

Spurensuche mit Neutronen



Andreas Kronenberg



Wolf-Jürgen Krebs



Karl-Ludwig Kratz

Abb. 1: Blick in den Reaktorcore im Cerenkov-Licht

Der Mainzer Forschungsreaktor

TRIGA Mark II ist eine Neutronenquelle für verschiedenste Anwendungen, insbesondere aber für die Neutronenaktivierungsanalyse.

Mit dieser Methode werden sehr gute

Nachweisgrenzen für viele Spurenelemente erreicht. Der folgende

Beitrag beschreibt einige aktuelle

Arbeiten, die sich mit umwelt-

relevanten Fragestellungen

beschäftigen.

Einleitung

Seit 35 Jahren betreibt das Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz einen Forschungsreaktor vom Typ TRIGA Mark II (Abb. 1). Dieser Schwimmbadreaktor mit 100 kW_{th} im Dauerbetrieb und der Besonderheit der Pulsbarkeit mit einer Spitzenleistung von 250 MW_{th} bei einer Pulsdauer von 30 Millisekunden dient ausschließlich als Neutronenquelle für Grundlagen- und anwendungsorientierte Forschung. Neben dem Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften exotischer Atomkerne hat die Untersuchung von Spurenelementen mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) eine wesentliche Bedeutung. Aufgrund der weitgehenden Matrixunabhängigkeit und guter Nachweisgrenzen ist die NAA ein wichtiges Analysenverfahren, das sowohl für Fragestellungen des Umweltschutzes und der Geochemie als auch für

die Klärung humanbiologischer Zusammenhänge eingesetzt wird.

Im folgenden soll anhand einiger Beispiele gezeigt werden, wie der Mainzer Forschungsreaktor helfen kann, Probleme zu lösen, die bis in den praktischen Alltag hinein reichen.

Der Reaktor

Als Bestrahlungseinrichtungen stehen am TRIGA Mainz ein Proben-Karussell mit 80 Positionen zur Verfügung, welches um den Reaktorcore angeordnet ist.

Nuklid	Methode	NWG
²³² Th	INAA, über ²³³ Pa	10 ng
²³⁵ U	DNAA	1 ng
²³⁸ U	INAA, über ²³⁹ Np	50 ng
²³⁹ Pu	DNAA	1 ng

Tab. 1: Absolute Nachweisgrenzen für Thorium, Uran und Plutonium mit NAA-Verfahren

wt.mg	INAA	s.d.	XRF	s.d.	SSMS	s.d.	wt.mg	INAA	s.d.	SSMS	s.d.
	236		52.7		71			236		71	
%						ppm					
MgO			24.50	1			Zr			5.89	3
Al ₂ O ₃			1.25	3			Nb			0.42	7
SiO ₂			52.70	1			Cs			0.04	10
CaO	1.7	15	1.82	1			Ba			4.03	3
TiO ₂			0.20	1			La	0.13	15	0.15	5
FeO	17.6	3	17.60	1			Ce			0.43	5
Na ₂ O	0.162	3					Pr			0.060	5
P ₂ O ₅					0.014	15	Nd			0.265	3
S*	0.011	10					Sm	0.10	4	0.104	3
K ₂ O	0.022	5	0.026	5	0.024	5	Eu	0.036	15	0.032	3
Cr ₂ O ₃	1.242	3					Gd			0.14	7
MnO	0.443	3					Tb	0.04	15	0.030	7
							Dy	0.27	15	0.24	5
ppm											
C*	580	8					Ho	0.07	15	0.068	5
Sc	12.7	3					Er			0.21	5
Co	43	3					Tm			0.036	5
Ni	<20						Yb	0.31	7	0.255	5
Zn	106	4					Lu	0.051	7	0.037	7
Ga	3.2	4					Hf	0.17	15	0.16	5
As	<0.08						Ta	<0.04			
							Ir	<0.00			
										2	
Se	<0.4						Au	0.001	25		
Rb					0.83	7	Pb			0.072	5
Sr					4.46	3	Th	<0.06		0.035	10
Y					1.63	5	U	0.012	20	0.010	10

Tab. 2: Chemische Zusammensetzung des Meteoriten ALH 84001 [aus: G. Dreibus et al., Meteoritics 29 (1996) 461]; INAA: Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse; XRF: Röntgenfluoreszenzanalyse SSM: Funkenionisations-Massenspektrometrie S und C wurden mit einem C-5-Analysator 2002 (Leybold-Heraeus) bestimmt; s.d. standard deviation in %; Alle Analysen wurden aus Aliquoten einer 1,7 g Probe am MPI für Chemie Mainz bestimmt

Drei schnelle Rohrpostanlagen und ein zentrales Bestrahlungsrohr enden direkt im Reaktorcore, und haben somit einen maximalen Neutronenfluss von bis zu $4 \cdot 10^{12} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$. Für besonders sperrige Proben steht eine thermische Säule zur Verfügung, und für physikalisch-chemische und kernchemische Experimente gibt es 4 Strahlrohre, die aber auch als besonders schnelle Rohrpostanlagen eingesetzt werden können. Damit sind Transportzeiten der Proben von 0,1 s bis zu 10 s erreichbar.

Neutronenaktivierungsanalyse

Die Hauptnutzung solch eines kleineren Forschungsreaktors ist die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA). Neben der instrumentelle NAA (INAA), bei der die Proben zerstörungsfrei, also ohne chemische Vorbereitung (Aufkonzentrierung) bestrahlt werden, gibt es auch die radiochemische NAA (RNAA). Die DNAA (Delayed Neutron Activation Analysis) nutzt die bei der Kernspaltung von Actiniden nach β -Zerfall verzögert emittierten Neutronen aus (siehe unten).

Im Prinzip sind mit wenigen Ausnahmen alle Elemente mit $Z \geq 9$ detektierbar.

Die Besonderheit der NAA ist, dass diese Analysenmethode weitgehend ohne Einfluss der Matrix und der chemischen Bindungsform möglich ist. Mit der modernen hochauflösenden γ -Spektrometrie ist es möglich 30–40 Elemente nebeneinander mit einer Empfindlichkeit bis in den ppb-Bereich (ng/g) nachzuweisen. Dies macht die NAA interessant für die Entwicklung von hochreinen Materialien (Halbleitern), für Umwelt- und Lebensmittelüberwachung, Zertifizierung von Standards und die Validierung von analytischen Methoden.

In der praktischen Anwendung gibt es eine Reihe von spezifischen Problemen, wie Zerfallskorrekturen, Messgeometrie, Totzeitkorrekturen, Comptonuntergrund im γ -Spektrum, Interferenzen mit anderen Nukliden u.a., die abhängig von der Probe und der analytischen Fragestellung sind, und die ein spezialisiertes radiochemisches Verständnis voraussetzen. Gute Übersichten liefern die Artikel [1–5].

Interferenzen mit langlebigen Aktivierungsprodukten lassen sich dadurch umgehen, dass beispielsweise mit einer der schnellen Rohrpostanlagen eine Kurzzeitbestrahlung (bis hinab zu einer Puls-

bestrahlung von 30 ms) durchgeführt werden kann. Damit umgeht man die Akkumulierung von eventuell störenden langlebigen Aktivierungsprodukten.

Eine Besonderheit ist die DNAA, die exzellente Ergebnisse für die Bestimmung von spaltbaren Nukliden und damit für die Bestimmung von Th, U und Pu in umweltrelevanten Proben liefert. Im allgemeinen werden hierzu α -spektroskopische Verfahren eingesetzt, die jedoch aufgrund aufwendiger Präparateherstellung sowie langer Messzeiten (15 Stunden) zeit- und kostenintensiv sind. Demgegenüber ist die DNAA weit weniger aufwendig. Aus dem zu untersuchenden Material wird durch eine einfache Eisenhydroxid-Mitfällung das Uran abgetrennt, die Probe im Reaktor für 2 Minuten bestrahlt und anschließend die von den Spaltprodukten emittierten Neutronen für 1 Minute gemessen. Bei bekannter Isotopenzusammensetzung des Urans kann so primär die Menge an ²³⁵Uran und daraus die für den Strahlenschutz relevante Größe der Gesamt- α -Aktivität bestimmt werden.

Damit ist diese spezielle Variante der NAA derzeit das einzige Verfahren, das eine regelmäßige Inkorporationsüberwachung einer großen Anzahl von Personen mit der gesetzlich geforderten Nachweisgrenze von 1 mBq Gesamt- α -Aktivität im Tagesurin ermöglicht.

Die Uran- und Thoriumanalytik wurde im Rahmen von Umweltprojekten, z.B. im Zusammenhang mit der Sanierung der Bergbauhalden in Thüringen und Sachsen zur Untersuchung der Mobilität von Uran in Ökosystemen vielfältig verwandt. Dabei wurden die Urangehalte von Fließgewässern und entsprechender Sedimentproben zum Vergleich bestimmt. Neben Aussagen zu Belastungen, lassen sich damit auch Beurteilung von Langzeiteffekten, Mobilisierungseffekte und Transportpfade bestimmen [6].

Die Dynamik der Schwermetallbelastung in feinkörnigen Sedimenten und Schwebstoffen von Fließgewässern wurde vom Bundesamt für Gewässerkunde eingehend mit INAA untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass die Genauigkeit der INAA, besonders für As, Zn, Hg und Cr für die Erkennung von Belastungstrends wichtig ist [7].

Auch für Klärschlämme, die gemäß Abfall-Klärschlamm-Verordnung (AbfKlärV 86) halbjährliche auf die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink untersucht werden müssen, zeigt sich die besondere Leistungsfähigkeit der INAA bei Ausnutzung der verschiedenen Bestrahlungseinrichtungen, Bestrahlungs- und Messzyklen. Bei dem nach DIN 38406 erforderlichen

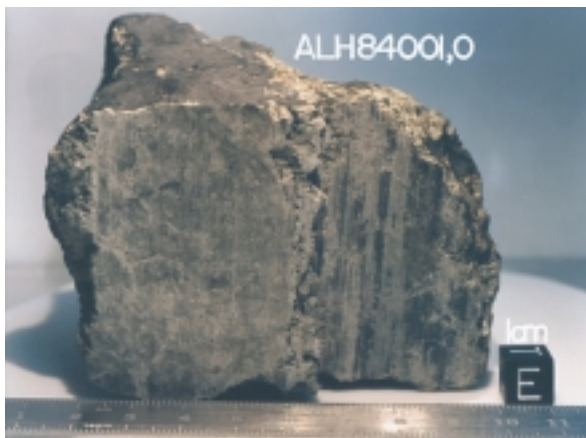


Abb. 2: Mars-Meteorite ALH 84001. Wurde 1984 in der Antarktis gefunden und aus der Zusammensetzung der eingeschlossenen Luft wurde seine Zuordnung als Mars-Meteorit bestätigt. Die öffentliche Diskussion um eventuell darauf gefundene Mikroorganismen und damit Leben auf dem Mars hat ihn berühmt gemacht

Königswasseraufschluss für die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bleiben die teilweise beträchtlichen unlöslichen Rückstände unberücksichtigt. Demgegenüber erlaubt es die INAA als Multielementverfahren in der Probe ein breiteres Spektrum von Elementen zu bestimmen, so z.B. auch Arsen und Selen, die in der AbfklärV nicht erwähnt werden [8].

Ein wichtiger Weg der Ausbreitung von Schadstoffen ist die Luft, insbesondere auch für Schwermetalle. Auch hier erlauben hohe Nachweiswahrscheinlichkeit sowie geringe Störanfälligkeit der INAA, die elementare Zusammensetzung der Aerosole im Detail zu überwachen. Darüber hinaus gestattet es die INAA als Multielementverfahren, die Herkunft bestimmter Kontaminationen natürlichen und anthropogenen Ursprungs anhand des Fingerprints begleitender Elemente zu identifizieren [9].

Der Einsatz von Abgaskatalysatoren birgt durch die mechanisch verursachte Emission der verwendeten Platingruppenelemente (PGE) auch mögliche Risiken, da diese Metalle aufgrund ihrer Mobilität über die Pflanzen in die Nahrungsmittelkette gelangen können. In einem Projekt wurde die Gesamtbelastungen und das Migrationsverhalten der PGE's mittels RNAA aus der Matrix Boden selektiv mit Nachweisgrenzen im unteren ng/g-Bereich untersucht [10].

Weiterhin wurden mittels INAA bestimmte PGE's in Meteoriten-, Boden- und Gesteinsproben auf als extraterrestrische Indikatoren genutzt, um Meteoriteneinschläge auf der Erde zu erkennen und Erdkrustenformationen zu untersuchen. Diese Arbeiten werden vor allem in Zusammenarbeit mit dem benachbarten Max-Planck-Institut für Chemie, (Abteilung Kosmochemie) durchgeführt.

Als ein Beispiel zeigt Tabelle 2 die Zusammensetzung des Mars-Meteoriten ALH 84001, die vom MPI für Chemie mittels INAA, Röntgenfluoreszenzanalyse und Funktioneisotopen-Massenspektrometrie untersucht worden ist (Abb. 2).

Neben der Untersuchung der Mobilisierung von Quecksilber aus Dentalschlämmen und der Bestimmung von AOX-Gehalten (Absorbable Organic Halogens) in verschiedensten Abwässern [11], zeigt die Analyse des Fluoridgehalts von Zahnpaste die Leistungsfähigkeit der INAA in beeindruckender Weise. Diese wird üblicherweise nach DIN-Vorschrift mit einer ionenselektiven F--Elektrode bestimmt. Diese berücksichtigt aber nicht die unlöslichen Fluoridspezies. Mit INAA erreichen wir eine Gesamtfluorbestimmung mit einer Nachweisgrenze von 100 ppm, bei typischen Gehalten von 1500 ppm in Zahnpasten. Zusätzlich lassen sich Informationen über Schwermetallgehalte gewinnen, die durch die Hauptbestandteile eingebracht werden. Diese werden üblicherweise mittels AAS als Standardmethode bestimmt, wobei Interferenzen und Unlöslichkeiten hierbei Probleme verursachen, welche die INAA nicht hat.

Literatur

- [1] J. Holzhey, Aktivierungsanalyse. Anwendung in der Metallurgie. VEB Dtsch. Vlg f. Grundstoffind., Leipzig 1975
- [2] J.C. Laue, Neutron Activation Analysis of Geological Materials, At. Energy Rev. 17 (1979) 603-698
- [3] K.-L. Kratz, Forschungsmagazin der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Sonderausgabe „Die Forschungszentren“ 1997, ISSN 0178-4757
- [4] Institut für Kernchemie der Universität Mainz, 14th European TRIGA Conference, September 22-25, 1996, Proceedings, ISBN 3-00-001449-7
- [5] 17. Seminar Aktivierungsanalyse, 6.-8. Mai 1998 im GKSS-Forschungszentrum Geesthacht
- [6] Abschlußbericht 1998 des Forschungsvorhabens des Sächsischen Staatsministeriums für Umwelt und Landesentwicklung, „Radioaktive Belastung im Bereich von Altbergbauhalden – Austrag radioaktiver Schadstoffe aus Halden des Erzbergbaus“; Projektleiter: H. Kupsch, IfF-Leipzig, Leipzig, April 1998; B. Wolf, Dissertation am Institut für Kernchemie der Universität Mainz, 1999

- [7] F. Ackermann, Ergebnisse aus dem BMU-Forschungsprojekt: „Untersuchungen zur Dynamik partikulär gebundener Schadstoffe im Tidebereich von Ems, Weser und Elbe“ Bundesanstalt für Gewässerkunde, BfG-1188, Koblenz, Oktober 1998
- [8] H. Sohn, Dissertation, Institut für Kernchemie der Universität Mainz, Mainz 1994
- [9] M. Nett, Dissertation, Institut für Kernchemie der Universität Mainz, Mainz 1998
- [10] E. Heinrich, G. Schmidt, K.-L. Kratz, Determination of platinum-group Elements (PGE) from catalytic converters in soil by means of docimasy and INAA, Fres. J. Anal. Chem. 354 (1996) 883-885
- [11] D. Rollinger, K.-L. Kratz, Validation of neutron activation as analytical method for the determination of absorbable halogens in aqueous samples, J. Trace Microprobe Techn. 14 (1996) 255-264

Die Autoren

Dipl.-Chem. Andreas Kronenberg

geb. 1971 in Leipzig; nach Berufsausbildung zum Chemielaboranten, Studium der Chemie in Dresden, Marburg und Mainz; Hauptarbeitsgebiete: Chemie der Transactiniden, radiochemische Arbeitsmethoden, Verhalten von Tracermengen, Speciations- und Separationstechniken, Radiochemie in der Kerntechnik; Mitglied mehrerer wissenschaftlicher Gesellschaften.

Wolf-Jürgen Krebs

geb. 1940 in Mainz, Chefoperateur am TRIGA Mainz

Prof. Dr. rer. nat. Karl-Ludwig Kratz

geb. 1941 in Jena; Promotion 1972; Habilitation 1979; seither Professor am Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität. Hauptarbeitsgebiete: Kernstruktureigenschaften kurzlebiger Nuklide; Nukleare Astrophysik (r- und rp-Prozess-Nukleosynthese); Umweltanalytik mittels Neutronenaktivierungsanalyse. Träger des ACS-Awards 1999 der Division on Nuclear Chemistry and Technology der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft.

Universität Mainz
Institut für Kernchemie
Fritz-Strassmann-Weg 2
D-55099 Mainz
Fax 06131 / 39-25253
kronenberg@mail.kernchemie.uni-mainz.de
www.kernchemie.uni-mainz.de