabilen Isotope des Strontiums handelt. Eine größere, medizinische Bedeutung haben, wie bei Cäsium, die Radioisotope des Strontiums. Strontium hat neben seinen vier stabilen Isotopen (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr und ^{88}Sr) auch 26 bekannte Radioisotope, die ausschließlich β^+ - oder β^- -Strahler sind. Diese sind nach dem Einbau in menschlichen Knochen und Zähnen in der Lage das Gewebe zu schädigen. [25] Das Radiostrontium kann wie das Cäsium über die Ingestion von Nahrungsmittel und Inhalation von Aerosolen vom Körper aufgenommen werden. Die wichtigsten Isotope des Radiostrontiums sind ^{89}Sr und ^{90}Sr , da diese am häufigsten in der Umwelt auftreten. Die Belastung durch ^{90}Sr kommt mit einer Spaltausbeute bei einer thermisch neutroneninduzierten Spaltung von ^{235}U von 5,73 % [13] hauptsächlich durch die oberirdischen Kernwaffentests der 50er und 60er Jahre ($8,3 \cdot 10^{17}$ Bq [24]) und die Reaktorunfälle von Tschernobyl (geschätzt: 10^{16} Bq [6]) sowie auch Fukushima

2. Theoretische Grundlagen

(geschätzt: $1,4 \cdot 10^{14}$ Bq [26]) vor. Die unterschiedlich hohen, freigesetzten Aktivitäten der Reaktorunfälle begründen sich auf die Unfallhergänge. In Tschernobyl kam es zu einer nuklearen Explosion, während sich der Reaktor noch im Betrieb befand. Es folgten Graphitbrände, die die Freisetzung des Strontiums und Plutoniums in weite Kreise der Umwelt ermöglichten. In Fukushima hingegen wurde vorerst eine Notabschaltung des Reaktors veranlasst. Nachdem die Kühlung versagte, wurden flüchtige Isotope wie ^{131}I , ^{134}Cs und ^{137}Cs durch Wasserstoffexplosionen und Risse des Primärbehälters luftgetragen in die Umwelt freigesetzt und gelangten anschließend ins Meer. [26]

Das Schema in Abbildung 4 zeigt den Zerfall des ^{90}Sr und seines Tochternuklids ^{90}Y . Das Mutternuklid ^{90}Sr hat eine Halbwertszeit von 28,79 Jahren und zerfällt zu 100 % über einen β^- -Zerfall und mit einer Betaendpunktenergie von 546 keV zum ^{90}Y . Die Tochter

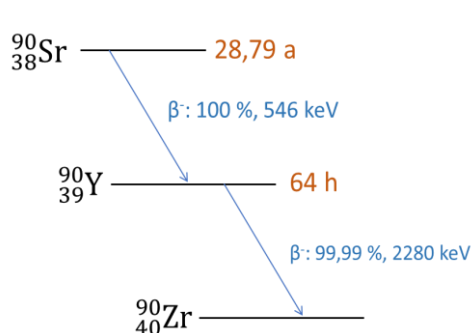


Abbildung 4: Zerfallsschema von ^{90}Sr .

weist hingegen eine deutlich kürzere Halbwertszeit von 64 Stunden auf und zerfällt über einen weiteren β^- -Zerfall mit einer Betamaximalenergie von 2280 keV zu 99,99 % zum stabilen ^{90}Zr . [13] Durch die unterschiedlichen Halbwertszeiten von ^{90}Sr und ^{90}Y kommt es zur Einstellung eines säkularen Gleichgewichtes. Dabei nähert sich nach einiger

Zeit die Aktivität des Tochternuklids der des Mutternuklids an. Das Gleichgewicht ist nach etwa zehn Halbwertszeiten des Tochternuklids erreicht. Zu dem Zeitpunkt sind beide Aktivitäten gleich, da der erste Zerfall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Nach 14 Tagen hat das ^{90}Y in etwa 97 % der Aktivität des ^{90}Sr erreicht. Deswegen wird das Tochternuklid auch häufig in radiochemische Analysen für die Bestimmung der Aktivität des ^{90}Sr mit einbezogen.

Der β^- -Emitter ^{89}Sr hat eine kurze Halbwertszeit von 50,56 Tagen. Mit einer Betaendpunktenergie von 1500 keV zerfällt es zum stabilen ^{89}Y . Es handelt sich dabei um ein typisches Spaltprodukt, dessen Aktivität wegen seiner kurzen Halbwertszeit nach Reaktorunfällen und Kernwaffeltests relativ zeitnah bestimmt werden muss, da es nach schon eineinhalb Jahren größtenteils abgeklungen ist. [13] Der Zerfall von ^{85}Sr läuft über einen Elektroneneinfang und einer γ -Emission bei 514 keV. Die Wahrscheinlichkeit dieser γ -Emission liegt bei 96 %. ^{85}Sr hat eine Halbwertszeit von 64,85 Tagen und wird in der Analytik radiochemischer Stoffe häufig als Tracer zur Bestimmung von ^{89}Sr und ^{90}Sr verwendet. Es wird durch Neutroneneinfang von stabilem ^{84}Sr gewonnen. [13]

2. Theoretische Grundlagen

2.3.4 Uran

Uran ist ein metallisches Element, dessen sämtliche Isotope radioaktiv sind und steht mit seiner Ordnungszahl 92 in der Gruppe der Actiniden. Es ist das schwerste Element, das in der Erdkruste natürlich vertreten ist ($3 \cdot 10^{-4} \%$) [21] und zählt aufgrund seiner Verwendung als Kernbrennstoff in vielen Reaktoren oder als Kernwaffenmaterial zu den bekanntesten radioaktiven Stoffen. In der Natur kommt Uran in sauerstoffhaltigen Mineralen wie Brannerit, Uraninit und dem bekanntesten Mineral Pechblende vor sowie als Uranylkation UO_2^{2+} . [21] Die Chemie des Urans ist sehr vielfältig. Die dominierenden Oxidationsstufen sind +IV und +VI. Es können allerdings auch in Verbindungen Oxidationsstufen +III und +V realisiert werden. In wässrigen Lösungen ist das U^{4+} sehr stabil, kommt in der Natur jedoch nicht vor. Aufgrund seiner hohen Stabilität dominiert daher das Uranylkation (+VI). [21]

Natururan hat ein natürliches Verhältnis aus drei der 23 Radioisotope des Urans: ^{234}U (0,0054 %), ^{235}U (0,7204 %) und ^{238}U (99,2742 %). Für die Verwendung von Uran als Brennstab- und Atombombenmaterial muss das Verhältnis zugunsten des ^{235}U verschoben werden. Für Leichtwasserreaktoren wird angereichertes Uran von etwa 3 % benötigt, während Kernwaffen-Uran auf über 85 % angereichert werden muss. Ein ^{235}U -Anteil von 20 % und mehr wird als hochangereichertes Uran (HEU: *high enriched uranium*) bezeichnet. [27]

Mit Halbwertszeiten von $7,03 \cdot 10^8$ Jahren und $4,47 \cdot 10^9$ Jahren zählen die beiden Ausgangsglieder der natürlichen Zerfallsreihe ^{235}U und ^{238}U zu den primordialen Radionukliden. Das radiogene ^{234}U hat eine Halbwertszeit von $2,46 \cdot 10^5$ Jahre und wird im Laufe der Uran-Radium-Zerfallsreihe (^{238}U) gebildet (Abbildung 5). Da die Halbwertszeit der Tochter kleiner ist als die des Mutternuklids, bildet sich auch hier ein säkulares Gleichgewicht aus und die Aktivitäten beider Nuklide werden als gleich angenommen. Alle Uranisotope sind primär Alpha-Strahler, wobei mit geringer Wahrscheinlichkeit auch Spontanspaltungen, Clusterzerfälle und im Falle des ^{238}U auch ein β^- -Zerfall auftreten kann. [28]

Die externe Strahlendosis durch reines Uran ist gering, da die emittierten Alpha-Kerne schon durch die Kleidung oder die Haut abgeschirmt werden. Nur die Folgeprodukte des Urans, die häufig auch Beta- und Gamma-Strahlungen freisetzen, sind dosisrelevant. Direkter Kontakt mit der Haut führt zu lokalen Dosen durch Alpha- und Beta-Strahlung. [29]

2. Theoretische Grundlagen

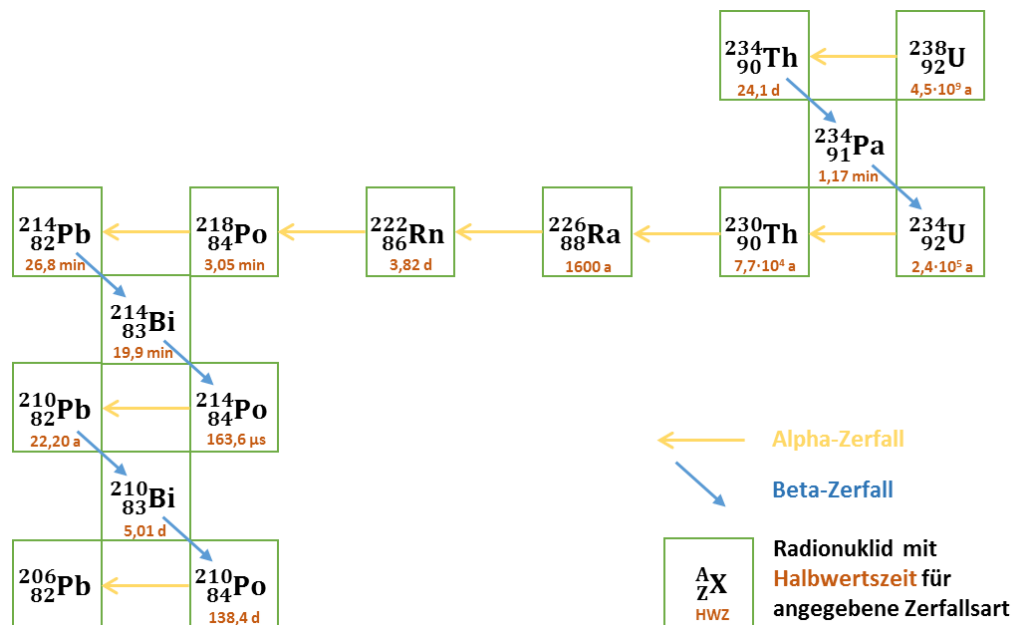


Abbildung 5: Zerfallsreihe des ^{238}U mit zugehöriger Zerfallsart und entsprechenden Halbwertszeiten.

Wenn es zu einer Inkorporation von Uran kommt, kann es auf zwei Arten zu gesundheitlichen Schäden für den betroffenen Menschen kommen. Zum einen wirkt Uran als Schwermetall chemotoxisch. [29] Bei einer Aufnahme wird das Uran über den Blutkreislauf zum Ausscheidungsorgan Niere transportiert. Dort wird es teilweise eingelagert, aber auch ausgeschieden. Die Höhe der Intoxikation bestimmt, ob es nur zu einer Niereninsuffizienz (Nierenschwäche) oder sogar zu einem Nierenversagen kommt. Bei zu hohen Urankonzentrationen können nach einem Nierenversagen auch andere Organe geschädigt werden. Neben der Einlagerung in den Nieren kann Uran auch in den Knochen eingebaut werden. [29]

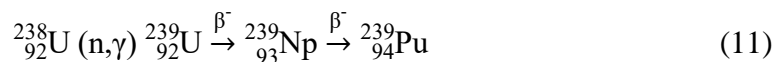
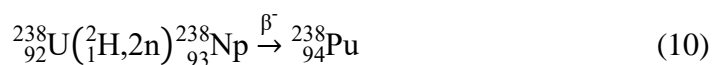
Die zweite toxische Wirkung des Urans besteht aufgrund seiner Radioaktivität. Da Uran vorwiegend Alpha-Strahlung aussendet, gewinnt es an biologischer Wichtigkeit. Diese Strahlungsart dringt zwar nur wenige Millimeter oder geringer in das Gewebe ein, die biologische Wirksamkeit steigt jedoch im Vergleich zu der Röntgenstrahlung um den Faktor 20. [29]

Das Uran kann sowohl durch Inhalation und Ingestion aufgenommen werden, als auch durch offene Wunden (interne Exposition). In einer chemisch gelösten Form wird es innerhalb von Tagen über die Nieren ausgeschieden. Bei Inhalation schwerlöslicher Oxide aus Stäuben und Aerosolen verbleiben die Uranverbindungen im Lungengewebe und können nach einer Latenzzeit von mehreren Jahren bis Jahrzehnten Lungenkrebs verursachen. [29]

2. Theoretische Grundlagen

2.3.4 Plutonium

Plutonium ist ein metallisches, radioaktives Schwermetall. Das bedeutet, dass es kein stabiles Isotop von Plutonium gibt. Mit der Ordnungszahl 94 wird es zum einen den Actiniden und gleichzeitig den Transuranen zugeordnet. Mit einem Gehalt von 10^{-19} % [30] in der Erdkruste zählt es zu den seltensten Elementen und kommt damit nur in Ultraspuren in der Natur vor. Die erste Synthese von Plutonium führten KENNEDY, MCMILLAN, SEABORG und WAHL 1940 über die Reaktion von ^{238}U mit Deuteronen (10) durch, während ein Jahr später ^{239}Pu auch über Neutroneneinfang hergestellt werden konnte (11).



Diese sogenannte Erbrütung erfolgt im Reaktor, in dem hohe Neutronenflüsse herrschen. Das ^{238}U fängt in den Brennstäben ein Neutron ein, wodurch ^{239}U entsteht. Dieses Radionuklid zerfällt mit einer Halbwertszeit von 23,45 Minuten über einen β^- -Zerfall zum ^{239}Np , das über einen weiteren β^- -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 2,356 Tagen zu ^{239}Pu zerfällt. Die Aufnahme eines weiteren Neutrons führt häufig zu einer Kernspaltung, zum Teil entsteht jedoch auch ^{240}Pu . Der Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen liegt bei 270 barn. [28] Die gezielte Herstellung von ^{238}Pu verläuft über mehrere Neutroneneinfänge des ^{235}U .

Für die Energiegewinnung und die Kernwaffen werden unterschiedliche Plutonium-Isotope verwendet oder hergestellt. Einen Überblick mit den verschiedenen Eigenschaften der Radionuklide liefert Tabelle 2. Bei den Plutonium-Isotopen handelt es sich häufig um Alphastrahler, die immer einen kleinen Anteil an Spontanspaltung (SF) aufweisen. Nur das ^{241}Pu liefert mit dem Zerfall zum ^{241}Am unter Aussendung von β^- -Teilchen eine Ausnahme. Besonders wichtig für diese Arbeit ist jedoch das ^{239}Pu , da dieses Radionuklid wie das ^{235}U mit thermischen Neutronen gespalten werden kann und somit für Reaktoren als Spaltmaterial aber auch für Kernwaffen verwendet wird. Bis heute wurden ca. 2000 t des spaltbaren Materials hergestellt und jedes Jahr fallen weitere 70 t Plutoniumabfälle an. [31]

2. Theoretische Grundlagen

Tabelle 2: Pu-Isotope mit ihren Halbwertszeiten und spezifischen Aktivitäten, sowie der Art ihrer Zerfälle, angegeben mit Zerfallsenergie und der Wahrscheinlichkeit. [28, 32]

Nuklide	$t_{1/2}$ [a]	A_{spez} [Bq/g]	Zerfallsart	Zerfallsenergie [MeV]
^{238}Pu	87,7	$6,34 \cdot 10^{11}$	α , SF	5,499 (70,9 %) 5,456 (29,0 %)
^{239}Pu	$2,411 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^9$	α , SF	5,157 (70,77 %) 5,144 (17,11 %) 5,106 (11,94 %)
^{240}Pu	$6,561 \cdot 10^3$	$8,4 \cdot 10^9$	α , SF	5,168 (72,8 %) 5,124 (27,1 %)
^{241}Pu	14,41	$3,82 \cdot 10^{12}$	β^-	0,021 (99,99 %)
^{242}Pu	$3,75 \cdot 10^5$	$1,46 \cdot 10^8$	α , SF	4,902 (76,49 %) 4,856 (23,48 %)
^{244}Pu	$8,00 \cdot 10^7$	$6,77 \cdot 10^5$	α , SF	4,589 (80,05 %) 4,56 (19,38 %)

Die Chemie des Plutoniums ist sehr komplex. Es tritt am häufigsten in den Oxidationsstufen +III, +IV, +V und +VI auf. [30] Je nach Redoxpotential und pH-Wert ist es möglich, in wässrigen Lösungen mehr als nur eine Oxidationsstufe zu finden. Dadurch kann eine große Anzahl an Spezies vorliegen, die miteinander in komplexen Gleichgewichten stehen. [21]

Wie Tabelle 1 in Abschnitt 2.2.2 zeigte, sind auch einige Plutonium-Isotope integraler Bestandteil des weltweiten radioaktiven Fallouts. Ihre Freisetzung ist ebenfalls den atmosphärischen Explosionen nuklearer Sprengköpfe und den Reaktorunfällen geschuldet.

Da es sich bei Plutonium um ein Schwermetall handelt, verursacht es ähnliche Symptome wie die Inkorporation von anderen Schwermetallen bspw. Blei und Quecksilber. [31] Die Aufnahme des Plutoniums durch Inhalation weist das höchste Gefährdungspotential auf. Je nach Löslichkeit und anderen chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften der eingeatmeten Plutoniumverbindung kann es unterschiedlich lange in der Lunge verbleiben. [20] Die biologische Halbwertszeit von ^{238}Pu in der Lunge beträgt 800 Tage. [33] Nachdem das Schwermetall adsorbiert wurde, reichert es sich in Leber und Lymphknoten des Atemtrakts an. Bei einer Aufnahme über Ingestion resorbiert nur ein geringer Teil (in Näherung bei Nahrung etwa 0,05 %) des Schwermetalls im Magen-Darm-Trakt, während der Rest direkt über die Nieren ausgeschieden wird. [31]

2. Theoretische Grundlagen

Eine weitere Wirkung auf den menschlichen Körper hat die Radioaktivität des Plutoniums. Wenn es zu einer Inkorporation kommt, kann das umliegende Gewebe aufgrund der dichten Ionisation der emittierten Alphateilchen irreparabel geschädigt werden. Dadurch werden je nach Inkorporationsart das Lungen- und Leberkrebsrisiko erhöht, dabei ist das Lungengewebe um einen Faktor hundert stärker gefährdet als das restliche Gewebe.

Um ein besseres Verständnis zu den Wirkungen von inkorporierten Plutonium zu erhalten, startete im Südrural in der Nähe der Plutonium-Fabrik Mayak ein Forschungsprogramm „*Mayak Worker Cancer Mortality*“ des *Joint Coordinating Committee for Radiation Effects Research*, das die gesundheitlichen Effekte offenlegen soll. [31, 34]

2. Theoretische Grundlagen

2.7 Inhalation von Radionukliden

Inkorporierte, radioaktive Stoffe verursachen im Gegensatz zur äußeren Strahlenexpositionen, die nur während der Bestrahlung eine Wirkung erzeugen können, nach der Inkorporation eine fortlaufende Strahlenexposition. Ein Schadstoff kann, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, auf unterschiedlichen Wegen in den Körper gelangen. In diesem Abschnitt wird genauer auf den Inkorporationsweg über die Lunge eingegangen. [1]

2.7.1 Aufbau und Funktion des Atemtrakts

Mit der Atmung wird dem Körper Sauerstoff zugeführt und Abfallprodukte wie Kohlenstoffdioxid ausgestoßen. Dabei wird die Luft über den Mund oder die Nase aufgenommen und über die Luftröhre (Trachea) weiter in die Lunge geleitet. Am Ende der Luftröhre teilt sich der Atemweg

in den rechten und linken Lungenflügel. Diese Bronchien verzweigen sich weiter in Bronchiolen. Diese besitzen am Ende kleine Luftsäckchen (Alveolen). Eine Übersicht des respiratorischen Systems ist in Abbildung 6 gezeigt. In einer gesunden Lunge gibt es bis zu

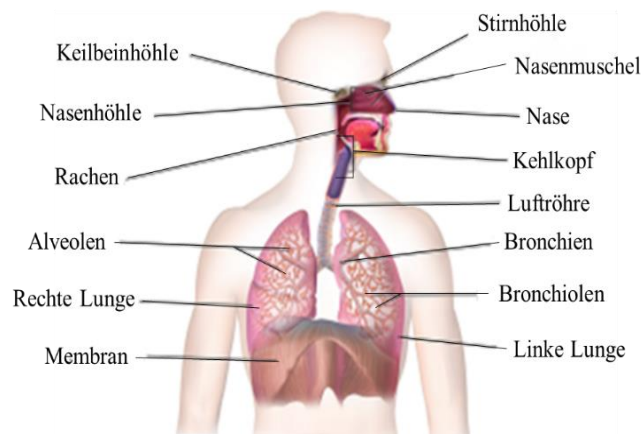


Abbildung 6: Übersicht des respiratorischen Systems. [13]

300 Millionen Alveolen, die nie gleichzeitig aktiv sind, damit auch bei Erkrankungen auch ein Reservebestand vorhanden ist. Die Alveolen sind von kleinen Kapillaren umgeben, die sich wie ein Netz um die Bläschen legen und den Austausch von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid zwischen Lunge und Blut ermöglichen. Das Blut wird anschließend zum Herzen und von dort durch Arterien im gesamten Körper verteilt. Im Gewebe wird der Sauerstoff gegen Kohlenstoffdioxid ausgetauscht und über Venen zurück zur Lunge geleitet. [35]

2.7.2 Schutzmechanismen

Im Durchschnitt füllt sich die Lunge eines Menschen, der sich am Tag nicht außergewöhnlich viel angestrengt hat, innerhalb von 24 Stunden mit ca. 20.000 Litern Luft. Während des Atemvorgangs kann es zu Komplikationen in der Sauerstoffversorgung kommen, die durch Krankheiten oder Fremdstoffe verursacht werden können.

2. Theoretische Grundlagen

Das respiratorische System hat dafür schnell einschaltbare Schutzmechanismen, um die Lunge zu schützen.

Wenn die Lunge beispielsweise nicht ausreichend Sauerstoff aufnehmen kann oder sich im Atemtrakt Blockaden befinden, schließt die Lunge einige Blutgefäße. So wird der Austausch von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid im Gleichgewicht gehalten. [35]

Schon die Atmung durch die oberen Atemwege, wie die Nase, hat eine erste Filterfunktion. Neben der Befeuchtung der eingeatmeten Luft werden hier auch größere Partikel wie Staub und Ruß aus der Luft gefiltert. Kommt es dennoch zur Aufnahme von kleineren Fremdkörpern werden diese entlang des Atemweges und auf der Oberfläche der Alveolen abgelagert und es schalten sich andere Mechanismen ein. Die Innenseite der Atemwege ist mit einer dünnen Schleimschicht (Phlegma) bedeckt. Dieser Schleim wird mit Hilfe kleiner Härchen (Zilien) in Richtung Rachen transportiert und über die Epiglottis in den Schluckprozess integriert. Das Schlucken des Schleims geschieht unbewusst, nur bei Erkrankungen wie einer Bronchitis kommt es zum Auswurf des Phlegmas. [35]

2.7.3 Betrachtung der Inhalation im Strahlenschutz

Bei der Inhalation werden radioaktive Stoffe über das Einatmen in die Lunge vom Körper aufgenommen. Dabei kann es sich um Gase und Dämpfe handeln, aber auch um sehr feine Aerosolpartikel, wie jene des nuklearen Fallouts. Nach der Inhalation gelangen die Radionuklide zu den extrazellulären Körperflüssigkeiten, wie dem Blut. So werden diese im ganzen Körper verteilt und im Gewebe eingebaut. Je nach biologischen Eigenschaften dieser Stoffe werden sie unterschiedlich lang gespeichert und anschließend über den Urin ausgeschieden. [1]

Soll eine Strahlenexposition abgeschätzt werden, wird ein mathematisches Modell herangezogen, das in Abbildung 7 in vereinfachter Form zu sehen ist. [36] Das Modell gilt nur für Aerosole und unterteilt den gesamten Atemtrakt in einzelne Kompartimente, die sich in ihren biokinetischen Eigenschaften unterscheiden und bestimmten Körperregionen zugeordnet werden können. Im extrathorakalen Bereich (außerhalb des Brustkorbs) befinden sich drei Kompartimente.

2. Theoretische Grundlagen

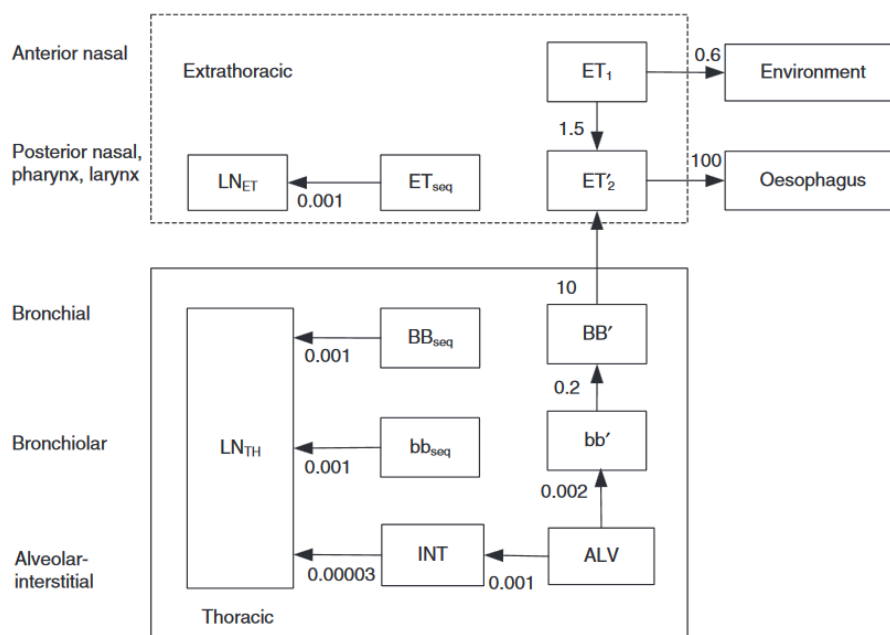


Abbildung 7: Modell der Kompartimente des respiratorischen System mit Angaben über die zeitabhängigen Partikeltransporte. Die Transportraten werden in pro Tag angegeben. [36]

Das Kompartiment ET₁ deckt den vorderen Nasenbereich und die beiden ET₂ den hinteren Nasenbereich ab, die Mund, Rachen und Kehlkopf zusammenfassen. Der thorakale Bereich wird über die drei Kompartimente Bronchialbereich (BB), Bronchiolarbereich (bb) und Alveolarbereich (Al) dargestellt. Das Modell geht davon aus, dass die Ablagerung von Aerosolen in Abhängigkeit von der Atmungsgewohnheit und dem Alter des Menschen mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten stattfinden. Diese Wahrscheinlichkeiten sind ebenfalls abhängig von der Größe und dem Durchmesser der Partikel. Im Gegensatz dazu ist die Ablagerung von Gasen von der Art und den Eigenschaften wie beispielsweise Löslichkeit und Reaktivität der Substanz abhängig, weshalb sie in diesem Modell nicht betrachtet werden.

Das Modell zeigt, dass es bei einer Annahme eines effektiven Partikeldurchmessers von 5 μm (aktivitätsbezogener gemittelter aerodynamischer Durchmesser, AMAD [1]) zu einer Ablagerung von 34 % im ET₁, 40 % im ET₂ und 1,8 % im BB kommt. [1] Im bb verbleiben 1,1 % und im Al 5,3 %, die restlichen 18 % werden wieder ausgeatmet. [1] Auch die Ablagerungen im ET₁ werden nicht weiter betrachtet, da diese wieder ausgeschieden werden. Es bleiben 48,2 %, die im Körper über unterschiedliche Transportarten in das lymphatische System, in das Blut und in den Magen-Darm-Trakt verteilt werden. [1] Die Zahlenwerte an den Übergangspfeilen zeigen dabei die Halbwertszeit des Transportprozesses an. Sie werden für alle Substanzen gleichermaßen angenommen. Die Substanzen werden in drei Absorptionsklassen eingeteilt, die durch die

2. Theoretische Grundlagen

Absorptionsraten s_p , s_{pt} und s_t gekennzeichnet sind. Durch diese Einteilung lassen sich Aussagen über resultierende Anteile und Halbwertszeiten während eines Absorptionsvorgangs aus einem Atemtraktkompartiment in das Blut machen. Ebenso können auch die Anteile der inhalierten Aktivitäten, die in das Blut übergehen, den Absorptionsklassen zugeordnet werden. [1, 2]

Nachdem die radioaktiven Stoffe in das Blut gelangt sind, werden sie im Körper verteilt und von den Organen aufgenommen. Für jedes Organ kann mit Hilfe eines anderen Modells, der biologischen Halbwertszeit T_b und Berücksichtigung der Art des Radionuklids eine Folgedosis abgeschätzt werden, die von dem Inkorporationsweg und Menge der radioaktiven Verbindung abhängt. Die effektive Folgedosis E_h und die Organfolgedosis $H_{h,T}$ werden nach einer Bruttozufuhr über die Inhalation einer Aktivität A_h , wie in Gleichung (12) und (13) gezeigt, bestimmt.

$$E_h = g_{h,E} \cdot A_h \quad (12)$$

$$H_{h,T} = g_{h,T} \cdot A_h \quad (13)$$

Die Inhalations-Dosiskoeffizienten $g_{h,E}$ und $g_{h,T}$ beziehen sich auf die Berechnungen der effektiven Dosis und Organdosis in dem Gewebe, das am stärksten exponiert ist und beziehen sich auf einen AMAD von $5 \mu\text{m}$. Sie sind abhängig von den Absorptionsklassen F (*fast*), M (*moderate*) und S (*slow*), die für jede Verbindung spezifisch sind und in Tabellenwerken nachgelesen werden können. [1, 2] Die Berechnung der Folgedosis bezieht sich auf eine Zeitspanne von 50 Jahren nach der Inkorporation.

3. Material und Methoden

Im Folgenden wird die Herkunft der Proben sowie ihr Beschaffenheit näher beschrieben. Der Analysenplan wird vorgestellt und die verwendeten Methoden genauer erklärt. Dieses Kapitel endet mit der Beschreibung der Durchführung aller praktischen Arbeiten und nennt abschließend die vom Plan abweichenden Analysemethoden.

3.1 Probenmaterial und -informationen

Bei den untersuchten Proben handelte es sich um elf Lungen von Menschen, die zwischen 1961 und 1965 in einer psychiatrischen Einrichtung in Wien verstorben sind. Die Lungen wurden direkt nach dem Todeszeitpunkt entnommen, zeitnah verascht und radiochemischen Untersuchungen unterzogen. Außerdem wurden die Rohmassen der Lungen und die Massen der Aschen dokumentiert und im Anhang in Tabelle 22 zusammengefasst. Die Proben, die vorher von Prof. THOMAS SCHÖNFELD [10] kurz nach dem Todeszeitpunkt auf kurzlebige Radionuklide untersucht wurden, wurden von Prof. GABRIELE WALLNER von der Universität Wien zur Verfügung gestellt.

Bei den früheren Analysen wurden gammaspektrometrische Messungen für ^{144}Ce sowie ^{137}Cs , ^{95}Zr und ^{95}Nb durchgeführt. [10] Für die Probe Nr. 165 sind keine Messdaten aufgezeichnet worden. Die Ergebnisse und Daten für alle Proben wurden in Tabelle 3 und zusammengefasst.

Tabelle 3: Probeninformationen und Aktivitäten für ^{144}Ce . In Probe 165 wurde ^{144}Ce nicht nachgewiesen (n.n.). Die von Schönfeld bestimmten Aktivitäten zum Messzeitpunkt t_1 wurden auf den Todeszeitpunkt t_0 zurückgerechnet.

Probe	t_0	t_1	$A(^{144}\text{Ce}, t_1)$ [Bq]	$A(^{144}\text{Ce}, t_0)$ [Bq]
137	26.09.1961	09.12.1962	1,5	4,3
165	18.10.1961	07.12.1962	n.n.	n.n.
214	22.11.1961	09.07.1962	0,7	1,4
262	01.04.1962	02.05.1962	2,7	2,9
311	15.09.1962	07.10.1962	11,7	12,3
369	25.02.1963	01.03.1963	6,3	6,4
388	27.04.1963	07.05.1963	10,3	10,5
505	01.06.1964	08.06.1964	3,2	3,2
544	25.10.1964	04.11.1964	2,2	2,2
604	01.06.1965	09.06.1965	1,1	3,4
642	17.10.1965	25.10.1965	3,0	3,1

3. Material und Methoden

Tabelle 4: Aktivitäten für ^{137}Cs , ^{95}Zr und ^{95}Nb . Bei einigen wurden ^{95}Zr und ^{95}Nb nicht nachgewiesen (n.n.). Die von Schönfeld bestimmten Aktivitäten zum Messzeitpunkt t_1 wurden auf den Todeszeitpunkt t_0 zurückgerechnet.

Probe	$A(^{137}\text{Cs}, t_1)$	$A(^{137}\text{Cs}, t_0)$	$A(^{95}\text{Zr}, ^{95}\text{Nb}, t_1)$	$A(^{95}\text{Zr}, ^{95}\text{Nb}, t_0)$
Nr.	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]
214	1,9	1,9	1,7	2,7
262	4,2	6,0	n.n.	n.n.
311	5,7	6,7	n.n.	n.n.
369	1,8	1,8	n.n.	n.n.
388	4,7	4,7	8,4	9,4

Genauere Daten zur Veraschung bezüglich der Temperatur und der Dauer liegen nicht vor. Sie wurden anschließend in Reagenzgläsern verschlossen. In den Reagenzgläsern wiesen die Aschen der elf Proben unterschiedliche Graufärbungen auf, die in Abbildung 8 zu sehen sind.

Um einen genaueren Eindruck vom Probenmaterial zu erhalten, wurden von drei Proben Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop (REM) gemacht. Abbildung 9 zeigt exemplarisch die Bilder der Probe 137, die sowohl im SE- (*secondary electron*-) als auch im BSE- (*back scattered electron*-) Modus erstellt wurden. Die Aufnahme der anderen beiden Proben sind im Anhang A zu finden. In den Bildern sind Kontraste zu erkennen, die aufgrund der Topographie hervorgerufen werden.

Aufnahmen mit dem EDX-Detektor zur Bestimmung schwerer Element waren nicht möglich.

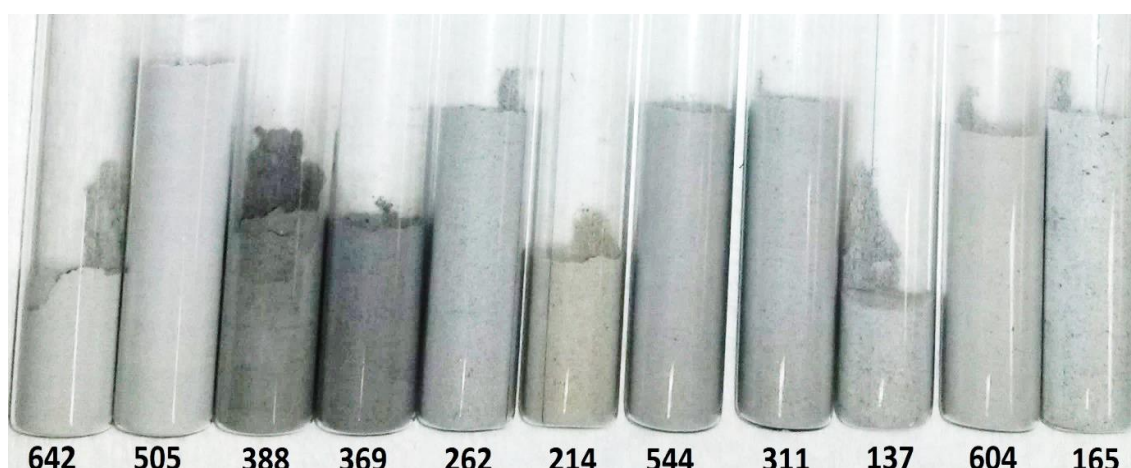


Abbildung 8: Untersuchte Proben in Reagenzgläsern mit Bezeichnung.

3. Material und Methoden

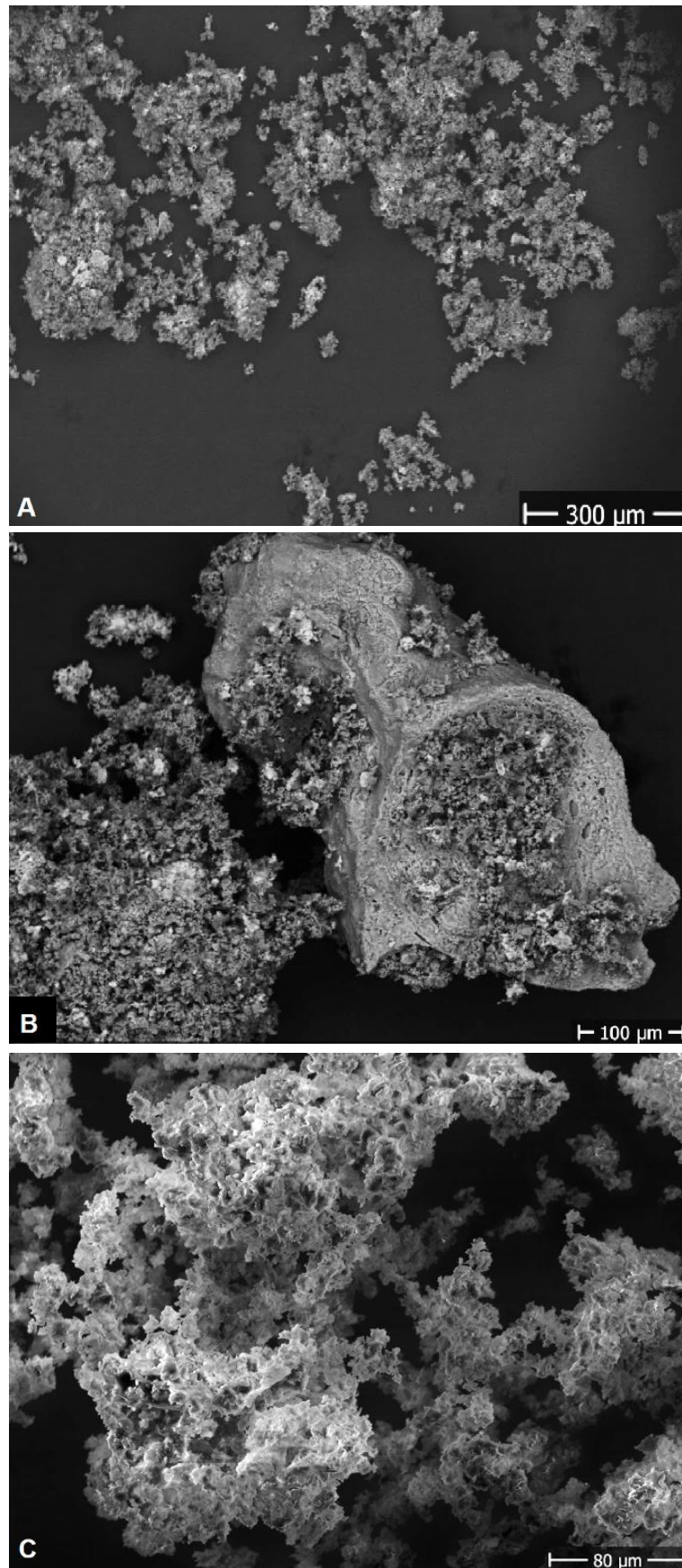


Abbildung 9: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Probe 137 mit A) dem SE-Detektor und B) dem BSE-Detektor. C) zeigt eine SE-BSE-Aufnahme zur besseren Darstellung der Topografie.

3. Material und Methoden

3.2 Analysenmethoden

3.2.1 Gammaskpektrometrie

Radionuklide, die eine ausgeprägte γ -Linie zwischen 50 keV und 3000 keV mit einer hohen Emissionswahrscheinlichkeit aufweisen, lassen sich sehr gut γ -spektrometrisch identifizieren und quantifizieren. Dabei ist die Probenpräparation lediglich darauf beschränkt, ein homogenes Messpräparat in reproduzierbarer Geometrie herzustellen oder ggf. die Proben aufzukonzentrieren. Das Präparat oder die Probe wird anschließend in definierter Distanz auf dem Halbleiterdetektor positioniert und die Messung gestartet. Die γ -spektrometrischen Messungen werden mit Halbleiterdetektoren durchgeführt. Als Halbleitermaterial wird häufig lithiumdotiertes Germanium [Ge(Li)] oder, wie in der vorliegenden Arbeit, hochreines Germanium (*High Purity Germanium*, HPGe) verwendet. Diese Kristalle werden mit Hilfe eines Kryostaten auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff (-196 °C) gekühlt. Der hochreine Germaniumkristall ist auf einer Seite p-dotiert auf der anderen n-dotiert. Wenn ionisierende Strahlung in den Kristall eindringt, kommt es zur Bildung von Elektronen-Loch-Paaren in der ausgebildeten Sperrschicht des Kristalls. Durch die in Sperrichtung angelegte Spannung werden die Ladungsträger an den Kontakten gesammelt. Der Vorverstärker wandelt die ankommende Ladung in einen Stromimpuls um, der wie die Anzahl der Elektronen-Loch-Paare proportional zur Energie der ionisierenden Strahlung ist. Es wird ein Spektrum erhalten, das die Häufigkeit der Ereignisse gegen die Kanalnummer aufträgt. Über die Zuordnung der Kanäle zu ihren Energien können die Radionuklide über ihren spezifischen Photopeak bestimmt werden. Eine Quantifizierung ist über die Fläche des Peaks und mit Hilfe von Standardmessungen möglich.

3.2.2 Betaspektroskopie

Zur Bestimmung von β -emittierenden Radionukliden, wie dem ^{90}Sr , wird die Flüssigszintillation (*Liquid Scintillation Counting*, LSC) herangezogen. Diese Methode ist auch zur Messung von α - und γ -emittierenden Radionukliden geeignet. Jedoch gibt es geeignetere Methoden, um diese Nuklide nachzuweisen und zu quantifizieren. Die Probenaufbereitung ist sehr viel aufwendiger als in der Gammaskpektrometrie. Die nachzuweisende Komponente muss sich in einer flüssigen Phase befinden. Bei festen Proben muss daher ein Aufschluss durchgeführt werden, um die gewünschte Komponente

3. Material und Methoden

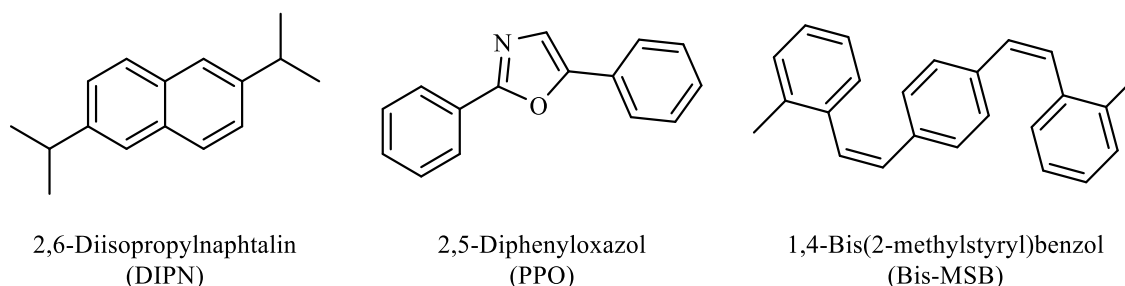


Abbildung 10: Strukturformeln des Lösungsmittels DIPN, Primärszintillators PPO und Sekundärszintillators Bis-MSB.

in Lösung zu bringen. Anschließend ist häufig die Abtrennung von der Matrix und anderen störenden Komponenten notwendig, da β -Zerfälle keine diskreten Energien aufweisen und Interferenzen durch andere ubiquitäre Radionuklide, wie ^{40}K und ^{210}Pb , ein häufiges Problem darstellen.

Die LSC-Messung funktioniert, indem die flüssige Probe vor der Messung mit einem Szintillationscocktail vermischt wird. Dieser besteht meistens aus einem organischen Lösungsmittel, sowie einem Primär- und Sekundärszintillator. Bei diesen organischen Verbindungen handelt es sich um aromatische Moleküle mit konjugierten π -Systemen, deren Elektronen durch ionisierende Strahlung angeregt werden. Abbildung 10 zeigt die Strukturformeln dieser Bestandteile im verwendeten *UltimaGoldAB* [37] von PERKINELMER. Beim Zerfall eines Radionuklids im Gemisch aus Szintillationscocktail und Probenflüssigkeit kommt es zu einer Reihe von strahlungslosen und strahlungsreichen Energieübergängen (Abbildung 11). Zuerst werden die Lösungsmittelmoleküle ionisiert. Nach einer anschließenden Rekombination werden die

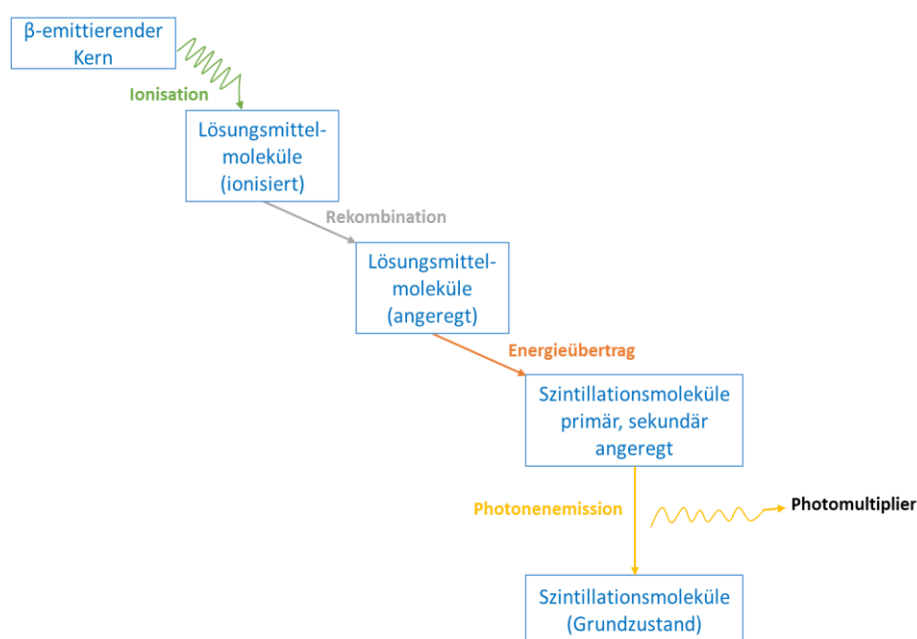


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Energieübergänge während der Flüssigszintillation.

3. Material und Methoden

Moleküle erst angeregt und nach einem strahlungslosen Energieübertrag auf die Primärszintillationsmoleküle wieder abgeregt. Die Relaxation der Primärszintillatoren erfolgt über Photonenemissionen, die wiederum die Sekundärszintillatoren anregen. Die Sekundärszintillationsmoleküle gelangen zu ihrem Grundzustand zurück, nachdem sie ebenfalls über Fluoreszenz Photonen abgegeben haben. Diese sind jedoch energieärmer als die der Primärszintillatoren. Die Energie liegt dabei im Bereich des blauen Lichtes und befindet sich somit in einem Bereich der höheren Zähleffizienz des Detektors für niederenergetische Strahlung. Die Detektion der Photonen erfolgt über einen Photomultiplier. Die Photonenzahl ist proportional zur detektierten Intensität der ionisierenden Strahlung und somit zur Zerfallsenergie des β -Teilchens. Das Spektrum entsteht durch die Auftragung von Häufigkeit der Zerfallsereignisse gegen die Kanäle, denen durch eine Energiekalibrierung eine Energie zugeordnet werden kann.

Mit der Hidex 300 SL *Automatic liquid scintillation counter* von HIDEX OY ist es möglich, niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen und den Untergrund gering zu halten, indem ein zweiter und dritter Photomultiplier in Koinzidenz geschaltet werden. Nur Ereignisse, die von allen drei Photomultipliern gleichzeitig detektiert werden, werden als Resultat eines radioaktiven Zerfalls betrachtet. Die Verwendung des dritten in Koinzidenz geschalteten Photomultipliers erlaubt die Reduzierung des durch kosmischen Strahlung entstandenen Untergrundes im niederenergetischen Bereich.

Neben äußeren Effekten kann es auch in der Probe zu Prozessen kommen, die die Messung stören können. Der chemische Quench beschreibt bspw. einen Vorgang, bei dem der Energieübertrag von Lösungsmittel auf Primärszintillator durch mögliche strahlungslose Abregung der Lösungsmittelmoleküle durch andere Chemikalien verhindert wird. Der sogenannte Farbquench beeinflusst die Photonenemission der Sekundärszintillatoren. Dabei kommt es zu einer Abschwächung der Strahlungsüberganges. Bei Auftreten solcher Prozesse müssen sogenannte Quenchenkorrekturen vorgenommen werden, die jedoch hier vernachlässigt werden können. Durch die Verwendung von externen Standards und der gleichbleibenden Probenvorbereitung kann auf eine Korrektur verzichtet werden, da von konstanten Quencheffekten ausgegangen wird. Bei der verwendeten *Triple to double coincidence ratio-* (TDCR-)Methode handelt es sich um eine absolute Zählmethode zur Bestimmung einer Zähleffizienz der Proben ohne internen und externen Standards. Dabei ist TDCR eine universelle Methode, die sowohl für organische und wässrige Proben als auch für chemisches Quenchen und Farbquench geeignet ist.

3. Material und Methoden

3.2.3 Alphaspektrometrie

Um Radionuklide nachzuweisen, die wie Uran und Plutonium α -Emitter sind, wird die Alphaspektrometrie verwendet. Die Heliumkerne werden mit einer charakteristischen, diskreten Energie vom Kern emittiert und energieaufgelöst in einem Halbleiterdetektor nachgewiesen. Bei diesen Detektoren handelt es sich um passivierte, implantierte, planare Siliziumdetektoren (*passivated implanted planar silicon detectors*, PIPS-detector), die in dem Alphaspektrometer CANBERRA Model 7200 *Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer* verwendet werden. Die Funktionsweise ist der Gammaskpektrometrie sehr ähnlich und kann dem Absatz 3.2.1 entnommen werden. Da die im Vergleich zu anderen Strahlungsarten großen α -Teilchen nur eine geringe Reichweite von wenigen Zentimetern in der Luft haben, wird die Probenkammer evakuiert. Zusätzlich wird das Präparat so nah an den Detektor positioniert, dass eine hohe Zähleffizienz erreicht wird, während eine Peakverbreiterung vermieden wird.

Wie bei der Betaspektroskopie ist die Probenvorbereitung vergleichsweise aufwendig. Es muss bei der Präparation darauf geachtet werden, dass die deponierte Schicht der α -Präparate nicht zu dick ist. Sonst stoßen die Heliumkerne in der Probenschicht gegen andere Atome und kommen aufgrund des Energieverlustes im Detektor nicht oder mit geringerer Energie an (Selbstabsorption). Außerdem sollte sich lediglich ein zu messendes Element darin befinden, um Peaküberlappungen zu vermeiden. Die Matrixabtrennung erfolgt für beide Elemente über eine Festphasenextraktion. Zur Herstellung der Präparate wird eine Elektrodeposition verwendet.

3.2.4 Sr-Festphasenextraktion

Eine Möglichkeit die Proben aufzubereiten, ist die Festphasenextraktion. Sie wird in dieser Arbeit unter anderem verwendet, um Strontium, Plutonium und Uran aus der Probenmatrix zu trennen. Dafür werden Sr-Resin-Säulen der Firma Eichrom verwendet, die mit einem oberflächenmodifizierten Polymer gefüllt sind. Beim Material in der Säule handelt es sich um den Kronenether 4,4'(5')-di-*t*-butylcyclohexano-18-Krone-6 (Abbildung 12), der sich in 1-Oktanol auf einem inerten Polymerträger befindet. [38] Der innere

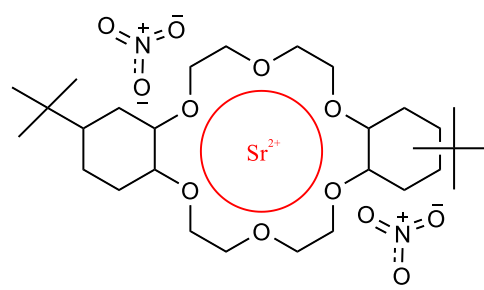


Abbildung 12: Strukturformel des Kronenether im Sr-Resin der Firma Eichrom mit eingelagertem Sr^{2+} -Kation.

3. Material und Methoden

Durchmesser der Krone ist so groß, dass ein Sr^{2+} -Kation hineinpasst. Dieses Material besitzt eine hohe Selektivität für das zweiwertige Strontium und der Komplex wird durch die beiden Nitratanionen stabilisiert. Daher erfolgt das Laden der Säule mit 8 molarer Salpetersäure. Durch das Verwenden unterschiedlicher Waschlösungen, wie Salpetersäure mit unterschiedlichen Konzentrationen oder Oxalsäure, werden Matrix- und Störionen entfernt, während das Strontiumkation weiterhin in dem

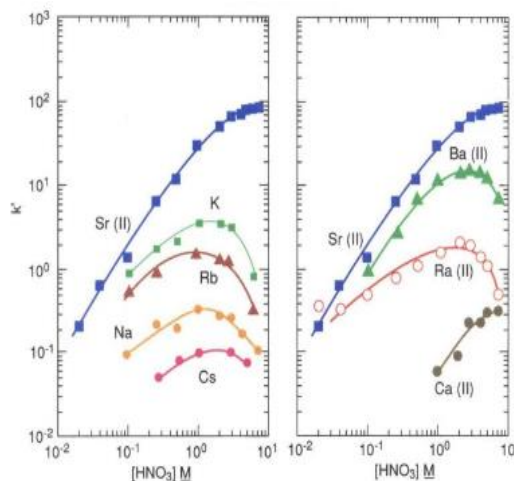


Abbildung 13: Auftragung der Kapazitätsfaktoren k' der Alkali- und Erdalkalimetalle gegen die HNO_3 -Konzentrationen für das Sr-Resin der Firma Eichrom. [20]

Kronenether verbleibt. Nach einigen Waschungen kann das abgetrennte Strontium durch 0,05 M Salpetersäure von dem Säulenmaterial gelöst und anschließend weiterverarbeitet werden.

Neben dem Strontium gibt es auch andere zweiwertige Kationen, die eine hohe Affinität zum Kronenether aufweisen. Abbildung 13 zeigt, dass die Erdalkalimetalle Barium, Radium und Calcium ebenfalls zurückgehalten werden können, der Faktor jedoch um einige Größenordnung unterhalb des Strontiums liegt. Bei Umwelt- und Gewebeproben ist der Calciumanteil allerdings deutlich erhöht, sodass es bei der Trennung zu Interferenzen kommen kann. Bei einer hohen Probenmasse müssen daher vor der Festphasenextraktion Schritte durchgeführt werden, um die hohen Konzentrationen der Störionen zu senken. Dazu zählt bspw. eine Ca-Oxalat-Fällung, durch die der Anteil in der Probe deutlich verringert wird. Allerdings wird das Strontium mitgefällt, wodurch es zu einem Verlust in der Analyse kommt. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung einer zweiten Sr-Säule. Jede Säule hat eine Kapazität von ca. 350 mg Calcium und 8 mg Strontium, was für die meisten Proben ausreicht.

3.2.5 Pu- und U-Festphasenextraktion

Im Falle des Plutoniums wird die Festphasenextraktion mit einer *Tetra Valent Actinides* (TEVA)-Säule der Firma Triskem durchgeführt. Bei dem Säulenmaterial handelt es sich um ein oberflächenmodifiziertes Harz, das über seine quartären aliphatischen Amine mit dem Plutonium in HNO_3 -saurem Ambiente einen Komplex ausbildet. Durch die sehr komplexe Chemie des Plutoniums und der vorhergegangenen aggressiven Aufschlussmethode muss vor der Trennung mit Hilfe von Eisensulfamat ($\text{Fe}(\text{O}_3\text{SNH}_2)_2$)

3. Material und Methoden

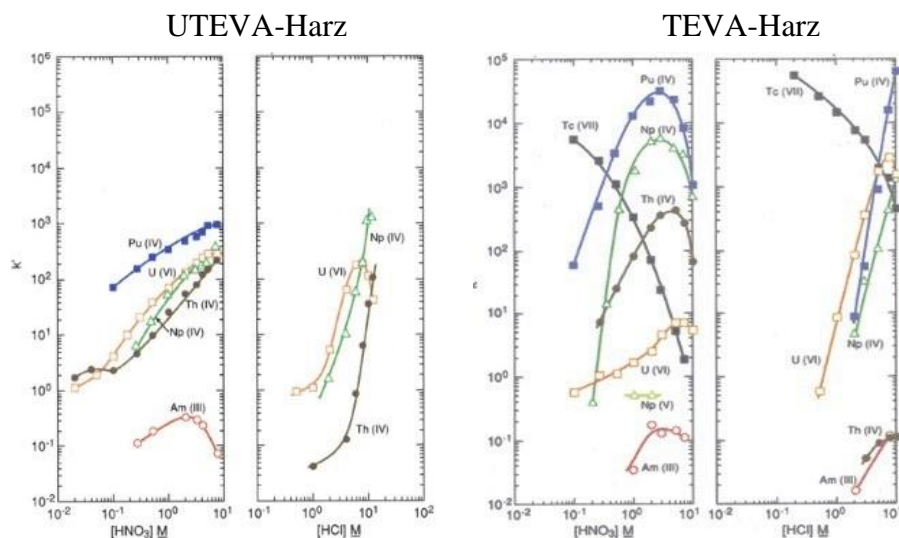


Abbildung 14: Auftragung der Kapazitätsfaktoren k' gegen die Salpetersäure- und Salzsäurekonzentration für das UTEVA- (links) und TEVA-Harz (rechts). [24; 25]

und Natriumnitrit ($NaNO_2$) die Oxidationsstufe auf +IV eingestellt werden, da in sauren Lösungen auch höhere Oxidationsstufen vorliegen. Wie schon beim Sr-Resin weist auch das TEVA-Material unterschiedliche, vom Lösungsmittel abhängige Kapazitätsfaktoren k' für verschiedene Elemente auf (Abbildung 14). Die Plutonium-Harz-Komplexe sind sowohl in Salpetersäure als auch in Salzsäure sehr stabil. Da die Kapazitätsfaktoren für Th^{4+} in Salzsäure jedoch viel geringer als in Salpetersäure sind, eignet sich dieses Lösungsmittel sehr gut, um eventuell vorhandene Thoriumreste auszuwaschen.

Die Festphasenextraktion des Urans erfolgte mit den *Uran Tetra Valent Actinides* (UTEVA)-Säule der Firma Triskem. Die Oberfläche des inerten Trägermaterials wurde mit Dipentyl-Pentylphosphonat modifiziert. Es weist eine hohe Affinität für Uran in Abhängigkeit von der Nitrat-Konzentration auf. Da das Plutonium ebenfalls einen hohen Kapazitätsfaktor k' (Abbildung 14) hat, wird es vorher mit der TEVA-Säule abgetrennt. Auch hier können Thoriumreste mit Salzsäure entfernt werden. Da das Uran in sauren Lösungen in der Oxidationsstufe +VI vorliegt und die Komplexe mit U^{6+} gebildet werden, kann die Trennung direkt nach der Plutoniumseparation ohne Einstellung der Oxidationsstufe erfolgen.

3. Material und Methoden

3.3.6 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES; engl.: *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) zählt zu den Multielement-Analysetechniken, mit denen eine Probe sowohl qualitativ als auch quantitativ untersucht werden kann. In der ICP-OES *iCAP 6000 Series* der Firma THERMO SCIENTIFIC werden Proben in einem Plasma großen Temperaturen ausgesetzt, wodurch es zur Absorption von spezifischen, thermischen Energien kommt. Dabei wird ein Elektron vom Grundzustand in einen energetisch angehobenen Zustand angeregt. Dieser Zustand ist sehr instabil, wodurch das Elektron zurück in den Grundzustand relaxiert und dabei charakteristische, elektromagnetische Strahlung aussendet, die detektiert wird.

Das ICP-OES kann grundsätzlich in die vier Blöcke Probenzufuhr mit Vernebelungssystem, Atomisierungseinrichtung, dispersives System und Detektor eingeteilt werden. Diese Bestandteile können je nach Voraussetzungen und Beschaffenheit der Probe variiert werden.

Zuerst muss die Probe in ein Aerosol überführt werden. Dafür wird sie mit einer peristaltischen Pumpe in ein Vernebelungssystem bspw. einen Zerstäuber gepumpt. Die Probe sollte dabei stark genug verdünnt sein, um ein Auskristallisieren in Schläuchen und Zerstäuber zu vermeiden. Anschließend kommt es zu einer Atomisierung der Probe. Die Energie, die für die Anregung verwendet wird, kann auf verschiedenen Wegen geliefert werden. Ein Argon-Plasma kann Temperaturen zwischen 6000 K und 10000 K erreichen. Dadurch ist es in der Lage ist, die Moleküle zu atomisieren und einen Großteil der Elemente anzuregen. Eine Stabilisierung der angeregten Atome findet durch das Zurückfallen auf das Grundniveau unter Aussendung charakteristischer Strahlung statt, die ins dispersive System geleitet werden. In einem Monochromator wird die Strahlung erst durch den Eintrittsspalt, dann durch ein Linsen- oder Hohlspiegelsystem geleitet. Das darauffolgende Prisma oder Gitter erzeugt die einzelnen Wellenlängen, die dann durch den Austrittsspalt in Richtung des Detektors geschickt werden. Das Prinzip der Detektion beruht auf den photoelektrischen Effekt der Halbleiter. Dabei müssen Elektronen die verbotene Zone überwinden, um aus dem Valenz- in das Leitungsband zu gelangen und dieses zu füllen. Nach Anlegen einer positiven Spannung entsteht eine Verarmungszone. Durch einfallende Photonen werden hier Elektronen gesammelt, die eine Signalladung bilden. Diese Ladungen müssen regelmäßig ausgelesen werden, da die Kapazitäten beschränkt sind.

3. Material und Methoden

Die Messtechnik kann durch zwei Arten von Interferenzen gestört werden. Zu den spektralen Interferenzen zählt die Überlagerung von Atom- und Ionenlinien mit den Analytlinien. Diese resultieren aus Molekülbanden und der Überladung des Plasmas durch das Einführen zu großer Tröpfchen aus dem Zerstäuber. Zu den nicht-spektralen Interferenzen zählen die chemischen und physikalischen Einflüsse wie Viskosität, Siedepunkt, aber auch Nebenreaktionen im Plasma. Sie beeinflussen die Anregung und den Transportweg des Analyten.

3.3.7 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Mit der massenspektrometrischen Analyse können prinzipiell Proben, aller Aggregatzustände analysiert werden. Bei der Nutzung des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-MS) sollten die Proben allerdings in flüssiger Form vorliegen. Nach dem Einlass in das System werden die Proben verdampft, atomisiert und ionisiert. Die Detektion und qualitative Analyse erfolgt über die Trennung nach dem Masse/Ladungsverhältnis der entstandenen Ionen. Eine Quantifizierung ist über die Signalstärke möglich.

Die Proben werden mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe in den Zerstäuber gebracht. Die Beachtung der Salzfracht und Säurekonzentrationen sind besonders wichtig, um das Gerät nicht zu beschädigen. Nachdem die flüssige Probe in einen feinen Nebel zerstäubt wurde, gelangt sie in die Plasmafackel. Hier finden die Ionisierungsprozesse statt. Anschließend passieren die gebildeten Ionen das Interface, das einen stabilen Übergang in das Hochvakuumssystem schaffen soll. In dem Interface befinden sich zwei Kegel mit kleinen Öffnungen an der Spitze. Sie werden Skimmer- und Sampler-Cone genannt. Als Massenanalysator können bspw. verschiedene Multipole dienen. Am häufigsten werden Quadrupole verwendet, aber auch Oktopole sind möglich. Die Auftrennung der Analyten läuft über das Ein- und Ausschalten der Wechsel- und Gleichspannungen ab. Die Ionen werden dabei auf eine Spiralbahn abgelenkt, während die Neutralteilchen unbeeinflusst weiterfliegen und so aussortiert werden. Zu leichte Ionen werden durch die Spannungsfelder stärker beeinflusst, wohingegen zu schwere Ionen nicht ausreichend abgelenkt werden. Somit werden nur Ionen des gewünschten Masse/Ladungsverhältnisses bis zum Detektor geleitet. Die Detektion erfolgt über einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Durch das Eintreffen eines zu detektierenden Ions werden Elektronen aus der Dynode geschlagen, was über eine angelegte Spannung zu einer Kaskade weiterer herausgeschlagener Elektronen führt. Am Ende wird das Signal aufgezeichnet.

3. Material und Methoden

Beim ICP-QQQ-MS 8900 der Firma AGILENT sind zwei Quadrupole und ein dazwischenliegender Oktopol hintereinandergeschaltet. Das Gerät kann auf verschiedene Weisen verwendet werden. Im ersten Quadrupol kann die Spannung konstant gehalten werden, um lediglich eine Art von Ionen durchzulassen. Im hinteren Quadrupol wird hingegen der gesamte Massen/Ladungsbereich gescannt, das bedeutet, die Spannung wird langsam erhöht. Außerdem gibt es die Möglichkeit den hinteren Quadrupol konstant bei einer Spannung zu halten, während der erste den gesamten Bereich scannt. Es ist auch möglich beide Spannungen zu variieren. Je nach Fragestellung werden unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Der Oktopol wird als Reaktions- und Kollisionszelle verwendet, um Interferenzen weiter zu verringern.

3. Material und Methoden

3.3 Probenvorbereitung und -präparation

Abbildung 15 zeigt eine Übersicht, wie ursprünglich mit den Proben verfahren werden sollte. Die Proben wurden zuerst auf γ -emittierende Radionuklide untersucht. Anschließend wurden von jeder Probe Aliquote mit unterschiedlichen Massen genommen und in der Mikrowelle aufgeschlossen. Es folgten verschiedene, für das zu untersuchende Radionuklid spezifische Festphasenextraktionen (*solid phase extraction*, SPE) und Erstellung von Messpräparaten. Dabei wurden im Laufe der Arbeit einige Optimierungen

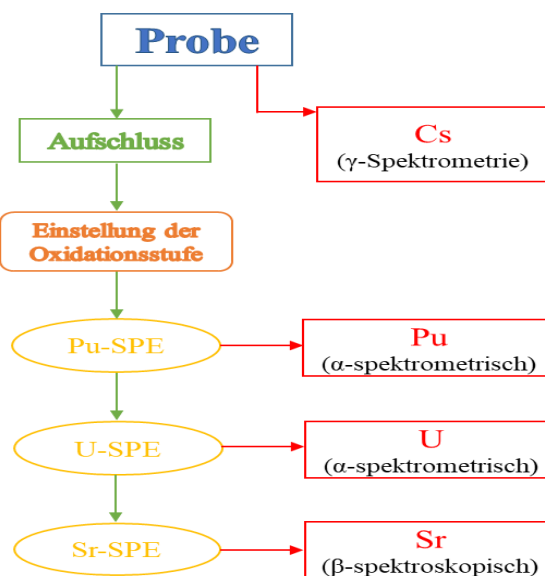


Abbildung 15: Schematische Darstellung der geplanten Probenvorbereitungen und -messungen.

vorgenommen, die in Absatz 3.3.3 näher erläutert werden. Mit Hilfe der Betaspektroskopie wurden die Proben auf Strontium untersucht. Uran und Plutonium wurden α -spektrometrisch nachgewiesen und quantifiziert. Für das Uran wurden außerdem massenspektrometrische Messungen durchgeführt.

3.3.1 Gammaskpektrometrie

Um einen Überblick über die Aktivität in den Proben zu erhalten, wurden anfangs γ -spektrometrische Messungen vorgenommen. Dafür wurden die Proben in kleine Röhrchen überführt und in dem Bohrloch-Reinstgermaniumdetektor der Firma CANBERRA gemessen, der aufgrund seiner Messgeometrie eine höhere Effizienz aufweist als andere Detektoren. Die genauen Massen befinden sich im Anhang in Tabelle 21. Die Messzeiten betragen ca. einen Tag. Um eventuell weitere Radionuklide zu finden, wurde bei einer Probe (Nr. 604) eine Langzeitmessung von einer Woche durchgeführt. Für eine geeignete Auswertung wurden zwei Dichtestandards erstellt. Dafür wurden zwei Messröhrchen auf zwei unterschiedliche Füllhöhen mit Holzspänen gefüllt und mit dem flüssigen QCY-48 Standard (Tabelle 5) versetzt. Das halbgefüllte Röhrchen wurde vier Stunden gemessen, das vollere Röhrchen für 22 Stunden.

3. Material und Methoden

Tabelle 5: Radionuklide des QCY-48 Standards mit Zerfallsenergie, Halbwertszeit und Aktivität (Referenzdatum 01.05.2016).

Radionuklid	Energie [keV]	Halbwertszeit	A _{Messung} [Bq]
²⁴¹ Am	60	(432,17 ± 0,66) a	5,72 ± 0,42
¹⁰⁹ Cd	88	(462,6 ± 0,7) d	26,54 ± 0,47
⁵⁷ Co	122	(271,79 ± 0,09) d	0,41 ± 0,04
¹³⁹ Ce	166	(137,640 ± 0,023) d	0,08 ± 0,01
¹¹³ Sn	392	(115,09 ± 0,04) d	0,16 ± 0,1
⁸⁵ Sr	514	(64,849 ± 0,004) d	0,01 ± 0,00
¹³⁷ Cs	662	(30,17 ± 0,16) a	11,75 ± 0,51
⁸⁸ Y	898	(106,630 ± 0,025) d	0,22 ± 0,01
⁶⁰ Co	1173	(5,272 ± 0,001) a	11,22 ± 0,44
⁶⁰ Co	1333	(5,272 ± 0,001) a	11,22 ± 0,44
⁸⁸ Y	1836	(106,630 ± 0,025) d	0,22 ± 0,01

3.3.2 Betaspektroskopie

Für die Bestimmung des Strontiumgehaltes wurden ca. 600 mg jeder Probe in 12 mL konzentrierter Salpetersäure und 1 mL Strontiumträger (1,2 mg/mL) in einer Mikrowelle aufgeschlossen (Einwaagen und Programm siehe Anhang). Nachdem die Proben aufgeschlossen wurden, wiesen die Probenlösungen unterschiedliche Färbungen von leicht gelblich bis zu kaminrot auf (Abbildung 16).

Die Lösungen wurden mit Reinstwasser 18,2 MΩcm auf 50 mL aufgefüllt und jeweils ein Aliquot von 100 µL entnommen. Der Aliquot wurde auf 30 mL mit 2 %iger Salpetersäure aufgefüllt und für anschließende OES-Messungen zurückgestellt.

Die restliche Lösung wurde für die Festphasenextraktion verwendet. Dafür wurde die Vakuumbox wie in Abbildung 17 vorbereitet und das Sr-Resin mit 8 M Salpetersäure gespült. Danach wurde die 8 M Probenlösung auf die Säule gegeben und anschließend

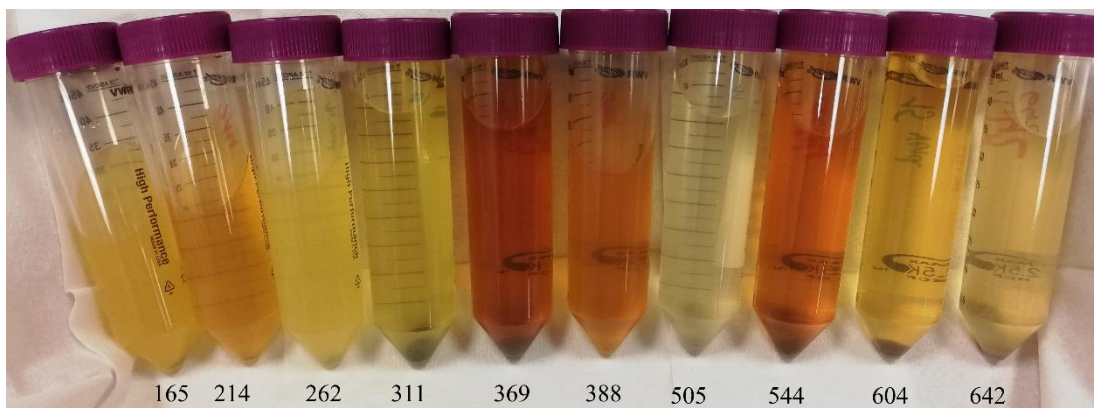


Abbildung 16: Aufgeschlossene Probenlösungen nach dem Mikrowellenaufschluss.

3. Material und Methoden

mit 0,05 M Oxalsäure in 3 M Salpetersäure gewaschen, um vierwertige Elemente zu entfernen. Nachdem das Auffanggefäß gewechselt wurde, wurde die Strontiumfraktion mit 0,05 M Salpetersäure eluiert. Ein weiterer 100 μ L-Aliquot wurde entnommen und auf 30 mL mit 2 %iger Salpetersäure aufgefüllt. Die Flüssigkeit wurde anschließend auf unter 1 mL eingengt und in ein LSC-Vial gegeben. Das Gefäß wurde mehrere Male mit Reinstwasser gespült, bis sich 4 mL Lösung im Vial befanden. Das Gemisch wurde auf 20 mL mit dem Szintillationscocktail *UltimaGoldAB* von PERKINELMER

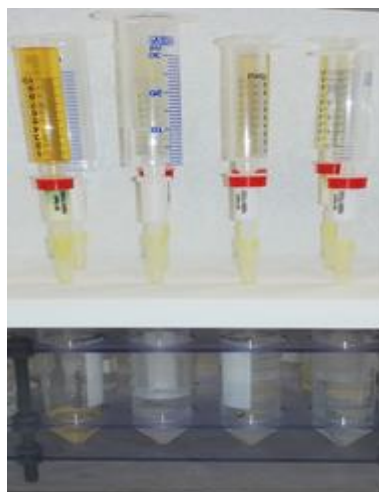


Abbildung 17: Aufbau einer Vakuumbbox mit Sr-Resins.

aufgefüllt und direkt nach der Trennung und Aufbereitung in der HIDEX 300 SL gemessen. Eine anschließende Messung der Radionuklide ^{90}Sr und ^{90}Y folgte nach 20 Tagen, da sich das Strontium nach 14 Tagen im säkularen Gleichgewicht mit seiner Tochter Yttrium befindet. Außerdem wurde eine Standardreihe aus einer ^{90}Sr -Lösung angesetzt und gemessen.

Zuletzt wurden die ICP-OES-Proben gemessen, um die Ausbeuten der Aufarbeitung zu bestimmen.

3.3.3 Alphaspektrometrie

Zur Bestimmung der α -Emitter wurden ca. 250 mg der Proben mit 10 bis 12 mL konzentrierter Salpetersäure sowie ^{242}Pu - und ^{232}U -Tracer in der Mikrowelle (Programm: siehe Anhang D) aufgeschlossen (Einwaagen siehe im Anhang C Tabelle 21).

Einstellung der Oxidationsstufe Die Aufschlusslösungen wurden in Bechergläser überführt und bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde der Rückstand in 10 mL 3 M Salpetersäure aufgenommen. Danach wurde die Oxidationsstufe des Plutoniums eingestellt. Dafür wurden zuerst 2 mL Eisensulfamatlösung (0,6 M) zugegeben und 5 Minuten gewartet. Durch das Eisensulfamat werden alle Plutoniumionen auf die Oxidationsstufe +III gebracht. Danach wurde die Oxidationsstufe mit 0,5 mL Natriumnitrit (3,5 M) auf +IV erhöht und 30 Minuten bei 90 °C ausgeheizt, um die entstandenen, nitrosen Gase zu entfernen. Die Lösungen wurden über einen Blaubandfilter filtriert.

Pu-Festphasenextraktion Während der Filtration wurde die Vakuumbbox vorbereitet und die TEVA-Säule mit 3 M Salpetersäure konditioniert. Danach wurde die Probelösung auf die Säule gegeben. Um eventuell vorhandene Thoriumreste zu entfernen, wurde die

3. Material und Methoden

Säule mit 9 M Salzsäure gewaschen. Nach einem Vorlagenwechsel wurde das Plutonium mit 0,01 M Hydroxylaminlösung (H_2NOH) eluiert. Die vorherigen Fraktionen wurden aufgehoben.

Die Säule wurde erneut mit 3 M Salpetersäure rekonditioniert, da die Festphasenextraktion aufgrund einer unvollständigen Trennung vom Uran wiederholt wurde. Die Plutoniumfraktion wurde dafür bis zur Trockene eingedampft und die Oxidationsstufe noch einmal wie beschrieben eingestellt.

Pu-Elektrodeposition Nach der Festphasenextraktion wurden die plutoniumhaltigen Lösungen bis zur Trockene eingedampft und in 10 mL Elektrodepositionslösung (Zusammensetzung siehe Anhang D) aufgenommen. Die Elektrodepositionszellen wurden zusammengebaut und auf Dichtigkeit geprüft. Die verwendete Edelstahlscheibe wurde von ihrer Schutzfolie befreit und mit Reinstwasser ($18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$), Ethanol und Aceton gespült. Nachdem die Probelösung in die Zelle gegeben wurde, wurde die Platinelektrode einen halben Zentimeter über der Edelstahlscheibe platziert. An die Elektroden wurde eine Stromstärke von 950 mA angelegt und die Elektrolyse zwei Stunden laufen gelassen. Eine Minute vor dem Ende der Elektrolyse wurde 1 mL konzentrierter Ammoniak durch eine kleine Öffnung im Deckel zugegeben, damit sich der Niederschlag an der Kathode nicht auflöst. Die Lösung wurde entsorgt und das Plättchen mit 5 %iger Ammoniaklösung, Ethanol und Aceton abgespült und bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine halbe Stunde ausgeheizt. Dabei wandeln sich die deponierten Hydroxide in stabilere Oxide um. Es folgten einwöchige Messungen im α -Detektor. Ein exemplarisches Spektrum dieser Messung von Probe 642 befindet sich im Anhang B (Diagramm 5).

U-Festphasenreaktion Die aufgehobenen Fraktionen aus beiden Plutoniumtrennungen wurden vereint und bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wurden sie in 3 M Salpetersäure aufgenommen. Die Vakuumbbox wurde wie bei der Plutoniumextraktion vorbereitet und die UTEVA-Säule mit 3 M Salpetersäure konditioniert. Die Probenlösung wurde auf die Säule gegeben. Es folgten drei Waschschrte. Als erstes wurde mit 5 mL 3 M Salpetersäure gewaschen, um Polonium und alle anderen Elemente außer Uran und Thorium zu entfernen. Danach wurden mit 5 mL 9 M Salzsäure von einem nitrathaltigen Milieu zu einem chloridhaltigen Milieu gewechselt, um dann mit 20 mL einer 0,05 M Oxalsäure in 5 M Salzsäure die Thoriumreste auszuwaschen. Nach einem Vorlagenwechsel wurden das Uran mit 15 mL einer 0,01 M Salzsäure eluiert. Die Trennung wurde nur einmal durchgeführt.

3. Material und Methoden

U-Elektrodeposition Die erhaltene Lösung aus der Trennung wurde auf unter 1 mL eingedampft und in 9,5 mL Elektrodepositionslösung (Natriumhydrogensulfat [5 %ig] und Natriumsulfat [15 %ig] in Reinstwasser) aufgenommen. Während die Lösung leicht erhitzt wurde, um alle gebildeten Kristalle zu lösen, wurde die Zelle wie zuvor aufgebaut und auf Dichtigkeit geprüft. Nachdem die Probe in die Zelle gegeben wurde, wurde 1 mL Ammoniumoxalat (20 g/L) dazu gegeben und die Elektrolyse gestartet. In den ersten 5 Minuten wurde eine Stromstärke von 500 mA eingestellt, danach wurde sie für 2 Stunden auf 750 mA erhöht. Eine Minute vor dem Abschalten wurden 2 mL einer 25 %igen Kaliumhydroxidlösung zugegeben. Die Lösung wurde entsorgt und das Plättchen mit einer 5 %igen Ammoniaklösung, Reinstwasser und Ethanol abgespült. Anschließend wurde das Plättchen für eine halbe Stunde bei 300 °C ausgeheizt. Die Messzeit auf dem α -Detektor wurde auf drei Wochen festgelegt.

Bei den Messungen der Uranpräparate zeigten sich Selbstabsorptionseffekte (im Anhang B Diagramm 4). Diese wurden auf organische Verbindungen wie bspw. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) zurückgeführt, die sich nach der Probenveraschung aufgrund unzureichender Temperaturen weiterhin in den Proben befunden haben. Daher wurde einerseits die Probenvorbereitung verändert und eine erneute Veraschung bei höheren Temperaturen sowie mit der ICP-QQQ-MS eine andere Messmethode durchgeführt.

Probenpräparation Drei der elf Proben wurden erneut bei einer Höchsttemperatur von 550 °C verascht, bevor sie erneut die TEVA- und UTEVA-Trennung durchlaufen haben. Ein Spektrum der anschließenden α -Messung ist im Diagramm 6 im Anhang B zu sehen.

ICP(-QQQ)-MS Zur Bestimmung des Urangehalts wurden massenspektrometrische Messungen durchgeführt. Es wurden Aliquote von ungefähr 0,4 g aus den verbliebenen und vereinten Fraktionen der Sr-Festphasenextraktion entnommen und auf 31 g mit einer 2 %igen Salpetersäure aufgefüllt (Einwaagen siehe Anhang Tabelle 23). Die Lösung der Probe 165 wurde nach der Trennung nicht aufgehoben, daher liegen für diese Probe keine massenspektrometrischen Ergebnisse vor.

Für die Auswertung wurden Standards von 1 bis 500 ppt hergestellt. Die genauen Einwaagen befinden sich im Anhang Tabelle 24.

4. Ergebnisse und Diskussionen

Im folgenden Abschnitt werden die Messergebnisse präsentiert. Außerdem wird auf die in der Auswertung verwendeten DIN-Normen eingegangen und die Ergebnisse kritisch betrachtet.

4.1 Auswertung des γ -Spektrums

Eine γ -spektrometrische Übersichtsmessung zeigte bei allen Proben neben den natürlich vorkommenden Radionukliden ^{40}K (1461 keV), ^{212}Pb (239 keV), ^{214}Bi (1764 keV) und ^{226}Ra (186 keV) einen Peak bei 662 keV. Dieser konnte dem ^{137}Cs zugeordnet werden.

4.1.1 Modell der quantitativen Auswertung

Eine Quantifizierung erfolgte über die Direktbestimmung mit Hilfe des QCY-48 Standards, da sich das ^{137}Cs ebenfalls in dem Standard befindet. Die Standardunsicherheiten werden nach dem *Guide to the expression of uncertainty in measurements* (GUM) berechnet. Die charakteristischen Grenzen für die Aktivität des ^{137}Cs in den Proben werden nach der DIN ISO 11929 [39] angegeben.

Zur Bestimmung der Aktivität des Standards zum Messzeitpunkt $A_{S,t}$ wird mit Gleichung (13) eine Effizienz ε bestimmt.

$$\varepsilon = \frac{n_S}{A_{S,t} \cdot \frac{p}{100}} \quad (13)$$

Dabei gibt p die Emissionswahrscheinlichkeit des Radionuklids in Prozent und n_S die Zählrate vom Standard in Impulse pro Sekunde an. Die Effizienz ε und die Emissionswahrscheinlichkeit p sowie die Probenmasse m und der Summenkorrekturfaktor k_s und Massenkorrekturfaktor k_m werden zu einem Kalibrierfaktor w zusammengefasst (Gleichung 14). Mit dem Kalibrierfaktor w und der Differenz der Zählraten von Probe $n_{P,t}$ und Nullmessung n_0 lässt sich die Aktivität des ^{137}Cs in der Probe $A_{P,t}$ wie in Gleichung (15) bestimmen.

$$w = \frac{k_s}{k_m \cdot m \cdot \varepsilon \cdot p} \quad (14)$$

$$A_{P,t} = w(n_{P,t} - n_0) \quad (15)$$

Die Standardunsicherheiten für den Kalibrierfaktor $u(w)$ und der Aktivität $u(A_{P,t})$ werden über das Fehlerfortpflanzungsgesetz nach den Gleichungen (16) und (17) bestimmt.

4. Ergebnisse und Diskussionen

$$u(w) = w \cdot u(w_{\text{rel}}) = w \cdot \sqrt{\left(\frac{u(k_s)}{k_s}\right)^2 + \left(\frac{u(k_m)}{k_m}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u(p)}{p}\right)^2} \quad (16)$$

$$u(A_{P,t}) = \sqrt{(n_{P,t} - n_0)^2 \cdot u(w)^2 + w^2 (n_{P,t} - n_0)^2} \quad (17)$$

Da die angegebenen Unsicherheiten nicht ausreichen, um ein Nachweisverfahren geeignet beurteilen zu können, werden sogenannte charakteristische Grenzen eingeführt. Für die Bestimmung dieser Grenzen müssen die Wahrscheinlichkeit α des Fehlers erster Art und die Wahrscheinlichkeit β des Fehlers zweiter Art festgelegt werden (Signifikanzniveau). Der α -Fehler beschreibt eine statistische Fehlentscheidung, bei der eine Nullhypothese abgelehnt wird, obwohl sie in Wirklichkeit zutrifft (falsch positives Ergebnis). Beim β -Fehler hingegen wird eine Nullhypothese fälschlicherweise angenommen, obwohl die Gegenhypothese korrekt ist. Für die Signifikanzniveaus gilt für gewöhnlich $\alpha = \beta = 0,05$.

Die Erkennungsgrenze x_{EG} (*limit of detection*, LOD) gibt eine qualitative Aussage wieder, ob sich ein Analyt in der Probe befindet, und wird nach Gleichung (18) berechnet. Mit der Annahme eines Signifikanzniveaus von 5 % ergibt sich für das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,65$ der statistischen Normalverteilung. Die Erkennungsgrenze lässt sich über Gleichung (18) mit den Unsicherheiten der Countanzahl der Probe N_P und des Untergrundes N_0 und den Messzeiten der Probe t_1 und des Untergrund t_2 bestimmen.

$$x_{\text{EG}} = k_{1-\alpha} w \sqrt{\left(\frac{u(N_P)}{t_1}\right)^2 + \left(\frac{u(N_0)}{t_2}\right)^2} \quad (18)$$

Die Nachweisgrenze x_{NWG} (*limit of quantification*, LOQ) gibt einen kleinsten, quantitativen Wert eines Analyten für ein bestimmtes Messverfahren an. Unterhalb dieser Grenze können keine quantitativ gesicherten Aussagen gemacht werden. Mit einem Signifikanzniveau von 5 % nimmt das Quantil der statistischen Normalverteilung $k_{1-\beta} = 1,65$ an. Die Nachweisgrenze wird, wie in Gleichung (19) dargestellt, berechnet.

$$x_{\text{NWG}} = x_{\text{EG}} \cdot k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\frac{(x_{\text{NWG}} \cdot u(w))^2}{w} + w^2 \cdot (n_{P,t} - n_0)} \quad (19)$$

Gleichung (19) lässt sich durch Umformen wie folgt definieren (Gleichung 20):

$$x_{\text{NWG}} = \frac{2 \cdot x_{\text{EG}}}{1 - k_{1-\beta}^2 \cdot \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2} \quad (20)$$

4. Ergebnisse und Diskussionen

4.1.2 Quantitative Ergebnisse und charakteristische Grenzen für ^{137}Cs

Die Auswertung der Spektren erfolgt mit dem Programm GENIE-2000. Die *Regions of Interest* (ROI) wurden manuell bestimmt und mit den erhaltenen Impulszahlen und Unsicherheiten die Aktivitäten in der Lunge und die zugehörigen Standardunsicherheiten bestimmt. Die Angaben in Tabelle 6 geben die Aktivitätskonzentrationen zum Messzeitpunkt t_1 an, die für die Aschenaliquote in den Gefäßen des Bohrlochdetektors ermittelt wurden. Außerdem wurden die Nachweis- und Erkennungsgrenzen für alle Messungen bestimmt.

Tabelle 6: In den Probenröhrchen gemessene spezifische ^{137}Cs -Aktivitäten für die Aschenaliquote zum Messzeitpunkt t_1 und berechnete Erkennungs- und Nachweisgrenzen. Die unteren drei spezifischen Aktivitäten wurden mit einer abweichenden Füllmenge des Behälters berechnet.

Probe	Datum	$A_{\text{spez, Ali}}(t_1)$	$u(A_{\text{spez, Ali}}(t_1))$	x_{EG}	x_{NWG}
	Messung	[Bq/kg _{Asche}]	[Bq/kg _{Asche}]	[Bq/kg _{Asche}]	[Bq/kg _{Asche}]
165	26.04.2018	54,72	8,14	4,22	9,12
262	08.05.2018	23,42	3,45	3,02	6,45
311	09.05.2018	57,63	8,16	3,49	7,47
369	04.05.2018	63,02	9,46	4,86	10,51
388	03.05.2018	123,22	16,75	5,55	11,83
505	25.04.2018	238,94	27,67	7,37	15,48
544	07.05.2018	353,63	46,97	8,99	19,07
604	11.05.2018	127,46	15,56	1,68	3,52
137	27.04.2018	28,05	1,99	2,04	4,17
214	04.05.2018	21,33	1,53	1,69	3,44
642	30.04.2018	155,36	8,71	3,77	7,67

Aus den bestimmten spezifischen Aktivitäten wurden Aktivitäten ermittelt, die sich zum Messzeitpunkt in der gesamten Asche befunden habe. Mit den Angaben über das Sterbedatum aus den mitgeschickten Unterlagen, wurde die Aktivität in der gesamten Asche bzw. in der gesamten unveraschten Lunge berechnet. Um eine Vergleichbarkeit mit den angegeben Werten zu erhalten, wurde die Aktivität der gesamten Aschen am Todestag nach Gleichung (8) bestimmt. Bei Probe 642 wurde kein Sterbedatum angegeben, daher wurde das Datum des Erhalts der Lunge (19.10.1965) zur Berechnung verwendet. In Tabelle 7 sind die Aktivitäten in den gesamten Lungen am Messtag und am Todestag mit den Unsicherheiten aufgelistet.

4. Ergebnisse und Diskussionen

Tabelle 7: Angaben der spezifischen Aktivitäten von ^{137}Cs bezogen auf die Gesamtmasse m_{Lunge} der zugehörigen Lunge zum Zeitpunkt der Messung $A(t_1)$ und zum Zeitpunkt des Todes $A(t_0)$.

Probe	t_0	$A_{\text{spez,Lunge}}(t_1)$ [mBq/gLunge]	$u(A_{\text{spez,Lunge}}(t_1))$ [mBq/gLunge]	$A_{\text{spez,Lunge}}(t_0)$ [mBq/gLunge]	$u(A_{\text{spez,Lunge}}(t_0))$ [mBq/gLunge]
165	18.10.61	0,41	0,05	1,49	0,22
262	01.04.62	0,27	0,04	0,99	0,15
311	15.09.62	0,60	0,09	2,16	0,31
369	25.02.63	0,85	0,13	3,03	0,45
388	27.04.63	1,49	0,20	5,29	0,72
505	01.06.64	2,90	0,34	10,03	1,16
544	25.10.64	3,66	0,49	12,54	1,67
604	01.06.65	1,77	0,22	5,97	0,73
137	26.09.61	0,24	0,02	0,88	0,06
214	22.11.61	0,20	0,01	0,73	0,05
642	-	1,87	0,11	6,27	0,35

Da die Nachweis- und Erkennungsgrenze bei allen elf Proben überschritten wurde, konnten Vertrauensbereiche nach Gleichung (21) und (22) bestimmt werden. Die Quantile betragen $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa (1 + \gamma/2)$ und $q = \kappa (1 - \gamma/2)$.

$$x_O = A_{\text{Tod}} + k_p \cdot u(A_{\text{Tod}}) \quad (21)$$

$$x_U = A_{\text{Tod}} - k_q \cdot u(A_{\text{Tod}}) \quad (22)$$

Tabelle 8 zeigt die bestimmten Vertrauensbereiche, sowie die Ergebnisse, die nach dem Tod direkt in der gesamten Asche gemessen wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass ^{137}Cs in den Größenordnungen gemessen wurden, wie bereits vor ca. 60 Jahren. Einige Werte weichen trotz der gebildeten Vertrauensintervalle von den berechneten Werten ab. Da allerdings bei den dokumentierten Werten keine Unsicherheit bestimmt wurden, kann der Fehler der vorhandenen Aktivitäten nicht abgeschätzt werden.

In Diagramm 1 und Diagramm 2 werden die gemessenen spezifischen Aktivitäten von ^{137}Cs bezogen auf das Lungengewebe mit den von Schönfeld bestimmten Werten verglichen. Mit der Auftragung der spezifischen Aktivitäten von ^{144}Ce gegen die spezifischen Aktivitäten von ^{137}Cs kann die Abweichung der beiden ^{137}Cs -Werte abgeschätzt werden. Während bei Probe 369 der von Schönfeld angegebene Wert innerhalb der Unsicherheiten des gemessenen Wertes liegt, weichen die Werte der übrigen Proben voneinander ab.

4. Ergebnisse und Diskussionen

Tabelle 8: Aktivitäten der gesamten Lungenaschen zum Zeitpunkt des Todes $A(t_0)$ und zugehörige Vertrauensbereiche des ^{137}Cs , sowie die von Schönfeld dokumentierten, auf den Todeszeitpunkt zurückgerechneten Aktivitäten.

Probe	$A_{\text{Asche}}(t_0)$ [Bq]	u. VB [Bq]	o. VB [Bq]	$A_{\text{dok}}(t_0)$ [Bq]
165	1,19	0,84	1,54	n.n.
262	0,99	0,70	1,27	4,2
311	3,35	2,42	4,28	5,7
369	2,12	1,50	2,74	1,8
388	6,61	4,85	8,37	4,7
505	6,52	5,04	8,00	n.n.
544	13,79	10,20	17,38	n.n.
604	4,77	3,63	5,91	n.n.
137	0,75	0,64	0,85	n.n.
214	0,58	0,50	0,66	1,9
642	4,39	3,91	4,87	n.n.

Die höchste Abweichung liegt bei Probe 262 vor. Die ^{137}Cs -Werte in Diagramm 2 sollten sich mit der Annahme, dass ähnliche Messwerte wie bei Schönfeld erwartet werden, einer Geraden annähern. Diese ist hier nicht zu erkennen. Die Gründe dafür können einerseits die oben aufgeführten, fehlenden Unsicherheiten von Schönfeld sowie auch die verwendeten, veralteten Messmethoden sein. Die gammaspektrometrischen Messungen wurden damals Kanal für Kanal durchgeführt. Diese mussten manuell umgestellt werden. Die daraus resultierenden Fehler sind heute nicht abschätzbar. Die aktuellen Messungen wurden hingegen mit zertifizierten Referenzmaterialien durchgeführt und nach den aktuellsten DIN-Normen ausgewertet.

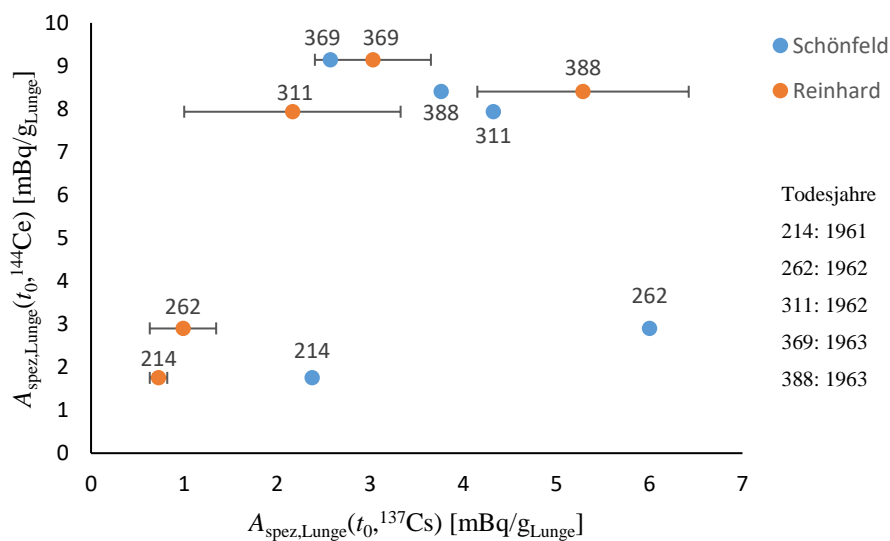


Diagramm 1: Auftragung der vorgegebenen, spezifischen Lungenaktivitäten von ^{144}Ce von Schönfeld zum Todeszeitpunkt gegen die vorgegebenen und bestimmten, spezifischen ^{137}Cs -Aktivitäten in der Lunge.

4. Ergebnisse und Diskussionen

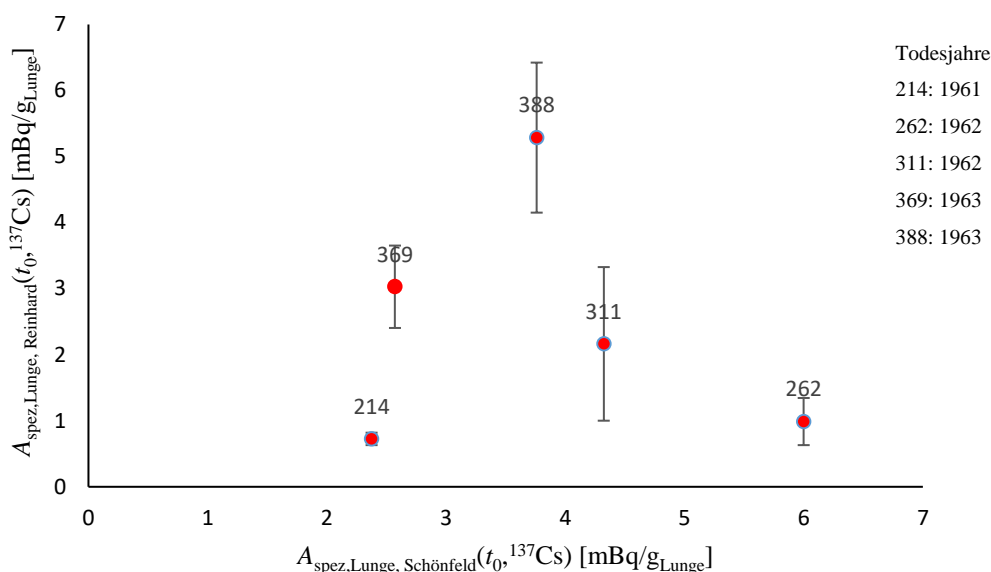


Diagramm 2: Auftragung der gemessenen, spezifischen Lungenaktivitäten von ^{137}Cs zum Todeszeitpunkt gegen die von Schönfeldbestimmten, spezifischen ^{137}Cs -Aktivitäten in der Lunge.

Eine Tendenz der Abweichung ist bei einer Anzahl von fünf Proben schwer erkennbar. Die ersten drei der fünf Schönfeld-Werte (Probe 214, 262, 311) liegen oberhalb der aktuell gemessenen Werte, während nur ein Wert (Probe 369) im angegeben Fehlerintervall liegt und ein weiterer (Probe 388) den gemessenen Werten unterschreitet. Eine Abschätzung, ob ein systematischer Fehler zugrunde liegt, geschaltet sich daher als schwierig.

Alle ^{137}Cs -Aktivitäten sind jedoch aufgrund der Probenvorbereitung kritisch zu betrachten. Es ist möglich, dass sich ein Teil des Cäsiums aufgrund der hohen Flüchtigkeit während des Verbrennungsprozesses aus der Probe verflüchtigt hat und somit sowohl die Schönfeld-Werte als auch die aktuellen die wahre Aktivität zum Todeszeitpunkt unterschätzt. In Green *et al.* [40] werden die Verluste durch Veraschung untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass der Verlust von ^{137}Cs sowohl von der Temperatur als auch von der Dauer, die die Proben im Ofen verbracht haben, abhängt. Nach einem Tag bei 620 °C im Ofen haben sich 30 % des Radiocäsiums verflüchtigt, während nach sechs Tagen nur noch 10 % des anfänglichen Gehaltes vorhanden sind. Bei Temperaturveränderung ist ab 490 °C ein Verlust von 4 bis 5 % des ^{137}Cs zu erkennen. Der höchste Verlust wurde bei 670 °C mit 37 % verzeichnet. Über den durchgeführten Veraschungsprozess liegen allerdings keine Informationen vor.

4. Ergebnisse und Diskussionen

Da es sich bei ^{137}Cs um ein Radionuklid der Absorptionsklasse F handelt, gilt es als ein Nuklid, das sich schnell im ganzen Körper verteilt. Der Übergang vom Atemtrakt ins Blut erfolgt mit einer Halbwertszeit von 10 Minuten, was bedeutet, dass nach etwa eineinhalb Stunden das gesamte Radiostrontium ins Blut übergegangen sein müsste. Die Ergebnisse zeigen, dass die Menschen kurz vor ihrem Tod noch ^{137}Cs eingeatmet haben müssen, da es auch noch in höheren Aktivitäten (13,79 Bq) vorlag. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass das Radiocäsium an Partikel adsorbiert ist und diese im Lungengewebe zurückgehalten wurden. Außerdem wird im Modell der ICRP der Weg vom Blut in die Lunge nach einer Verteilung im Körper nicht betrachtet. Es könnte daher auch möglich sein, dass ein Teil des ^{137}Cs in der Lunge abgelagert wird, der zuvor nicht durch die Inhalation, sondern durch die Ingestion in den Körper aufgenommen wurde.

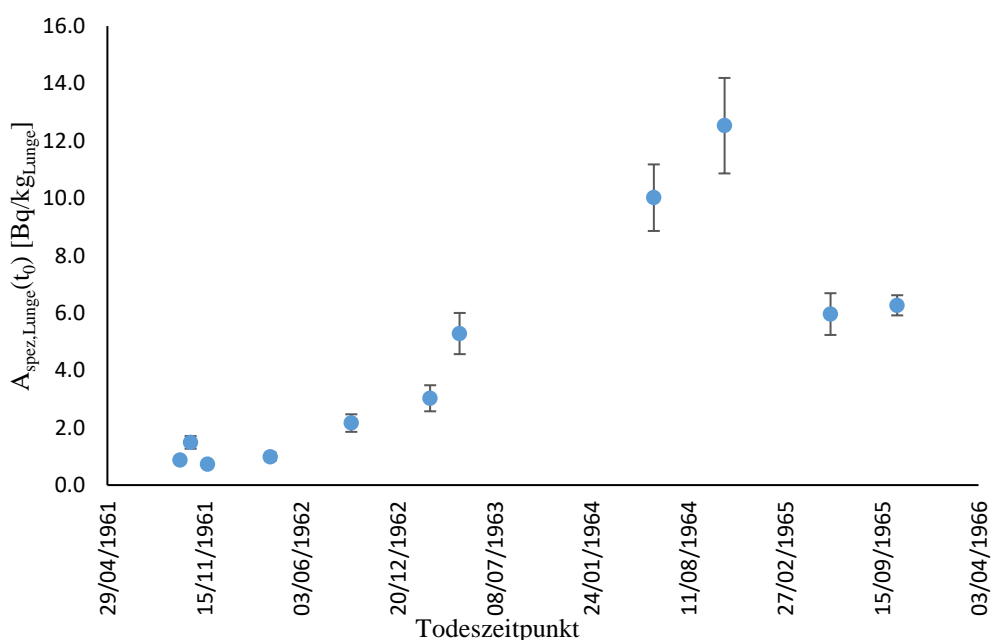
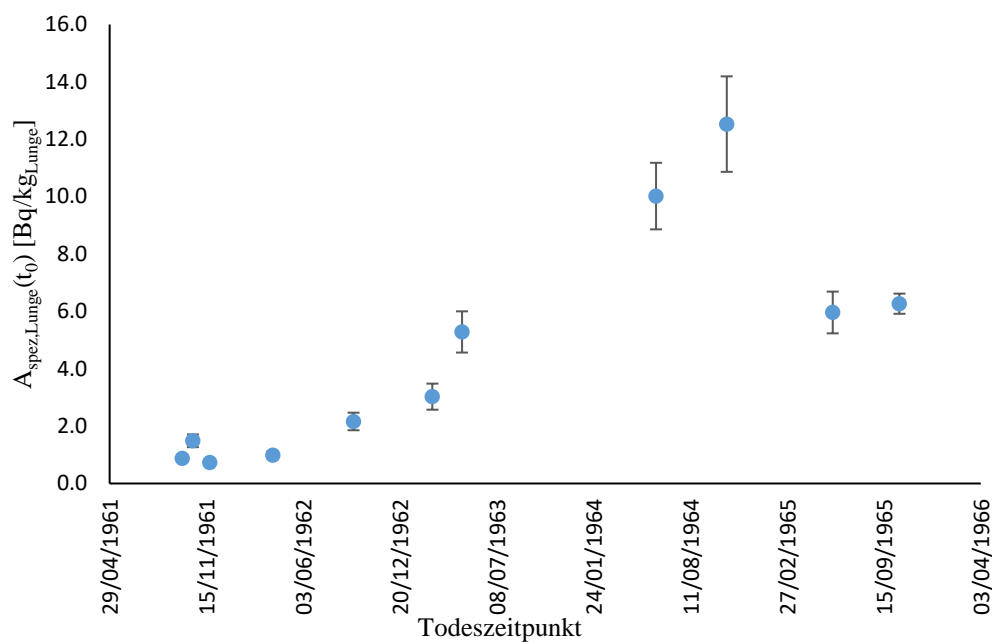


Diagramm 3: Auftragung der lungenbezogenen, spezifischen ^{137}Cs -Aktivitäten zum Todeszeitpunkt $A_{\text{spez,Lunge}}(t_0)$ gegen den Todeszeitpunkt der Patienten.

4. Ergebnisse und Diskussionen



In

Diagramm 3 wurden die abklingkorrigierten, spezifischen ^{137}Cs -Aktivitäten bezogen auf die gesamte Lunge gegen den Todeszeitpunkt aufgetragen. Zu diesem Diagramm können lediglich spekulative Aussagen gemacht werden, da die Probenmenge (zwei Proben pro Jahr) für statistisch gesicherte Informationen zu gering ist. Die Höchstwerte der spezifischen Aktivitäten treten bei den Proben 544 (12,53 Bq/kg_{Lunge}) und 505 (10,02 Bq/kg_{Lunge}) aus dem Jahr 1964 auf. Die übrigen Aktivitäten liegen unter 6,5 Bq/kg_{Lunge}. In den Jahren 1961 bis 1964 ist eine Steigung der spezifischen Aktivitäten in der Lunge erkennbar. Dies könnte auf die vermehrt durchgeführten, nuklearen Explosionen 1961 und 1963 sowie den Bombenpeak 1962 zurückgeführt werden. Zu dieser Zeit wurden große Mengen an Radionukliden freigesetzt und erst 1963 der *Partial Test Ban Treaty* abgeschlossen, der größere Freisetzungen von Radionukliden in der Atmosphäre eingrenzen sollte. Es fällt auf, dass die Höchstwerte bei diesen Proben erst ein bis zwei Jahre nach dem Bombenpeak 1962 auftreten. Die Verteilung der Radionuklide in der Atmosphäre kann bis zu einem Jahr dauern. Hinzu kommt, dass das Radiocäsium aus der Atmosphäre zurück in bodennahe Luft gelangen muss. Außerdem zerfällt das ^{137}Cs nicht so schnell, wie es in diesen Jahren nachgeliefert wurde. Somit stieg die ^{137}Cs -Aktivität in der Luft stetig an, was auch der Grund für die zeitliche Verzögerung der erhöhten Aktivitäten in den Lungen sein könnte. Nachdem die atmosphärischen Tests 1963 verboten wurden, verringerte sich die Aktivität der Spaltprodukte in der Luft. Dies ist auch in

4. Ergebnisse und Diskussionen

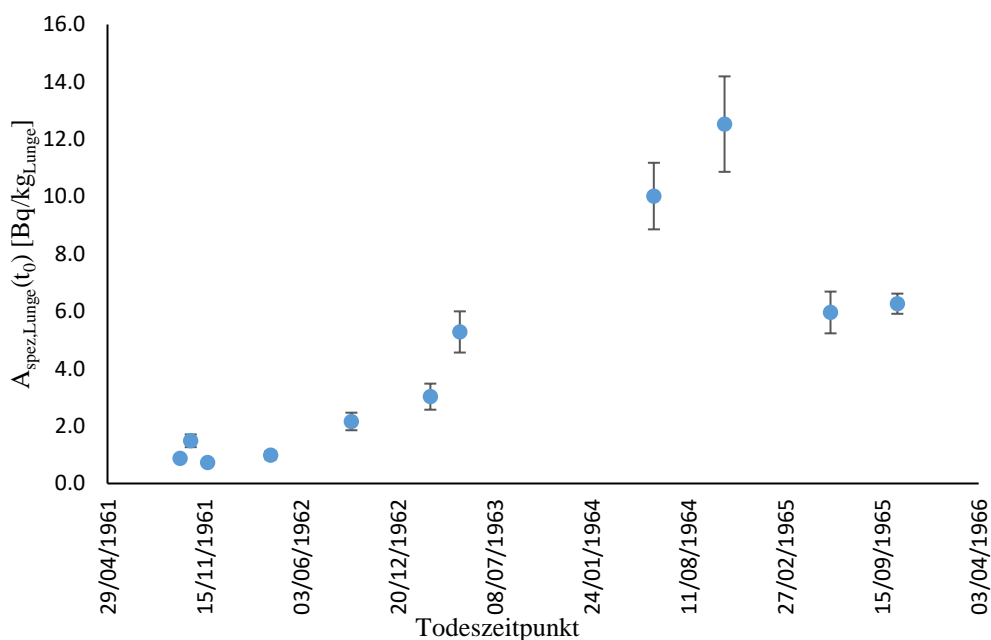


Diagramm 3 an Probe 604 (5,96 Bq/kg) und 642 (6,27 Bq/kg) erkennbar.

Eine Berechnung der damaligen Aktivitätskonzentrationen in bodennaher Luft aus den Aktivitäten und die darauffolgende Bestimmung der effektiven Folgedosen sind aufgrund vieler unbekannter Parameter nicht gesichert durchführbar. Es müssten Annahmen über den Lebensstil in der Zeit vor dem Tod gemacht werden, die das Ergebnis der Berechnung verfälschen. Außerdem muss das Modell des respiratorischen Systems der ICRP stark vereinfacht werden, um solche Berechnungen zu ermöglichen. Exemplarisch wird diese Rechnung für die höchste und niedrigste Aktivität durchgeführt.

Mit der Annahme, dass nach ICRP 8,2 % der eingeatmeten Bruttoaktivität die Lunge erreicht, lässt sich aus den bestimmten Aktivitäten eine Aktivitätskonzentration berechnen, die damals in der Luft vorgelegen haben könnte. Darüber lässt sich anschließend über Gleichung (13) mit den Inhalations-Dosiskoeffizienten $g_{h,T} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ die Organfolgedosis für Menschen bestimmen, die zur gleichen Zeit gelebt und ähnliche Aktivitäten eingeatmet haben. Der Inhalations-Dosiskoeffizient ist hier für die Atemwege und nicht explizit für die Lunge angegeben. Es ergeben sich für ^{137}Cs Organfolgedosen zwischen $0,1 \mu\text{Sv}$ (1961) und $2,2 \mu\text{Sv}$ (1964). Diese Werte lassen sich mit Literaturwerten nicht vergleichen, da häufig Dosisbeiträge angegeben werden (UNSCEAR 1982: $0,6 \mu\text{Gy}$ [41] (entspricht $0,6 \mu\text{Sv}$)). Aufgrund der vielen Vereinfachungen und der Benutzung der Inhalations-Dosiskoeffizienten, die viele Prozesse des biokinetischen Modells und unterschiedliche Parameter vereinen, sind diese Werte mit großen Unsicherheiten behaftet.

4. Ergebnisse und Diskussionen

4.2 Bestimmung der Strontiumaktivität

Die Bestimmung der Strontiumgehalte wurde mit der Ein-Fenster-Methode in der LSC durchgeführt. Die Auswertung erfolgt mit dem Programm MIKROWIN 300 SL. Die Impulse wurden über 1019 Kanäle detektiert, denen unterschiedliche Energiebereiche mit einer logarithmischen Skala zugeordnet werden. Die Auflösung ist daher im niederenergetischen Bereich am höchsten.

Da die Impulse des ^{90}Sr im Kanalbereich bis 680 und die des ^{90}Y im Bereich 681 bis 850 auftreten, wurden neben diesen beiden Bereichen auch alle Kanäle von 5 bis 1023 für die Messung verwendet.

4.2.1 Kalibriermethode - Linearitätstest

Bei der Auswertung wurde die Kalibriermethode mit externen Standards verwendet. Dafür sollte mit der Standardreihe eine Kalibriergerade erstellt und die Aktivitäten daraus bestimmt werden. Bevor aus der Geradengleichung eine Aktivität oder Konzentration eines Analyten bestimmt werden kann, muss die verwendete Methode auf ihre Anwendbarkeit untersucht werden. In diesem Fall wird die Gerade auf Linearität überprüft. Die Linearität der Kalibriergeraden wurde mit dem Mandel-Anpassungstest nach Gleichung (23) überprüft. Mit der Anzahl der Kalibrierstandards N und den Varianzen der linearen und quadratischen Funktionen $s_{e,1}^2$ und $s_{e,2}^2$ wird ein sogenannter F-Wert berechnet. Der berechnete F-Wert ist kleiner als der mit einer statistischen Sicherheit von 99 % angegebene $F_{\alpha,1,N-3}$ -Wert und die Linearität damit bestätigt.

$$F_{\text{Test}} = \frac{(N-2)s_{e,1}^2 - (N-3)s_{e,2}^2}{s_{e,2}^2} \quad (23)$$

Außerdem wurden die verwendeten Werte nach dem F-Test mit Gleichung (24) auf potentielle Ausreißer überprüft.

$$F_{\text{Test}} = \frac{(N_1-2)s_{e,1}^2 - (N_2-2)s_{e,2}^2}{s_{e,2}^2} \quad (24)$$

Alle berechneten F-Werte der einzelnen Punkte sind kleiner als der $F_{\alpha,1,N-2}$ -Wert. Es konnten daher keine Ausreißer ausgemacht werden.

4. Ergebnisse und Diskussionen

4.2.2 Charakteristische Grenzen

Für die Bestimmung der charakteristischen Grenzen für das Kalibrationsmodell wird die DIN 32645 [42] verwendet. Die Nachweis- und Erkennungsgrenzen werden anders definiert als in der DIN ISO 11929. Die Nachweisgrenze gibt in diesem Modell den geringsten Gehalt eines Analyten in einer Probe an, der mit den Fehlern $\alpha = 5\%$ und $\beta = 50\%$ qualitativ erfasst werden kann. Die sogenannte Erfassungsgrenze gibt den Analytgehalt in der Probe an, der mit den Fehlern $\alpha = \beta = 5\%$ qualitativ nachgewiesen werden kann. Die Bestimmungsgrenze ist hingegen die Nachweisgrenze in der DIN ISO 11929. Sie zeigt den kleinsten Wert an, mit dem ein Analyt mit hinreichender Sicherheit quantitativ ermittelt werden kann. Um die Auswertung überschaubar zu halten, werden in diesem Abschnitt die Grenzen durch die englischen Abkürzungen LOD (*limit of detection*) und LOQ (*limit of quantification*) ersetzt.

Nachdem die Steigung m und der y-Achsenabschnitt b der Gerade bestimmt wurden, wird die Reststandardabweichung s_y mit Hilfe von Gleichung (25) berechnet.

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \quad (25)$$

Anschließend wird ein kritischer y-Wert y_{krit} (Gleichung (26)) bestimmt, der vom Wert der t-Verteilung $t_{f,\alpha}$ mit den Freiheitsgraden f und einer Wahrscheinlichkeit $(1-\alpha)=95\%$, der Reststandardabweichung s_y , Anzahl der Standards N , Anzahl der Wiederholmessungen M sowie dem Mittelwert der x-Werte \bar{x} und der Quadratsummen der Standardabweichung SS_{xx} abhängt.

$$y_{\text{krit}} = b + t_{f,\alpha} \cdot s_y \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{M} + \frac{\bar{x}^2}{SS_{xx}}} \quad (26)$$

Mit diesem Wert, der Steigung m und dem y-Achsenabschnitt b wird die Nachweisgrenze (LOD) berechnet (Gleichung (27)). Es ist anschließend möglich, über eine Näherung die Bestimmungsgrenze (LOQ) mit Gleichung (28) zu berechnen.

$$x_{\text{NWG}} = \frac{y_{\text{krit}} - b}{m} \quad (27)$$

$$x_{\text{BG}} = 3 \cdot x_{\text{NWG}} \quad (28)$$

4. Ergebnisse und Diskussionen

4.2.3 Quantitative Ergebnisse der LSC-Ergebnisse

Da davon ausgegangen wurde, dass die Sr-Aktivität sehr gering ist, wurde nicht nur ^{90}Sr sondern auch ^{90}Y betrachtet. Die Auswertung erfolgt somit über den gesamten Bereich von Kanal 5 bis Kanal 1023. Es wurden Vierfachmessungen durchgeführt, von denen die erste Messung jeweils verworfen wurde. Die erste Messung startete nach einer Stunde Wartezeit, um Interferenzen durch Anregung durch den Transport oder durch beim Schüttelprozess gebildete Blasen zu vermeiden.

Zuerst wurde mit den Ergebnissen der ^{90}Sr -Standardmessreihe eine Kalibriergerade erstellt, die in Diagramm 7 im Anhang zu sehen ist. Die Auswertung wurde mit MICROSOFT EXCEL 2013 nach der DIN 38 402 Teil 51 [43] durchgeführt.

Tabelle 9: Berechnete Parameter zur Kalibriergeraden.

Parameter	Berechnete Werte
m	144,10 Bq ⁻¹
b	31,30
\bar{x}	0,33 Bq
\bar{y}	78,44
s_y	0,98
N	8
s_a	0,87
LOD	0,0172 Bq
LOQ	0,0515 Bq

Nach der Bestimmung der Steigung und des Achsenabschnitts wurden die Parameter bestimmt, die zur Berechnung des LOD und LOQ benötigt werden. Alle Parameter inklusive der Werte für LOD und LOQ wurden in Tabelle 9 zusammengefasst. Anschließend wurden mit der umgestellten Geradengleichung (29)

$$x = \frac{y - m}{b} \quad (29)$$

die Aktivitäten der im LSC-Vial gemessenen Probe bestimmt und in Tabelle 10 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass in acht Proben keine messbare $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Kontamination zu finden war. Bei drei Proben konnten zum Messzeitpunkt $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Aktivitäten bestimmt werden, die oberhalb des LOD-Wertes (17,2 mBq/Vial) jedoch unterhalb des LOQ-Wertes (51,5 mBq/Vial) lagen.

4. Ergebnisse und Diskussionen

Tabelle 10: Mit der Geradengleichung bestimmte ^{90}Sr -Aktivitäten der Probenaliquote im LSC-Vial.

Proben	Counts	A_{Vial} [Bq]
Blank	33,75	-
137	34,25	$0,0172 < x < 0,0515$
165	33,25	<LOD
214	33	<LOD
262	34	$0,0172 < x < 0,0515$
311	34,75	$0,0172 < x < 0,0515$
369	33,5	<LOD
388	33,5	<LOD
505	33	<LOD
544	32,25	<LOD
604	32,25	<LOD
642	33,5	<LOD

Die auf den Messzeitpunkt bezogenen, spezifischen Aktivitäten dieser Proben liegen zwischen $28,3 \text{ Bq/kg}_{\text{Asche}}$ und $84,9 \text{ Bq/kg}_{\text{Asche}}$. Bezogen auf die Gesamtmasse der Lunge und zum Zeitpunkt der Messung liegen die spezifischen Aktivitäten zwischen $0,83 \text{ Bq/kg}_{\text{Lunge}}$ und $2,50 \text{ Bq/kg}_{\text{Lunge}}$. Nach der Durchführung einer Abklingkorrektur konnten für die spezifischen Aktivitäten in der Lunge zum Zeitpunkt des Todes Werte von $3,28$ bis $9,88 \text{ Bq/kg}_{\text{Lunge}}$ bestimmt werden. Da ^{90}Sr nicht Teil der radiochemischen Untersuchungen vor ca. 60 Jahren gewesen ist, gibt es keine zu vergleichenden Werte. Radiostrontium entsteht wie Radiocäsium bei der Spaltung von schweren Kernen und verteilt sich bei atmosphärischen, nuklearen Explosionen in der gesamten Atmosphäre. In der Literatur wird beschrieben, dass das Aktivitätsverhältnis von $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ in der Luft und bei der Deposition bei ca. 1,6 [41] liegt. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass bei einer Inhalation von ^{137}Cs auch ein gewisser Anteil ^{90}Sr eingeatmet wird. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass sich kaum oder nur sehr wenig ^{90}Sr im Lungengewebe befunden haben.

Zum einen ist es möglich, dass sich Strontium in der Luft anders verhält als Cäsium. Dabei könnte es durch unterschiedlich chemisches Verhalten zur vermehrten Adsorption an Aerosolpartikel kommen, die sich hauptsächlich im extrathorakalen Kompartiment (ET_1) in den Schleimhäuten absetzen. Diese werden direkt wieder ausgeschieden oder in den Gastrointestinaltrakt abgeleitet und gelangen somit nicht in die Lunge. Eine weitere Möglichkeit bezieht das biokinetische, das respiratorische System betreffende Modell der *International Commission on Radiological Protection* (ICRP) [2] ein. Darin wird beschrieben, wie schnell Radionuklide zwischen den einzelnen Bestandteilen der Lunge

4. Ergebnisse und Diskussionen

und über das Blut zu anderen Organen transportiert werden und wie lange das jeweilige Nuklid mit welchem Anteil in der Lunge verbleibt. Die Verteilung im Körper nach Aufnahme ins Blut ist für Strontiumverbindungen sehr komplex und bedarf daher speziellen Funktionen, die aus dem biokinetischen Modell abgeleitet werden können.

Für die Inhalation können anhand von Absorptionsklassen Vermutungen aufgestellt werden, warum Strontium nur in wenigen Lungen nachgewiesen und in keiner Probe quantifizierbar war. Die Einteilung wird für jede Elementverbindung spezifisch betrachtet. So wird Strontiumtitanat (SrTiO_3) in die Absorptionsklasse S (*slow*) eingeteilt, während alle übrigen Verbindungen des Strontiums der Klasse F (*fast*) zugeordnet werden. [1] Dabei wird unterschieden, welcher Anteil mit welcher Halbwertszeit von einem Kompartiment des Atemtraktes in das Blut übergeht. S-Klasse-Verbindungen teilen sich auf in 0,1 % mit einer Halbwertszeit von 10 Minuten und 99,9 %, die nach 7000 Tagen, also ca. 19 Jahren, zur Hälfte ins Blut übergegangen sind. [1] Bei den Verbindungen der F-Klasse haben 100 % des absorbierten Anteils eine Halbwertszeit von 10 Minuten. [1] Dies könnte erklären, dass kaum Strontium nachgewiesen wurde. Bei der Annahme eines vollständigen Übergangs der Verbindungen nach ca. zehn Halbwertszeiten, wäre die Lunge nach 100 Minuten frei von jeglichem Radiostrontium. Ebenfalls davon ausgehend, dass Menschen, die im Sterben liegen, gezwungenermaßen bettlägerig sind und nicht vor die Tür treten, erfolgte in den letzten Tagen vor dem Tod eine reduzierte Inkorporation von radioaktiven Strontium. Das vorher eingeatmete Radiostrontium könnte sich daher über die Blutbahnen in andere Gewebe und Knochen verteilt haben. Eine gesicherte Aussage kann nur nach einer Analyse anderer Organe oder der Knochen der untersuchten Menschen gemacht werden.

4. Ergebnisse und Diskussionen

4.3 Bestimmung der Plutoniumaktivität

Die Auswertung der Alpha-Spektren sowie die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erfolgte nach der DIN ISO 11929. ^{239}Pu und ^{240}Pu werden in der α -Spektrometrie gemeinsam ausgewertet, da ihre Linien mit 5,157 MeV (70,77 %) für das ^{239}Pu und 5,160 MeV (72,80 %) für das ^{240}Pu nicht unterschieden werden können.

4.3.1 Modell der Auswertung

Zuerst wurden die Nettoimpulse des Tracers N_T und der Plutoniumisotop N_{Pu} sowie deren Unsicherheiten $u(x)$ mit Gleichung (30) bis (33) bestimmt. Dafür werden die Counts des Untergrund $n_{T,0}$ und $n_{P,0}$ von den Bruttoimpulse des Tracers n_T und der Probe n_P abgezogen und mit den Verhältnissen der Messzeiten multipliziert. Da die Messzeit für die Proben und den Untergrund gleichlang war, kann dieser Term weggelassen werden.

$$N_T = n_T - n_{T,0} \cdot \left(\frac{t_T}{t_0}\right) \quad (30)$$

$$N_{\text{Pu}} = n_P - n_{P,0} \cdot \left(\frac{t_P}{t_0}\right) \quad (31)$$

$$u(N_T) = n_T + n_{T,0} \cdot \left(\frac{t_T}{t_0}\right)^2 \quad (32)$$

$$u(N_{\text{Pu}}) = n_P + n_{P,0} \cdot \left(\frac{t_P}{t_0}\right)^2 \quad (33)$$

Anschließend wird über die Masse der Probe m_P eine spezifische Aktivität für jede Probe und jedes Plutoniumisotop berechnet.

$$A_{\text{spez,Pu}} = V_T \cdot A_T \cdot \frac{k_T}{k_x} \cdot \frac{1}{N_T} \cdot \frac{N_P}{m_P} \cdot \frac{p_T}{p_P} = w \cdot \frac{N_P}{m_P} \cdot \frac{p_T}{p_P} \quad (34)$$

V_T ist das Volumen des Tracers, A_T dessen Aktivitätskonzentration. k_T und k_x sind die Korrekturfaktoren für die Wartezeit zwischen Trennung und Messzeit. Diese Parameter können als Kalibrierfaktor w zusammengefasst werden, der auch für die Berechnung der charakteristischen Grenzen verwendet wird. p beschreibt die Emissionswahrscheinlichkeiten der betrachteten Radionuklide. Die Formel zur Berechnung der Unsicherheiten für die spezifische Aktivität und dem Kalibrierfaktor befindet sich im Anhang E (Gleichung 42 und 43).

4. Ergebnisse und Diskussionen

Die Berechnung der Erkennungsgrenze erfolgt über Gleichung (35) mit der Standardunsicherheit $u(\tilde{A})$ in Gleichung (36). Für das Signifikanzniveau von α wurden 5 % gewählt, sodass für das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalerteilung gilt. Außerdem wurde eine Blindwertkorrektur durchgeführt, da sich die Analyten ebenfalls im Tracer befinden. Dafür wurde die Aktivität der Analyten $A_{x,B}$ auf 1 mL Tracer durch Messungen von Blindwerten genormt und mit verrechnet. Auch die berechneten Ergebnisse wurden blindwertkorrigiert.

$$x_{EG} = k_{1-\alpha} \cdot u(\tilde{A} = 0) \quad (35)$$

$$u(\tilde{A} = 0)^2 = w^2 \left(\frac{V_T A_{x,B}}{w} + \frac{np t_0}{t_p} \left(1 + \frac{t_0}{t_p} \right) \right) + \left(\frac{V_T A_{x,B}}{w} \right)^2 u(w)^2 + V_T^2 u(A_{x,B})^2 \quad (36)$$

Die Nachweisgrenze (Gleichung (37)) wird iterativ und über die Erkennungsgrenze bestimmt. Mit $\beta = 5 \%$ gilt $k_{1-\beta} = 1,645$.

$$x_{NWG} = x_{EG} + k_{1-\beta} \sqrt{\frac{u(w)^2}{w^2} + \left(w + \frac{2u(w)^2 V_T A_{x,B}}{w^2} \right) x_{NWG} + u(\tilde{A})^2} \quad (37)$$

4.3.2 Quantitative Ergebnisse für Plutonium

Die Blindwert-korrigierten spezifischen Aktivitäten für ^{239}Pu und ^{240}Pu werden über die Aktivität und die eingesetzten Probenmassen berechnet. Sie liegen ausnahmslos alle unterhalb der Erkennungsgrenzen. Tabelle 11 zeigt, wie hoch die charakteristischen Grenzen liegen.

Tabelle 11: Alphaspektrometrisch bestimmte Aktivitäten der Aschenaliquote mit Angaben der charakteristischen Grenzen.

Probe	$A_{\text{Ali}}(^{239+240}\text{Pu})$ [mBq]	x_{EG} [mBq]	x_{NWG} [mBq]
137	< x_{EG}	1,83	4,20
165	< x_{EG}	1,49	3,40
214	< x_{EG}	4,76	12,17
262	< x_{EG}	1,35	3,22
311	< x_{EG}	1,59	3,86
369	< x_{EG}	1,81	4,17
388	< x_{EG}	0,97	2,25
505	< x_{EG}	1,73	3,97
544	< x_{EG}	1,04	2,43
604	< x_{EG}	1,15	2,70
642	< x_{EG}	2,80	6,51

4. Ergebnisse und Diskussionen

Über die charakteristischen Grenzen lassen sich Aktivitäten bestimmen, die sich maximal in den Aschen bzw. den Lungen befinden können. Über die berechnete spezifische Aktivität und den Verdünnungsfaktor von den Massen der gesamten Aschen und Lungenmassen lassen sich spezifische Aktivitäten bezogen auf die gesamte Lunge $A_{\text{spez,Lunge}}$ berechnen. Diese werden in Tabelle 12 dargestellt. Für alle Proben wurde über die Erkennungsgrenze eine maximale spezifische Aktivität bestimmt. Mit Halbwertszeiten von 6.561 Jahren für das ^{240}Pu und 24.110 Jahren im Falle des ^{239}Pu sind keine Abklingkorrekturen notwendig.

Tabelle 12: Berechnete, maximale $^{239+240}\text{Pu}$ -Aktivität bezogen auf die gesamte Asche und die daraus resultierende spezifische Aktivität für $^{239+240}\text{Pu}$ in der Lunge.

Probe	$A_{\text{Asche}}(^{239+240}\text{Pu})$ [mBq]	$A_{\text{spez,Lunge}}(^{239+240}\text{Pu})$ [mBq/kg _{Lunge}]
137	< 49,6	< 58,3
165	< 35,6	< 44,5
214	< 118,6	< 148,3
262	< 60,0	< 60,0
311	< 99,7	< 64,3
369	< 65,9	< 94,2
388	< 58,4	< 46,7
505	< 54,8	< 84,4
544	< 47,2	< 42,9
604	< 51,2	< 64,0
642	< 94,0	< 134,3

In Hamrick *et al.* [20] wird beschrieben, dass das menschliche Gewebe und die Knochen in Boston und Winchester, Massachusetts, nach einer Autopsie auf ^{239}Pu untersucht wurden. Da der Breitengrad von Winchester und Boston (42 °) im gleichen Bereich wie der Wiener (48 °) liegt und sich die Radionuklide nach einem Kernwaffentest entlang der Breitengrade verteilen, können Vergleiche zu den hier bestimmten Ergebnissen vorgenommen werden. Für das Lungengewebe wurden in Massachusetts von August 1965 bis Juli 1966 spezifische Aktivitäten von 0,14 bis 1,13 pCi/kg_{Lunge} (5,18 bis 41,81 mBq/kg_{Lunge}) bestimmt. Die Leber zeigte ^{239}Pu -Werte in gleicher Größenordnung. In anderen Geweben und den Knochen konnte kaum Plutonium nachgewiesen werden, was dafür spricht, dass sich Plutonium hauptsächlich in den Organen Leber und Lunge ansammelt.

Im Vergleich dazu liegen die hier bestimmten Ergebnisse der spezifischen Aktivität von ^{239}Pu und ^{240}Pu im Bereich der oberen angegebenen Grenze und deutlich darüber. Da die Werte aus der Erkennungsgrenze berechnet wurden, kann eine Überschätzung der wahren Aktivität vorliegen. Die hohen Erkennungsgrenzen resultieren aus zu kleinen

4. Ergebnisse und Diskussionen

Countzahlen für den Tracerpeak, die im Kalibrierfaktor w verrechnet werden und anschließend in die Berechnung der Erkennungsgrenzen x_{EG} mit einfließen. Die niedrige Anzahl der Counts kann mit der Probenvorbereitung zusammenhängen. Während der Festphasenextraktion kann es hierbei zum Verlust des Analyten gekommen sein.

Eine weitere Erklärung wäre, dass die in Hamrick *et al.* [20] spezifische Aktivität nur für ^{239}Pu angegeben wurde. In den hier vorliegenden Messungen konnten ^{239}Pu (5,157 MeV / 5,144 MeV) und ^{240}Pu (5,168 MeV / 5,124 MeV) aufgrund der ähnlichen Alphaenergien nicht unterschieden werden. Die spezifische Aktivität in Tabelle 12 bezieht sich daher auf beide Radionuklide.

4. Ergebnisse und Diskussionen

4.4 Bestimmung der Uranaktivität

Die Uranaktivität wurde exemplarisch für drei Proben mittels Alphaspektrometrie und für zehn Proben mit der ICP-QQQ-MS gemessen. Die Aliquote der massenspektrometrischen Messungen wurden aus den vereinigten Lösungen der Sr-Festphasenextraktion entnommen, während für die Alphaspektrometrie die Lungenaschen erneut verascht wurden, um Störkomponente zu entfernen. Die Proben wurden alle auf ^{235}U und ^{238}U untersucht. Bei den alphaspektrometrischen Messungen wurde auch der Anteil des ^{234}U bestimmt.

4.4.1 Bestimmung mit Alphaspektrometrie

Die Auswertung sowie die Bestimmung der charakteristischen Grenzen erfolgte wie beim Plutonium nach der DIN ISO 11929 [39]. Die spezifische Aktivität für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U bezogen auf die Aliquoten werden in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Spezifische Aktivitäten und charakteristische Grenzen für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in den gemessenen Aschenaliquoten.

Probe	$A_{\text{spez,Asche}}(^{234}\text{U})$ [Bq/kg_{Asche}]	x_{EG} [Bq/kg_{Asche}]	x_{NWG} [Bq/kg_{Asche}]
137	6,50 ± 0,82	1,16	1,85
544	< x_{EG}	1,42	2,60
642	4,70 ± 0,61	0,62	1,13

Probe	$A_{\text{spez,Asche}}(^{235}\text{U})$ [Bq/kg_{Asche}]	x_{EG} [Bq/kg_{Asche}]	x_{NWG} [Bq/kg_{Asche}]
137	< x_{EG}	0,26	0,64
544	< x_{EG}	0,82	1,77
642	< x_{EG}	0,36	0,77

Probe	$A_{\text{spez,Asche}}(^{238}\text{U})$ [Bq/kg_{Asche}]	x_{EG} [Bq/kg_{Asche}]	x_{NWG} [Bq/kg_{Asche}]
137	6,40 ± 0,75	0,36	0,79
544	1,30 < x < 2,43	1,30	2,43
642	4,73 ± 0,61	0,56	1,06

Es fällt auf, dass die spezifischen Aktivitäten in den Aschenaliquoten sehr unterschiedlich sind. Während die Proben 137 und 642 die Erkennungs- und Nachweisgrenzen deutlich überschreiten, liegen die Werte für Probe 544 im Falle des ^{234}U und ^{235}U unterhalb der Erkennungsgrenze sowie für ^{238}U zwischen den beiden charakteristischen Grenzen. Beim Vergleich der spezifischen Aktivität und den Todeszeitpunkten der Menschen scheint es keine zeitliche Abhängigkeit in Bezug auf die Hochphase der Nuklearwaffentests zu

4. Ergebnisse und Diskussionen

geben. Außerdem konnten aufgrund zu niedriger ^{235}U -Aktivitäten keine $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse bestimmt werden, die Auskunft über die Herkunft des Urans geben könnten. Allerdings können für die Lunge 137 und 642 ein Verhältnis für ^{234}U und ^{238}U bestimmt und darüber Informationen über die Beschaffenheit des Urans in dem Gewebe erhalten werden. Für die Lunge 137 wurde ein Verhältnis von 1,01, für die Probe 642 0,99 bestimmt. Ein Verhältnis nahe 1 zeigt, dass sich ein säkulares Gleichgewicht eingestellt hat. Außerdem konnte damit nachgewiesen werden, dass es sich nicht um hochangereichertes Uran, das ebenfalls einen höheren ^{234}U -Anteil aufweist, handelt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Uranverbindungen in den Proben um inhalierte Staub- oder Aerosolpartikel handelte.

Die berechneten, spezifischen Aktivitäten der Aschenaliquote wurden in Aktivitäten bezogen auf die gesamte Lunge umgerechnet. Die berechneten Werte sind in Tabelle 14 zu sehen. Für die Werte, die unterhalb der Erkennungsgrenze oder zwischen beiden Grenzen liegen, wurden die Erkennungs- und Nachweisgrenzen als Ausgangswert genommen, um eine Unterschätzung der Aktivität zu vermeiden.

Tabelle 14: Bestimmte Uranaktivitäten pro Gesamtlunge.

Probe	$A_{\text{Lunge}}(^{234}\text{U})$ [mBq]	$A_{\text{Lunge}}(^{235}\text{U})$ [mBq]	$A_{\text{Lunge}}(^{238}\text{U})$ [mBq]
137	$47,12 \pm 5,92$	$< 1,87$	$46,40 \pm 5,47$
544	$< 16,22$	$< 9,36$	$< 27,67$
642	$39,69 \pm 5,12$	$< 3,02$	$39,96 \pm 5,11$

4.4.2 Uranbestimmung mittels ICP-QQQ-MS

Die Auswertung der massenspektrometrischen Messungen wurde nach der DIN 32645 durchgeführt. Die Angaben der Nachweis-, Erkennungs- und Bestimmungsgrenze wurden wie in Abschnitt 4.2.2 mit LOD und LOQ angepasst. Es wurde auf ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U untersucht. Dafür wurden ein Heliumstrom von 0,5 mL/min und ein Lachgasanteil von 5 % eingestellt.

Die Messungen für ^{234}U erbrachten keine Ergebnisse, daher wird dieses Radionuklid in den folgenden Berechnungen und Diskussion nicht behandelt.

Zuerst wurde aus den Messungen der sieben Standards Kalibriergeraden für ^{235}U , ^{238}U und dem mit Lachgas verschobenen $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$ (Masse 254) erstellt, deren Geradengleichung in Gleichung (38) bis (40) zu sehen ist.

4. Ergebnisse und Diskussionen

Tabelle 15: Angaben der Parameter der drei Kalibriergeraden zur Bestimmung von ^{235}U , ^{238}U und $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$.

Parameter	^{235}U	^{238}U	$^{238}\text{U}^{16}\text{O}$
m	13,39 ppt ⁻¹	454,84 ppt ⁻¹	35,00 ppt ⁻¹
b	-1,90	-133,31	104,91
\bar{x}	11,15 ppt	61,00 ppt	69,66 ppt
\bar{y}	147,34	27614,29	2543,24
s_y	5,63	363,05	219,37
N	3	7	6
s_a	0,29	1,06	0,65
LOD	0,11 ppt	7,02 ppt	52,84 ppt
LOQ	0,32 ppt	21,05 ppt	158,51 ppt

$$^{235}\text{U}: y = 13,385x - 1,898 \quad (38)$$

$$^{238}\text{U}: y = 454,84x - 133,31 \quad (39)$$

$$^{238}\text{U}^{16}\text{O}: y = 35,001x + 104,91 \quad (40)$$

Die zugehörigen Diagramme wurden in den Anhang B eingefügt. Für die ^{235}U -Kalibration wurde eine 3-Punkte-Kalibration verwendet, da in den geringer konzentrierten Uran-Standards der ^{235}U -Anteil zu niedrig war. Aus dem gleichen Grund wurde der erste Standard auch für die $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$ -Kalibration nicht verwendet.

Anschließend wurden die charakteristischen Grenzen wie in Abschnitt 4.2.2 bestimmt. Alle Parameter und Werte werden in Tabelle 15 zusammengefasst. Mit Hilfe der Geradengleichung (38) bis (40) können die Urangehalte für die Aliquoten bestimmt werden. Diese werden in Tabelle 16 dargestellt. Um die Werte besser mit den α -spektrometrischen Ergebnissen vergleichen zu können, werden die Konzentrationen über die spezifische Aktivität in eine Aktivität umgerechnet. Die spezifische Aktivität lässt sich über die Avogadro-Konstante N_A und der molaren Masse M wie folgt bestimmen (Gleichung (41)):

$$A_{\text{spez}} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \cdot \frac{N_A}{M} \quad (41)$$

Für das ^{235}U ergibt sich eine spezifische Aktivität von $8,01 \cdot 10^4$ Bq/g, für das ^{238}U $1,24 \cdot 10^4$ Bq/g. Mit der Umrechnung von ppt in eine Massenkonzentration (ng/g) und der Bestimmung des Massenanteils vom Uran in der gesamten Asche lässt sich schließlich eine Aktivität für die Proben berechnen. Anschließend wurde die Aktivität auf die ganze Lunge berechnet. Eine Korrektur der Aktivität ist aufgrund der langen Halbwertszeiten der Uranisotope nicht notwendig und wurde daher nicht durchgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussionen

Da die Ergebnisse der $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$ - Messung unterhalb des LOD liegen, werden nur die Werte der ^{235}U - und ^{238}U -Messung verwendet. Außerdem wird bei den Proben, deren Ergebnisse zwischen dem LOD und LOQ liegen, der LOQ-Wert und für ^{235}U der Probe 388 der LOD-Wert zur Berechnung der Aktivitäten genommen. Tabelle 17 fasst die Ergebnisse der Aktivitäten für alle Probenaschen und zugehörigen Lungen zusammen, die jeweiligen Vertrauensbereiche werden im Folgenden bestimmt..

Tabelle 16: Konzentration von ^{235}U , ^{238}U und $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$ in den MS-Aliquoten.

Probe	$c(^{235}\text{U})$ [ppt]	$c(^{238}\text{U})$ [ppt]	$c(^{238}\text{U}^{16}\text{O})$ [ppt]
137	0,49	56,48	$52,84 < x < 158,51$
214	$0,11 < x < 0,32$	14,62	<LOD
262	$0,11 < x < 0,32$	21,98	<LOD
311	$0,11 < x < 0,32$	$7,02 < x < 21,05$	<LOD
369	$0,11 < x < 0,32$	36,44	<LOD
388	<LOD	$7,02 < x < 21,05$	<LOD
505	$0,11 < x < 0,32$	26,07	<LOD
544	$0,11 < x < 0,32$	$7,02 < x < 21,05$	<LOD
604	<LOD	$7,02 < x < 21,05$	<LOD
642	$0,11 < x < 0,32$	37,31	<LOD

Tabelle 17: Aktivitäten für ^{235}U und ^{238}U in den Gesamtaschen.

Probe	t_0	$A_{\text{Asche}}(^{238}\text{U})$ [mBq]	$A_{\text{Asche}}(^{235}\text{U})$ [mBq]
137	26.09.1961	31,69	0,27
214	22.11.1961	9,49	< 0,20
262	01.04.1962	25,61	< 0,29
311	15.09.1962	< 35,33	< 0,43
369	25.02.1963	34,33	< 0,24
388	27.04.1963	< 33,05	< 0,13
505	01.06.1964	20,11	< 0,19
544	25.10.1964	< 23,37	< 0,29
604	01.06.1965	< 23,61	< 0,09
642	17.10.1965	30,30	< 0,21

Auch bei den massenspektrometrisch bestimmten Uranaktivitäten bestehen große Unterschiede zwischen den Proben. Jedoch ist kein Trend in Abhängigkeit von der Anzahl der stattgefundenen Tests in dem Todesjahr erkennbar, was dafür spricht, dass das inhalierte Uran nicht mit den Kernwaffentests in Verbindung steht.

Das $^{235}\text{U}/\text{U}_{\text{ges}}$ -Atomverhältnis der berechneten Massen konnte nur für die Probe 137 bestimmt werden, da bei allen anderen Proben die Konzentration unterhalb des LOQ

4. Ergebnisse und Diskussionen

lagen. Die Probe 137 hat einen ^{235}U -Anteil von 0,87 %. Das bedeutet, es handelt sich hierbei nicht um angereichertes Uran, welches zum Bau einer Kernwaffe verwendet wird, sondern um Natururan (0,72 %). Es könnte sich dabei um vom Boden aufgewirbelte Uranpartikel handeln, die lange im Voraus eingeatmet wurden und sich in der Lunge angesammelt haben.

Da die Nachweis- und Erkennungsgrenzen nur bei Probe 137 und 642 im Falle ^{238}U -Isotope in beiden Messungen überschritten wurden, kann ein Vergleich der beiden Messmethoden anhand dieser Proben erfolgen. Bei der massenspektrometrischen Bestimmung wurde für Probe 137 ^{238}U -Aktivität von 31,69 mBq und für Probe 642 30,30 mBq in den gesamten Lungen berechnet. Für diese und weitere Werte, die oberhalb der charakteristischen Grenzen lagen, wurden Vertrauensbereiche nach Gleichung (42) nach DIN 38 402 Teil 51 [43] bestimmt, die in Tabelle 18 gezeigt werden. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz gilt für den Vertrauensbereich $VB(\hat{x})$ eines über eine Kalibrierfunktion bestimmtes Analysenergebnis \hat{x} :

$$\hat{x}_{1,2} = \hat{x} \pm \frac{s_y}{b} t_{f_1;P} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{\hat{n}} + \frac{(\hat{y} - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (42)$$

Für den Tabellenwert der t-Verteilung $t_{f_1;P}$ gilt $f_1 = N - 2$ und $P = 95\%$. Für Einfachanalysen wird $\hat{n} = 1$ gesetzt.

Tabelle 18: Vertrauensbereiche für die über Massenspektrometrie bestimmte ^{238}U -Aktivität in den Gesamtlungen 137 und 642 im Vergleich mit den Ergebnissen der Alphaspektrometrie.

Probe	$A_{\text{Lunge,MS}}$ [mBq]	o. $VB_{\text{Lunge,MS}}$ [mBq]	u. $VB_{\text{Lunge,MS}}$ [mBq]	$A_{\text{Lunge},\alpha}$ [mBq]
137	31,69	32,94	30,44	$46,40 \pm 5,47$
214	9,49	10,94	8,05	-
262	25,61	28,20	23,02	-
369	34,33	36,42	32,23	-
505	20,11	21,82	18,39	-
642	30,30	32,10	28,49	$39,96 \pm 5,11$

Die Messungen mit der ICP-QQQ-MS und der Alphaspektrometrie liefern Ergebnisse in der gleichen Größenordnung. Mit der Einbeziehung des Fehlers und Betrachtung der Vertrauensintervalle besteht bei Probe 642 ein Unterschied von 2,75 mBq. Die beiden Aktivitäten von Probe 137 liegen hingegen ca. 8 mBq auseinander. Für eine genauere Bestimmung des wahren Wertes können im Falle der Massenspektrometrie Mehrfachmessungen der einen Probe durchgeführt werden oder mehrere Aliquote

4. Ergebnisse und Diskussionen

gemessen werden. Die Alphaspektrometrie kann durch die Präparation mehrerer Edelstahlplättchen an Genauigkeit gewinnen.

Beide Methoden haben Vor- und Nachteile. Während in der ICP-QQQ-MS das ^{234}U nicht detektiert wird, konnte in der Alphaspektrometrie das ^{235}U nicht ausreichend gemessen werden. Die Bestimmung von den Anteilen und Verhältnissen war daher nicht bei beiden Methoden möglich. Die Probenpräparation gestaltete sich jedoch bei der Massenspektrometrie deutlich einfacher und weniger aufwendiger als bei der Alphaspektrometrie

5. Zusammenfassung

Die Analyse der von Prof. WALLNER erhaltenen Lungenaschen aus den 1960er Jahren konnte erfolgreich weitergeführt werden. Für den Nachweis unterschiedlicher Radionuklide (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu und ^{240}Pu) wurden verschiedene analytische Messmethoden -Gamma-spektrometrie, Flüssigszintillation, Alpha-spektrometrie und Massenspektrometrie- verwendet.

Die Gamma-spektrometrie bestätigte die von Prof. SCHÖNFELD gemessenen ^{137}Cs -Aktivitäten, die für fünf der elf Proben im Bereich von 1,8 bis 5,7 Bq pro Lunge lagen. Die gamma-spektrometrischen Messungen lieferten für ^{137}Cs Aktivitäten zwischen $0,58 \pm 0,08$ Bq in Lunge 214 im Jahr 1961 und $13,79 \pm 3,59$ Bq in Lungenprobe 544 im Jahr 1964. Mit Betrachtung der Fehlerintervalle und unter Berücksichtigung der fehlenden Fehlerangaben der ^{137}Cs -Messungen in den 1960er Jahren kann die Aussage getroffen werden, dass die dokumentierten und berechneten Aktivitäten in der Größenordnung übereinstimmen. Die spezifischen Aktivitäten liegen im Bereich von $0,73 \pm 0,05$ Bq/kg_{Lunge} (1961) und $12,54 \pm 1,67$ Bq/kg_{Lunge} (1964). Die Aussage über einen Trend der Aktivitäten in Abhängigkeit vom Todeszeitpunkt ist aufgrund der geringen Probenanzahl statistisch nicht haltbar. Jedoch war eine Steigung der ^{137}Cs -Aktivität in den Proben bis 1964 zu erkennen, während die Aktivität in den Lungen im Jahr 1965 wieder sank.

Nach einer Sr-Festphasenextraktion zur Abtrennung der Matrix vom Analyten erfolgte die Bestimmung des ^{90}Sr mit der Betaspektroskopie. Durch die Flüssigszintillationsmessungen konnte nur in drei der elf Proben ^{90}Sr zusammen mit ^{90}Y , das aufgrund des Zerfalls von ^{90}Sr 14 Tage nach der Trennung erneut eingewachsen ist (säkulares Gleichgewicht), nachgewiesen, aber nicht quantifiziert werden. Die Bestimmung des *limit of detection* (LOD) und des *limit of quantification* (LOQ) über die Kalibriergerade wurde nach der DIN 32645 durchgeführt. Sie liegen bei 17,2 mBq/Vial und 51,5 mBq/Vial. Die Aktivitäten der drei Proben, in denen $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ nachgewiesen wurde, liegen folglich zwischen diesen beiden Werten, für die übrigen acht Proben werden Höchstaktivitäten von 17,2 mBq/Vial angenommen. Für die Annahme des LOD wurden spezifische Aktivitäten von 3,3 Bq/kg_{Lunge}, für das LOQ 9,9 Bq/kg_{Lunge} bestimmt. Plutonium- und Uran-Isotope wurden mittels Alphaspektrometrie analysiert. Für $^{239+240}\text{Pu}$ wurden nach Einstellung der Oxidationsstufe mit Eisensulfamat und einer anschließenden Festphasenextraktion Edelstahlplättchen über Elektrodeposition präpariert. Trotz der aufwendigen Probenpräparation konnten keine nachweisbaren Kontaminationen

5. Zusammenfassung

detektiert werden. Wie im Falle des Strontiums wurde daher auch hier die LOD (bestimmt mit DIN ISO 11929) als Höchstaktivität angenommen. Für die spezifischen Aktivitäten ergaben sich aufgrund der hohen Nachweisgrenzen Werte zwischen 43 mBq/kg_{Lunge} und 148 mBq/kg_{Lunge}.

Zur Bestimmung der Isotope ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U mittels Alphaspektrometrie wurden für drei Proben wie beim Plutonium eine Festphasenextraktion und eine äquivalente Präparation durchgeführt. In Probe 137 konnte eine Aktivität von $47,12 \pm 5,92$ mBq für ^{234}U und $46,40 \pm 5,47$ mBq für ^{238}U bestimmt werden. Analog wurden in Probe 642 $39,69 \pm 5,12$ mBq ^{234}U und $39,96 \pm 5,11$ mBq ^{238}U quantifiziert. Die Messungen für die dritte Probe sowie alle ^{235}U -Ergebnisse ergaben Werte unterhalb des LOD mit einer Ausnahme der ^{238}U -Aktivität der Probe 544, die zwischen dem LOD und dem LOQ lag. Eine Parallelbestimmung der gleichen Isotope wurde mit der ICP-QQQ-MS durchgeführt. Das ^{234}U konnte massenspektrometrisch jedoch nicht ermittelt werden. Mit Betrachtung der Fehlerintervalle stimmen die Werte beider Analysemethoden weitestgehend überein. Über die Berechnung des $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisses (1) und des ^{235}U -Anteils (0,87 %) konnte abgeleitet werden, dass es sich um Staub- oder Aerosolpartikel aus Natururan handelte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Uran-Isotope in zwei von drei Lungen und ^{137}Cs in allen Proben nachgewiesen und quantifiziert wurden. Das Kernwaffenmaterial Plutonium konnte nicht nachgewiesen werden, während das Spaltprodukt ^{90}Sr in wenigen Proben nachgewiesen wurde. Aufgrund der geringen anthropogenen Nutzung von Kernenergie als Stromlieferant in den frühen 60er Jahren können die ^{137}Cs - und ^{90}Sr -Aktivitäten auf die Freisetzung während der nuklearen Explosionen zurückgeführt werden. Bei dem Uran scheint es sich aufgrund des $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis und des ^{235}U -Anteils dagegen um vom Boden aufgewirbelte Natururanpartikel zu handeln.

Eine genauere Aussage über einen dauerhaften Verbleib der Radionuklide im Lungengewebe gestaltet sich als sehr schwierig, da Gewohnheiten und Lebensstil der Menschen sowie das Leben kurz vor dem Tod nicht bekannt sind.

Literaturverzeichnis

- [1] S. H. Vogt H.-G., *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes*, 6th ed. [S.l.]: CARL HANSER VERLAG GMBH &, 2011.
- [2] F. Paquet *et al.*, “ICRP Publication 130: Occupational Intakes of Radionuclides: Part 1,” 2015.
- [3] O. R. Frisch and J. A. Wheeler, “The discovery of fission,” *Physics Today*, vol. 20, no. 11, pp. 43–52, 1967.
- [4] C. Walther, “Radioaktivität in der Umwelt und die Strahlengefährdung des Menschen,” IRS Universität Hannover, Apr. 16 2018.
- [5] D. A. Atwood, *Radionuclides in the Environment*, 2nd ed. Chicester: Wiley, 2013.
- [6] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, *Sources and effects of ionizing radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation UNSCEAR 2000 report to the General Assembly, with scientific annexes*. New York: United Nations, 2000.
- [7] L. R. Sykes and J. F. Evernden, “The Verification of a Comprehensive Nuclear Test Ban,” *Scientific American*, vol. 247, no. 4, pp. 47–55, <http://www.jstor.org/stable/24966702>, 1982.
- [8] CTBTO, *Status of signature and ratification: CTBTO Preparatory Commission*. [Online] Available: <https://www.ctbto.org/the-treaty/status-of-signature-and-ratification/>. Accessed on: Dec. 07 2018.
- [9] G. Steinhauser, A. Brandl, and T. E. Johnson, “Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: a review of the environmental impacts,” (eng), *The Science of the total environment*, vol. 470-471, pp. 800–817, 2014.
- [10] T. Schönfeld, K. Liebscher, F. Karl, and C. Friedmann, “Radioactive fission products in lungs,” (eng), *Nature*, vol. 185, pp. 192–193, 1960.
- [11] R. Michel, “Gegenwärtiger Stand der Strahlenforschung auf dem Gebiet der Radioökologie,” *Nova acta Leopoldina: Abhandlungen der Kaiserlich Leopoldinisch-Carolinisch Deutschen Akademie der Naturforscher*, vol. 96, 2007.
- [12] G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius, and W. Seelmann-Eggebert, *Karlsruher Nuklidkarte*, 6th ed. Lage, Lippe: Haberbeck, 1998.
- [13] National Nuclear DataCenter, *Charts of Nuclides*. [Online] Available: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>. Accessed on: Dec. 05 2018.
- [14] T. Mayer-Kuckuk, *Kernphysik: Eine Einführung*, 7th ed. Stuttgart: Teubner, 2002.

Literaturverzeichnis

- [15] S. Glasstone, *The effects of nuclear weapons*, 3rd ed., 1977.
- [16] *The Nuclear Weapon Archive - A Guide to Nuclear Weapons*. [Online] Available: <http://nuclearweaponarchive.org/>. Accessed on: Dec. 05 2018.
- [17] *Schwarzer Regen & Strahlenkrankheit / Atomwaffen A-Z*. [Online] Available: <https://www.atomwaffena-z.info/geschichte/einsatz-von-atomwaffen/schwarzer-regen-strahlenkrankheit.html>. Accessed on: Dec. 17 2018.
- [18] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, “UNSCEAR 1972 Report - Annex A: Environmental Radiation,” 1972.
- [19] P. P. Povinec *et al.*, “Cesium, iodine and tritium in NW Pacific waters – a comparison of the Fukushima impact with global fallout,” *Biogeosciences*, vol. 10, no. 8, pp. 5481–5496, 2013.
- [20] P. E. Hamrick and P. J. Walsh, “Environmental radiation and the lung,” (eng), *Environmental Health Perspectives*, vol. 9, pp. 33–52, 1974.
- [21] A. F. Holleman and N. Wiberg, Eds., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102nd ed. Berlin [u.a.]: De Gruyter, 2007.
- [22] K. Bunzl, W. Schimmack, K. Kreutzer, and R. Schierl, “Interception and retention of chernobyl-derived ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs and ¹⁰⁶Ru in a spruce stand,” *Science of The Total Environment*, vol. 78, pp. 77–87, 1989.
- [23] Mairdumont Netletix GmbH & Co. KG, *Umweltmedizin: Radioaktive Isotope und ihre Halbwertszeit*. [Online] Available: <http://www.medizinfo.de/umweltmedizin/strahlenkrankheit/isotope.shtml>. Accessed on: Dec. 05 2018.
- [24] A. Mewis, “Sr-90 in der Umwelt: Migrationsverhalten im Boden, Transfer in die Nahrungskette und Strahlenexposition in der nördlichen Ukraine,” 2004.
- [25] H. Nabeshi *et al.*, “Surveillance of Strontium-90 in Foods after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident,” (eng), *Shokuhin eiseigaku zasshi. Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, vol. 56, no. 4, pp. 133–143, 2015.
- [26] ENSI, “Auswirkung Fukushima 11032011: Radiologische Auswirkung aus den kerntechnischen Unfällen in Fukushima vom 11.03.2011,” *Eidgenössisches Nuklearsicherheitsinspektorat ENSI*, 2011.
- [27] World nuclear association, *Uranium Enrichment / Enrichment of uranium*. [Online] Available: <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/conversion-enrichment-and-fabrication/uranium-enrichment.aspx>. Accessed on: Dec. 05 2018.

Literaturverzeichnis

- [28] *Nucleonica*. [Online] Available:
<https://nucleonica.com/Application/Datasheet.aspx?MI=942400>. Accessed on: Dec. 05 2018.
- [29] Achim Neuhäuser, *BfS - Uran*. [Online] Available:
http://www.bfs.de/DE/themen/ion/wirkung/radioaktive-stoffe/uran/uran_node.html. Accessed on: Dec. 04 2018.
- [30] M. Binnewies, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 3rd ed. Berlin: Springer Spektrum, 2016.
- [31] Achim Neuhäuser, *BfS - Plutonium*. [Online] Available:
http://www.bfs.de/DE/themen/ion/wirkung/radioaktive-stoffe/plutonium/plutonium_node.html. Accessed on: Dec. 04 2018.
- [32] L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, and J. J. Katz, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht: Springer, 2010.
- [33] D. Newton, B. T. Taylor, and J. D. Eakins, "Differential Clearance of Plutonium and Americium Oxides from the Human Lung," *Health physics*, vol. 44, pp. 431–439, 1983.
- [34] B. N. Fountos, "HIGHLIGHTS OF THE RUSSIAN HEALTH STUDIES PROGRAM AND UPDATED RESEARCH FINDINGS," (eng), *Radiation protection dosimetry*, vol. 173, no. 1-3, pp. 4–9, 2017.
- [35] W. Clauss and C. Clauss, *Humanbiologie kompakt*, 2nd ed. Heidelberg: Springer Spektrum, 2018.
- [36] International Commission on Radiological Protection, *Occupational intakes of radionuclides*. London: Sage, 2015.
- [37] Merck, *Sicherheitsdatenblatt UltimaGoldAB*. [Online] Available:
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=L8286&brand=SIGMA&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsigma%2F18286%3Flang%3Dde>. Accessed on: Dec. 05 2018.
- [38] *Sr Resin - Eichrom Technologies Inc.* [Online] Available:
<https://www.eichrom.com/eichrom/products/sr-resin/>. Accessed on: Dec. 05 2018.
- [39] Deutsches Institut für Normung e.V., "DIN ISO 11929: Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung," 2011.

Literaturverzeichnis

- [40] R. M. Green and R. J. Finn, "Loss of Cesium-137 in the Ashing of Milk Samples," *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 3, pp. 692–693, 1964.
- [41] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, "UNSCEAR_1982_AnnexE_OCR," 1982.
- [42] Deutsches Institut für Normung e.V., "DIN 32645_2008-11: Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung," 2008.
- [43] Deutsches Institut für Normung e.V., "DIN 38402 Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und linearen Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen," 1986.
- [44] Wikipedia, *Datei:Worldwide nuclear testing multilang.svg*. [Online] Available: https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Worldwide_nuclear_testing_multilang.svg. Accessed on: Dec. 19 2018.

Anhang

A. Abbildungen

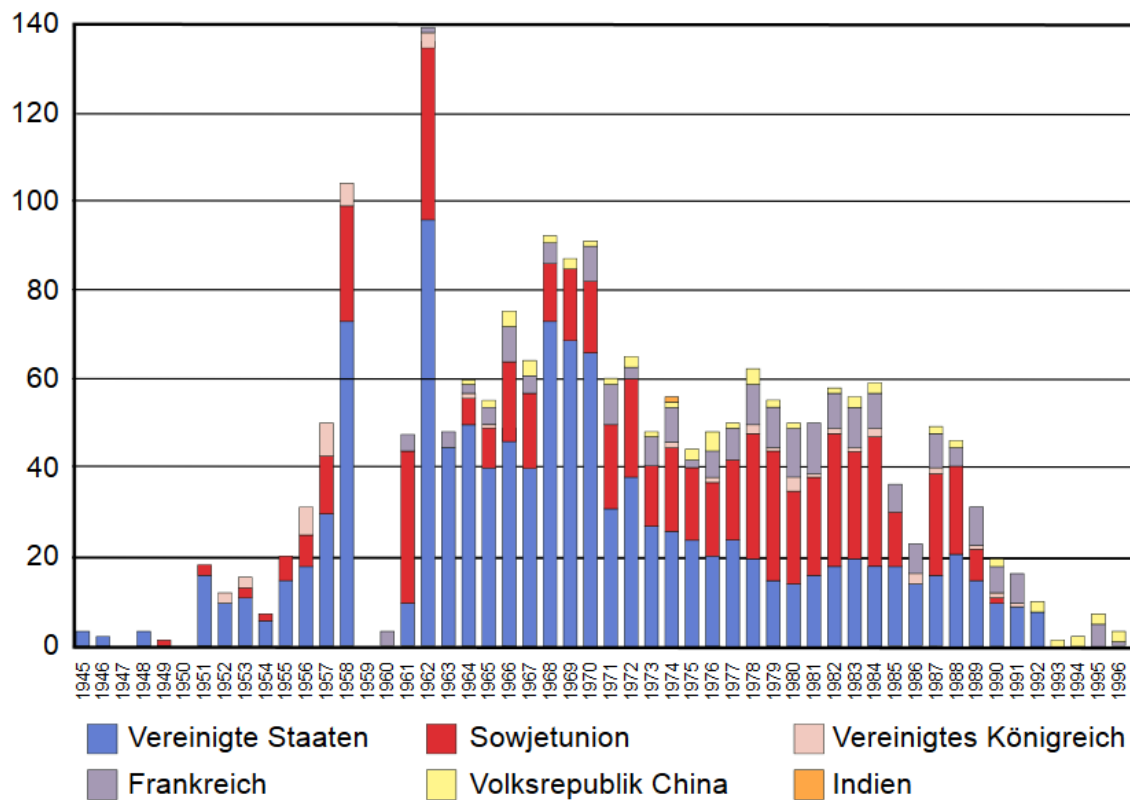


Abbildung 18 Weltweite Nukleartests in den Jahren 1945 bis 1996. [44]

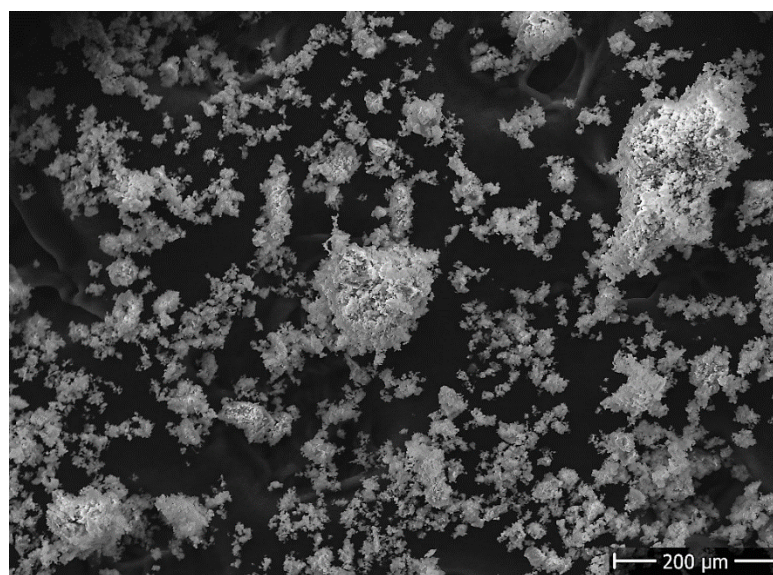


Abbildung 19: REM-Aufnahme von Probe 642 im SE-Modus.

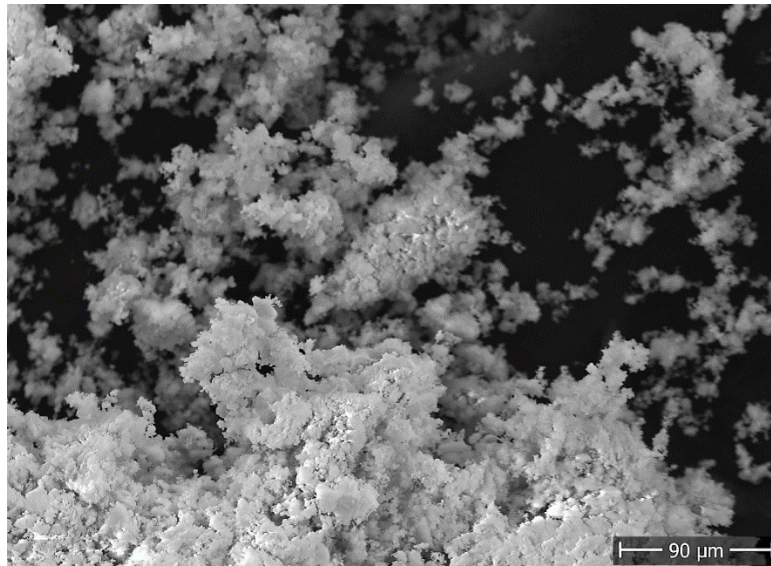


Abbildung 20: REM-Aufnahme von Probe 544 im SE-Modus.

B. Diagramme

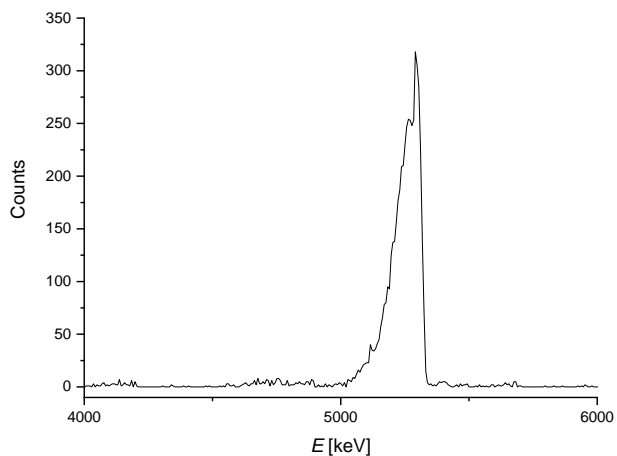


Diagramm 4: Uran-Alpha-Spektrum der Probe 642 mit Selbstabsorptionseffekten.

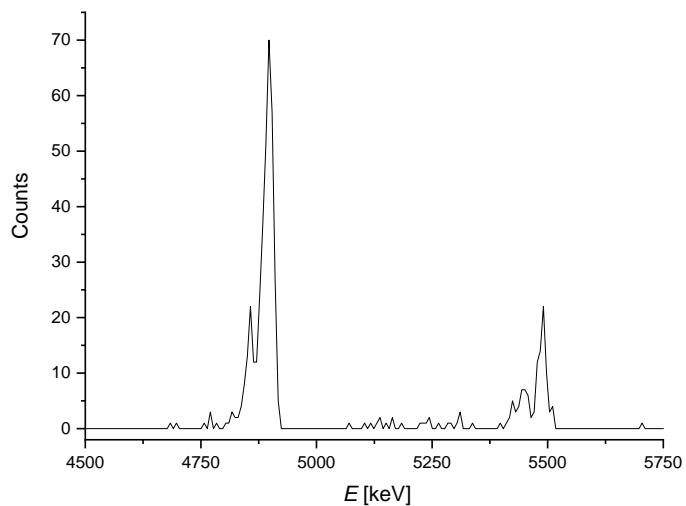


Diagramm 5: Plutonium-Alpha-Spektrum der Probe 642.

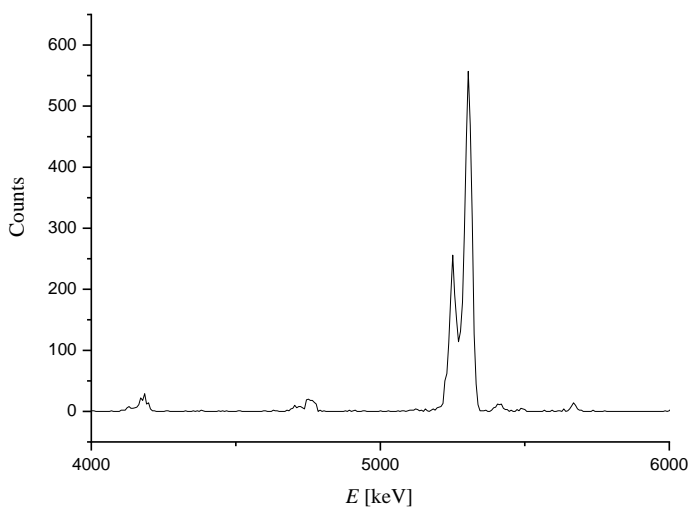


Diagramm 6: Uran-Alpha-Spektrum der Probe 642 nach erneuter Veraschung.

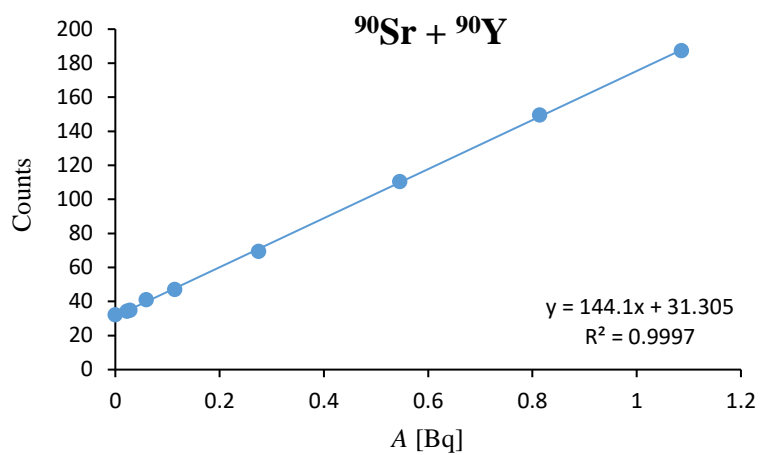


Diagramm 7: LSC-Kalibriergerade für ^{90}Sr und ^{90}Y .

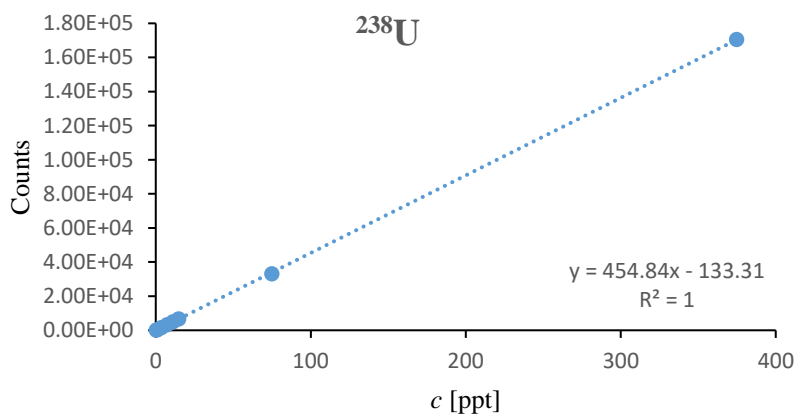


Diagramm 8: Kalibriergerade für die massenspektrometrische Bestimmung von ^{238}U .

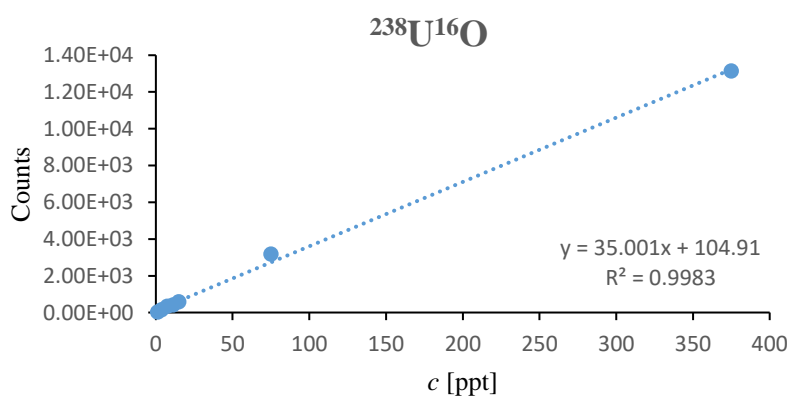


Diagramm 9: Kalibriergerade für die massenspektrometrische Bestimmung von ^{238}U mit Verschiebung der Masse mittels einer Reaktion mit Lachgas.

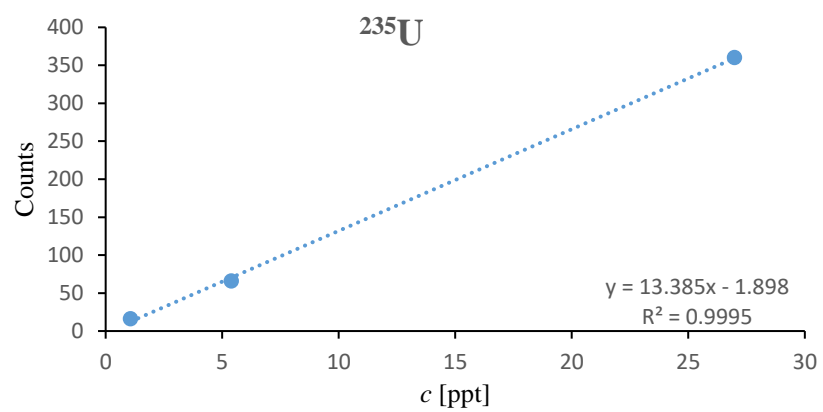


Diagramm 10: Kalibriergerade für die massenspektrometrische Bestimmung von ^{235}U .

C. Tabellen

Tabelle 19: Staaten mit Gebieten und Anzahl der atmosphärischen, nuklearen Explosionen. [5]

Staat	Testgebiet	Anzahl der Tests
Vereinigte Staaten	Nevada	86
	Enewetak	42
	Christmas Island	24
	Bikini	23
	Johnston Island	12
	Pazifik	4
	Atlantik	3
	Japan	2
	New Mexiko	1
	Sowjetunion	Semialatinsk
Navaya Zemlya		91
Kapustin Yar		10
Totsk		2
Vereinigtes Königreich	Marilinga	7
	Chistmas Island	6
	Monte Bello Island / Malden Island	3
	Emu	2
Frankreich	Mururoa	37
	Algerien / Fangataufa	9
Volksrep. China	Lop Nor	22

Tabelle 20: Radionuklide mit Halbwertszeiten, die bei Nuklearwaffentests freigesetzt wurden, und ihr kumulierter Beitrag zum Fallout. [5]

Isotop	Halbwertszeit	Ursprung	Tot. Aktivität [PBq]	Deposition in 2009 [Bq·m ⁻²]
³ H	12,33 a	Aktivierung	186000	42700
¹⁴ C	5730 a	Aktivierung	213	680
⁵⁴ Mn	312,3 d	Aktivierung	3980	0
⁵⁵ Fe	2,73 a	Aktivierung	1530	0,03
⁸⁹ Sr	50,5 d	Spaltung	117000	0
⁹⁰ Sr	28,63 a	Spaltung	622	643
⁹¹ Y	58,51 d	Spaltung	120000	0
⁹⁵ Zr	64 d	Spaltung	148000	0
¹⁰³ Ru	39,26 d	Spaltung	247000	0
¹⁰⁶ Ru	373,6 d	Spaltung	12200	0
¹²⁵ Sb	2,76 a	Spaltung*	741	0,02
¹³¹ I	8,02 d	Spaltung	675000	0
¹³⁷ Cs	30,07 a	Spaltung	948	1035
¹⁴⁰ Ba	12,75 d	Spaltung	759000	0
¹⁴¹ Ce	32,5 d	Spaltung	263000	0
¹⁴⁴ Ce	284,9 d	Spaltung	30700	0
²³⁹ Pu	24110 a	Konstruktion	6,52	21
²⁴⁰ Pu	6563 a	Aktivierung	4,35	14
²⁴¹ Pu	14,35 a	Aktivierung	142	47

*im Literaturoriginal als Aktivierungsprodukt bezeichnet

Tabelle 21: Einwaagen zur Bestimmung von ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}U sowie ^{239}Pu und ^{240}Pu über α - und γ -Spektrometrie sowie β -Spektroskopie.

Probe	^{137}Cs <i>m</i> [mg]	^{90}Sr <i>m</i> [mg]	^{238}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu <i>M</i> [mg]
137	2080,52	615,89	266,96
165	3786,16	605,17	248,46
214	2675,32	580,34	298,44
262	4369,00	606,62	260,72
311	3933,75	606,24	258,95
369	3746,50	616,47	260,22
388	4054,62	587,23	250,87
505	4870,11	629,93	248,95
544	4098,07	603,09	250,93
604	4503,82	609,43	248,13
642	2431,36	615,95	251,52

Tabelle 22: Massen der Lungen und der Aschen aller Proben.

Probe	<i>m</i> _{Asche} g	<i>m</i> _{Lunge} [kg]
137	7,2740	0,85
165	5,9381	0,8
214	7,44	0,8
262	11,61	1,0
311	16,1910	1,55
369	9,4600	0,7
388	15,1390	1,25
505	7,9000	0,65
544	11,3920	1,1
604	11,0860	0,8
642	8,445	0,7

Tabelle 23: Einwaagen und Verdünnungsfaktoren für die massenspektrometrische Bestimmung von Uran.

Probe	<i>m</i> (Probe) [g]	<i>m</i> (ges) [g]	Verdünnungs- faktor
137	0,46364	30,79455	66,42
214	0,43882	30,71076	69,98
262	0,35956	30,66287	85,28
311	0,36701	30,67351	83,58
369	0,36797	30,7589	83,59
388	0,36451	30,74452	84,34
505	0,35352	30,67573	86,77
544	0,38232	30,70072	80,30
604	0,35303	30,61885	86,73
642	0,36753	30,59130	83,23

Tabelle 24: Standardkonzentrationen für massenspektrometrische Bestimmung von Uran.

Standards	Konzentration [ppt]
Std 1	0,39
Std 2	1,15
Std 3	3,58
Std 4	7,32
Std 5	11,04
Std 6	14,86
Std 7	74,91

D. Arbeitsvorschriften

Mikrowellenaufschluss

Es wurde ein Aufschlussprogramm für organische Proben verwendet. Innerhalb von 20 Minuten wurde von Raumtemperatur auf 160 °C geheizt und diese Temperatur für eine halbe Stunde gehalten. Danach wurden die Proben innerhalb einer halben Stunde abgekühlt.

Herstellung einer Pu-Elektrodepositionslösung

Für 1 L Elektrodepositionslösung werden 43 g Ammoniumoxalat, 53 g Ammoniumsulfat, 18 g Hydroxylaminsulfat und 2 g Diethylentriaminpentaessigsäure in 1 L Wasser gelöst. Anschließend wird der pH-Wert auf 1,8 eingestellt, indem langsam konzentrierte Schwefelsäure zugetropft wird. Das Gemisch wird über Nacht gerührt und der pH-Wert eventuell korrigiert.

E. Formel für Berechnungen

Unsicherheit der spezifischen $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ -Aktivität $A_{\text{spez,Pu}}$

$$u(A_{\text{spez, Pu}})^2 = \left(\frac{k_{\text{T}} N_{\text{Pu}}}{k_{\text{x}} N_{\text{T}}}\right)^2 u(A_{\text{T}})^2 + \left(V_{\text{T}} A_{\text{T}} \frac{k_{\text{T}}}{k_{\text{x}} \cdot N_{\text{T}}}\right)^2 u(N_{\text{Pu}})^2 + \left(V_{\text{T}} A_{\text{T}} \frac{k_{\text{T}} N_{\text{Pu}}}{k_{\text{x}} N_{\text{T}}^2}\right)^2 u(N_{\text{T}})^2 + \left(V_{\text{T}} A_{\text{T}} \frac{k_{\text{T}} N_{\text{Pu}}}{k_{\text{x}}^2 N_{\text{T}}}\right)^2 u(k_{\text{x}})^2 + \left(V_{\text{T}} A_{\text{T}} \frac{1}{k_{\text{x}} N_{\text{T}}}\right)^2 \frac{k_{\text{T}}}{m_{\text{P}}} \quad (42)$$

Unsicherheit des Kalibrierfaktors w

$$u(w)^2 = \left(\frac{k_{\text{T}}}{k_{\text{x}} N_{\text{T}}}\right)^2 u(A_{\text{T}})^2 V_{\text{T}}^2 + \left(\frac{V_{\text{T}} A_{\text{T}}}{k_{\text{x}} N_{\text{T}}}\right)^2 u(k_{\text{T}})^2 + \left(\frac{V_{\text{T}} A_{\text{T}} k_{\text{T}}}{k_{\text{x}}^2 N_{\text{T}}}\right)^2 u(k_{\text{x}})^2 + \left(\frac{V_{\text{T}} A_{\text{T}} k_{\text{T}}}{N_{\text{T}}^2 k_{\text{x}}}\right)^2 u(N_{\text{T}})^2 \quad (43)$$

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Pilzwolke von der Explosion des Atombombentests „Romeo“ im Bikini-Atoll.	6
Abbildung 2: Zonen der Atmosphäre und die dominierenden Transportprozesse. [14].	8
Abbildung 3: Zerfallsschema von ^{137}Cs	10
Abbildung 4: Zerfallsschema von ^{90}Sr	12
Abbildung 5: Zerfallsreihe des ^{238}U mit zugehöriger Zerfallsart und entsprechenden Halbwertszeiten.	14
Abbildung 6: Übersicht des respiratorischen Systems. [13]	18
Abbildung 7: Modell der Kompartimente des respiratorischen System mit Angaben über die zeitabhängigen Partikeltransporte. Die Transportraten werden in pro Tag angegeben. [36].....	20
Abbildung 8: Untersuchte Proben in Reagenzgläsern mit Bezeichnung.....	23
Abbildung 9: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Probe 137 mit A) dem SE-Detektor und B) dem BSE-Detektor. C) zeigt eine SE-BSE-Aufnahme zur besseren Darstellung der Topografie.....	24
Abbildung 10: Strukturformeln des Lösungsmittels DIPN, Primärszintillators PPO und Sekundärszintillators Bis-MSB.....	26
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Energieübergänge während der Flüssigszintillation.	26
Abbildung 12: Strukturformel des Kronenether im Sr-Resin der Firma Eichrom mit eingelagertem Sr^{2+} -Kation.	28
Abbildung 13: Auftragung der Kapazitätsfaktoren k' der Alkali- und Erdalkalimetalle gegen die HNO_3 -Konzentrationen für das Sr-Resin der Firma Eichrom. [20].....	29
Abbildung 14: Auftragung der Kapazitätsfaktoren k' gegen die Salpetersäure- und Salzsäurekonzentration für das UTEVA- (links) und TEVA-Harz (rechts). [24; 25] ..	30
Abbildung 15: Schematische Darstellung der geplanten Probenvorbereitungen und –messungen.....	34
Abbildung 16: Aufgeschlossene Probenlösungen nach dem Mikrowellenaufschluss. .	35
Abbildung 17: Aufbau einer Vakuumbbox mit Sr-Resins.	36
Abbildung 18 Weltweite Nukleartests in den Jahren 1945 bis 1996. [44]	68
Abbildung 19: REM-Aufnahme von Probe 642 im SE-Modus.	68
Abbildung 20: REM-Aufnahme von Probe 544 im SE-Modus.	69

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bei Nuklearwaffentests freigesetzte Radionuklide mit Halbwertszeiten und ihren kumulierten Beitrag zum Fallout.	9
Tabelle 2: Pu-Isotope mit ihren Halbwertszeit und spezifischen Aktivitäten, sowie dem Art ihrer Zerfälle, angegeben mit Zerfallsenergie und der Wahrscheinlichkeit.	16
Tabelle 3: Probeninformationen und Aktivitäten für ^{144}Ce . In Proben 165 wurde ^{144}Ce nicht nachgewiesen (n.n.).....	22
Tabelle 4: Aktivitäten für ^{137}Cs , ^{95}Zr und ^{95}Nb . Bei einigen wurden ^{95}Zr und ^{95}Nb nicht nachgewiesen (n.n.).....	23
Tabelle 5: Radionuklide des QCY-48 Standards (Referenzdatum 01.05.2016) mit Zerfallsenergie, Halbwertzeit und Aktivität.....	35
Tabelle 6: Gemessene Aktivitätskonzentrationen in den Proben und berechnete Erkennungs- und Nachweisgrenzen. Die unteren drei Proben wurden mit einer abweichenden Füllmenge des Behälters berechnet.....	41
Tabelle 7: Angaben der Aktivitäten bezogen auf die Gesamtmasse m_{ges} der zugehörigen Lunge $A(t_{\text{Messung}})$ und dem Todestag $A(t_{\text{Tod}})$	42
Tabelle 8: Bestimmte Vertrauensbereiche der Proben, sowie dokumentierte Aktivitäten.....	43
Tabelle 9: Parameter des verwendeten Kalibriermodells mit Angaben zur Erkennungsgrenze	71
Tabelle 10: Staaten mit Gebieten und Anzahl der atmosphärischen, nuklearen Explosionen.....	73
Tabelle 11: Radionuklide mit Halbwertszeiten, die bei Nuklearwaffentests freigesetzt wurden, und ihr kumulierter Beitrag zum Fallout.....	73
Tabelle 12: Einwaagen zur Bestimmung von ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}U sowie ^{239}Pu und ^{240}Pu . .	74
Tabelle 13: Einwaagen und Verdünnungsfaktoren für die massenspektrometrische Bestimmung von Uran.	74

Erklärung

Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Tabellen und Abbildungen sind, soweit nicht mit einer Quelle gekennzeichnet, selbst erstellt worden. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Lehrte, den 19.12.2018

Sandra Reinhard