

Spurenbestimmung der Radionuclide ^{90}Sr und ^{89}Sr in Umweltproben II: Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)**

Fatma Arslan, Martin Behrendt, Werner Ernst, Eberhard Finckh*, Gunther Greb, Friedrich Gumbmann, Martin Haller, Stefan Hofmann, Ralf Karschnick, Matthias Klein, Wolfgang Kretschmer, Jochen Mackioli, Gerhard Morgenroth, Christian Pagels und Markus Schleicher

Zur quantitativen Bestimmung von kleinsten Mengen an seltenen Isotopen eignet sich die Beschleuniger-Massenspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS), die auch im Tandembeschleuniger-Labor der Universität Erlangen-Nürnberg betrieben wird. Das hierbei gemessene Verhältnis des seltenen zum häufigen Isotop kann zwischen 10^{-9} und 10^{-15} betragen. Solche Verhältnisse können durch konventionelle Massenspektrometrie nicht, mit speziellen kernphysikalischen Methoden, die nur bei den am Beschleuniger erreichbaren Energien im MeV-Bereich anwendbar sind, dagegen gut bestimmt werden. Eine dieser Methoden wird seit mehreren Jahren routinemäßig für ^{10}Be - und ^{14}C -Messungen eingesetzt^[1, 2], sie eignet sich auch für Elementaranalysen^[3].

In Abbildung 1 ist die Erlanger Anlage^[4, 5] schematisch dargestellt. In der Sputter-Ionenquelle wird Cs-Dampf an einer

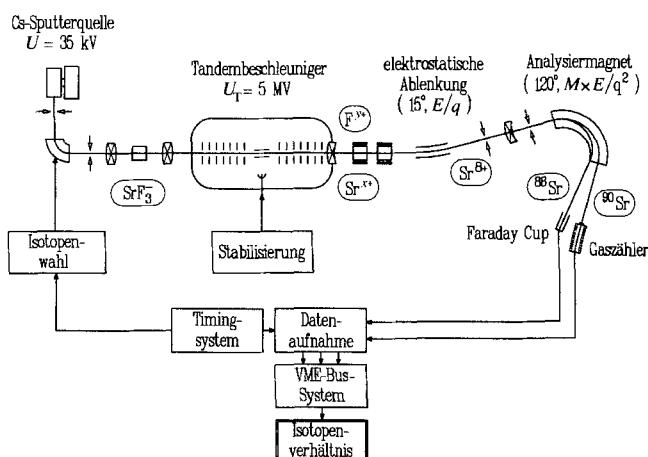


Abb. 1. Schematische Darstellung der Erlanger AMS-Anlage (Erläuterungen siehe Text).

sphärischen Ta-Oberfläche thermisch (ca. 1000 °C) ionisiert und die Cs^+ -Ionen durch geeignete elektrische Felder auf die Probe fokussiert. Dadurch werden negative Ionen aus der Probe herausgeschlagen. Um einen Ionenstrahl optimaler Qualität (d. h. mit hohem Ionenstrom bei geringer Emittanz) zu erreichen, wurden die elektrischen Felder in der Quelle durch Computersimulationen^[6] optimiert. Im 90°-Injektionsmagneten werden die negativen Ionen nach der Masse getrennt. Die zu messenden

[*] Prof. Dr. E. Finckh, F. Arslan, M. Behrendt, W. Ernst, G. Greb, F. Gumbmann, M. Haller, S. Hofmann, R. Karschnick, M. Klein, W. Kretschmer, J. Mackioli, G. Morgenroth, C. Pagels, M. Schleicher
Physikalisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg
Erwin-Rommel-Straße 1, D-91058 Erlangen
Telefax: Int. +9131/15249

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit gefördert. Wir danken der Siemens AG, Erlangen, für die ^{89}Sr -Aktivität und Herrn Dipl.-Chem. Rahul Sen Gupta, Universität Hamburg, für die Herstellung der Eichproben.

Isotope werden cyclisch in den Tandembeschleuniger eingeschossen, wo sie bei einer Energie von typischerweise 5 MeV in n fach positive Ladungszustände umgeladen und anschließend auf $(n+1) \times 5$ MeV beschleunigt werden. Bei der Umladung zerfallen wegen des hohen positiven Ladungszustands alle Molekülionen in positiv geladene Atome.

Das sich anschließende Massenspektrometer besteht aus einem elektrostatischen Ablenkfeld (15°) und einem 120°-Analysiermagneten. Der Magnet wurde mit Abbildungskorrekturen in 2. Ordnung (split-pole) ausgestattet und für große Massendifferenz optimiert. In der Bildebene, 3 m hinter dem Ende des Magnetfelds, sind die ^{88}Sr - und ^{90}Sr -Isotope 8 cm voneinander getrennt. Die Abbildungseigenschaften dieses von uns berechneten Spektrometers wurden mit unterschiedlichen Sr- und Zr-Isotopen getestet und stimmen mit den Vorhersagen überein.

Im Strahlengang vor und hinter dem Beschleuniger sind außerdem mehrere elektrostatische Linsen zur Fokussierung und Ablenkplatten zur Justierung des Strahls sowie strahldefinierende Schlitze eingebaut. Die Strahlrohre der Anlage werden durch mehrere Turbo- und Kryopumpen evakuiert ($p < 10^{-3}$ Pa).

Die Ionen des häufigen Isotops werden in einem Faraday-Cup in der Bildebene des 120°-Magneten als Ionenstrom gemessen. Die seltenen Ionen werden einzeln in einem ΔE - E -Gasdetektor nachgewiesen. Dabei wird gleichzeitig der Energieverlust ΔE im ersten Teil und die Restenergie E im zweiten Teil der gasgefüllten Ionisationskammer bestimmt. Die Zahl der Ereignisse wird dann über der ΔE - E -Ebene aufgetragen. Das Signal der Ionen des gesuchten Isotopes befindet sich an einer definierten Stelle in dieser Ebene. Untergrund-Ionen, die durch seltene Ereignisse, z.B. Streuung am Restgas, in den Detektor gelangt sind, geben andere ΔE - und E -Werte und können abgetrennt werden. Bei leichten Ionen ist zusätzlich die Abtrennung isobarer Ionen möglich, die sich nur im Energieverlust unterscheiden, so daß der Restuntergrund entfällt. Im Falle der schweren ^{90}Sr -Ionen reicht die ΔE -Messung nicht aus, um die isobaren ^{90}Zr -Ionen abzutrennen. Die Nachweisgrenze für ^{90}Sr -Ionen ist also dadurch begrenzt, wie gut das in der Probe enthaltene ^{90}Zr durch die chemische Vorbehandlung der Probe entfernt werden konnte. Deshalb müssen hohe Anforderungen an die Probenpräparation gestellt werden^[7].

Der grundlegende Unterschied zur Sekundärionen-Massenspektrometrie mit negativen Ionen besteht im Zerfall der Molekülionen bei der Umladung im Beschleuniger und in der besonderen Nachweismethode für die Atomionen, die bei den hohen Energien hinsichtlich Ordnungszahl Z und Massenzahl A der Ionen empfindlich ist. Der große technische Aufwand der AMS ist allerdings nur vertretbar, wenn einfache Methoden nicht ausreichen.

Im Tandembeschleuniger können nur negative Ionen beschleunigt werden. Da Sr keine negativen Ionen bildet, muß zunächst ein negatives Molekülion gebildet werden, das dann bei der Umladung im Beschleuniger in seine Komponenten zerfällt. Es wurden umfangreiche Testreihen durchgeführt, um das am besten geeignete Molekül zu ermitteln (Tabelle 1), wodurch auch die chemische Form der AMS-Probe festgelegt wird. Das

Tabelle 1. Ströme negativer Ionen aus unterschiedlichen Strontiumverbindungen. Au- oder Ta-Pulver muß zugegeben werden, um die Probe elektrisch leitend zu machen.

Probenmaterial	Ion	Strom [nA]	Probenmaterial	Ion	Strom [nA]
$\text{SrF}_2 + \text{Ta}$	SrF^-	150	$\text{SrCl}_2 + \text{Au}$	SrCl^-	150
$\text{SrF}_2 + \text{Au}$	SrF^-	200	SrS	SrS^-	100
	SrF_3	300	$\text{SrCO}_3 + \text{Au}$	SrO^-	< 2

optimale Molekülion ist SrF_3^- , das aus einer SrF_2 -Probe mit relativ hoher Stromstärke extrahiert werden kann. Für den Sputterprozeß ist eine gute thermische und elektrische Leitfähigkeit der Probe erforderlich. Das SrF_2 wird deshalb mit einem geeigneten Metallpulver (hochreines Au, Massenverhältnis $\text{SrF}_2:\text{Au} = 1:2$) gemischt, gemörser und unter einem Druck von 15 kbar in den Probenbehälter gepreßt. Ein Target, das 10 mg SrF_2 enthält, liefert in der Sputterquelle über 2 bis 3 Stunden negative Ionen. Die Ionen unterschiedlicher Masse sind bereits hinter dem 90° -Injektionsmagneten gut getrennt. Ein hinter diesem Magneten aufgenommenes Massenspektrum (Abb. 2) enthält außer den Signalen für SrF_3^- und SrF_3^+ auch

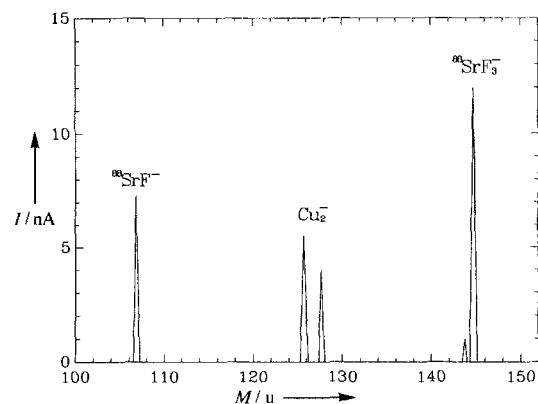


Abb. 2. Ausschnitt aus dem hinter dem 90° -Injektionsmagneten aufgenommenen Massenspektrum; aufgetragen ist der Ionenstrom.

zwei für Cu_2^- . Für die ^{90}Sr -Messung wird das Magnetfeld des Injektionsmagneten auf $^{90}\text{SrF}_3^-$ -Ionen eingestellt. Da als Bezuggröße auch eine Messung der häufigen $^{88}\text{SrF}_3^-$ -Ionen erforderlich ist, werden diese alle 30 ms für jeweils 5 ms statt $^{90}\text{SrF}_3^-$ eingeschossen. Zwischen den beiden Ionensorten wird bei konstantem Magnetfeld durch Anlegen einer geeigneten Hochspannung an die Kammer des 90° -Magneten umgeschaltet. Da dies sehr schnell geschehen kann, können langsame Änderungen der Transmission durch den Beschleuniger so eliminiert werden.

Nach der Umladung zerfallen die eingeschossenen SrF_3^- -Ionen, und es liegen unterschiedlich stark positiv geladene Atomionen vor; diese Kationen werden im elektrischen Sektorfeld (siehe Abb. 1) getrennt (Abb. 3). Das Signal für Sr^{8+} ist intensiv und sehr gut von den benachbarten Maxima separiert. Es wurde deshalb für die ^{90}Sr -Messungen verwendet.

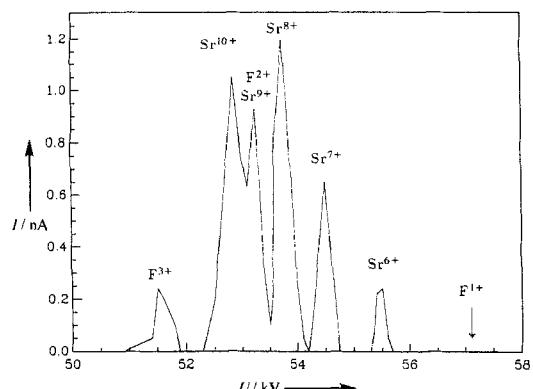


Abb. 3. Trennung der unterschiedlich geladenen Atomionen durch das elektrostatische Sektorfeld; aufgetragen ist der Ionenstrom des jeweiligen Molekülfragments gegen die angelegte Spannung.

Um diese Nachweismethode zu prüfen, wurden Proben mit bekannten ^{90}Sr -Konzentrationen eingesetzt, wobei ein kommerziell erhältlicher Standard verwendet wurde. Zwei inaktive Vergleichsproben und drei ^{90}Sr -Proben wurden untersucht: hochreines SrF_2 (Optipur), inaktives SrF_2 , das aus SrCO_3 durch Zugabe von hochreinem HF hergestellt wurde und drei unterschiedlich aktive SrF_2 -Proben, hergestellt aus SrCO_3 (Suprapur) und einem ^{90}Sr -Standard. Dazu wurde 1 mL $^{90}\text{SrCl}_2$ -Lösung mit einer Aktivität von 7700 Bq verwendet, die mit H_2O (Nanopur) entsprechend verdünnt wurde. Das $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ -Verhältnis betrug bei den drei aktiven Proben 1.4×10^{-9} , 7×10^{-9} und 14×10^{-9} .

Für die Messungen wurde eine Quellen-Hochspannung von $U = 35$ kV und im Tandembeschleuniger eine Beschleunigungs- spannung von $U_T = 5$ MV verwendet. Bei dem gewählten Ion Sr^{8+} entspricht das nach der Umladung und der zweiten Beschleunigung einer Strahlenenergie von 43 MeV. Wegen der Energieverluste beim Molekülzerfall entfällt auf die Energie der Sr- Ionen etwas weniger als $(8 + 1) \times 5$ MeV. Der in der Bildebene des 120° -Analysiermagneten gemessene ^{88}Sr -Ionenstrom betrug 1.5 nA. Typische $\Delta E-E$ -Spektren für die inaktive und für die drei aktiven Proben sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Aus der Intensität des ^{90}Sr -Signals kann nach Normierung auf die Zahl der ^{88}Sr -Ionen die Aktivität der jeweiligen Probe berechnet werden. Wie aus dem Spektrum der inaktiven Probe ersichtlich ist, ist ein geringer Untergrund an ^{90}Zr vorhanden, das nicht vom ^{90}Sr abgetrennt werden kann. Dadurch wird die Nachweisempfindlichkeit für ^{90}Sr begrenzt.

Andere Verunreinigungen in der Probe (z.B. Ag, Al, Cu) machen sich erst in größeren Mengen bemerkbar und können durch eine geeignete Vorbehandlung vermieden werden. In zahlreichen Meßreihen wurde der Untergrund minimiert; wesentliche Verbesserungen waren die Verwendung von Au als Mischsubstanz (statt des bei ^{14}C -Messungen verwendeten Ag) und eines Ta-Einsatzes in dem Probenhalter aus Kupfer. Der Vorteil bei der Verwendung der schweren Elemente Au und Ta besteht darin, daß sie wegen ihrer hohen Masse bereits im Einschußmagneten vollständig abgetrennt werden können. Leichte Elemente hingegen können (z.B. mit F) Molekülionen bilden, die die gleiche Masse wie die SrF_3^- -Ionen haben und somit in den Beschleuniger gelangen.

Aus den 6 bis 10 Einzelmessungen (10 min Meßzeit pro Probe) wurden jeweils die Isotopenverhältnisse $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die angege-

Tabelle 2. Meßergebnisse für die Proben bekannter Aktivitäten sowie für zwei inaktive Proben (Leerprobe und Optipur). Das Meßergebnis für die Leerprobe ist der Wert für den Untergrund, vermutlich aufgrund von Zirkonium, und muß von denen der Eichproben abgezogen werden. Die Fehler ($\pm 1\sigma$) ergeben sich aus den mehrfachen Einzelmessungen.

Probe [a]	$^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ -Verhältnis $\times 10^9$	
	gemessen	Untergrund abgezogen
1(14)	14.4 ± 0.9	13.12 ± 0.94
2(7)	7.09 ± 0.5	5.81 ± 0.57
3(1.4)	2.25 ± 0.13	0.97 ± 0.31
Leerprobe	1.28 ± 0.28	
Optipur	1.15 ± 0.15	

[a] In Klammern ist das eingestellte $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ -Verhältnis $\times 10^9$ angegeben.

benen Meßfehler wurden aus der Streuung der Einzeldaten ermittelt. Man muß die Werte der inaktiven Probe als Untergrundmessung betrachten und diesen Untergrund von den Werten für die aktiven Proben abziehen. Die so korrigierten

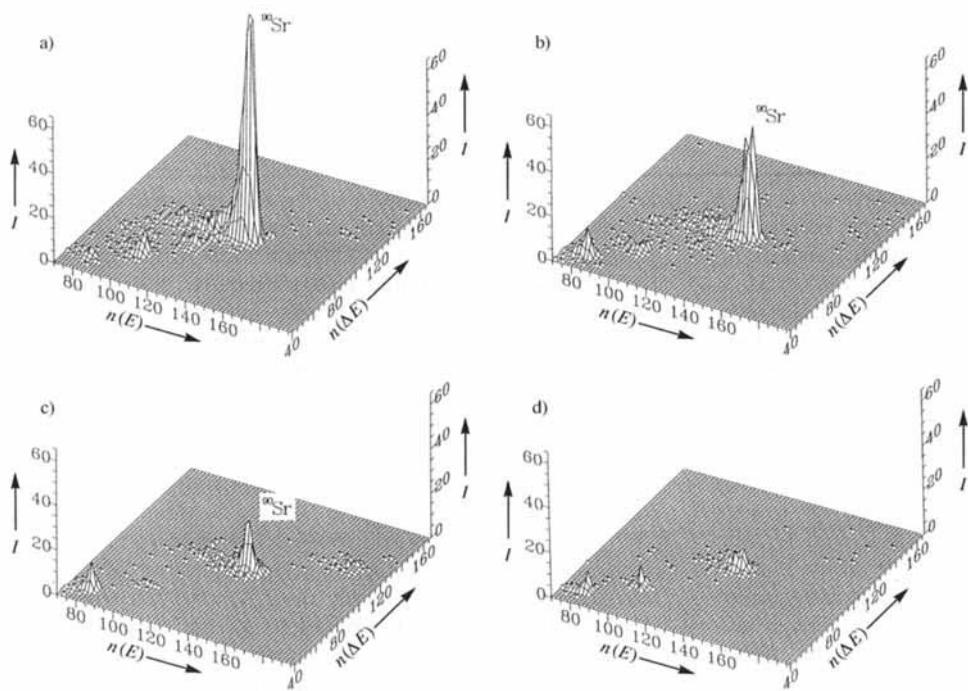


Abb. 4. ΔE - E -Spektren für drei unterschiedlich aktive ^{90}Sr - und eine inaktive Probe. Aufgetragen ist die Intensität I [Zahl der gemessenen Ereignisse] gegen die Kanalnummer $n(\Delta E)$, die proportional zum Energieverlust ΔE ist, und gegen die Kanalnummer $n(E)$, die proportional zur Restenergie E ist. ^{90}Sr treten bei bestimmtem Energieverlust ΔE und fester Restenergie E auf. Aus dem Spektrum der inaktiven Probe (rechts unten) erkennt man den Untergrundanteil.

Ergebnisse stimmen im Rahmen der Fehler gut mit den aus der Aktivität des Standards berechneten Isotopenverhältnissen. Ergebnisse stimmen im Rahmen der Fehler gut mit den aus der Aktivität des Standards berechneten Isotopenverhältnissen überein.

Die mit der AMS-Anlage in Erlangen durchgeföhrten Messungen haben ergeben, daß schnelle ^{90}Sr -Bestimmungen bis zu einem Anteil von 10^{-9} bei reinem Ausgangsmaterial möglich sind. Bei Umweltproben, die z.B. aus mit Spaltprodukten belegten Luftfiltern präpariert wurden, ist jedoch eine optimierte chemische Vorbehandlung erforderlich: ^{90}Zr muß bis auf einen Gehalt von höchstens 10^{-9} , andere Verunreinigungen (z.B. Al, Cu, Ag) weitgehend entfernt sein.

Eingegangen am 11. Juni 1994 [Z 7030]

Stichworte: Massenspektrometrie · Radionuclide · Strontium

- [1] „Proceedings Sixth International Conference on AMS, 1993“ in *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1994**, 94, 1–524.
- [2] „14th International Radiocarbon Conference, 1991“ in *Radiocarbon* **1992**, 34, 279–942.
- [3] J. M. Anthony, S. Matteson, J. L. Duggan, P. Elliot, D. Marble, F. D. McDaniels, D. Weathers, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1990**, 52, 493–497; M. Döbeli, P. W. Nebiker, M. Suter, H. A. Synal, D. Vetterli, *ibid.* **1994**, 85, 770–774.
- [4] M. Baumgärtner, U. Emmerling, W. Ernst, E. Finckh, G. Fuchs, F. Gumbmann, M. Haller, R. Höpfl, R. Karschnick, W. Kretschmer, A. Rauscher, M. Schleicher, W. Schuster, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1990**, 50, 286–290; *ibid.* **1990**, 52, 273–277.
- [5] F. Arslan, M. Behrendt, W. Ernst, E. Finckh, G. Greb, F. Gumbmann, M. Haller, S. Hoffmann, R. Karschnick, M. Klein, W. Kretschmer, J. Mackioli, G. Morgenroth, C. Pagels, M. Schleicher, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1994**, 92, 39–42.
- [6] R. Höpfl, T. Bretschneider, A. Buchler, Y. Charasse, W. Ernst, E. Finckh, R. Goblirsch, F. Gumbmann, M. Haller, R. Karschnick, W. Kretschmer, A. Rauscher, H. Schielein, M. Schleicher, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 2469–2471.
- [7] J. Alfaro, T. Apfel, H. Diercks, A. Knöchel, R. Sen Gupta, K. Tödter, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 207–210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, Nr. 2.

Spurenbestimmung der Radionuclide ^{90}Sr und ^{89}Sr in Umweltproben III: Entwicklung einer Schnellmethode**

Juan Alfaro, Thomas Apfel, Herbert Diercks,
Arndt Knöchel*, Rahul Sen Gupta und Klaus Tödter

Die Bestimmung der reinen β^- -Strahler ^{90}Sr und ^{89}Sr ist wegen fehlender charakteristischer γ -Linien nicht zerstörungsfrei möglich. Sie ist aber im Fall von nuclearen Störfällen besonders wichtig, da die Sr^{2+} -Isotope wie Ca^{2+} in den Knochen eingelagert werden und dort mit langer biologischer Halbwertszeit die blutbildenden Organe schädigen. In Verbindung mit der relativ hohen Ionisierungsdichte der auftretenden β^- -Strahlung und der langen physikalischen Halbwertszeit resultiert daraus insbesondere beim ^{90}Sr eine hohe Radiotoxizität.

Da auch andere Nuclide zur weitgehend unspezifischen β^- -Strahlung beitragen, ist vor der Analyse der Sr-Isotope grundsätzlich eine Trennung von allen Begleitnucliden notwendig. Das etablierte Standardverfahren besteht aus einer Reihe von Fällungsprozessen, deren Qualität von der genauen Einhaltung der Fällungsbedingungen abhängt^[1]. ^{90}Sr wird dann über das Tochternuclid ^{90}Y nach dessen Nachbildung und erneuter Abtrennung bestimmt. Die Genauigkeit und die Nachweisgrenze des Verfahrens hängt daher von der Einstellung des Gleichgewichts zwischen den radioaktiven Sr- und Y-Isotopen ab. Erreichbar ist eine Nachweisgrenze von 1 mBq kg^{-1} , wobei allerdings eine in Störfallzeiten unakzeptabel lange Analysenzzeit von 2–3 Wochen benötigt wird. Dies wurde nach dem Reak-

[*] Prof. Dr. A. Knöchel, J. Alfaro, T. Apfel, H. Diercks, R. Sen Gupta, K. Tödter
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-21049 Hamburg
Telefax: Int. +40/4123-2893

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und
Reaktorsicherheit sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
Herrn Dr. Heinemann, KFA Jülich, und Dr. Vogl, Bundesamt für Strahlenschutz,
danken wir für die Bereitstellung von Probenmaterial und Meßdaten.