

**Master's Thesis im Studiengang Naturwissenschaftliche Bildung
im Bereich Physik**

von Christoph Busser

**Themenersteller: Prof. Dr. Stefan Schönert
Betreuer: Dr. Gunther Korschinek**

Ein neuer Ansatz für die Beschleuniger-Massenspektrometrie von ^{99}Tc

A new approach to accelerator mass spectrometry for ^{99}Tc

Verfasser:

Christoph Busser

Naturwissenschaftliche Bildung
Mathematik, Physik

Abgabetermin: 26. Juli 2018

Zusammenfassung

Deutsch

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Verfahren für die Beschleuniger-Massenspektrometrie von ^{99}Tc entwickelt. Kernidee ist die Bezugnahme auf das Radioisotop ^{97}Tc im Gegensatz zu ^{93}Nb , ^{55}Mn oder ^{103}Rh , wie es bei bisherigen Verfahren gemacht wurde. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass sich beide Isotope in guter Näherung identisch in der Ionenquelle verhalten und damit die Unsicherheiten in den Messungen deutlich reduziert werden könnten.

Dazu wurde zunächst auf zwei Wegen ^{97}Tc erzeugt und eine kommerzielle Manganlösung, welche als Trägermaterial dient, zur Reduzierung des Untergrunds aufgereinigt.

Anschließend wurde das Verfahren durch die exemplarische Messung einer Probe mit einem Gehalt von 10^9 Atomen ^{99}Tc verifiziert. Dabei konnte die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Methode gezeigt werden, sowie wichtige Schritte zur weiteren Optimierung identifiziert werden.

Abstract

English

Within this thesis a new procedure for accelerator mass spectrometry measurements of ^{99}Tc has been developed. The main idea is to use the isotope ^{97}Tc as reference material instead of ^{93}Nb , ^{55}Mn or ^{103}Rh which are used in prevailing procedures. An important advantage of this method is that both isotopes behave similarly in the ion source and, therefore, uncertainties in measurements could be reduced significantly.

To accomplish this, ^{97}Tc was produced in two ways and a commercial manganese standard solution, which is used as carrier material, was cleaned for reduction of background.

Afterwards, the procedure was verified by measuring a sample containing 10^9 atoms of ^{99}Tc . With this measurement the applicability of this method could be proven and important steps for further improvement could be identified.

Inhaltsverzeichnis

1.	Motivation und Hintergrund	5
1.1	Technetium in Umwelt und Technik	6
1.2	Übersicht über hochsensitive Verfahren zur Messung von Technetium	9
1.3	Beschreibung der Beschleuniger-Massenspektrometrie	11
1.4	Eignung der Beschleuniger-Massenspektrometrie für den Nachweis von ^{99}Tc	22
2.	Verfahrensbeschreibung	27
2.1	Erzeugung von ^{97}Tc	27
2.2	Präparation einer geeigneten Trägermatrix	39
2.3	Herstellung der Sputter-Kathoden	41
2.4	Messvorgang	43
3.	Verifizierende Messung	48
3.1	Versuchsbeschreibung	48
3.2	Messergebnisse	51
4.	Diskussion und Forschungsausblick	52
4.1	Bewertung der Messung	52
4.2	Nächste Schritte und Optimierungsmöglichkeiten	54
4.3	Anmerkungen zum Verfahren	57
5.	Verzeichnisse	58
5.1	Literaturverzeichnis	58
5.2	Tabellenverzeichnis	61
5.3	Abbildungsverzeichnis	62
5.4	Verzeichnis verwendeter Abkürzungen	63
6.	Anhänge	64
6.1	Ergänzende Berechnungen und Tabellen	64
6.2	Checklisten zu Chemie und Probenproduktion zum Ausdrucken	70
6.3	Danksagungen	81
6.4	Erklärung zur Plagiatsfreiheit	82

1. Motivation und Hintergrund

^{99}Tc ist ein Radionuklid von großer Bedeutung innerhalb moderner Technik und Umwelt. Als häufig erzeugtes Spaltprodukt trägt es signifikant zur Radioaktivität von nuklearem Abfall bei (u. a. etwa 6% Erzeugungswahrscheinlichkeit für durch thermische Neutronen induzierte Zerfälle von ^{235}U [1]; für weitere Werte siehe Anhang 6.1.1). Außerdem wird es eigens produziert um als Radiotracer in der Medizin eingesetzt zu werden (siehe Abschnitt 1.1.4).

Jedoch ist die Kombination seiner hohen Halbwertszeit von $2,1 \cdot 10^5$ a mit der guten Wasserlöslichkeit der Oxidationszustände, wie Ammoniumpertechnetat (NH_4TcO_4), problematisch. So wird bspw. in etwa 10^6 Jahren die Radioaktivität von nuklearem Abfall (Abb. 1) weitestgehend von Technetium erzeugt [2] und die hohe Mobilität der Technetiumverbindungen könnte für einen Transport der Nuklide aus den Endlagerstätten heraus sorgen - mit der damit verbundenen Verbreitung in der Umwelt.

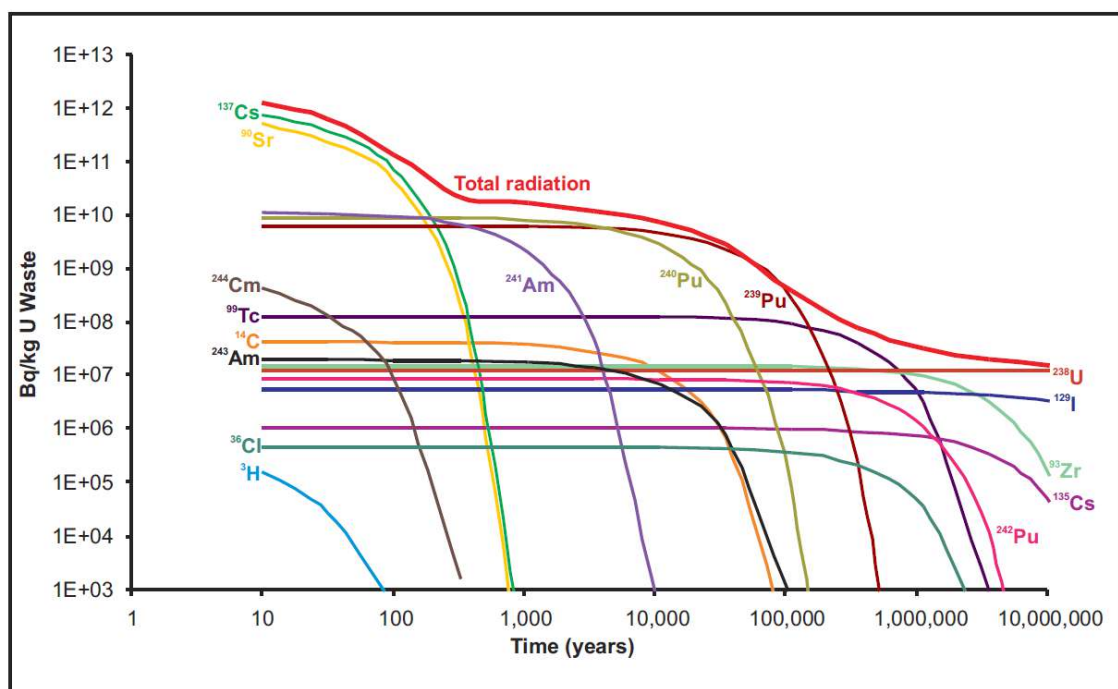


Abb. 1: Übersicht über die Zerfallsrate von nuklearem Abfall nach der Entfernung aus dem Reaktor. In etwa 10^6 Jahren liefert ^{99}Tc den größten Einzelbeitrag zur Strahlenbelastung. Aus [3].

Zusätzlich wurden bereits größere Mengen an Technetium durch Kernwaffentests, Aufbereitungsanlagen und Zwischenfälle in Kernkraftwerken freigesetzt (siehe hierzu Abschnitt 1.1.3). Aufgrund der problematischen Voraussetzungen, wie z. B. der geringen spezifischen Aktivität und damit verbundenen notwendigen Probengröße, sind Messungen zur lokalen und globalen Verbreitung der freigesetzten Nuklide schwierig durchzuführen und entsprechend selten. Folglich sind die Einflüsse auf die Umwelt, durch die damit verbundene

Strahlung, nur schwer abschätzbar, obwohl sie von hoher Relevanz für die Bewertung der Strahlenbelastung wären.

Deswegen ist der quantitative Nachweis - auch kleinster Mengen - von großem Interesse. Insbesondere zwei Verfahren sind dabei von hoher Relevanz, um die Messempfindlichkeit etablierter Methoden, wie der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), zu übertreffen: die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS, für Accelerator Mass Spectrometry) und die Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie (RIMS). Im Rahmen dieser Arbeit soll ein neues Verfahren für die AMS vorgestellt werden, um deren Messgenauigkeit zu erhöhen.

Zur Hintergrundinformation wird in Abschnitt 1.1 dazu zunächst ein Überblick über Vorkommen, Anwendungen und Produktion von ^{99}Tc sowie zu seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften gegeben. In Abschnitt 1.2 wird eine kurze Zusammenfassung über alternative hochsensitive Messverfahren, mit einem Schwerpunkt auf RIMS, gegeben. In Abschnitt 1.3 wird die Funktionsweise der AMS erläutert und anschließend in Abschnitt 1.4 deren Eignung und Mehrwert für den Nachweis von ^{99}Tc dargelegt. In Kapitel 2 wird dann das entwickelte Verfahren detailliert vorgestellt. Kapitel 3 präsentiert die zur Verifikation durchgeführte Messung. Zum Abschluss werden in Kapitel 4 Möglichkeiten zur Verbesserung und Weiterentwicklung des Verfahrens aufgeführt.

1.1 Technetium in Umwelt und Technik

1.1.1 Entdeckung

Das von Mendelejev im 19. Jahrhundert entwickelte Periodensystem der Elemente sagte die Existenz eines Nuklids mit der Kernladungszahl 43 voraus. Jedoch konnte dieses Element lange Zeit nicht nachgewiesen werden. Nach mehreren Fehlschlägen [4] gelang 1937 Carlo Perrier und Emilio Segré bei der Bestrahlung von Molybdän mit Deuteronen der Nachweis eines Elementes mit der Ladungszahl 43:



Genau das Isotop, das im Rahmen des hier vorgestellten Verfahrens als Referenznuclid verwendet wird. Sie schlugen den vom griechischen *technetos* (= künstlich) abgeleiteten Namen Technetium vor. In den kommenden Jahrzehnten wurden viele weitere Technetiumisotope identifiziert, jedoch kein einziges stabiles. Damit ist Technetium das leichteste Element ohne stabiles Isotop [5].

1.1.2 Einige physikalische und chemische Eigenschaften

Überblick

Technetium ist ein silbergraues Metall mit Oxidationsstufen von -1 bis +7, wobei +4, +5 und +7 die häufigsten sind. Aufgrund der Lanthanidenkontraktion zeigt es in seinem chemischen Verhalten mehr Analogie zum Rhenium als zu seinem leichteren Homolog Mangan.

Metallisches Technetium löst sich in Königswasser, HNO₃ und konzentrierter Schwefelsäure. In Salzsäure ist es nicht löslich. In wässrigen Lösungen liegt Technetium als HTcO₄ bzw. dissoziiert zum Pertechnetat vor. Im trockenen Zustand bildet sich Tc₂O₇ aus. Einige Kenngrößen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

	Tc, metallisch	Tc ₂ O ₇	HTcO ₄	NH ₄ TcO ₄
Schmelzpunkt	2157 °C	119,5 °C	unbekannt	zersetzt sich oberhalb von 100 °C
Siedepunkt	4538 °C	311 °C	unbekannt	
Dichte	11,5 g/cm ³	unbekannt	unbekannt	unbekannt

Tab. 1: Kenngrößen der wichtigsten Technetiumverbindungen.

Isotope

Wie bereits erwähnt gibt es kein stabiles Technetium-Isotop. Gute Kandidaten wären ⁹⁷Tc (T_{1/2} = 4,3·10⁶ a) und ⁹⁹Tc (T_{1/2} = 2,1·10⁵ a), jedoch verbietet die empirische Mattauch'sche Regel dies. Die Mattauch'sche Regel besagt, dass zwei Isobare, welche sich nur um eine Kernladungszahl unterscheiden, nicht beide stabil sein können. Da ⁹⁷Mo und ⁹⁹Ru stabil sind, dürfen ⁹⁷Tc und ⁹⁹Tc demnach nicht stabil sein. In Abbildung 2 sind die wichtigsten Technetium Isotope und ihre Kenngrößen sowie die der benachbarten Spezies Molybdän (Z = 42) und Ruthenium (Z = 44) dargestellt.

Ru 96 5.54 σ 0.23	Ru 97 2.8370 d σ 8	Ru 98 1.87 σ < 8	Ru 99 12.76 σ 4	Ru 100 12.60 σ 5.8	Ru 101 17.06 σ 5	Ru 102 31.55 σ 1.2	Ru 103 39.210 d β ⁻ 0.2, 0.7... γ 497, 610... m σ 1.2	Ru 104 18.62 σ 0.49	Ru 105 4.44 h β ⁻ 1.2, 1.8... γ 724, 469, 676 316... gm σ 0.29
Tc 95 60 d σ 0.02	Tc 96 52 m σ 13.4 σ _{n,α} 3.0E-5	Tc 97 91.0 d σ 0.5	Tc 98 4.2·10 ⁵ a β ⁻ 0.4 γ 745, 652 σ 0.9 + 7	Tc 99 6.007 h 2.1·10 ⁵ a σ 0.14	Tc 100 15.8 s β ⁻ 3.4... γ 540, 591...	Tc 101 14.2 m β ⁻ 1.3... γ 307, 545...	Tc 102 4.3 m 5.3 s β ⁻ 1.6 3.2... γ 475, 631 626... β ⁻ 4.2... γ 475...	Tc 103 54.2 s β ⁻ 2.2... γ 346, 136 210...	Tc 104 18.2 m β ⁻ 5.1... γ 358, 531, 535 684, 893...
Mo 94 9.15 σ 0.02	Mo 95 15.84 σ 13.4 σ _{n,α} 3.0E-5	Mo 96 16.67 σ 0.5	Mo 97 9.60 σ 2.5 σ _{n,α} 4E-7	Mo 98 24.39 σ 0.14	Mo 99 65.976 h β ⁻ 1.2... γ 740, 181 778... m, g	Mo 100 9.82 7.1·10 ¹⁰ a σ 0.19	Mo 101 14.6 m β ⁻ 0.8, 2.6... γ 192, 591 1013, 506...	Mo 102 11.2 m β ⁻ 1.1 γ 212, 148 224...	Mo 103 67.5 s β ⁻ 1.1 γ 83, 424, 688 519...

Abb. 2: Auszug aus der Nuklidkarte des relevanten Bereiches. Die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Nuklide sind markiert. Die zu messenden Nuklide ⁹⁷Tc und ⁹⁹Tc in Grün. Die dabei störenden Isobare ⁹⁷Mo und ⁹⁹Ru in Rot. Die bei den Bestrahlungen auftretenden Nebenprodukte ⁹⁶Tc, ¹⁰³Ru und ¹⁰⁵Ru in Hellblau. Modifiziert aus [5].

1.1.3 Natürliche Vorkommen

Aufgrund der Halbwertszeit der Technetiumisotope (Abb. 2) kann die Existenz von primordiales Technetium ausgeschlossen werden. Jedoch enthält ein Kilogramm natürliches Uran zu jedem Zeitpunkt ca. 1 ng bis 7 ng ^{99}Tc aus spontanen Zerfällen [6]. Damit ergibt sich ein momentaner Gehalt in der Erdkruste durch den Uranzerfall von 150 t bis 1050 t Technetium (eigene Rechnung, siehe Anhang 6.1.2). Shi et al. erwarten zusätzlich zur Produktion von ^{99}Tc beim Uranzerfall eine Produktion durch Reaktionen kosmischer Strahlung mit Molybdän, Niob und Ruthenium auf der Erdoberfläche [7]. Sie berechnen die auf diesen beiden Wegen produzierte Menge zu 60 PBq ^{99}Tc (94 t) [7]. Außerhalb der Erde konnte Technetium 1952 von Merrill in einigen Roten Riesen nachgewiesen und zur Bestätigung der Nukleosynthese verwendet werden [8].

1.1.4 Künstliche Produktion und Emission

Produktion und Emission als Spaltprodukt nuklearer Brennstoffe

Im Jahr 1950 wurde zum ersten Mal Technetium im Bereich einiger Gramm durch die Kernspaltung von Uran erzeugt [9]. Es wird geschätzt, dass Kernkraftwerke 0,6 kBq ^{99}Tc pro kWh thermischer Energie produzieren [10]. Von 1971 bis 2006 wurden $6,3 \cdot 10^{13}$ kWh elektrische Energie produziert, was einer gesamten Erzeugung von 140 PBq (224 t) entspricht, wenn man 30 % Effizienz von thermischer zu elektrischer Energie annimmt [7].

Bis 2009 wurden etwa 2 PBq (3200 kg) durch die europäischen Aufbereitungsanlagen Sellafield und La Hague im Rahmen des PUREX-Verfahrens wissentlich in die Meere eingeleitet [11]. Seit 2000 ist die jährliche Abgabe von Technetium durch europäische Aufbereitungsanlagen in Meerwasser gesetzlich auf 90 TBq (140 kg) beschränkt [12]. Für andere Aufbereitungsanlagen sind keine Werte verfügbar.

Produktion und Emission als Abfallprodukt medizinischer Anwendungen

In radiologischen Untersuchungen der Schilddrüse wird $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 6$ h) häufig als Tracer eingesetzt, da das Volumen des Perotechnetations (TcO_4^-) sehr ähnlich dem von Iod ist und damit von Thyreozyten vergleichbar gut aufgenommen wird. Außerdem werden bei Skelettszintigraphien mit Technetium markierte Phosphate verwendet, weshalb Abwässer aus entsprechenden Krankenhäusern mit Technetium angereichert sind. Der Beitrag medizinischer Anwendungen zum globalen Vorkommen ist allerdings vernachlässigbar, da typische verabreichte Mengen einer Behandlung im Bereich < 1 μg liegen [13]. Unter dieser Voraussetzung wären bspw. mehr als 1 Billion Behandlungen notwendig, damit die eingesetzte Menge vergleichbar mit dem Ausstoß der Aufbereitungsanlagen wäre.

Produktion und Emission als Nebenprodukt von Kernwaffentests und nuklearen Unfällen

Für den Zeitraum von 1945 bis 1994 wird geschätzt, dass ca. 140 TBq (250 kg) Technetium durch atmosphärische Kernwaffentests freigesetzt wurden [14]. Außerdem wurden im Rahmen von unterirdischen Tests etwa 23 TBq (380 kg) Technetium freigesetzt [7].

Vom Chernobyl-Zwischenfall 1986 wird angenommen, dass 0,75 TBq (1,2 kg) Technetium in die Atmosphäre freigesetzt wurden. Obwohl die freigesetzte Menge im Vergleich zu anderen Quellen gering ist, kann ein ökologischer Einfluss aufgrund der starken Lokalisation nicht ausgeschlossen werden [7]. Aus den Berechnungen von Chernobyl kann für Fukushima ein Wert von 0,25 TBq (atm.) (0,4 kg) abgeleitet werden. Jedoch wurden in Fukushima zusätzlich große Mengen verunreinigtes Wasser in das Meer abgelassen, wodurch die freigesetzte Menge deutlich größer ausfallen dürfte [7].

1.2 Übersicht über hochsensitive Verfahren zur Messung von Technetium

Bevor im Detail auf die Funktionsweise der AMS und deren Möglichkeiten eingegangen wird, werden im folgenden Abschnitt für einen besseren Überblick einige weitere hochsensitive Messverfahren vorgestellt.

1.2.1 RIMS

Als primäre Alternative zur AMS präsentiert sich die, im Aufbau sehr viel kleinere, Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS), von der die Betreiber angeben, dass sie eine ähnliche Nachweisempfindlichkeit wie die AMS erreichen (siehe Abschnitt 1.4) [15].

Bei der RIMS wird zunächst das in eine Matrix eingebettete Probenmaterial elektrostatisch auf einen Träger aufgedampft. Dieser wird in einer evakuierten Kammer montiert und elektrisch erhitzt, bis es zur Evaporation des Probenmaterials kommt. Im sich so bildenden Probegas werden dann Zustände in den Atomen des gesuchten Nuklids von mehreren speziell abgestimmten Lasern sukzessiv angeregt bis es zur Ionisation kommt. Anschließend werden diese Ionen durch eine Ionenoptik in ein Flugzeit-Massenspektrometer eingeschossen und nachgewiesen.

Im Falle von Technetium erfolgt am Institut für nukleare Chemie in Mainz die Anregung von Technetium in drei Stufen (Abb. 3). Dazu werden drei Ti:Sa Laser von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser gepumpt. Die Frequenz der ersten beiden Ti:Sa Laser wird mit einem BBO Kristall verdoppelt und anschließend wird das Licht aller drei Laser wieder zusammengeführt. Dabei wird eine Pockels-Zelle zur Synchronisation der Laserpulse

verwendet. Das Laserlicht wird dann senkrecht zur Evaporationsrichtung in die Probenkammer eingeleitet [15]. Der Aufbau ist in Abbildung 4 skizziert.

Für ein gutes Evaporationsverhalten in der Kammer ist die richtige Wahl des Trägermaterials entscheidend. In Mainz wurde ein Test dazu durchgeführt, bei dem die Wahl auf Rhenium fiel. Weiter gilt es, zur Steigerung der Nachweiseffizienz, die Laserleistung der spezifischen Zustandssättigung anzupassen. Im Idealfall werden dann bis zu 50% der Atome angeregt. Nach diesen Optimierungen wurde mit diesem Aufbau dann eine speziell präparierte Probe mit einem Gehalt von $1,5 \cdot 10^9$ Atomen, bei einer Nachweisgrenze von $3 \cdot 10^8$ Atomen gemessen [15].

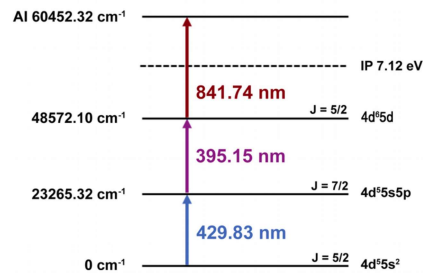


Abb. 3: Anregungsschema von ^{99}Tc . Die Anregung von ^{99}Tc erfolgt in 3 Stufen: erste Stufe: 429,83 nm, zweite Stufe: 395,15 nm, dritte Stufe: 841,74 nm. Dabei wird das Atom durch die dritte Stufe ionisiert. Aus [15].

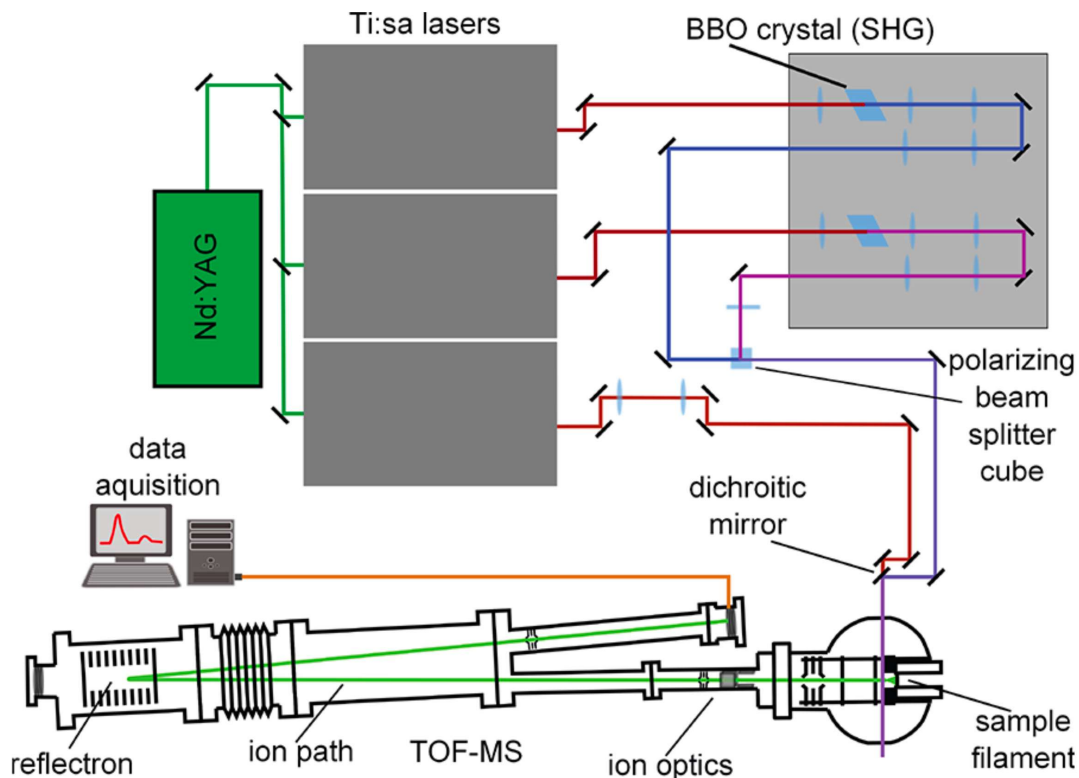


Abb. 4: Skizzierter Aufbau eines RIMS. In der oberen Hälfte ist die Anordnung der Laser und die Optik zur Überlagerung dargestellt. Das Licht der Laser wird dann in die Probenkammer (rechts unten) eingeleitet, wo es die gesuchten Ionen ionisiert, welche im Flugzeit-Massenspektrometer (links unten) nachgewiesen werden. Aus [15].

1.2.2 Weitere hochsensitive Verfahren

Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

Bei der NAA wird das zu untersuchende Material in einem Reaktor mit Neutronen bestrahlt und dann der Zerfall der dabei produzierten Nuklide mithilfe von Gammaskopmetrie nachgewiesen.

Die NAA für ^{99}Tc ist sehr aufwendig, da das über $^{99}\text{Tc}(n,\gamma)^{100}\text{Tc}$ erzeugte Nuklid sehr kurzlebig ist ($T_{1/2} = 15,8 \text{ s}$). Foti et al. haben eine Nachweisgrenze von $5 \cdot 10^{-11} \text{ g}$ ($3 \cdot 10^{14}$ Atome) ^{99}Tc erreicht [16].

Beta-Spektrometrie

Bei der Beta-Spektrometrie werden die Elektronen der Beta-Zerfälle direkt in einem Szintillationszähler nachgewiesen. Hierfür ist eine Aktivität von etwa 3 mBq pro Probe für eine 100 stündige Messung notwendig [17][18], was einem Gehalt von etwa $3 \cdot 10^{10}$ Atomen entspricht.

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die „Tabletop“-Anwendung ICPMS ist das aktuell meist genutzte Verfahren zur Messung von Technetium [7]. Dabei wird die Probe als Aerosol in ein Argon-Plasma geleitet, so dass die Nuklide ionisiert werden. Diese werden dann durch ein elektrisches Feld beschleunigt und nach dem Durchgang durch ein Massenspektrometer in einem Detektor nachgewiesen.

Aktuelle ICP-MS Geräte erreichen Nachweisgrenzen von etwa 1,5 mBq pro Probe ($1,4 \cdot 10^{10}$ Atome) [19].

1.3 Beschreibung der Beschleuniger-Massenspektrometrie

Die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) ist ein höchstsensitives Verfahren, bei dem ionisierte Nuklide direkt in einem Detektor nachgewiesen werden. Damit eignet sich das Verfahren besonders zur Bestimmung langlebiger Radionuklide, mit einer Halbwertszeit von 10^3 bis 10^8 Jahren, da man nicht auf die Nachweisbarkeit der Zerfälle angewiesen ist. Dabei erfolgt die Bestimmung relativ zu einem Referenznuclid, dessen Menge bekannt ist.

Die AMS arbeitet dabei immer in den selben Schritten: Ionenerzeugung, Beschleunigung, Isotopen- und Isobarenunterdrückung und Ionennachweis.

Im Folgenden wird eine kurze, dem Strahlverlauf folgende, Übersicht anhand der am MLL dafür eingesetzten Bauteile gegeben. Die Anordnung der Bauteile ist in Abb. 5 skizziert.

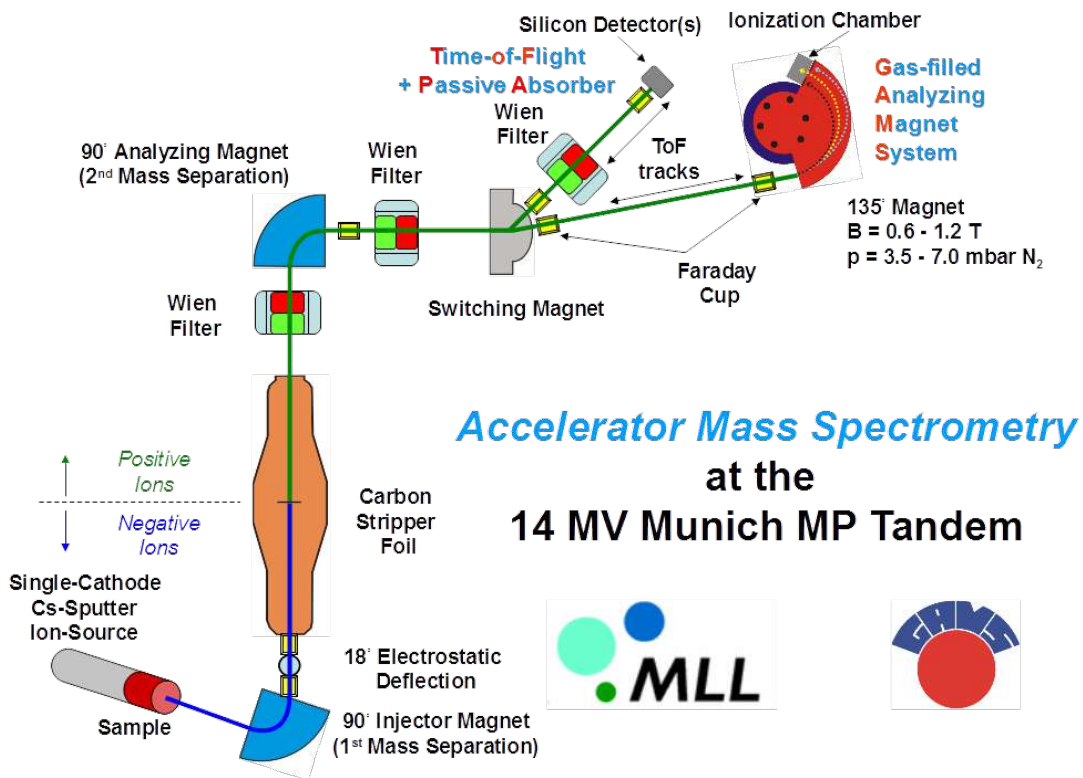


Abb. 5: Schematische Darstellung der AMS-Anlage am MLL. Links unten im Bild die Ionenquelle. (graurot) Gefolgt von der Ionenselektion der Niederenergieseite durch den Injektormagneten (blau) und einen elektrostatischen Analysator (hellblau). In Gelb sind wiederholt die Faradaycups zur Überwachung des Strahlverlaufs eingezeichnet. Es folgt der Tandembeschleuniger (orange). Im Anschluss die Ionenselektion der Hochenergieseite durch einen Wienfilter und einen zweiten 90°-Analysemagneten. Der zusätzliche Wienfilter nach dem Magneten war im Rahmen dieser Arbeit nicht in Betrieb. Für die Technetium-Messungen wurde der GAMS-Detektor (oben rechts) eingesetzt. Zusätzlich zu diesem steht ein Flugzeit-Massenspektrometer mit Halbleiter-Detektor für schwere Nuklide am benachbarten Strahlrohr zur Verfügung.

1.3.1 Ionenerzeugung: Cäsium-Sputterquellen

Im Bereich der AMS werden typischerweise Cäsium-Sputterquellen eingesetzt. Dabei wird evaporiertes Cäsium an einem heißen Ionisator positiv ionisiert. Die entstandenen Cäsium-Ionen werden mit der Sputter-Spannung von etwa 5 kV auf das gekühlte Sputtertarget beschleunigt, welches das zu messende Nuklid enthält. Auf Grund der hohen Energie der Cäsiumionen werden Atome und Moleküle aus dem Probenmaterial herausgeschlagen. Da der Probenhalter gekühlt ist, bildet sich auf der Oberfläche eine dünne Cäsiumschicht. Beim Passieren dieser Schicht können die herausgeschlagenen Teilchen Elektronen vom Cäsium aufnehmen. Diese nun negativ geladenen Teilchen werden durch die selbe Sputter-Spannung aus der Ionenquelle heraus beschleunigt und mit einer Extraktionsspannung von etwa 20 kV in den Strahlgang eingeschossen. Ionenquellen diesen Typs können je nach Nuklid Ionenströme bis ca. 200 μA erzeugen [20]. Am MLL werden für die Massenspektrometrie Einzelkathoden-Ionenquellen nach Middleton mit einem sphärischen Ionisator eingesetzt [21]. Abbildung 6 zeigt eine Schnittzeichnung einer solchen Cäsium-Sputter-Quelle wie sie am MLL eingesetzt wird. In Abbildung 7 ist der reale Aufbau abgebildet.

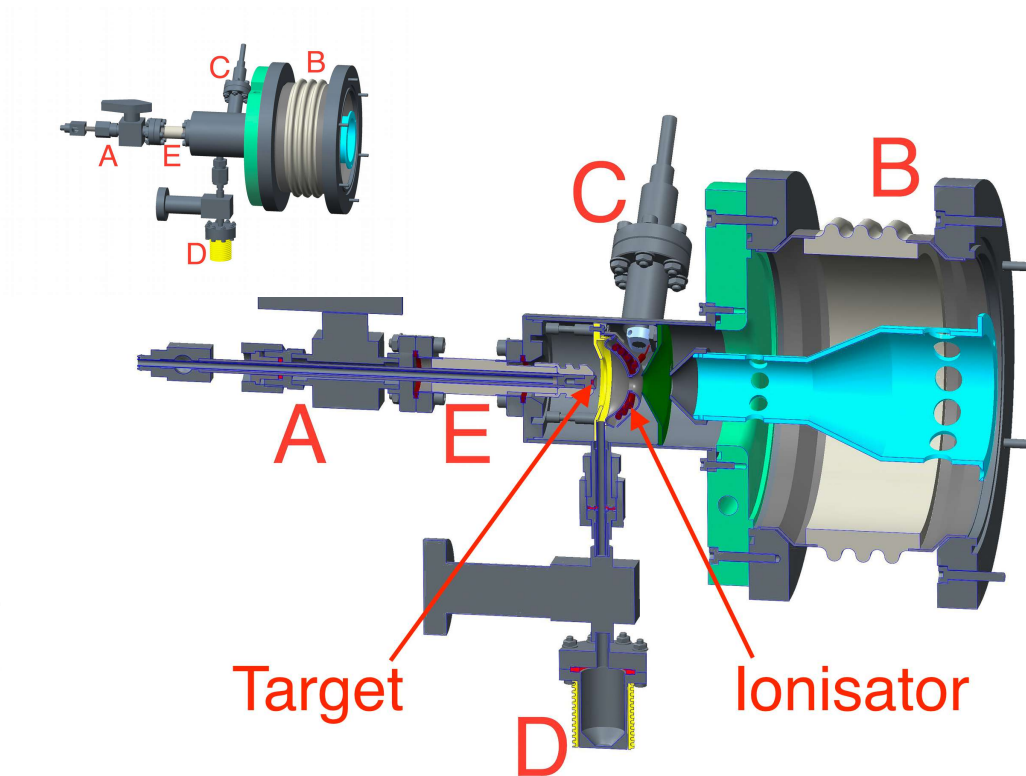


Abb. 6: Außenansicht und Schnittzeichnung durch eine Cäsium-Sputterquelle. Am linken Ende die Durchführung mit Ventil für den Probenhalter (A). Am rechten Ende die Isolationsstrecke für die Extraktionsspannung (B). Der Ionisator Draht ist in Lila mittig in der Schnittzeichnung zu sehen. Die Durchführung für die Ionisatorheizung oben mittig (C). Das Cäsium-Reservoir mit Ventil unten mittig (D). Die Isolationsstrecke für die Sputterspannung mittig links neben dem Ionisator (E).

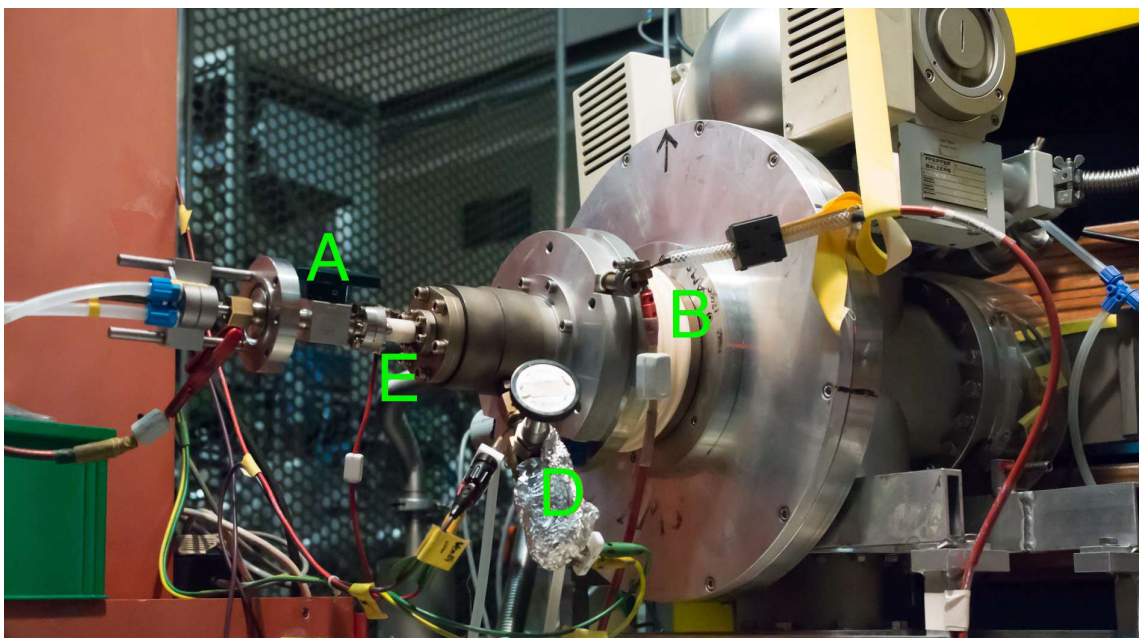


Abb. 7: Aufnahme der Ionenquelle am MLL. Die Bezeichnungen sind identisch zu Abbildung 5. Am rechten Bildrand der ist der Injektormagnet zu erkennen.

Isobarenunterdrückung in der Ionenquelle

Bereits in der Ionenquelle findet eine erste Isobarenunterdrückung statt: Für manche Molekülverbindungen ist die Extraktionswahrscheinlichkeit des gesuchten Radionuklids höher im Vergleich zu seinen Isobaren. Die bestimmenden Effekte sind allerdings sehr komplex, so dass die Auswahl typischerweise experimentell erfolgt. Zum Beispiel werden bei Technetium Tc^- und TcO^- ähnlich gut extrahiert. Im Gegensatz dazu wird bei Ruthenium RuO^- etwa um einen Faktor 3 schlechter extrahiert als Ru^- (siehe Abschnitt 2.4.2). Um also bei Messungen von ^{99}Tc bereits eine Unterdrückung des Isobars ^{99}Ru in der Quelle zu erhalten sollte TcO^- und nicht Tc^- extrahiert werden.

1.3.2 Isotopenunterdrückung: Analyse magneten, Elektrostatische Analysatoren und Wienfilter

Je stärker die Unterdrückung unerwünschter Nuklide ist, desto besser wird die Sensitivität der Messung. Bei der AMS werden dazu Analyse magneten, elektrostatische Ablenkungen und Wienfilter verwendet.

Analyse magneten (AM)

In einem Magnetfeld werden Ionen senkrecht zu diesem durch die Lorentzkraft abgelenkt. Betrachtet man das Gleichgewicht aus Lorentz- und Zentripetalkraft, können Ionen selektiert werden:

$$F_L = F_Z \Leftrightarrow qvB = \frac{2T}{\rho} \Leftrightarrow B\rho = \frac{2T}{vq} \quad (F2)$$

(F_L : Lorentzkraft, F_Z : Zentripetalkraft, q : Ladung d. Ionen, v : Geschwindigkeit d. Ionen, B : magnetische Feldstärke, T : kinetische Energie, ρ : Bahnradius)

Die Größe $B\rho$ wird hierbei als magnetische Steifigkeit bezeichnet. Setzt man die kinetische Energie ein, zeigt sich die Impulsabhängigkeit des AM:

$$B\rho = \frac{mv}{q} = \frac{p}{q} \quad (F3)$$

(m : Masse d. Ionen, p : Impuls d. Ionen)

Elektrostatische Analysatoren (ESA)

Ein ESA funktioniert analog zu einem Analyse magneten, nur wird statt eines magnetischen Feldes ein elektrisches eingesetzt:

$$F_{el} = F_Z \Leftrightarrow qE = \frac{2T}{\rho} \Leftrightarrow E\rho = \frac{2T}{q} \quad (F4)$$

(F_{el} : elektrische Kraft, E : elektrische Feldstärke)

Die Größe E_p wird analog zur magnetischen Steifigkeit beim AM als elektrische Steifigkeit bezeichnet. Da die elektrische Kraft im Gegensatz zu Lorentzkraft unabhängig von der Partikelgeschwindigkeit ist, selektiert ein ESA nach der Energie und nicht nach dem Impuls.

Wienfilter (WF)

Ein Wienfilter ist eine orthogonale Kombination aus einem Magnetfeld und einem elektrischen Feld:

$$F_E = F_L \Leftrightarrow qE = qvB \Leftrightarrow v = \frac{E}{B} \quad (F5)$$

Es können also nur Partikel mit einer bestimmten Geschwindigkeit den Wienfilter passieren.

Kombination verschiedener Bauteile

In einem idealisierten Strahlengang haben alle Ionen aufgrund der elektrostatischen Beschleunigung selbes Energie-Ladungs-Verhältnis und es reicht bereits ein AM oder WF für eine vollständige Unterdrückung aller unerwünschten Partikel. Jedoch kommt es in einem realen Strahlengang zu Streuungen an weiteren Bauteilen, wie z. B. Blenden, welche dafür sorgen können, dass eigentlich aussortierte Partikel einzelne Elemente doch passieren. Eine Kombination von mindestens zwei verschiedenen Bauteilen kann dies verhindern. Siehe dazu Bsp. 1 in Abbildung 8, welches die Wirkungsweise der verschiedenen Bauteile veranschaulicht.

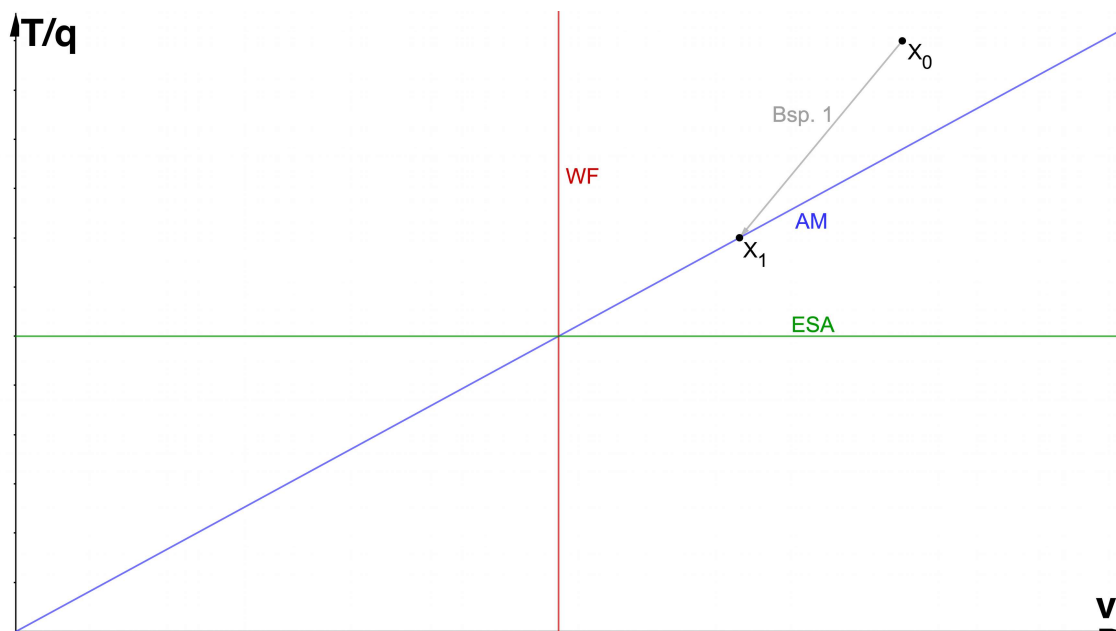


Abb. 8: v - T/q -Diagramm für AM, ESA und WF in willkürlichen Einheiten. Die Linien zeigen die Bereiche, in denen das jeweilige Bauteil Ionen passieren lässt. Bsp. 1 zeigt den Energieverlust eines fiktiven gestreuten Partikels. Vor der Streuung (X_0) wäre es bereits vom Analysemagneten aussortiert worden, danach (X_1) jedoch nicht mehr. Der zusätzliche Einsatz eines ESA oder WF kann jetzt immer noch für eine Aussortierung sorgen.

Da, wie später erklärt wird, Moleküle im Beschleuniger aufgebrochen werden und sich damit Ladung, Impuls und Energie ändern, sollten also auf der Niederenergieseite ebenso wie auf der Hochenergieseite je mindestens zwei verschiedene Bauteile eingesetzt werden.

Am MLL kommen dazu auf der Niederenergieseite ein AM, der sog. „Injektormagnet“, und ein ESA zum Einsatz:

- Der Injektormagnet, direkt nach der Ionenquelle, hat ein maximales Magnetfeld von 1,2 T bei einem Radius von 0,38 m, womit bei einer typischen Quellenenergie von 28 keV Moleküle oder Atome bis zu einer Masse von etwa 350 amu selektiert werden können. Die Massenauflösung beträgt etwa 1:170.
- Der ESA ist eine 18°-Ablenkung mit einem Ablenkradius von 0,85 m. Bei einer Quellenenergie von 28 keV ergibt sich idealisiert ein Feld von 56 kV/m. Die maximale Feldstärke beträgt 90 kV/m.

Auf der Hochenergieseite kommen ein Wienfilter und ein weiterer Analyse magnet zum Einsatz:

- Der Wienfilter hat ein maximales Magnetfeld von 0,45 T, ein maximales elektrisches Feld von 17,5 MV/m und eine Massenauflösung von 1:25 bis etwa 1:80.
- Der Analyse magnet hat ein maximales Magnetfeld von 1,4 T bei einem Radius von 1,67 m, womit Nuklide bis zu einer magnetischen Steifigkeit von 2,34 Tm selektiert werden können. Die Massenauflösung beträgt etwa 1:3000.

1.3.3 Tandembeschleuniger

Tandembeschleuniger arbeiten meist nach dem Prinzip von van-de-Graaff, bei dem mit Hilfe von Gummibändern oder Ketten (B in Abb. 9) elektrische Ladungen vom Umgebungspotential zum sog. Terminal (HV in Abb. 9, Abb. 10) transportiert werden, um starke elektrische Felder zu erzeugen. Aktuelle Anlagen nutzen keine Gummibänder mehr, sondern Ketten aus Metallzylindern, bei denen die zu transportierende Ladung via Influenz aufgebracht wird (Abb. 10, A und B). Neben einem geringeren Wartungsbedarf bietet diese Konstruktion den Vorteil, dass sehr viel stabilere Ladeströme und damit stabilere Spannungen erreicht werden können.

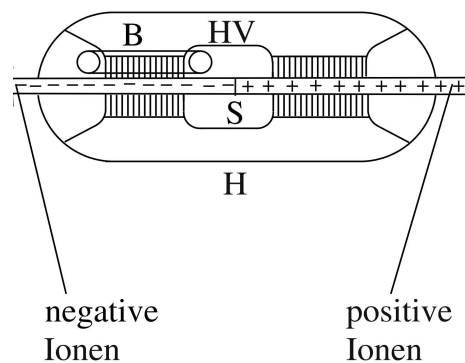


Abb. 9: Prinzipskizze eines Tandembeschleunigers. Auf der linken Seite fliegen die niederenergetischen negativen Ionen ein. Parallel dazu die Ladeketten (B). In der Mitte das Terminal (HV) mit dem Strippermedium (S). Auf der rechten Seite verlassen die positiven hochenergetischen Ionen den Beschleuniger. Aus [22]

Am Terminal werden dann in einem sog. Stripper (S in Abb. 9 und E in Abb. 10) aus Gas oder Folien von den einzelnen Atomen Elektronen abgestreift. Diesen Vorgang bezeichnet man als strippen. Zusätzlich werden die Molekülverbindungen aufgebrochen, wodurch der Untergrund durch isobare Moleküle unterdrückt wird. Beim Strippen wird die Wahrscheinlichkeit für das Abstreifen von Elektronen in guter Näherung durch das Bohr'sche Kriterium beschrieben. Damit gilt, falls die Partikelgeschwindigkeit genau so hoch ist, wie die Bahngeschwindigkeit des Elektrons, wird dieses zu 50% abgestreift [22]. Bei schweren Nukliden können mehr als 10 Elektronen effizient gestrippt werden. Die Wahl des Ladungszustandes erfolgt dabei als Konsequenz der Energie und Ausbeute. Die nun mehrfach mit einer Ladung $n \cdot e$ positiv geladenen Ionen können die Beschleunigungsspannung ein zweites Mal durchlaufen und insgesamt ergibt sich die Teilchenenergie dann zu:

$$E_{\text{Gesamt}} = \frac{m_{\text{Nuk}}}{m_{\text{Mol}}} \cdot U_{\text{Vor}} \cdot e + \left(\frac{m_{\text{Nuk}}}{m_{\text{Mol}}} + n \right) \cdot e \cdot U_{\text{Terminal}} \quad (F6)$$

(U_{Vor} : Summe aus Sputter-, Extraktions- und Vorbeschleunigungsspannung, U_{Terminal} : Terminalspannung des Tandembeschleunigers m_{Mol} : Masse des extrahierten Moleküls, m_{Nuk} : die Masse des gesuchten Nuklids)

Am MLL steht ein 14 MV Tandembeschleuniger der HIGH-VOLTAGE-ENGINEERING CORP. zur Verfügung, welcher im Rahmen dieser Arbeit bis 12 MV benutzt wurde. Für AMS-Anwendungen werden als Stripper Kohlenstofffolien mit einer Masse von $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ eingesetzt. Details zum Aufbau sind in Abbildung 11 zu sehen.

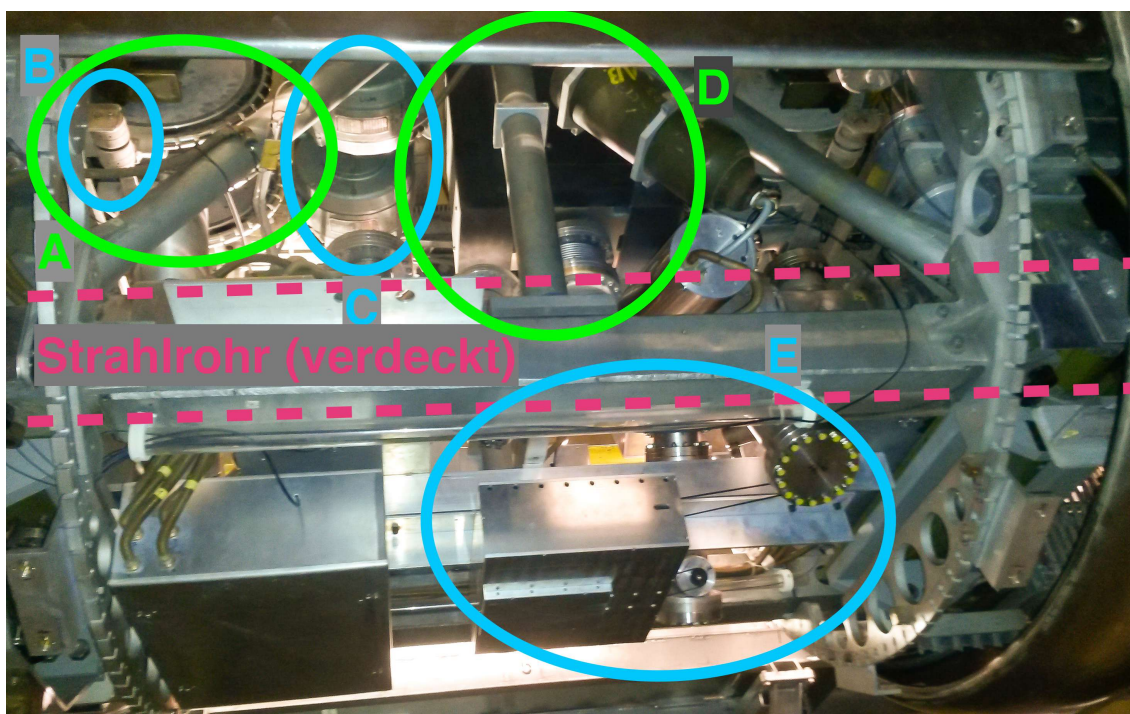


Abb. 10: Das Terminal des Tandembeschleunigers am MLL. A: Umlenkung der Ladketten, B: Induktoren für den Ladestrom, C: Generatoren zur Stromversorgung, D: Vakuumpumpe (im Hintergrund), E: Folienstripper mit Wechslerrad.



Abb. 11: Die Tandemhalle am MLL in Garching. Im Vordergrund der Analyse magnet (blau), dahinter die Strahlführung mit dem Wienfilter der Hochenergieseite und im Hintergrund der Tandembeschleuniger (orange).

Spannungsregelung des Beschleunigers

Für AMS-Anwendungen ist es entscheidend, dass die Spannung und damit die Teilchenenergie sehr genau gehalten wird. Diese hängt von der Konstanz der auf dem Terminal gespeicherten Ladung ab. Langsame Änderungen werden durch eine Anpassung der auf die Ketten influenzierten Ladung ausgeglichen. Die schnelle Ladungs- bzw. Spannungsregelung erfolgt durch eine geregelte Koronaentladung zwischen Terminal und Erde. Das notwendige Messsignal für beide Regelungen erhält man bei AMS-Anwendungen von einem Generating-Voltmeter (GVM).

Bei einem GVM wird typischerweise ein einfacher Kondensator aus zwei leitenden Platten in das elektrische Feld zwischen Terminal und Erde (der Tankwand) eingebracht. Sorgt man nun für eine Veränderung der darauf gespeicherten Ladung bspw. durch eine Änderung der Kapazität dieses Kondensators resultiert ein messbarer Strom in Abhängigkeit der Terminalspannung:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt}(U_{\text{Terminal}} C) \Rightarrow I = U_{\text{Terminal}} \frac{dC}{dt} \quad (F7)$$

(Q: gespeicherte Ladung, U_{Terminal} : Terminalspeisung des Tandembeschleunigers C: Kapazität des Kondensators, I: Strom der Kapazitätsänderung)

Wobei die zeitliche Änderung der Terminalspeisung als sehr langsam im Vergleich zur Änderung der Kapazität angenommen wird.

Am MLL (Abb. 12a) wird hierfür eine geerdete, drehbare Rotorplatte mit zwei diagonal versetzten Fenstern über 4 isolierten Platten mit der Form von Kreissektoren angeordnet. Dahinter folgt eine fest montierte und geerdete Masseplatte. Die diagonal gegenüberliegenden Sektoren sind jeweils zu Signalplatte 1 bzw. Signalplatte 2 zusammengefasst. Diese Signalplatten bilden zusammen mit der Masseplatte einfache Plattenkondensatoren. Durch den Einsatz von zwei Kondensatoren ergeben sich Vorteile bei der Auswertung der Messsignale. Dreht sich nun die geerdete Rotorplatte mithilfe eines Motors, sehen die beiden Signalplatten wechselweise das elektrische Feld der Terminalspannung. Die jeweils andere Platte ist von der Rotorplatte verdeckt. Die nicht verdeckte Platte (bspw. Signalplatte 2 in Abb. 12a) wird solange sie sichtbar ist mit einer Ladung Q aufgeladen. Wechseln die Fenster der Rotorplatte nun zur anderen Signalplatte erfolgt die nach Formel 7 gewünschte Kapazitätsänderung und die Ladung fließt als Strom über eine Messelektronik ab. Umgekehrt wird die andere Platte nun aufgeladen, wobei dieser Strom ebenso gemessen wird. Die auf den Platten gespeicherte Ladung sowie die resultierenden Stromsignale sind in Abhängigkeit des Drehwinkels in Abbildung 12b dargestellt.

Mithilfe dieser Spannungsregelung ist es am MLL möglich die Spannung genauer als 3 kV zu halten, was einer relativen Genauigkeit von etwa 10^{-4} entspricht.

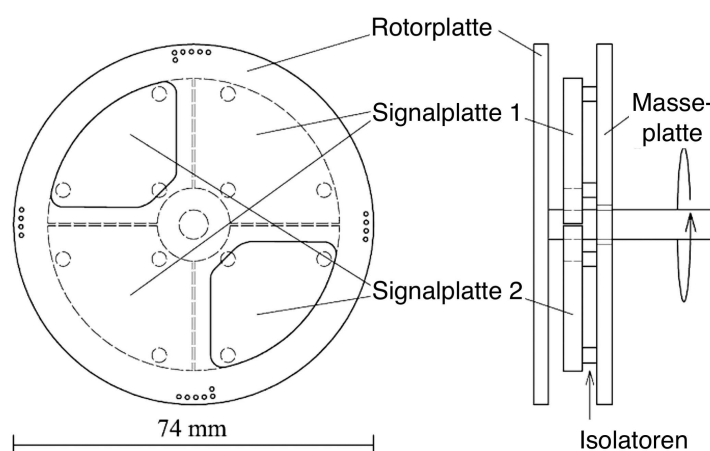


Abb. 12a: Auf- und Seitenansicht des GVM am MLL Beschleuniger. Die Rotorplatte (RP) und die Masseplatte (MP) sind geerdet. Die Fenster der Rotorplatte stehen in der Abbildung über Signalplatte 2 (S2) und Signalplatte 1 (S1) ist vollständig verdeckt. Dies entspricht der 180° Stellung in Abb. 11b (Rot). S2 ist also momentan maximal aufgeladen (Q_2 , Abb. 11b). Der Kondensator aus S1 und der MP ist ungeladen (Q_1 , Abb. 11b), da das elektrische Feld des Terminals von der RP abgeschirmt wird. Wechseln die Fenster der RP durch die Drehbewegung von S2 zu S1 entlädt sich die gespeicherte Ladung über die Strommessung. Zeitgleich lädt sich S1 auf, wobei dieser Ladestrom ebenfalls aufgezeichnet wird. Aus [23].

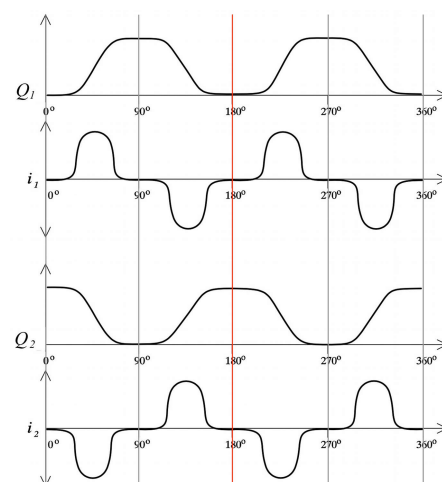


Abb. 12b: Zeitlicher Verlauf der auf den Signalplatten gespeicherten Ladung (Q_1 auf Signalplatte 1, Q_2 auf Signalplatte 2). Sowie das zugehörige Stromsignal (i_1 , i_2). Jeweils als Funktion des Drehwinkels, dabei entsprechen 90° einer Zeit von 20 ms. Zur Auswertung des Messsignals (F7) werden die Stromsignale integriert. Modifiziert aus [23].

1.3.4 Isobarenunterdrückung: Gasgefüllte Magneten

Mit den bisher beschriebenen bzw. verbauten Elementen können, abgesehen von der Quelle, noch keine Isobare unterdrückt werden, da diese bei gleichem Ladungszustand selbe Energie und Geschwindigkeit wie das gesuchte Nuklid haben. Jedoch ändert sich der durchschnittliche Ladungszustand \bar{q} verschiedener Isobare beim Durchgang durch Gase in Abhängigkeit ihrer Kernladungszahl Z , aufgrund von Elektroneneinfang oder -verlust. Dabei gilt näherungsweise:

$$\bar{q} \propto \frac{v}{v_0} Z^{\frac{1}{3}} \quad [24] \quad (F8)$$

(v : Geschwindigkeit des Ions, v_0 : Bohr'sche Geschwindigkeit)

Die durchschnittliche Ladung für Nuklide mit höherer Ladungszahl ist also höher. Damit verringert sich ihre mittlere magnetische Steifigkeit und sie werden durch ein Magnetfeld stärker abgelenkt:

$$\bar{B\rho} = \frac{mv}{\bar{q}} \quad (F9)$$

(B : magnetische Feldstärke, ρ : Bahnradius, m : Masse d. Ionen, v : Geschwindigkeit der Ionen)

Für die in dieser Arbeit relevanten Paarungen ^{97}Tc und ^{97}Mo sowie ^{99}Tc und ^{99}Ru gilt:

$$\frac{\bar{B\rho}(^{99}\text{Ru})}{\bar{B\rho}(^{99}\text{Tc})} \approx \frac{\bar{B\rho}(^{97}\text{Tc})}{\bar{B\rho}(^{97}\text{Mo})} \approx 99,2\% \quad (F10)$$

Jedoch führen dieser statistische Umladungsprozess zusammen mit Kleinwinkelstreuungen der Ionen beim Durchgang durch das Gas zu einer Ortsunschärfe des Strahles. Hierzu hat Knie Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt und den optimalen Ablenkwinkel, bei dem das Verhältnis aus Ortsunschärfe und Isobarentrennung am besten ist, zu 135° bestimmt [24].

Das MLL verfügt über einen Magneten mit einer maximalen Feldstärke von 1,2 T und einem Ablenkradius von 0,9 m. Der Ablenkwinkel ist auf die oben genannten 135° optimiert. Der Magnet ist typischerweise mit N_2 -Gas mit einem Druck von 3 - 7 mbar gefüllt. Der Aufbau ist in Abbildung 13 illustriert.

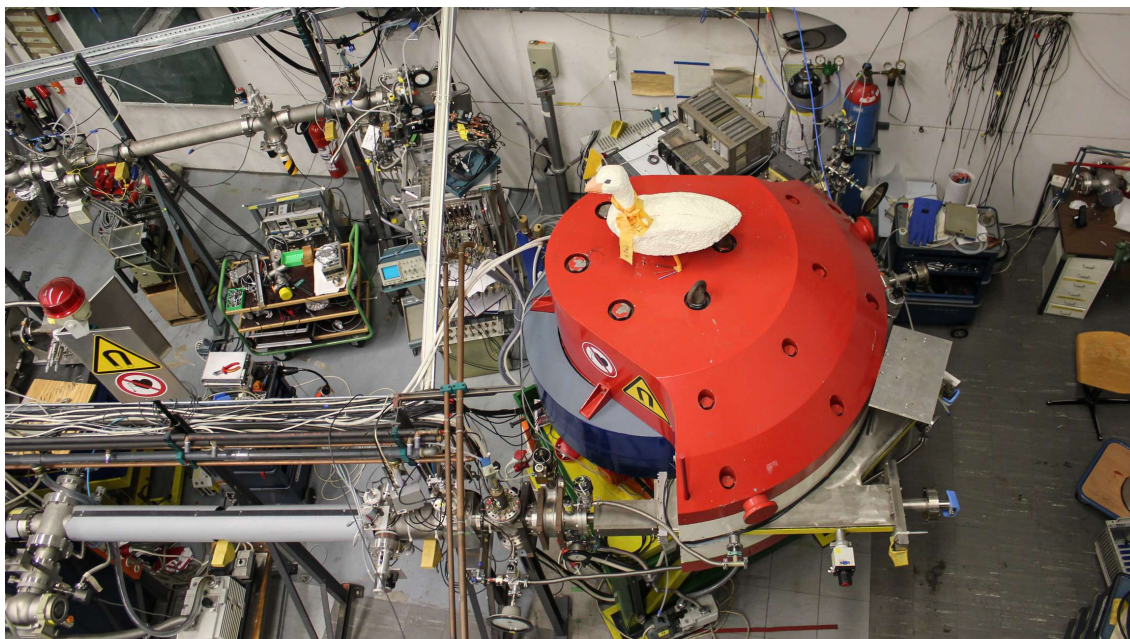


Abb. 13: Der GAMS-Aufbau. Der Gasgefüllte Magnet ist rot-blau lackiert. Die zugehörige Ionisationskammer ist hinterhalb verdeckt. Oben mittig im Bild ist die Datenaufnahme zu erkennen.

1.3.5 Ionennachweis

Als letzte Schritte erfolgen der Nachweis und die Identifikation der Teilchen in einer Ionisationskammer. Das Prinzip einer Ionisationskammer ist, dass die Teilchen eine gasgefüllte Kammer durchfliegen und dabei die Gasatome ionisieren. In der Kammer wird zusätzlich ein elektrisches Feld senkrecht zur Flugrichtung angelegt. Die ionisierten Elektronen und Gasatome driften entsprechend ihrer Ladung zu einer der Anoden und erzeugen somit einen kleinen Strom. Dieser Strom ist proportional zum Energieverlust und wird über eine Verstärkung ausgelesen. Baut man nicht nur ein Anodenpaar ein, sondern mehrere, lässt sich die Bragg-Kurve der einfliegenden Teilchen präzise verfolgen und verschiedene Nuklide können aufgrund unterschiedlicher Spuren identifiziert werden.

Am MLL erfolgt der Ionennachweis durch eine in fünf Sektoren unterteilte Ionisationskammer, die mit einem Frisch-Gitter ausgestattet ist. Das Frischgitter sorgt dafür, dass die Anodensignale unabhängig von der Driftstrecke der Ionen werden. Außerdem wird vom Frisch-Gitter ein Signal abgenommen, welches proportional zum gesamten Energieverlust ist. Die ersten beiden Anoden sind entlang einer Sinuskurve geteilt um eine Orts- und Winkelmessung in horizontaler Richtung (x-Richtung) zu ermöglichen, damit die Ortstrennung des gasgefüllten Magneten genutzt werden kann. Weiter wird über eine Zeitdifferenzmessung zur dritten Anode der Winkel in y-Richtung ermittelt. Die Kammer ist typischerweise mit 30 - 60 mbar Isobutan gefüllt. In Abbildung 14 ist die geöffnete Ionisationskammer des MLL dargestellt.

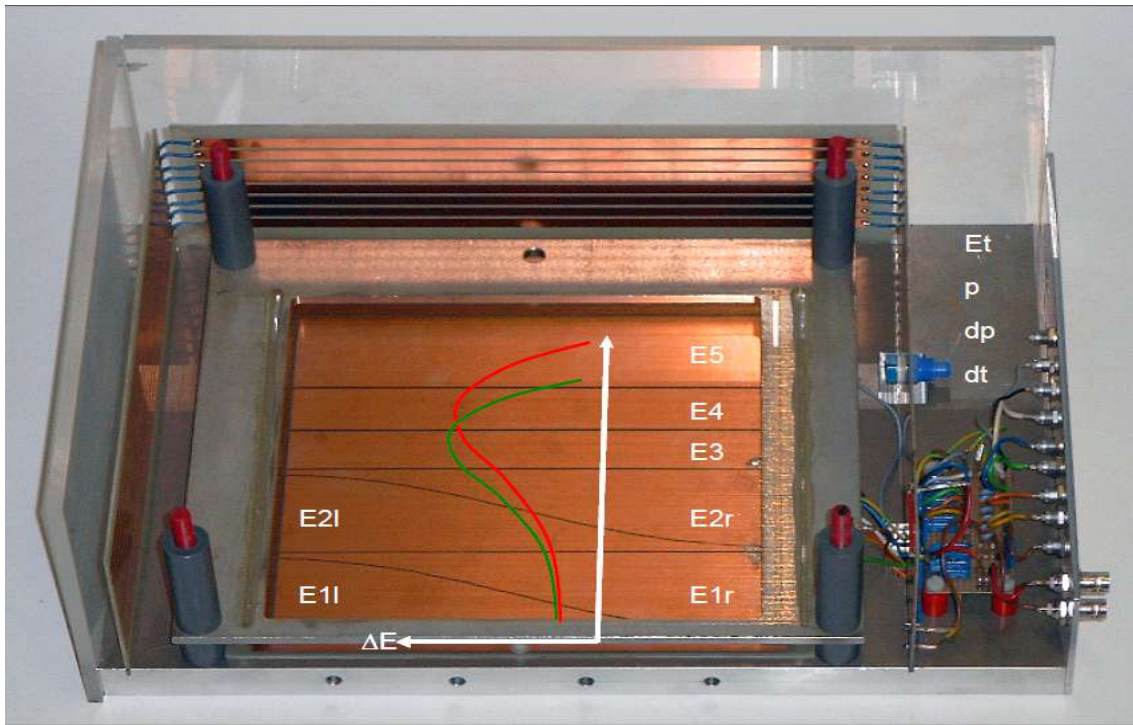


Abb. 14: Die Ionisationskammer des GAMS-Detektors am MLL. Die Ionen fliegen vom unteren Bildrand in die Kammer ein. Dabei passieren sie die 5 Anoden, von denen die ersten beiden nochmals sinusförmig aufgeteilt sind. Das Diagramm zeigt zwei fiktive Energieverlustkurven. Beispielsweise erfährt die Spezies in Grün einen höheren Energieverlust in E2 und wird bereits in E4 gestoppt, erscheint also nicht mehr in E5. Anhand dieser beiden Kanäle würde sie sich gut von der Spezies in Rot unterscheiden lassen. Insgesamt stehen für die Identifikation 6 Energieverlustkanäle, 2 Ortskanäle und 2 Winkelkanäle zur Verfügung.

1.4 Eignung der Beschleuniger-Massenspektrometrie für den Nachweis von ^{99}Tc

Die Halbwertszeit von ^{99}Tc beträgt $2,1 \cdot 10^5$ Jahre. Damit liegt die Lebensdauer genau im Bereich der typischen Halbwertszeit (10^3 bis 10^8 Jahre) der Radionuklide, die mit Hilfe von AMS gemessen werden. Wie im Abschnitt 1.4.2 gezeigt wird, liegen die typischen bzw. erwarteten Konzentrationen von Umweltproben auch im passenden Bereich. Somit wäre ^{99}Tc für Messungen mit der AMS gut geeignet. Jedoch besitzt Technetium keine stabilen Isotope.

1.4.1 Das Problem der fehlenden stabilen Isotope

Für die Beschleuniger-Massenspektrometrie werden neben dem gesuchten mikroskopisch vorhandenen Radionuklid ($\approx \text{fg}$ pro Probe) weitere Nuklide in makroskopischer Menge ($\approx 10 \text{ mg}$) für die Probenproduktion benötigt. Sie erfüllen folgende Aufgaben:

- Sie dienen als Trägermaterial und chemische Matrix
- Sie werden benutzt um den Ionenstrahl von der Quelle bis zum Detektor zu fädeln
- Sie werden zur Bestimmung der Nachweiseffizienz benutzt

Für genaue Messungen ist es notwendig, dass sich die gesuchten Radioisotope und die in der Probenproduktion verwendeten Nuklide in Ionenquelle und Strahlführung ähnlich verhalten. Typischerweise übernehmen die stabilen Isotope eines Radionuklids diese Aufgaben. Bei der Radiocarbonmethode wird bspw. das instabile ^{14}C mit dem stabilen ^{12}C und ^{13}C verglichen. Da bei Technetium kein stabiles Isotop verfügbar ist, steht diese Methode jedoch nicht zur Verfügung.

Bisherige Verfahren

Die ersten Arbeiten zur AMS für Technetium wurden durch Fifield et. al. 2000 in Australien durchgeführt, dabei wurde das Problem des fehlenden stabilen Isotops durch die Bezugnahme auf ^{103}Rh (Rhodium) gelöst. Damit konnten Umweltproben aus Seegrass bis $3,3 \cdot 10^{13}$ at/kg Trockengewicht bei einem Fehler von etwa 20% und einer berechneten Nachweisgrenze von 10^4 Atomen pro Probe gemessen werden [25]. 2004 gaben sie die Nachweisgrenze etwas konservativer mit $5 \cdot 10^6$ Atomen an [26].

2004 haben Bergquist et al. [27] am LLNL Proben aus der Irischen See (IAEA-381) und aus Aridisol auch mit Bezug auf ^{93}Nb (Niob) gemessen. Die Wasserproben wurden im Zeitraum von 3 Tagen zu einem Mittelwert von 190 mBq/kg ($\approx 1,8 \cdot 10^{12}$ at/kg) bei 14% Fehler gemessen. Für die Bodenproben wurden 60 - 220 g Gestein mit einem gemessenen Gehalt von 1 ± 11 fg ($6 \cdot 10^9 \pm 7 \cdot 10^{10}$) ^{99}Tc pro Probe verarbeitet. Sie betonen die Vorläufigkeit dieser Ergebnisse.

Am Maier-Leibnitz-Laboratorium (MLL) wurden 2016 erste Messungen mit ^{55}Mn und ^{93}Nb als Referenz von Grundwasserproben durchgeführt. Dabei wurde die Nachweisgrenze zu $3,2 \cdot 10^6$ Atomen pro Probe bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt.

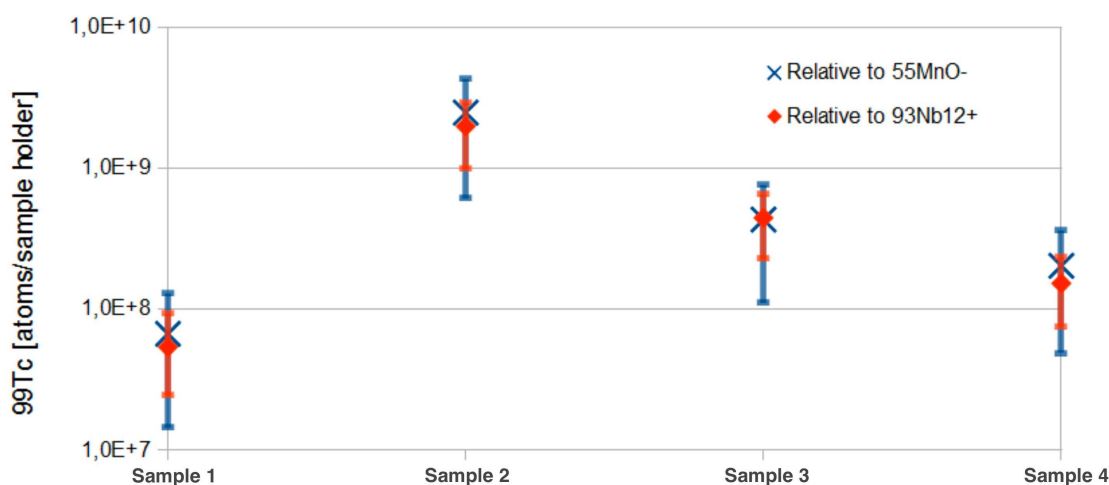


Abb. 15: Übersicht über die Messergebnisse am MLL. Bei diesen Messungen wurde eine sehr hohe Sensitivität jedoch mit großen Fehlern erreicht. Die Fehler für ^{55}Mn fallen nochmals größer aus als die von ^{93}Nb . Mit freundlicher Genehmigung von F. Quinto.

Insgesamt ist die AMS also aktuell das Verfahren mit der höchsten Empfindlichkeit (vgl. Abschnitt 1.2). Jedoch ist eine Verbesserung der Genauigkeit notwendig. Eine Möglichkeit um diese Verbesserung zu erreichen ist der Einsatz von Nukliden als Referenzmaterial, deren chemisches Verhalten dem von Technetium gleicht. Die chemischen Homologe Mangan oder Rhenium weisen aber eine große Massendifferenz zu Technetium auf, wodurch wieder Unsicherheiten entstehen: Wie die Messergebnisse des MLL zeigen, bringt der Einsatz von Mangan keine Verbesserung im Vergleich zu Niob als Referenzmaterial.

Ein neuer Ansatz

Technetium verfügt neben ^{99}Tc über zwei weitere, besonders langlebige, Radionuklide: ^{97}Tc ($T_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6 \text{ a}$) und ^{98}Tc ($T_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6 \text{ a}$). Eines davon könnte man als Referenznuclid verwenden, da sie für den Zeitraum einer AMS-Messung aufgrund ihrer hohen Halbwertszeit als stabil betrachtet werden können. Zusätzlich benötigt man dann nur noch ein an der Messung unbeteiligtes Trägermaterial zur Probenproduktion. Die Details zu einem so modifizierten Messverfahren werden in Abschnitt 2.4 vorgestellt.

Die Wahl fiel auf ^{97}Tc als Zerfallsprodukt von ^{97}Ru . ^{97}Ru ist ein β^- -Strahler, der mit kurzer Halbwertszeit ($T_{1/2} = 2,8 \text{ d}$) zu ^{97}Tc zerfällt und über zwei Gammalinien (215,7 keV mit 86 % und 324,5 keV mit 11 %) gut identifizierbar ist. Dies ermöglicht die direkte Bestimmung der erzeugten Menge durch eine Gammamessung nach der Erzeugung. Dieser Weg wäre für ^{98}Tc aufgrund der stabilen Isobare ^{98}Ru und ^{98}Mo nicht möglich. Zusätzlich erschweren diese stabilen Isobare eine AMS-Messung von ^{98}Tc erheblich.

^{97}Ru bzw. ^{97}Tc sind jedoch nicht kommerziell verfügbar, weswegen Wege gefunden werden mussten um sie mit verfügbaren Mitteln selbst zu erzeugen. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Konzepte verfolgt:

- Die Bestrahlung von angereichertem ^{96}Ru mit Neutronen
- Die Bestrahlung von ^{93}Nb -Folien mit ^7Li

Die Details zu den Produktionsverfahren werden in Abschnitt 2.1 dargestellt. Endprodukt beider Wege sollte in HNO_3 gelöstes ^{97}Tc in einer für AMS-Anwendungen typischen Konzentration von etwa 10^{10} Atome/ml sein, welches dann zur Targetproduktion verwendet werden kann.

1.4.2 Aktuelle Forschung zu Technetium

Vor der detaillierten Darstellung des neuen Verfahrens, werden noch zwei Projekte kurz vorgestellt, bei denen der Einsatz der AMS unmittelbar einen Gewinn bringen würde.

Das Felslabor Grimsel

Am Felslabor Grimsel in der Schweiz werden Erkenntnisse zum Bau und Betrieb einer Endlagerstätte für radioaktiven Abfall gewonnen.

In einem Langzeit in-situ Test wird unter anderem der Transport von ^{99}Tc ins Grundwasser durch einen Betonit-Zylinder in einer Scherzone des Granodioritfelsens beobachtet. Dabei wird in den eluierten Grundwasserproben ($V \approx 1,7 \text{ ml}$) eine Konzentration im Bereich von 10^{-15} bis $10^{-13} \text{ }^{99}\text{Tc}/\text{H}_2\text{O}$ bzw. 10^7 bis 10^9 Atome pro Probe erwartet [28].

Die Konzentrationen in diesen Grundwasserproben liegen damit oberhalb der Nachweisgrenzen für AMS-Messungen und könnten gut gemessen werden. Andere Verfahren wie ICP-MS oder auch RIMS können aufgrund zu hoher Nachweisgrenzen nicht uneingeschränkt verwendet werden.

Technetium als Ozean-Tracer

Ozeanströmungen sind als Wärmetransporter eine wichtige Größe bei der Abschätzung von Einflüssen durch den Klimawandel, somit ist eine präzise Kartografierung von großem Interesse.

Bis zum Chernobyl-Unfall im Mai 1986 waren ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,08 \text{ a}$) und ^{134}Cs ($T_{1/2} = 2,06 \text{ a}$) wegen ihrer guten Löslichkeit häufig eingesetzte Tracer für Ozeanströmungen im Nordatlantik [17]. Diese Cäsium-Isotope werden von den Wiederaufbereitungsanlagen in das Meereswasser eingeleitet und ein Anstieg des Gehaltes im Meereswasser kann mithilfe des Arbeitsplans dieser Anlagen zur Kartografierung von Strömungen verwendet werden. Jedoch wurden durch den Unfall in Chernobyl große Mengen Cäsium sehr inhomogen freigesetzt und behindern damit eine weitere Nutzung als Ocean-Tracer [17].

Aarkrog et al. haben 1988 die Nutzung von ^{99}Tc als Ersatz vorgeschlagen [17]. Sie haben hierzu das Verhältnis von Cäsium und Technetium in der Baltischen See untersucht und konnten keine Kontamination durch den Chernobyl-Zwischenfall messen, da selbst die am stärksten mit Cäsium belasteten Wasserproben keinen korrelierenden Anstieg an ^{99}Tc zeigten [17]. Damit wäre Technetium aufgrund des konservativen Verhaltens, der hohen Wasserlöslichkeit seiner Oxide und der starken Freisetzung durch die Aufbereitungsanlagen (vgl. Abschnitt 1.1.4) ein geeigneter Nachfolger.

Inzwischen ist der Einsatz von Technetium für diese Anwendung weit verbreitet und gut untersucht. Für eine umfangreiche Zusammenfassung sei auf „NKS35 - Summaries of studies carried out in the NKS/BOK-2 project“ verwiesen.

Bisher wurden die meisten Messungen dazu mit Beta-Spektrometrie durchgeführt. Daraus ergeben sich Probengrößen von etwa 50 bis 200 Litern für die Gewässer des Nordatlantiks [17][18]. Da AMS eine um etwa 10^3 höhere Messempfindlichkeit bei einer um einen Faktor 10 reduzierten Messzeit im Vergleich zur Beta-Spektrometrie besitzt könnte folglich die Probengröße auf 50 bis 200 Milliliter reduziert werden. Dies ermöglicht eine sehr viel größere Anzahl an Proben effizient zu verarbeiten um ein präziseres Bild der Strömungen zu erhalten. Alternativ könnte auch die mögliche Reichweite der Kartografierung erhöht werden, sofern der vorhandene Untergrund an ^{99}Tc dies erlaubt.

2. Verfahrensbeschreibung

Im folgenden Kapitel werden das entwickelte Verfahren sowie die dazu durchgeführten Arbeiten im Detail erläutert. Abschnitt 2.1 beschreibt die untersuchten Möglichkeiten zur Erzeugung von ^{97}Tc . In Abschnitt 2.2 wird die Vorbereitung der Manganmatrix beschrieben, welche als Träger zum Einsatz kommt. Die Abschnitte 2.3 und 2.4 beschreiben die Produktion der Sputtertargets und den Ablauf der Messung. In Kapitel 3 wird dann die zur Verifikation des Verfahrens durchgeführte Messung vorgestellt, bevor in Kapitel 4 Möglichkeiten zur Verbesserung aufgezeigt werden.

2.1 Erzeugung von ^{97}Tc

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Verfahren zur Erzeugung von ^{97}Tc getestet:

- Die Bestrahlung von angereichertem, metallischem ^{96}Ru am FRMII
- Die Bestrahlung von Niob-Folien mit ^7Li am MLL Tandem.

2.1.1 Bestrahlung von ^{96}Ru am FRM II

Das erste Verfahren nutzt folgende Reaktion mit einem hoch angereichertem ^{96}Ru -Splitter:



Für thermische Neutronen hat diese Reaktion einen Wirkungsquerschnitt von 250 ± 30 mb laut der Datenbank der Software des FRM II.

Reinheit bezüglich ^{99}Tc

Um die Verunreinigung durch die Produktion von ^{99}Tc bei der Bestrahlung des Splitters abzuschätzen, wurden drei Erzeugungskanäle genauer betrachtet: $^{99}\text{Ru}(n,p)^{99}\text{Tc}$, $^{100}\text{Ru}(n,n+p)^{99}\text{Tc}$ und $^{101}\text{Ru}(n,2n+p)^{99}\text{Tc}$.

Für Neutronenenergien (> 1 MeV) ist der gemessene Wirkungsquerschnitt [29] von $^{99}\text{Ru}(n,p)^{99}\text{Tc}$ nicht mehr vernachlässigbar klein und nähert sich für Energien größer 10 MeV sogar dem Wirkungsquerschnitt von $^{96}\text{Ru}(n,\gamma)^{97}\text{Ru}$ bei thermischen Neutronen an (250 mbarn) (Abb. 15). Um eine Abschätzung für den Einfluss zu erhalten, wurde der Wirkungsquerschnitt für $^{99}\text{Ru}(n,p)^{99}\text{Tc}$ im Bereich von 0,1 MeV bis 10 MeV abschnittsweise durch drei Potenzfunktionen angenähert (Abb. 16) und mithilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms mit der Verteilung für Spaltneutronen (Watt-Verteilung) gefaltet (Anhang 6.1.3). Damit ergibt sich der mittlere Wirkungsquerschnitt zu $4,8 \cdot 10^{-4}$ barn.

Für $^{100}\text{Ru}(n,n+p)^{99}\text{Tc}$ wäre der Wirkungsquerschnitt erst für sehr hohe Energien größer 1 mbarn [29], jedoch ist dann der Neutronenfluss bereits so niedrig, dass diese Reaktion vernachlässigt werden kann.

Für weitere Reaktionen, wie bspw. $^{101}\text{Ru}(n,2n+p)^{99}\text{Tc}$ ist der Wirkungsquerschnitt generell zu gering, um einen relevanten Beitrag zu leisten [29].

Der einzig relevante von den betrachteten Kanälen ist also $^{99}\text{Ru}(n,p)^{99}\text{Tc}$.

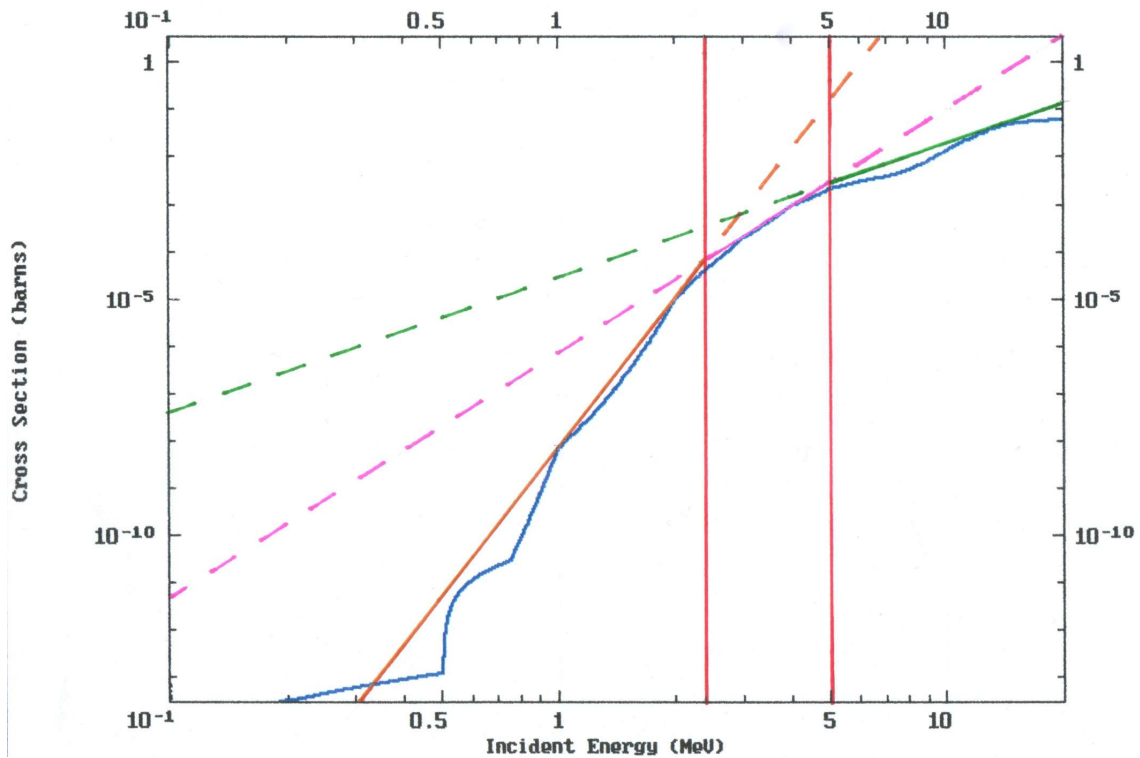


Abb. 16: Wirkungsquerschnitt für $^{99}\text{Ru}(n,p)^{99}\text{Tc}$ (Blau). Mit eingezeichnet sind die Bereiche (rote Trennlinien) für die 3 Potenzfunktionen und die Funktionen selbst. Für den unteren Bereich (0,1 - 2,4 MeV) $\sigma_1 = 7 \cdot 10^{-9} \cdot E^{10,5}$ in Orange, im mittleren Bereich (2,4 - 5 MeV) $\sigma_2 = 7,2 \cdot 10^{-7} \cdot E^{5,14}$ in Pink und im oberen Bereich (5 - 20 MeV) $\sigma_3 = 2 \cdot 10^{-3} \cdot E^{2,82}$ in Grün. Modifiziert aus [29].

Da der Splitter knapp zu 0,4% aus ^{99}Ru besteht und der Neutronenfluss am Bestrahlungsplatz (KBA2-1, $\phi_{\text{thermisch}} = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^2$, $\phi_{\text{schnell}} = 2,1 \cdot 10^{11} \text{ 1/cm}^2$) ein Verhältnis von 2‰ von schnellen zu thermischen Neutronen besitzt, kann nach obiger Abschätzung für den Wirkungsquerschnitt eine Verunreinigung von etwa $2 \cdot 10^{-8} \text{ }^{99}\text{Tc}/^{97}\text{Tc}$ erwartet werden. Bei einer Zugabe von 10^{11} bis 10^{12} Atomen ^{97}Tc pro Probe entspricht dies einer Verunreinigung von $1,5 \cdot 10^2$ bis $1,5 \cdot 10^3$ Atomen pro Probe. Dies wäre eine nicht messbare Verunreinigung. Wie jedoch später in Abschnitt 3.2 dargestellt wird, wurde bei der verifizierenden Messung eine Verunreinigung von etwa $4,8 \cdot 10^8$ Atomen gemessen, was einer relativen Verunreinigung von $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ }^{99}\text{Tc}/^{97}\text{Tc}$ entspricht. Zum aktuellen Zeitpunkt kann leider nicht beurteilt werden, woher diese Verunreinigung stammt (vgl. Abschnitt 4.1).

Vorbereitung und Durchführung der Bestrahlung

Der verwendete Splitter ($m = 33 \text{ mg}$) wurde in den 1970er Jahren vom Targetlabor der Technischen Universität München (TUM) erworben. Der relative Gehalt der Ruthenium Isotope ist in Abbildung 17 aufgeführt.

28. Sep. 1973 *B*

Note:
 < -No spectrum line visible. Probably absent, definitely less than value given
 ≪ -Present, but less than value given.

ELEMENT Ruthenium		ISOTOPIC ANALYSIS			SPECTROGRAPHIC ANALYSIS	
ISOTOPE	96	ISOTOPE	ATOMIC PERCENT	PRECISION	ELEMENT	PERCENT
SERIES	MIT 148501	96	98.07	± 0.1	As	0.00
SAMPLE	1+85(a)	98	0.12	0.03	Al	0.00
		99	0.39	0.03	Au	0.00
		100	0.3	0.03	B	0.00
		101	0.32	0.03	Be	0.00
		102	0.49	0.03	Ba	0.00
		104	0.3	0.03	Bc	0.00
					Ca	0.00
					Co	0.00
					Cd	0.00
					Ce	0.00
					Cu	0.00
					Fe	0.00
					Ge	0.00
					Ir	0.00
					K	0.00
					Kr	0.00
					Mg	0.00
					Mn	0.00
					Mo	0.00
					Nb	0.00
					Ni	0.00
					P	0.00
					Pb	0.00
					Pt	0.00
					Rh	0.00
					S	0.00
					Se	0.00
					Sn	0.00
					Sr	0.00
					Ta	0.00
					Ti	0.00
					V	0.00
					W	0.00
					Xe	0.00
					Zn	0.00
					Zr	0.00

The limits quoted above are an expression of the precision of this measurement only. The error is estimated at less than 1% from known sources of systematic errors.

The spectrographic results reported herein are semi-quantitative estimates and should not be interpreted as constructed to be precise quantitative determinations.

Abb. 17: Isotopenkonzentration im Rutheniumsplitter.

Von diesem Splitter wurde ein Stück mit 2,4 mg Masse im Kristalllabor der TUM abgeschnitten und dem FRM II zur Bestrahlung übergeben. Die Berechnung der gewünschten Ausbeute von $5 \cdot 10^{12}$ Atomen ^{97}Ru erfolgte mit der Software des FRM II. Daraus wurde eine Bestrahlungsdauer des Splitters von 8 h für 50% Überproduktion an Bestrahlungsposition KBA2-1 (Neutronenfluss in $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$: $1,1 \cdot 10^{14}$ thermisch, $7,5 \cdot 10^{10}$ epithermisch, $2,1 \cdot 10^{11}$ schnell) festgelegt. Zusätzlich werden, als Schmutzeffekt, bei der Bestrahlung insbesondere auch die Radioisotope ^{103}Ru ($T_{1/2} = 39 \text{ d}$) und ^{105}Ru ($T_{1/2} = 4,4 \text{ h}$) in eventuell gesundheitsgefährdenden Mengen erzeugt, da der Splitter zu 0,49% aus ^{102}Ru bzw. 0,3% aus ^{104}Ru besteht. Diese sorgen für eine zusätzliche Strahlenbelastung innerhalb der ersten Monate nach der Bestrahlung. Die erwartete Strahlenbelastungen direkt an der Oberfläche des Splitters (ODL für Oberflächendosisleistung), in 10 cm Abstand und hinter einer Bleiabschirmung der oben genannten Radionuklide ist in Tabelle 2 für einen Normwert (10^{13} Atome bzw. 10^{11} Atome) konservativ berechnet.

Dosisleistung für 10^{13} Atome ^{97}Ru in einem 2,4 mg ^{96}Ru-Splitter	gleich nach der Bestrahlung	28 d nach der Bestrahlung
in 5 mm Abstand (\approx ODL)	32,6 mSv/h	34,2 $\mu\text{Sv/h}$
in 10 cm Abstand	94,4 $\mu\text{Sv/h}$	0,10 $\mu\text{Sv/h}$
ODL mit 5cm Bleiabschirmung	0,04 $\mu\text{Sv/h}$	< 0,01 $\mu\text{Sv/h}$

Tabelle 2a: Dosisleistung für 10^{13} Atome ^{97}Ru in einem 2,4 mg ^{96}Ru -Splitter. Werte über 0,1 mSv/h werden in Rot dargestellt, Werte unter 5 $\mu\text{Sv/h}$ (die Grenze für eine Handhabung als freigestelltes Versandstück UN2910) in Grün und Werte dazwischen in Gelb.

Dosisleistung für 10^{11} Atome ^{103}Ru in einem 2,4 mg ^{96}Ru-Splitter	gleich nach der Bestrahlung	28 d nach der Bestrahlung
in 5 mm Abstand (\approx ODL)	49,0 $\mu\text{Sv/h}$	29,9 $\mu\text{Sv/h}$
in 10 cm Abstand	0,14 $\mu\text{Sv/h}$	0,09 $\mu\text{Sv/h}$
ODL mit 5cm Bleiabschirmung	< 0,01 $\mu\text{Sv/h}$	< 0,01 $\mu\text{Sv/h}$

Tabelle 2b: Dosisleistung für 10^{11} Atome ^{103}Ru in einem 2,4 mg ^{96}Ru -Splitter. Werte über 0,1 mSv/h werden in Rot dargestellt, Werte unter 5 $\mu\text{Sv/h}$ (die Grenze für eine Handhabung als freigestelltes Versandstück UN2910) in Grün und Werte dazwischen in Gelb.

Dosisleistung für 10^{11} Atome ^{105}Ru in einem 2,4 mg ^{96}Ru-Splitter	gleich nach der Bestrahlung	28 d nach der Bestrahlung
in 5 mm Abstand (\approx ODL)	16,9 mSv/h	< 0,01 $\mu\text{Sv/h}$
in 10 cm Abstand	49,2 $\mu\text{Sv/h}$	< 0,01 $\mu\text{Sv/h}$
ODL mit 5cm Bleiabschirmung	1,87 $\mu\text{Sv/h}$	< 0,01 $\mu\text{Sv/h}$

Tabelle 2c: Dosisleistung für 10^{11} Atome ^{105}Ru in einem 2,4 mg ^{96}Ru -Splitter. Werte über 0,1 mSv/h werden in Rot dargestellt, Werte unter 5 $\mu\text{Sv/h}$ (die Grenze für eine Handhabung als freigestelltes Versandstück UN2910) in Grün und Werte dazwischen in Gelb.

Abklingen und Auflösung des ^{96}Ru -Splitters

Nach der Bestrahlung wurde der Splitter für 4 Wochen zum Abklingen am FRM II eingelagert und anschließend zur Radiochemie München (RCM) transportiert. Dort wurde eine Gamma-spektrometrie durchgeführt um die produzierte Menge der Radioisotope ^{97}Ru und ^{103}Ru zu bestimmen. Diese Messung nach etwa 630 h Abklingzeit ergab eine Aktivität von 34 kBq ^{97}Ru und 46 kBq ^{103}Ru . Über:

$$A(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} \Leftrightarrow N_0 = \frac{A(t)}{\lambda e^{-\lambda t}} \quad (F12)$$

folgt eine Ausbeute von $1,4 \cdot 10^{13}$ Atomen ^{97}Ru bzw. ^{97}Tc und $3,7 \cdot 10^{11}$ Atomen ^{103}Ru . ^{105}Ru ist zu diesem Zeitpunkt aufgrund seiner Halbwertszeit bereits nicht mehr messbar. Danach wurde dem Splitter eine zweite Abklingzeit von mehr als 2 Monaten gewährt, damit der Umgang mit dem Splitter durch die Strahlenbelastung von ^{103}Ru nicht mehr behindert wird.

Im Anschluss an die zweite Abklingzeit wurde der Splitter von einer Technikerin der RCM aufgelöst um die ^{97}Tc -Lösung zu gewinnen. Da metallisches Ruthenium durch keine herkömmliche Säure, auch nicht HF, lösbar ist, wurde auf eine Natriumperoxid-Schmelze, wie von Moser für Ruthenium entwickelt zurückgegriffen [30]. Diese wurde für den Einsatz am Splitter angepasst.

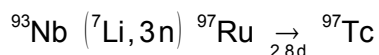
- Vorlegen von 30 mg Na_2O_2 (zwölfwache Splittermasse) in einem Glaskohlenstofftiegel ($V \approx 10$ ml).
Auf Glaskohlenstofftiegel wird zurückgegriffen, da sie eine hohe chemische Resistenz gegenüber den stark oxidierenden Bedingungen besitzen.
- Zugabe des Splitters
- Den Tiegel in einem Muffelofen in 3 h auf 480 °C erhitzen und für 30 min auf Temperatur halten.
Das langsame Erwärmen ist notwendig, um ein Spritzen o. ä. im Tiegel zu vermeiden. Bei Temperaturen von mehr als 480°C könnte das Na_2O_2 den Glaskohlenstofftiegel angreifen.
- Den Tiegel außen mit einigen Millilitern hochreinem Wasser waschen und das Wasser in einem 50 ml Becherglas auffangen und den Tiegel anschließend in dieses Becherglas stellen.
- Den Tiegel langsam mit einigen Millilitern hochreinem Wasser befüllen, bis der Schmelzkuchen vollständig gelöst ist und keine Reaktion mehr sichtbar ist.
- Einen kleinen Magnetrührstab in den Tiegel geben, das Becherglas mit einem Uhrglas abdecken und bei 90 °C sowie 250 U/min für 30 min auf eine Heizplatte stellen.
- Den Magnetrührstab entfernen und die Lösung aus Tiegel und Becherglas in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen überführen.
- Die Lösung bei 4000 U/min für 4 Minuten abzentrifugieren.
Dabei setzt das schwarze RuO_2 ab.
- Das Zentrifugat abpipettieren und in eine 250 ml PE-Flasche überführen
- 2 ml 12 M HCl in den Glaskohlenstofftiegel geben. Für 2 Minuten mit einem kleinen Magnetrührstab ohne erhitzen rühren und anschließend den Tiegelinhalt in das Zentrifugenröhrchen mit dem RuO_2 geben. Diesen Vorgang so oft wiederholen, bis der Tiegel sauber erscheint.
- Das Zentrifugenröhrchen verschließen und kurz schütteln, bis sich die Inhaltsstoffe vermischen.
- Den Inhalt des Röhrchens in ein Becherglas überführen und bei 80 °C abrauchen.

- Den Rückstand mit einigen Millilitern 0,1 M HNO_3 in Ultraqualität aufnehmen und in ein Zentrifugenröhrchen überführen.
- Die Lösung bei 4000 U/min für 4 Minuten zentrifugieren.
Dabei setzt sich das schwarze und in HNO_3 unlösliche RuO_2 ab.
- Das Zentrifugat abpipettieren und zur Lösung in der 250 ml PE-Flasche dazu geben.
- Die Lösung in der Flasche mit 140 ml 0,1 M HNO_3 in Ultraqualität verdünnen, damit eine akzeptable Konzentration an ^{97}Tc (ca. 10^{11} at/ml) vorliegt.

Problematisch bei diesem Verfahren ist, dass die auftretenden Temperaturen von über $400\text{ }^\circ\text{C}$ unter Umständen einen Verlust der leicht flüchtigen Technetiumverbindungen bedeuten. Aufgrund der niedrigen Aktivität von ^{97}Tc konnte dieser Verlust nicht mit zur Verfügung stehenden Mitteln auf direktem Weg dokumentiert werden. Zur Verifikation der Effizienz wurde ein Untergrundvergleich mit einer der Folien, bei denen die Effizienz mittels ^{96}Tc bestimmbar ist (siehe Abschnitt 2.1.2), anhand von ^{97}Mo durchgeführt. Dabei beträgt der Untergrundanteil im Vergleich zur Folie 5:1. Dies bedeutet, dass die Chemie-Effizienz der Natriumschmelze unter der Annahme, dass die Lösungen gleich viel ^{97}Mo enthält, bei unter 20% liegt.

2.1.2 Bestrahlung von Niob-Folien am MLL Beschleuniger

Das zweite Verfahren wurde ursprünglich von M. Maiti und S. Lahiri entwickelt und erprobt [31]. Es zeichnet sich durch die geringe Produktion unerwünschter Nuklide aus. Im Original wird dabei mit einer Energie von 32 MeV eine 25 μm dicke Niob-Folie mit $^7\text{Li}^{3+}$ bestrahlt:



Maiti et. al. nutzen eine PACEII Simulation [32] zur Ermittlung der Strahlenergie und zur Bestimmung möglicher Nebenreaktionen. Dabei wurde gezeigt, dass für Energien unterhalb von 32 MeV keine nennenswerten Mengen anderer Radionuklide erzeugt werden und das Maximum des Wirkungsquerschnitts für die gewünschte Reaktion bei etwa 29 MeV und 700 mb liegt. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 18 dargestellt. Innerhalb der Folie liegt der zu erwartende Energieverlust bei ca. 8 MeV laut einer dazu durchgeführten SRIM-Simulation [33].

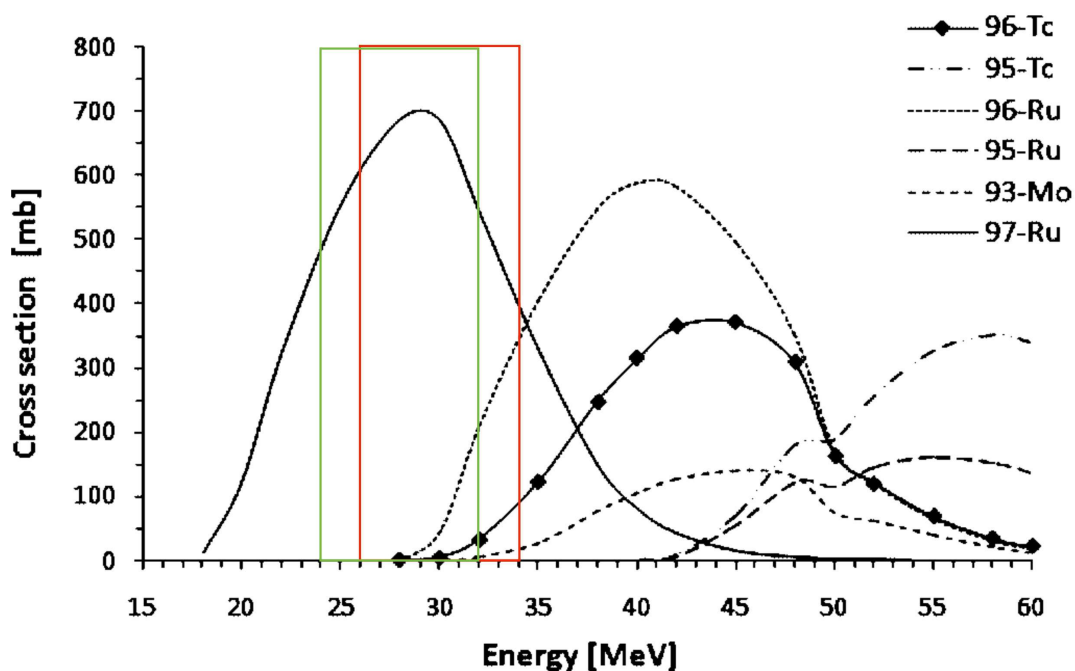


Abb 18: PACE II Simulation zum Wirkungsquerschnitt der Lithium-Niob-Reaktion. In Grün ist der Energieverlust des Originalperiments von M. Maiti et al. dargestellt. In Rot der erwartete Energieverlust bei Bestrahlung mit 34 MeV Lithium-Ionen innerhalb einer 25 μm Niob-Folie. Modifiziert aus [31].

Energieerhöhung zur Überwachung der Chemie

Eine leichte Erhöhung der Strahlenergie auf 34 MeV birgt für AMS-Technetium-Messungen einen großen Vorteil: Wie in Abbildung 17 erkennbar, kommt es zu einer leichten Produktion von ^{96}Tc , dessen Halbwertszeit mit 4,2 d etwas oberhalb der von ^{97}Ru liegt und als β -Strahler durch mehrere Gammalinien (u. a. 778,2 keV mit 100% EW; 812,6 keV mit 82% EW; 849,9 keV mit 98% EW; 1127,0 keV mit 15% EW) gut zu identifizieren ist. Gleichzeitig bleibt bei dieser Modifikation die Ausbeute an ^{97}Ru ähnlich.

Legt man die chemischen Arbeiten, wie das Auflösen der Folie und die Säulenchromatografie zur Aufreinigung, zeitlich passend auf 17 bis 21 Tage nach der Bestrahlung ($\approx 6 - 7$ Halbwertszeiten von ^{97}Ru), kann das produzierte ^{96}Tc als Monitor für alle Schritte der Chemie verwendet werden. Eine Übersicht dazu gibt Abbildung 19.

Relative Aktivität

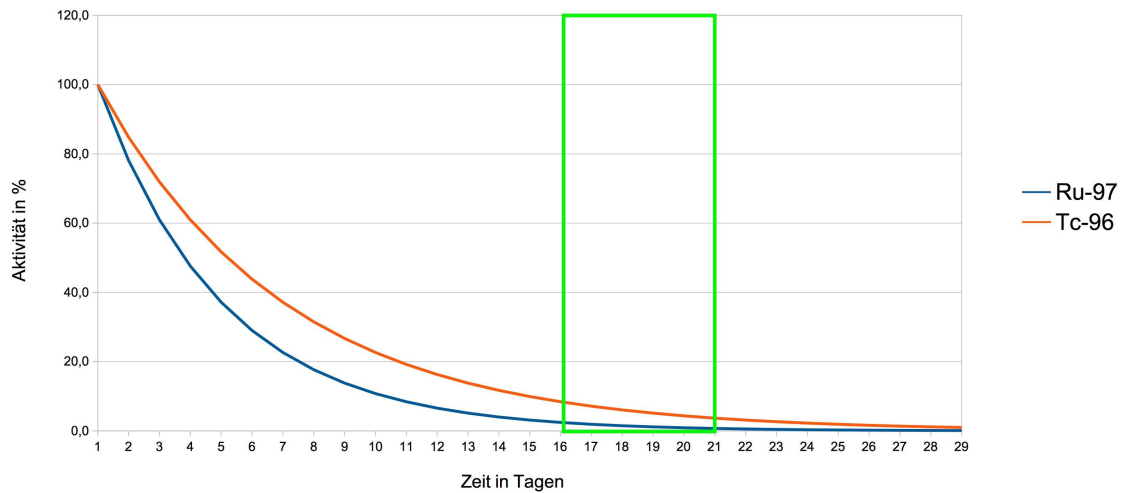


Abb. 19: Relative Aktivität von ^{97}Ru und ^{96}Tc . Zur Illustrierung des optimalen Zeitfensters für die chemischen Arbeiten. 17 Tage nach der Bestrahlung beträgt der Verlust von ^{97}Ru bzw. ^{97}Tc weniger als 3%. Ab 21 Tagen sinkt die ^{96}Tc Aktivität unter 2%. Werden die Chemiewerke vor dem angegebenen Zeitfenster ausgeführt, kommt es zu Verlusten, da das bei der Auflösung entstehende $^{97}\text{RuO}_4$ hoch flüchtig ist.

Reinheit bezüglich ^{99}Tc

Der problematische Produktionskanal für ^{99}Tc bei dieser Reaktion ist $^{93}\text{Nb}(^7\text{Li},p)^{99}\text{Tc}$. Zur Abschätzung der Relevanz wurden Simulationen mit PACE4 [34] für Energien die innerhalb der Folie auftreten (Abb. 18, 26 MeV bis 34 MeV) durchgeführt und die Wirkungsquerschnitte der Reaktionen $^{93}\text{Nb}(^7\text{Li},p)^{99}\text{Tc}$, $^{93}\text{Nb}(^7\text{Li},3n)^{97}\text{Tc}$ und $^{93}\text{Nb}(^7\text{Li},2n+p)^{97}\text{Tc}$ wurden dann anhand der Simulationen abschnittsweise als lineare Funktionen angenähert. Unter der Annahme, dass der Energieverlust der Lithium-Ionen in der Folie linear zur Eindringtiefe ist, ergibt sich ein Verhältnis von etwa $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{99}\text{Tc}/^{97}\text{Tc}$ für das modifizierte Verfahren. Die Details zur Rechnung sind in Anhang 6.1.4 ausgeführt.

Zwei weitere mögliche Produktionskanäle für ^{99}Tc beim Beschuss eines Targets mit ^7Li wären $^{94}\text{Zr}(^7\text{Li},2n)^{99}\text{Tc}$ ($\sigma = 143 \text{ mbarn @ } 20 \text{ MeV}$ lt. PACE4 [34]) und $^{96}\text{Zr}(^7\text{Li},4n)^{99}\text{Tc}$ ($\sigma = 914 \text{ mbarn @ } 34 \text{ MeV}$ lt. PACE4 [34]). Beide haben also im relevanten Energiebereich (18 MeV bis 34 MeV) nicht verschwindende Wirkungsquerschnitte. Aufgrund der hohen Reinheit der erworbenen Niob-Folie (99,8%) wurden diese trotzdem als vernachlässigbar eingestuft.

Geht man wieder von 10^{11} bis 10^{12} Atomen ^{97}Tc pro Probe aus sollte der ^{99}Tc Gehalt im Bereich von $6 \cdot 10^5$ bis $6 \cdot 10^6$ Atomen pro Probe liegen. Eine qualitative Messung konnte diese Abschätzung bestätigen. Für höchstempfindliche Messungen sollte entsprechend eine quantitative Einmessung des Untergrundes erfolgen.

Vorbereitung und Durchführung der Bestrahlung

Die Niobfolie (99,8% Reinheit) für das Experiment wurde bei Alpha Aesar gekauft. Daraus wurden Stücke in passender Größe (20 x 26 mm, Abb 20a) für die in Abb. 20c dargestellte Bestrahlungskammer zugeschnitten und dann zusammen mit einem 3 mm dicken Backing aus industriellem AlMg3 nach Reinigung und Entfettung in der Kammer eingebaut. Die Wahl fiel auf Aluminium als Strahlstopper, da bei der Bestrahlung mit Lithium keine Anregung langlebiger ($T_{1/2} > 10$ d) Radionuklide in größerer Menge erwartet wurde. Bei der Durchführung hat sich gezeigt, dass die Dosisleistung im Backing ungefähr um einen Faktor 3 bis 7 geringer ist als die der Folien.

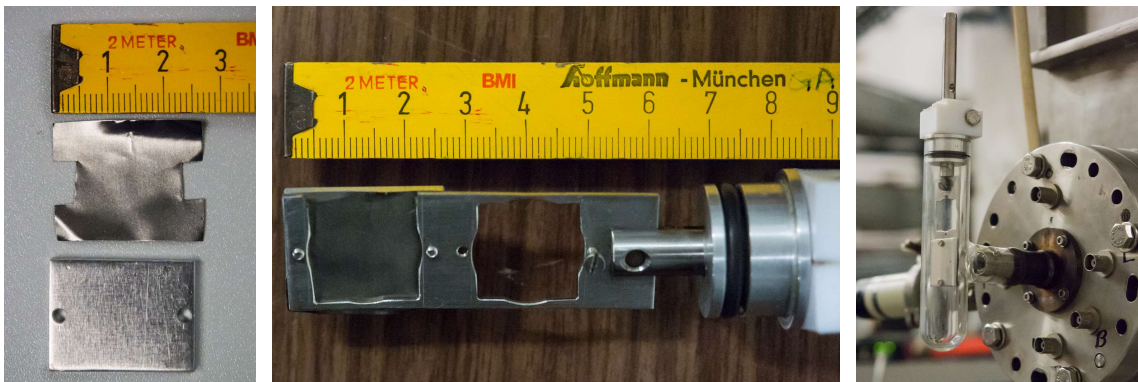


Abb 20a (links): Die zugeschnittene Niobfolie und das Backing;

Abb. 20b (Mitte): Folie und Backing eingebaut im Halter;

Abb.20c (rechts): die montierte Bestrahlungskammer mit eingebautem Halter

Als Sputtertargets für die Ionenquelle wurden drei verschiedene Typen vorbereitet: LiOH pur, LiOH gemischt mit Gold (Volumen-Verhältnis 1:1) und LiOH gemischt mit Silber und Niob (Volumenverhältnis 3:2:1). Dabei hat nur die letztere Mischung zufriedenstellende Ergebnisse produziert: 500 nA Quellenstrom für 4 h, beginnend unmittelbar nach dem Einsetzen.

Zur Strahlfädung und zur Überwachung während der Bestrahlung wurde der Folienhalter mit einem Amperemeter verbunden, um den in die Folie eingebrachten Teilchenstrom zu messen. Dieser lag ohne Gegenspannung zur Berücksichtigung von Elektronenverlusten im Bereich um 300 nA. Die Folien wurden dann für ca. 16 h bis 30 h am MLL bei 32 MeV bis 38 MeV Strahlenergie (≈ 8 MV bis 9,5 MV, Ladungszustand 3+) bestrahlt. Zur Kontrolle wurde dabei stündlich der an der Folie direkt anliegende Strom gemessen.

Um die Dosisleistung der bestrahlten Folien abzuschätzen, wurden Berechnungen analog zum Splitter durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

2.1 Erzeugung von ^{97}Tc

Dosisleistung für 10^{12} Atome ^{97}Ru in einer 20 mm * 26 mm Niobfolie	gleich nach der Bestrahlung	17 d nach der Bestrahlung
	in 5 mm Abstand (\approx ODL)	2,0 mSv/h
in 10 cm Abstand	19 $\mu\text{Sv/h}$	0,30 $\mu\text{Sv/h}$
ODL mit 5cm Bleiabschirmung	0,02 $\mu\text{Sv/h}$	0,0003 $\mu\text{Sv/h}$

Tab. 3a: Dosisleistung für 10^{12} Atome ^{97}Ru in einer 20 mm * 26 mm Niobfolie. Werte über 0,1 mSv/h werden in Rot dargestellt, Werte unter 5 $\mu\text{Sv/h}$ (die Grenze für eine Handhabung als freigestelltes Versandstück UN2910) in Grün und Werte dazwischen in Gelb.

Dosisleistung für 10^{12} Atome ^{96}Tc in einer 20 mm * 26 mm Niobfolie	gleich nach der Bestrahlung	17 d nach der Bestrahlung
	in 5 mm Abstand (\approx ODL)	9,1 mSv/h
in 10 cm Abstand	78 $\mu\text{Sv/h}$	5,1 $\mu\text{Sv/h}$
ODL mit 5cm Bleiabschirmung	14 $\mu\text{Sv/h}$	0,91 $\mu\text{Sv/h}$

Tab. 3: Dosisleistung für 10^{12} Atome ^{96}Tc in einer 20 mm * 26 mm Niobfolie. Werte über 0,1 mSv/h werden in Rot dargestellt, Werte unter 5 $\mu\text{Sv/h}$ (die Grenze für eine Handhabung als freigestelltes Versandstück UN2910) in Grün und Werte dazwischen in Gelb.

Die tatsächlich gemessenen Dosisleistungen lagen jeweils etwa einen Faktor 4 unterhalb der Abschätzungen. Wie oben bereits erwähnt, lagen die Dosisleistungen in den Backings noch einmal einen Faktor 3 bis 7 unterhalb der in den Folien gemessenen Werte.

Folie und Backing wurden nach der Bestrahlung getrennt in Bleizylindern verpackt. Anschließend wurde das Backing zum Abklingen eingelagert und die Folien als freigestelltes Versandstück (UN2910) zur RCM transportiert. Dort wurde dann eingangs die Dosisleistung gemessen (Abb. 21a, beispielhaft). Im Anschluss wurden durch Gammaskopie die Aktivitäten von ^{97}Ru und ^{96}Tc bestimmt und überprüft, ob weitere Nuklide vorhanden sind. Dabei konnten einige weitere Linien mit geringer Intensität identifiziert, aber nicht eindeutig zugeordnet werden. Mögliche Kandidaten wären ^{95}Tc und ^{95}Nb . In beiden Fällen wären aber keine Probleme für AMS-Anwendungen zu erwarten, weshalb die Untersuchung nicht weiter fortgesetzt wurde.

Insgesamt wurden auf diesem Weg 5 Folien produziert. Die beste Ausbeute an ^{97}Ru hatte die letzte produzierte Folie mit $6,7 \cdot 10^{12}$ Atomen nach 30 h Bestrahlungszeit.

Auflösung der Folien

Im Anschluss an die Gamma-Messungen wurden die bestrahlten Folien aufgelöst:

- Vorlegen von 5 ml 15,4 M HNO_3 in einem 50 ml Zentrifugenröhrchen gemeinsam mit der Folie

- Zugabe von 1 ml 8 M HF.

Die ersten Lösungserscheinungen treten nach ca. 15 Minuten ein. Dabei entfaltet sich die Folie und die Kanten färben sich zunächst grün, bevor sich die Folie ohne weitere Effekte zügig auflöst (Abb. 21 b und c). Während des Prozesses entstehen sichtbar NO_x Gase. Durch die vorherrschenden stark oxidativen Bedingungen wird das Technetium gleichzeitig zum Pertechnetat oxidiert und das gelöste Niob oxidiert zum Nb(V)-oxid.

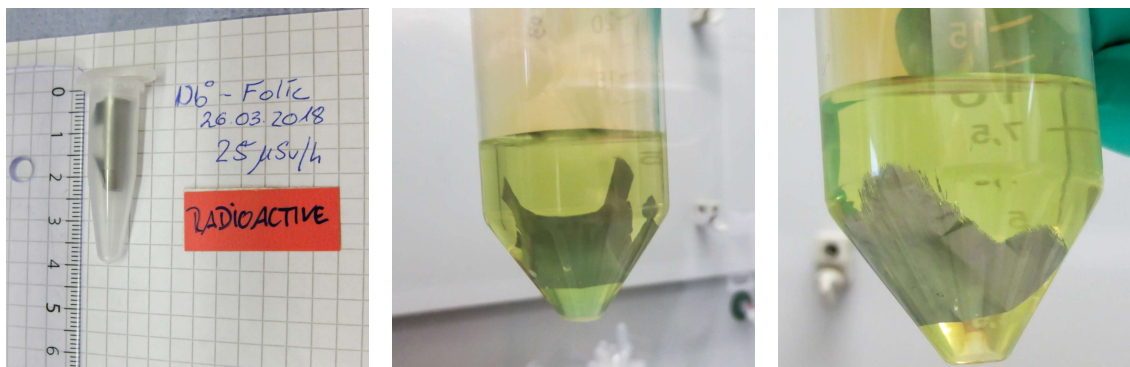


Abb. 21 a-c: Illustration der Folienuflösung

- Nachdem die Folie vollständig aufgelöst ist, die Fluorid-Ionen mit 10 ml kaltgesättigter CaCl_2 -Lösung ausfällen.
- Nach 10 Minuten Wartezeit den Niederschlag bei 4000 U/min für 10 Minuten abzentrifugieren.
- Nachfällen mit 5 ml kaltgesättigter CaCl_2 -Lösung und erneutes Zentrifugieren bei den selben Werten.
- Abpipettieren der Lösung und überführen in ein 50 ml Becherglas.
Im Rahmen dieser Arbeit konnten bis zu diesem Punkt mehr als 95% des Technetiums erhalten werden.
- Vollständiges Abrauchen der Lösung bei 75 °C.
Dabei bleibt das Niob(V)-oxid sichtbar zurück.
- Aufnahme in 15 ml 0,1 M HNO_3 .
Dabei das Becherglas gründlich mit der Säure benetzen um sicher zu stellen, dass eventuell niedergeschlagenes Technetium auch vollständig in die Lösung mit aufgenommen wird.
- Abzentrifugieren des Niob(V)-oxids bei 4000 U/min für 10 Minuten.

- Abpipettieren der Lösung und überführen in ein geeignetes Gefäß (z. B. 15 ml Zentrifugenröhrchen) zur Aufbewahrung.

Die Effizienz dieser Chemie lag bei den durchgeführten Versuchen bei > 70%, überwacht durch das oben erwähnte ^{96}Tc .

2.1.3 Aufreinigung der ^{97}Tc -Lösungen

Für eine gute Messbarkeit im GAMS-Detektor ist es wichtig, dass die stabilen Isobare des gesuchten Nuklids bereits im Vorfeld der eigentlichen Messung bestmöglich chemisch unterdrückt werden. Im Falle von ^{97}Tc ist dies ^{97}Mo . Zur Aufreinigung der erzeugten ^{97}Tc -Lösungen wurde eine Säulenchromatographie ähnlich der von Shi et al. vorgeschlagenen durchgeführt [35]. Shi et al. erwarten dabei eine Aufreinigung um einen Faktor 300.

Kurzbeschreibung des TEVA-Harzes

In diesem Verfahren wird das von EICHROM entwickelte und von TRISKEM bezogene TEVA-Harz verwendet. Dieses wird hauptsächlich zur Abtrennung von vierwertigen Aktiniden und Technetium eingesetzt [36].

Verfahrensanleitung

Eingangs lag das bestrahlte Material, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, in einer 0,1M HNO_3 Lösung vor. Dabei ist das Technetium vollständig zu Pertechnetat oxidiert und trägerfrei.

- 2 g TEVA-Harz in einem geeigneten Gefäß (z. B. 15 ml Zentrifugenröhrchen) in mind. 5 ml 0,1 M HNO_3 für mind. 15 min aufschlemmen. Danach das sich an der Oberfläche bildende Harz-Schaum-Gemisch abpipettieren.
- Einfüllen des Harzes in eine Säule (3 ml Bruttovolumen) und das Harz mit einer Fritte abdichten. Dazu die in 0,1 M HNO_3 getauchte Fritte auf ca. 1 mm Abstand zum Harz in die Säule eindrücken.
- Die überschüssige Säure abgießen und das Reservoir mit hochreinem Wasser spülen.
- Einen Vorratstrichter auf die Säule aufstecken, ein 100 ml Becherglas unterstellen und den unteren Verschluss abbrechen.
- Konditionierung des TEVA-Harzes durch Aufgabe von 5 ml 0,1 M HNO_3 auf die Säule.
- Aufgabe der Probenlösung auf die Säule bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 1 ml/min.

Dabei bleibt das Technetium am Harz haften.

- Waschen der Säule mit 40 ml 1 M HNO_3 .

Das Waschen entfernt Ruthenium und Molybdän aus der Säule [26]

- Den bisherigen Durchfluss entsorgen.
- Eluieren des Technetiums mit 10 ml 8 M HNO_3 in ein sauberes und verschließbares Gefäß mit 100 ml Inhalt.

Zwar wäre die Zurückhaltung auf der Säule für Technetium bei höheren Säurekonzentrationen noch etwas niedriger, was zu einer besseren Eluation führen würde. Jedoch erwarten Uchida et al., dass dann auch vermehrt Ruthenium eluiert wird, so dass 8 M HNO_3 als der beste Kompromiss erscheint [37].

- Verdünnung der Lösung auf 1 M HNO_3 durch Zugabe von 80 ml hochreinem Wasser.
Da starke Säuren Gefäße angreifen können erhöht sich dadurch die Lagerfähigkeit. Außerdem wird damit die Tc-Konzentration auf ein für AMS-Anwendungen besser passendes Niveau gesenkt.
- Versiegeln des Gefäßverschlusses mit Parafilm® um einen Verlust der Lösung und eine mögliche Konzentrationsänderung zu verhindern.

2.2 Präparation einer geeigneten Trägermatrix

Wie in Abschnitt 1.4.1 erklärt, benötigt das neue Verfahren ein Trägermaterial, welches zwar an der eigentlichen Messung unbeteiligt ist, jedoch als chemische Matrix für das Technetium in der Probe dient.

In den meisten kommerziell verfügbaren Materialien ist Molybdän (und damit ^{97}Mo) in Mengen enthalten, die eine AMS-Messung bei Masse 97 stark erschweren. Entsprechend muss dafür gesorgt werden, dass in der gesamten Probe die Molybdänkonzentration so gering wie möglich ist. Deswegen musste die normale Vorgehensweise verworfen werden: Das Einbetten des Probenmaterials in eine Trägermatrix und das anschließende Mischen mit einem metallischen Pulver zur Steigerung der Leitfähigkeit in der Probe.

Als Alternative dazu wurden alle Proben komplett in flüssiger Form mit dem extra aufgereinigten Träger gemischt und dann ohne weitere Zugaben getrocknet, geascht und gestopft (vgl. Abschnitt 2.3). Zusätzlich zur Aufreinigung bezüglich ^{97}Mo wurde in Hinsicht auf kommende Messungen von Umweltproben darauf geachtet, dass das Trägermaterial auch von bezüglich ^{99}Ru aufgereinigt werden kann.

2.2.1 Wahl des Trägermaterials

In Rücksprache mit Dr. Steffen Happel von TRISKEM fiel die Wahl auf Mangan:

- Mangan ist ein chemisches Homolog von Technetium. Damit ist eine homogene Einbettung von Technetium in den Träger zu erwarten. Zugleich kann ein ähnliches Verhalten in der Ionenquelle erwartet werden, womit eine Funktionsprüfung der Quelle möglich wäre.
- Mangan ermöglicht eine gründliche chromatografische Aufreinigung bezüglich ^{97}Mo und ^{99}Ru .
- Mangan verfügt über eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit, um als Kathodenmaterial in der Ionenquelle sinnvoll eingesetzt werden zu können.
- Mangan ist als Standardlösung kommerziell günstig und in hoher Reinheit verfügbar.

2.2.2 Chromatografische Aufreinigung

Das Verfahren zur Aufreinigung der Manganlösung (1 mg/ml Mn in 1 M HNO_3 von C. Roth Chemie) wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Steffen Happel von TRISKEM entwickelt und dann in einem Chemielabor der TUM durchgeführt. Die Aufreinigung bezüglich Ruthenium erfolgt mit dem DGA-Harz und bezüglich Molybdän mit dem ZR-Harz von TRISKEM.

Kurzbeschreibung der Harze

Das ZR-Harz wird häufig für die Abtrennung von Zirkonium in radiopharmazeutischen Anwendungen eingesetzt [38]. Außerdem weist das Harz eine hohe Selektivität für Nb über einen weiten Bereich von HCl-Konzentrationen auf. In HNO_3 ist die Selektivität sehr ähnlich: Nb wird bis zu 5M HNO_3 gut zurückgehalten. Diese Eigenschaft ist nützlich, wenn Proben zum Vergleich der verschiedenen AMS-Verfahren für ^{99}Tc produziert werden sollen, da ein unerwünschter Eintrag von Niob in die Proben unterbunden werden kann (siehe Abschnitt 4.2.4)

Das DGA-Harz wurde ursprünglich für die Trennung von Radium / Actinium bzw. Calcium / Strontium / Yttrium entwickelt [39].

Verfahrensanleitung

- Je 4 g Harz in einem geeigneten Gefäß (z. B. 15 ml Zentrifugenröhrchen) in mind. 10 ml 0,1 M HNO_3 für mind. 15 min aufschlemmen. Danach das sich an der Oberfläche bildende Harz-Schaum-Gemisch abschöpfen.
- Einfüllen des Harzes in je zwei Säulen (3 ml Bruttovolumen) und die Säulen mit einer Fritte abdichten. Dazu die in 0,1 M HNO_3 getauchte Fritte auf ca. 1 mm Abstand zum Harz in die Säule eindrücken.

- Bei allen Säulen die überschüssige Säure abgießen und die Reservoirs mit hochreinem Wasser spülen.
- Auf alle Säulen einen Vorratstrichter aufstecken, ein 50 ml Becherglas unterstellen und den unteren Verschluss abbrechen.
- Konditionierung der Harze durch Aufgabe von 5 ml 1 M HNO₃ auf jede Säule.
- Alle Säulen mit 3 ml Mn-Standard spülen.
- Je eine ZR-Säule über einer DGA-Säule anordnen, so dass die Lösung jeweils durch beide Säulen fließen kann.
- Ein sauberes 200 ml Becherglas unter die erste Säulenordnung stellen und eine Flasche (V > 100 ml) unter die zweite.
- Den Mn-Standard auf die obere Säule, die mit ZR Harz, aufgeben (max. 100 ml)
Dabei verbleibt das Molybdän auf der Säule mit dem ZR-Harz und das Ruthenium auf der mit dem DGA-Harz. Das Mangan fließt in das Gefäß ab. Steffen Happel schätzt die Reinigungskapazität einer Säule auf 100 ml Mn-Standard.
- Den Durchfluss aus der ersten Säulenordnung auf die zweite Säulenordnung aufgeben und in der Flasche auffangen.

Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit drei Chargen (je 200 ml) des Trägermaterials nach diesem Verfahren produziert. Die zweite wurde am INE in Karlsruhe mit ICPMS gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Reinigungsstufe	⁹⁷ Mo-Gehalt in ng/l	⁹⁹ Ru-Gehalt in ng/l
ungereinigt	263 ± 49	< 0,013
einfach gereinigt	20 ± 4	0,03 ± 0,03
zweifach gereinigt	20 ± 2	0,02 ± 0,02

Tab. 4: ICP-MS Messung der zweiten Charge des Trägermaterials durch das INE in Karlsruhe. Aufgrund dieser Messungen scheint es, dass die zweite Aufreinigung bzgl. Molybdän keine Verbesserung bringt. Dies sollte nochmals überprüft werden. Die Ergebnisse der Ruthenium-Messung sind aufgrund der großen Fehler leider nur eingeschränkt verwertbar und sollten ebenfalls verbessert werden.

2.3 Herstellung der Sputter-Kathoden

Für eine AMS-Messung, bei der zwei Radionuklide miteinander verglichen werden, sind vier verschiedene Sputter-Targets nötig:

- Ein „Blank“, bestehend aus dem ungereinigten Carrier, zur Identifikation der Bragg-Kurven des Untergrundes und Quantifizierung von Untergrund-Ereignissen.
Zusätzlich zum Blank können auch Targets verwendet werden, die im ppm oder ppb Bereich den störenden Untergrund enthalten, als Untergrundgeneratoren verwendet werden, um die Dauer der Messung zu verkürzen.
- Ein „Standard“, also eine Probe, die eine bekannte Menge an ^{99}Tc und eine bekannte Menge an ^{97}Tc -Lösung enthält, zur Identifikation und Quantifizierung von ^{97}Tc und ^{99}Tc im Detektorspektrum.
Zusätzlich zum Standard können auch noch höher konzentrierte Kalibrationstargets verwendet werden, um die Identifikation zu erleichtern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nach den ersten vorbereitenden Messungen Targets mit einer Konzentration von 10^{12} Atomen bei ^{97}Tc und 10^{11} Atomen bei ^{99}Tc zur Kalibrierung eingesetzt.
- Ein „Semiblack“ zur Bestimmung der Verunreinigung durch ^{99}Tc in der ^{97}Tc -Lösung.
Wie in Abschnitt 2.1.1 und 2.1.2 erläutert, wird bei der Produktion von ^{97}Tc unter Umständen ^{99}Tc in relevanten Mengen als Schmutzeffekt mit erzeugt. Diese Verunreinigung muss schlussendlich vom Messergebnis abgezogen werden.
- Die zu messende Probe.

Die Produktion der Sputtertargets erfolgte nach folgendem Schema. Dabei indizieren die Buchstaben am Anfang für welchen Typ (B: Blank, S: Standard, SB: Semiblack, P: Probe) die Schritte notwendig sind.

- (B, S, SB, P) Vorlegen von 8 g der aufgereinigten (bzw. bei B ungereinigten) Mn-Standardlösung (= 8 mg Mn) in einem 24 ml Schmelztiegel.
- (S, SB, P) Zugabe der ^{97}Tc -Lösung entsprechend 10^{11} bis 10^{12} Atomen und präzises Einwiegen der Lösung.
- (S, P) Zugabe der jeweiligen ^{99}Tc -Lösung.
- (B, S, SB, P) Trocknen auf einer Heizplatte im Schmelztiegel bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ im Tiegel (ca. 150° auf der Heizplatte) für mind. 12 Stunden.
Shi et al. halten Temperaturen von bis zu 150° im Gefäß für machbar, dies sollte aber nur einen positiven Einfluss auf die Dauer haben [35].
- (B, S, SB, P) Aschen im Ofen bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ für 3 h
Shi et al. schlagen Temperaturen von $550\text{ }^\circ\text{C}$ bis zu $700\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Organik-Gehalt der Proben vor [35]. Da in den hier verwendeten Proben keine Organik zu erwarten ist, wird zur Sicherheit das untere Ende des Temperaturbereiches gewählt.

- (B, S, SB, P) Den Rückstand mit einem Spatel aus dem Schmelztiegel lösen, in einen Mörser überführen und die Flocken dort zerkleinern.
Um keine Verunreinigung durch die anderen Proben zu erhalten, empfiehlt sich die Verwendung von 3 bis 4 verschiedenen Sets von Mörsern bzw. Spateln je nach Konzentration der Radionuklide in den Targets: ein Set exklusiv für Blanks, ein oder zwei Sets für Semiblank und Probe, ein Set für den Standard.
- (B, S, SB, P) Das Pulver sukzessive in einen Probenhalter überführen und dort mit einem Durchschlag einpressen.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf hochreines Silber von Alpha Aesar zur Produktion der Halter zurückgegriffen, da erste Tests einen geringeren Ruthenium-Gehalt zeigten als das sonst verwendete Kupfer.
- (B, S, SB, P) In einem passenden, hermetisch dichten Gefäß, z. B. einem kleinen Reaktionsgefäß (Eppendorf), einlagern.
Die Targets sollten hermetisch dicht gelagert werden, um ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern, welches das Verhalten in der Quelle negativ beeinflussen könnte.

2.4 Messvorgang

Im nächsten Abschnitt wird zunächst die Berechnungsgrundlage für das neue Messverfahren vorgestellt. Danach folgen Erkenntnisse zur Durchführung der Experimente, bevor auf Ablauf und Datenauswertung eingegangen wird.

2.4.1 Messprinzip

Im Folgenden bezeichne N die Anzahl der Atome pro Probe und D die Anzahl der davon im Detektor nachgewiesenen Events. Bei ausreichend kurzer Messdauer t kann in guter Näherung ein konstantes Verhalten der Ionenquelle angenommen werden und es gilt:

$$D \propto N \text{ und } D \propto t \quad (F13)$$

damit folgt

$$\frac{D_{97}}{N_{97}} = k_1 t_1 \text{ und } \frac{D_{99}}{N_{99}} = k_2 t_2 \text{ mit Effizienzkonstanten } k_1 \text{ und } k_2 \quad (F14)$$

Insbesondere ist zu beachten, dass die Konstanten ungleich sind:

$$k_1 \neq k_2 \quad (F15)$$

Zusammen ergibt sich:

$$\frac{D_{97} N_{99}}{N_{97} D_{99}} = \frac{k_1 t_{97}}{k_2 t_{99}} \Leftrightarrow \frac{D_{97}}{N_{97}} = K \frac{D_{99} t_{97}}{N_{99} t_{99}} \text{ mit } K = \frac{k_1}{k_2} \quad (F16)$$

Gibt man der zu messenden Probe P also eine bekannte Menge ^{97}Tc zu, könnte man die enthaltene Menge ^{99}Tc messen:

$$N_{99P} = K \frac{D_{99P} t_{97P}}{D_{97S} t_{99P}} N_{97P} \quad (F17)$$

Dieser Weg ist jedoch nicht praktikabel, da die Effizienzkonstante K unbekannt ist. Produziert man zusätzlich einen Standard S mit einem ähnlichen Gehalt an ^{97}Tc und bekannter Menge ^{99}Tc , lässt sich für diese Probe eine Gleichung analog zu (F17) aufstellen und nach N_{97} auflösen:

$$N_{97S} = \frac{1}{K} \frac{D_{97S} t_{99S}}{D_{99S} t_{97S}} N_{99S} \quad (F18)$$

Mit

$$N_{97P} = \frac{m_{97P}}{m_{97S}} N_{97S} \quad (F19)$$

lässt sich (F18) in (F17) einsetzen und es kürzt sich die Effizienzkonstante:

$$N_{99P} = \frac{m_p}{m_s} \frac{D_{99P} t_{97P}}{D_{97P} t_{99P}} \frac{D_{97S} t_{99S}}{D_{99S} t_{97S}} N_{99S} \quad (F20)$$

Achtet man auf identische Zeitverhältnisse von ^{99}Tc zu ^{97}Tc bei allen Messungen, sowie auf die Zugabe identischer Mengen an ^{97}Tc vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$N_{99P} = \frac{D_{99P} D_{97S}}{D_{97P} D_{99S}} N_{99S} \quad (F21)$$

2.4.2 Experimentelle Konfiguration der Anlage

- Die Strahlfädelung erfolgte mit $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}$ aus Sputter-Targets mit Niob(V)-oxid- und Kupfer-Pulver im Mischungsverhältnis 1:2 (Volumen) in einem Silberhalter.

Ein Target-Halter aus Silber ist an dieser Stelle eigentlich ungünstig, da $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}$ und ^{109}Ag die selbe Masse haben und damit die Strommessung auf der Niederenergieseite bzw. die Transmission zur Hochenergieseite verfälschen. Um jedoch einen Materialwechsel während der Messungen zu vermeiden, wurde dieser Nachteil in Kauf genommen, da die Halter aus Silber wie oben bereits erwähnt eine bessere Reinheit bezüglich ^{99}Ru zeigten. Die Zugabe von Kupferpulver erfolgt, um das spröde Verhalten von Nb(V)-oxid beim Stopfen zu kompensieren und eine Möglichkeit zur Überprüfung der Quellenfunktion zu haben.

- Das Technetium wurde als TcO^- aus der Quelle extrahiert.
Fifield et al. haben in ihrer Arbeit das Extraktionsverhalten von $^{99}\text{TcO}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) untersucht und dabei festgestellt, dass die TcO^- -Extraktion besser als Tc^- -Extraktion funktioniert. Sie haben dabei eine Unterdrückung des Rutheniums um einen Faktor 2,7

gemessen. Im Gegensatz dazu bleibt die Extraktionseffizienz für Technetium beim Übergang von Tc^- zu TcO^- erhalten [25].

- Um im GAMS-Detektor eine Unterdrückung von ^{97}Mo durch die Blenden am Detektoreingang zu ermöglichen, wurde ^{97}Tc einen Ladungszustand höher als ^{99}Tc gemessen. Sonst überlagern sich, wie in Abb. 22 erkenntlich, ^{97}Mo und ^{99}Tc im Spektrum des GAMS-Detektors.

Gleichzeitig ergibt sich dadurch ein weiterer kleiner Vorteil. Typischerweise sind Nuklide, deren Isobare eine geringere Kernladung aufweisen schlechter zu trennen, da Streuungen am Eingangsfenster in das Spektrum gelenkt werden. Man benötigt also höhere Energien um diesen Nachteil auszugleichen.

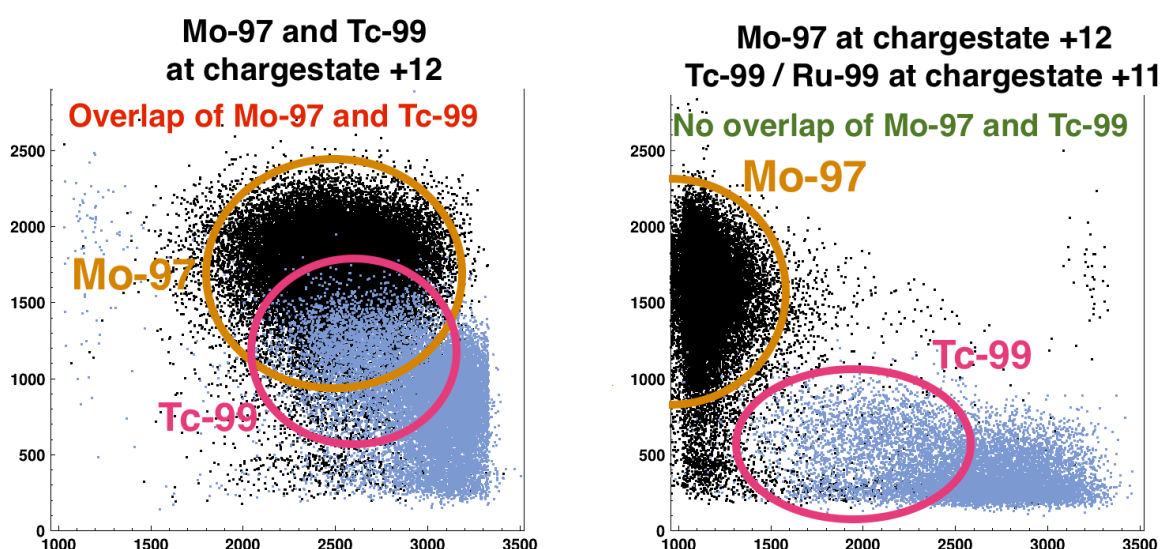


Abb. 22: Spektren der vorbereitenden Messungen. Links mit gleichem Ladungszustand +12, $^{99}Tc^{+12}$ und $^{99}Ru^{+12}$ in Grau und $^{97}Mo^{+12}$ in Schwarz. Rechts nach dem Wechsel in identischen Farben. Vor dem Wechsel überlagern sich ^{99}Tc und ^{97}Mo in den Spektren. Würde man jetzt ^{97}Mo durch die Detektorblenden unterdrücken, wird ^{99}Tc mit unterdrückt.

- Die Messungen für diese Arbeit wurden bei 10,8 MV für $^{99}Tc^{12+}$ (= 139 MeV Energie) und 12 MV für $^{97}Tc^{13+}$ (= 166 MeV) durchgeführt, um gleiche magnetische Steifigkeit für beide Isotope zu erhalten.

Bergquist et. al. nehmen an, dass eine Teilchenenergie von 125 MeV bei $^{99}Tc^{13+}$ für eine saubere Abtrennung von $^{99}Ru^{13+}$ in ihrem Detektor (eine Ionisationskammer ohne gasgefüllten Magneten) nicht ausreichend ist [27]. Da bei der GAMS eine höhere Trennung zu erwarten ist, sollte dieser Wert im Rahmen dieser Arbeit zumindest nicht unterschritten werden.

Die Wahl fiel auf den +12 Ladungszustand für ^{99}Tc aufgrund der zu niedrigen Ausbeute von $^{99}Tc^{+13}$ beim Strippen und dem Wunsch den +11 Zustand wegen $m/q = 9$ zu vermeiden.

- An der GAMS wurde für die Technetium-Messungen ein Fülldruck von 3,5 mbar bis 3,8 mbar in der Magnetkammer und 34 mbar bis 38 mbar in der Ionisierungskammer gewählt. Die Magnetfeldstärke wurde auf 992 mT bis 998 mT festgelegt.
Da die Ionisationskammer an der GAMS keine verstellbaren Eingangsblenden hat, wurde entschieden ^{97}Mo zu unterdrücken, da die Trennbarkeit von ^{97}Tc durch gestreute Nuklide stark eingeschränkt werden könnte.
- Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein oberes Limit von 10 Minuten pro Messung gewählt, also 20 Minuten pro 99-97-Sequenz. In diesem Zeitrahmen zeigen die Ionenquellen typischerweise ein konstantes Verhalten. Außerdem soll ein Minimum von 3 Sequenzen für jede Probe nicht unterschritten werden, um ausreichende statistische Sicherheit zu erhalten.

2.4.3 Ablauf

Messung

Der Ablauf folgte der typischen AMS-Prozedur, wobei aber zusätzlich das Semiblank gemessen werden muss:

- Zunächst wird die Blank-Probe gemessen. Ziel ist es ähnlich viele Untergrund-Ereignisse aufzuzeichnen, wie später in der Probe erwartet werden um eine sinnvolle Untergrundkorrektur zu ermöglichen.
- Zur vorläufigen Lokalisation der richtigen Events in der Datenaufzeichnung wird im Anschluss zunächst kurzzeitig der Standard gemessen.
- Im Anschluss daran wird das Semiblank gemessen.
Das Semiblank sollte aufgrund von Kontaminationsgefahr vor den Proben gemessen werden, da das Semiblank die Sensitivität der Messung begrenzt. Bei einer Konzentration im Bereich von 10^6 bis 10^8 Atomen ^{99}Tc (vgl. Abschnitt 2.1.1, 2.1.2 und 4.1.1) sollten hier mindestens 5 Sequenzen für eine ausreichende Statistik gemessen werden.
- Es folgt die Messung der Probe.
Hier sollte die Zyklenzahl entsprechend der zu sehenden Konzentration aktuell festgelegt werden.
- Nun wird der Standard gemessen.
Der Standard muss aufgrund von Kontaminationsgefahr nach den Proben gemessen werden. Die Zyklenzahl wurde auf mindestens 3 Zyklen für eine ausreichende statistische Sicherheit festgelegt.

- Abschließend können je nach Ergebnis der vorangegangenen Messungen noch die Untergrundgeneratoren und Kalibrationsquellen gemessen werden.

Datenauswertung und Berechnung

Die Datenaufzeichnung und -auswertung erfolgt am MLL mit Hilfe von Root.

- Zunächst werden die Unterschiede in den verschiedenen Kanälen der Datenaufzeichnung von den Kalibrationsquellen gegenüber der Blanks gesucht. Die so erkannten Ereignisse werden genutzt um die Energieverlustkurven für ^{97}Tc und ^{99}Tc zu identifizieren und passende Akzeptanzbereiche sog. Fenster zu setzen. Damit lassen sich jetzt für jede Messung die Anzahl der aufgezeichneten Ereignisse ermitteln.
- Danach wird das Untergrundniveau, sprich die Anzahl der fälschlicherweise als gültig erkannten Ereignisse pro z. B. einer Million Ereignisse, mithilfe der Blanks ermittelt und von den gemessenen Ereignissen abgezogen, wodurch man die Anzahl der gültigen Ereignisse bekommt.
- Von den gültigen Ereignissen werden dann, in Abhängigkeit der Anzahl, die 1σ -Niveaus oder Feldman-Cousins-Grenzen gebildet.
- Im letzten Schritt wird dann das Messergebnis des Semiblanks von der Probe abgezogen.

3. Verifizierende Messung

3.1 Versuchsbeschreibung

Zur Verifikation des entwickelten Verfahrens wurde eine Messung eines Targets mit bekanntem Gehalt von ^{99}Tc durchgeführt. Dabei hatte das Standard-Target einen Gehalt von $(0,98 \pm 0,01) \cdot 10^{10}$ Atomen und die „Probe“ einen Gehalt von $(0,99 \pm 0,01) \cdot 10^9$ Atomen ^{99}Tc .

Die Targets enthalten identisch $2,41 \pm 0,01$ g der aufgereinigten ^{97}Tc -Lösung aus dem Ruthenium-Splitter. Dies entspricht 4 g der Ursprungslösung und damit einem Gehalt von $8 \cdot 10^{10}$ bis $4 \cdot 10^{11}$ Atomen, wenn eine Chemieeffizienz zwischen 20% und 100% angenommen wird. Der genaue Gehalt kann mangels Standardisierung der ^{97}Tc -Lösung nicht angegeben werden. Die Abweichungen in der Einwaage werden in den Messungen als vernachlässigbarer Fehler nicht berücksichtigt.

Die Messungen erfolgten dann nach dem in Abschnitt 2.4.3 vorgestellten Ablauf, wobei Standard und Probe jeweils für 3 Sequenzen und das Semiblank für 5 Sequenzen gemessen wurden. Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 erklärt, wird vorausgesetzt, dass sich das Quellenverhalten während einer Sequenz nicht signifikant ändert und die Schwankungen durch den statistischen Fehler erfasst sind.

Die Fenster wurden mit Hilfe von zwei Kalibrationsquellen erstellt. Das Target für ^{97}Tc enthält die 2,5-fache Menge wie die Proben. Das Target für ^{99}Tc enthält 10^{11} Atome. Mit diesen Konzentrationen war eine Kalibrierung des Detektors problemlos möglich.

3.1.1 Spektren der Messungen

Zur Illustration der Datenaufzeichnung sind für Masse 97 (Abb. 23) und Masse 99 (Abb.24) auszugsweise einige 2D-Histogramme (Spektren) des Energieverlustes an der 5. Anode über dem Ort dargestellt. Die abgebildeten Spektren stammen von den Blanks (oben in Abb. 22/23), den Kalibrationsquellen ohne Datenfenster (Mitte) und den Kalibrationsquellen nach dem setzen der Datenfenster (unten). Zur Datenauswertung (siehe Abschnitt 2.4.3) wird zunächst eine „Region of Interest“ für das gesuchte Nuklid aus dem Unterschied von Blank (oben) zu Kalibrationsquelle (Mitte) festgelegt. Bei Masse 97 ist dies z. B. der Bereich zwischen den Kanälen 1200 und 1800 des Ortssignals und den Kanälen 2100 bis 2600 des Signals der 5. Anode (siehe Abb. 23). Danach werden analog dazu Datenfenster für alle zur Verfügung stehenden Signale (siehe Abschnitt 1.3.5) gesetzt um die Braggkurven von Technetium zu identifizieren und vom Untergrund abzutrennen.

Spektren der Messung bei Masse 97

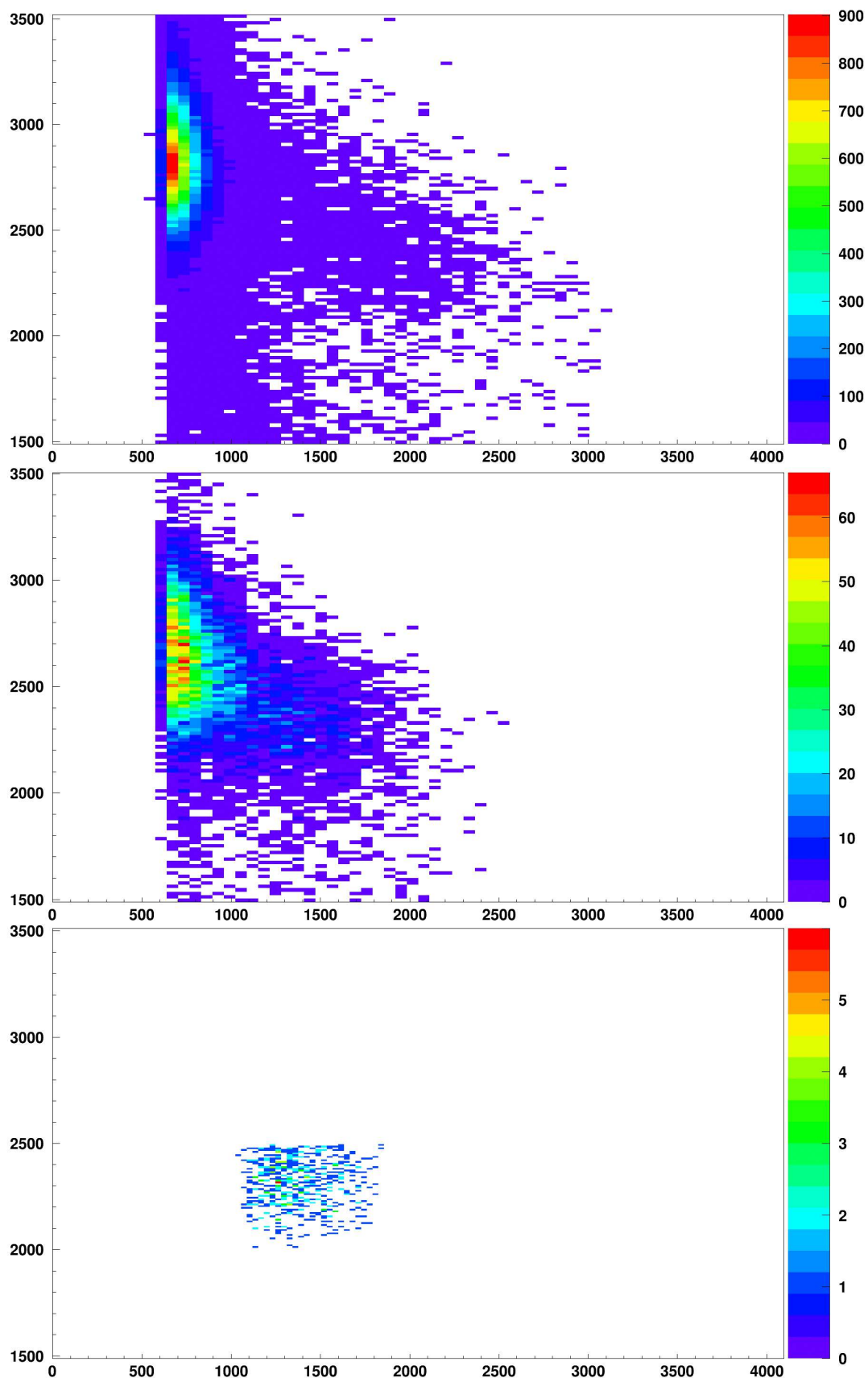


Abb. 23: 2D Histogramme (Spektren) der Datenaufzeichnung bei Masse 97. Abgebildet ist jeweils der Energieverlust an der 5. Anode über dem Ort. Die Einfärbung kodiert die Häufigkeit von Ereignissen. Von oben nach unten: Blank, Kalibrationsquelle ohne Fenster, Kalibrationsquelle mit Fenstern (als ^{97}Tc akzeptierte Ereignisse). Würde man dazu noch das Spektrum des Blanks mit Fenstern zeigen, wäre dieses leer. Die Anhäufung am linken Rand der beiden oberen Spektren ist ^{97}Mo .

Spektren der Messungen bei Masse 99

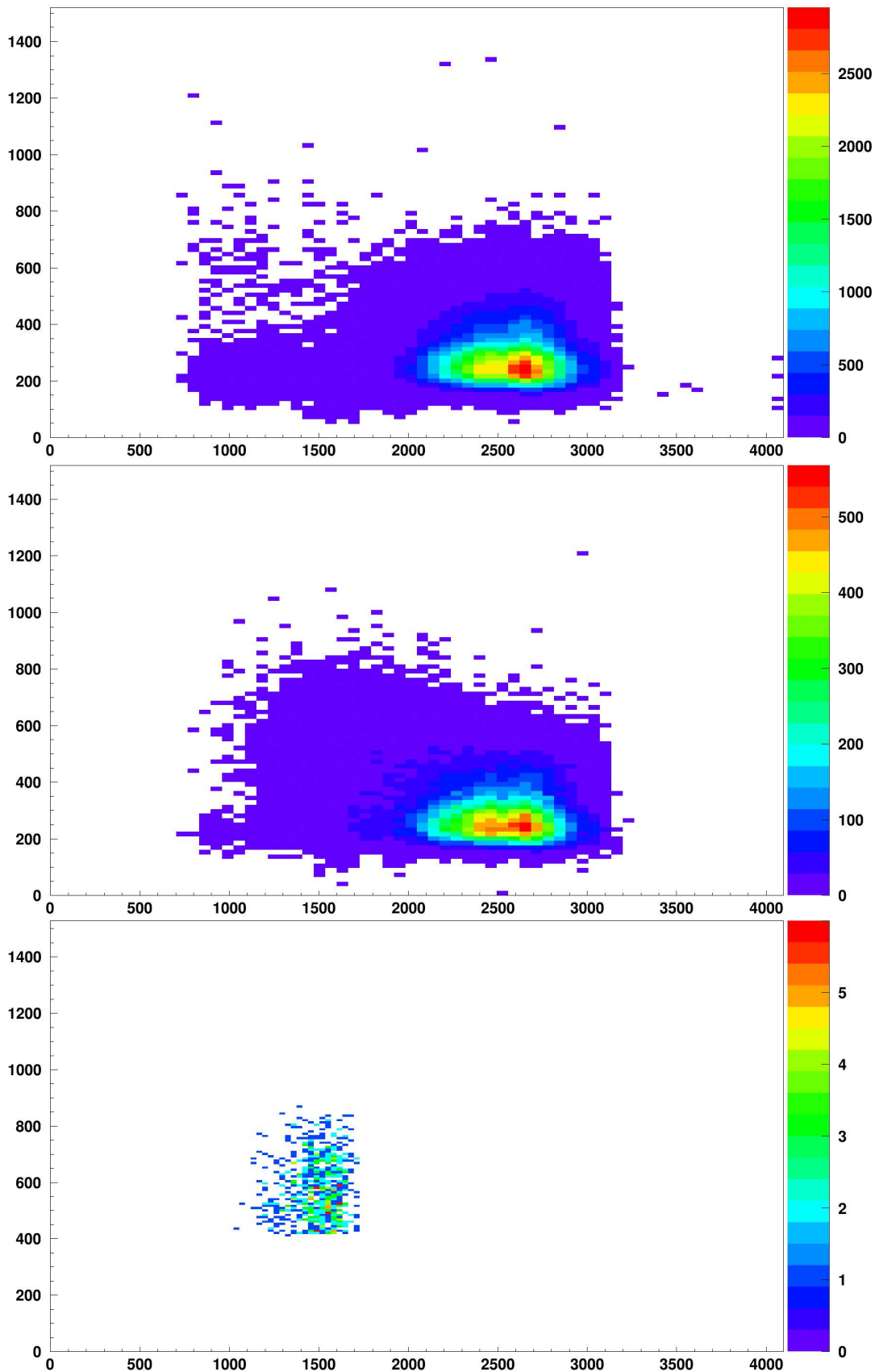


Abb. 24: 2D Histogramme (Spektren) der Datenaufzeichnung bei Masse 99. Abgebildet ist jeweils der Energieverlust an der 5. Anode über dem Ort. Die Einfärbung kodiert die Häufigkeit von Ereignissen. Von oben nach unten: Blank, Kalibrationsquelle ohne Fenster, Kalibrationsquelle mit Fenstern (als ^{99}Tc akzeptierte Ereignisse). Würde man dazu noch das Spektrum des Blanks mit Fenstern zeigen, wäre dieses leer. Die Anhäufung in der rechten unteren Ecke der beiden oberen Spektren ist ^{99}Ru .

3.2 Messergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 5 bis 7 aufgeführt. In Tabelle 5 und 6 werden die als gültig anerkannten Ereignisse der verschiedenen Messungen zusammengefasst. In Tabelle 7 sind die, nach dem in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Konzept, berechneten Werte aufgeführt.

Semiblank		unteres Limit	⁹⁷ Tc	oberes Limit	unteres Limit	⁹⁹ Tc	oberes Limit
	Standard (E10)		365	385	405	322	341
Semiblank		1161	1196	1231	44	52	59

Tab. 5: Messwerte der Semiblank-Messung nach der Untergrund-Korrektur in gültigen Ereignissen. Oberes und unteres Limit bezeichnen die statistischen Fehler auf 1σ-Niveau.

Probe		unteres Limit	⁹⁷ Tc	oberes Limit	unteres Limit	⁹⁹ Tc	oberes Limit
	Standard (E10)		94	104	114	266	283
Probe (E9)		154	167	180	64	72	81

Tab. 6: Messwerte der Proben-Messung nach der Untergrund-Korrektur in gültigen Ereignissen. Oberes und unteres Limit bezeichnen die statistischen Fehler auf 1σ-Niveau.

Berechnung

	Semiblank	Probe (E9)	Korrigiert
unteres Limit	$3,6 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^9$	$0,46 \cdot 10^9$
Messwert	$4,8 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$
oberes Limit	$6,2 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^9$

Tab. 7: Auswertung der Messwerte. Durchgeführt nach Abschnitt 2.4.1. Korrigiert bezeichnet hierbei die Messwerte der Probe abzüglich des Semiblanks, wobei die Limits als Extremfälle behandelt werden.

4. Diskussion und Forschungsausblick

4.1 Bewertung der Messung

Mit der erfolgreichen Durchführung dieser Messung wurde zum ersten Mal im Bereich der AMS ^{99}Tc mit Hilfe von ^{97}Tc gemessen. Damit können Unsicherheiten durch Matrixeffekte, also das unterschiedliche Verhalten verschiedener chemischer Elemente in der Ionenquelle, bei ^{99}Tc -Messungen erstmalig ausgeschlossen werden. Zusätzlich entspricht das Ergebnis der durchgeführten Messung sehr gut dem erwarteten Wert.

Um nun die Messergebnisse, Fehler und Annahmen der durchgeführten Messung zu beurteilen, wurde in Tabelle 8 ein „Cross-Check“ für die Proben-Messung durchgeführt:

Jede Kombination einer Proben-Sequenz mit einer Standard-Sequenz stellt für sich eine kurze Messung dar. Bei einem Cross-Check wird jetzt jede mögliche Kombination der gemessenen Sequenzen ausgewertet (Tab. 8). Bei einer Angabe der Fehlergrenzen anhand des 1σ -Bereichs sollten 68% dieser Messungen einen Akzeptanzbereich haben, der den richtigen Messwert enthält. Die Resultate der Auswertungen werden dazu mit dem erwarteten Messwert von $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^9$ Atomen abgeglichen, wobei dieser unter der Annahme steht, dass die Semiblankmessung korrekt ist.

Dieser Ansatz soll sicherstellen, dass der gemessene Wert statistisch sinnvoll entstanden ist und kein Resultat einer zufälligen Aufhebung von Streuungen. Dabei konnte gezeigt werden, dass für 7 von 9 möglichen Kombinationen der erwartete Messwert im zugehörigen 1σ -Bereich liegt. Lediglich zwei Kombinationen besitzen keinen Überlapp. Damit ist eine Kombination mehr im gültigen Bereich als statistisch notwendig und die Annahmen zum Fehlerverhalten können vorerst als passend eingeschätzt werden.

Für endgültige Aussagen zur Gültigkeit der Fehlergrenzen sollten weitere Messungen durchgeführt werden, da die Datenmenge noch sehr gering ist. In Anhang 6.1.5 ist der Cross-Check für das Semiblank ausgeführt. Dort liegen 10 von 15 Messungen im gültigen Bereich, was genau der erforderlichen Anzahl entspricht.

Sollwert: $1,5 \cdot 10^9$

Sequenznummer der Probe	Sequenznummer des Standards	unteres Limit	Messwert	oberes Limit
Sequenz 1	Sequenz 1	$1,1 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^9$
Sequenz 1	Sequenz 2	$6,9 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^9$
Sequenz 1	Sequenz 3	$4,4 \cdot 10^8$	$7,8 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^9$
Sequenz 2	Sequenz 1	$1,3 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^9$	$5,7 \cdot 10^9$
Sequenz 2	Sequenz 2	$8,5 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^9$	$4,3 \cdot 10^9$
Sequenz 2	Sequenz 3	$5,5 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^9$
Sequenz 3	Sequenz 1	$1,7 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^9$	$5,8 \cdot 10^9$
Sequenz 3	Sequenz 2	$1,1 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^9$	$4,4 \cdot 10^9$
Sequenz 3	Sequenz 3	$6,9 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^9$

Tab. 8: Cross-Check der Probenmessung. Oberes und unteres Limit sind auf 1σ -Niveau angegeben. Von 9 möglichen Kombinationen enthalten 7 den Sollwert im Akzeptanzbereich.

4.1.1 Vergleich mit bisherigen Messverfahren

Größtes Hindernis war bei der durchgeführten Messung die hohe Konzentration von ^{99}Tc im Semiblank. Diese bringt deutliche Nachteile in Sensitivität und Genauigkeit. Nach momentanem Stand ist dieser Untergrund im bestrahlten Ruthenium-Splitter sogar die begrenzende Größe für Sensitivität und Messgenauigkeit. Zu diesem Zeitpunkt ist leider nicht eindeutig klärbar, woher die Verunreinigung kommt. Ob durch die Bestrahlung oder die darauf folgenden Chemiarbeiten. Um dies endgültig festzustellen, müsste ein weiterer Splitter bestrahlt und bestenfalls in einem anderen Labor aufbereitet werden.

Messgenauigkeit

Die Ergebnisse der ersten Messung zeigen ähnliche Fehler wie eine Messung mit ^{93}Nb als Referenz, wenn man hierzu die am MLL im Juni 2017 durchgeführten Messungen heranzieht (Abschnitt 1.3.3 Abb. 12). Jedoch bietet das neue Verfahren noch deutliche Möglichkeiten zur Verbesserung, wenn man die Messdauer erhöhen würde (vgl. Abschnitt 4.2.1).

Nachweisgrenze

Derzeit ist eine Zugabe von $3 \cdot 10^{11}$ bis $5 \cdot 10^{11}$ Atomen ^{97}Tc pro Probe für eine sinnvolle Zählrate notwendig. Sollte die Verunreinigung des Splitters tatsächlich durch die Bestrahlung entstanden sein und nicht durch eine Kontamination während der chemischen Aufbereitung, läge die endgültige Nachweisgrenze für einen Ruthenium-Splitter als ^{97}Tc -Quelle damit im Bereich um $5 \cdot 10^8$ Atome.

Für die am MLL bestrahlten Folien liegen noch keine präzisen Untergrundmessungen vor. Ist deren Gehalt an ^{99}Tc , wie durch die Abschätzungen in Abschnitt 2.1.1 vorhergesagt, geringer als bei der durchgeführten Messung, wäre eine Verbesserung der Sensitivität möglich.

Aufgrund der geringen Energie für ^{99}Tc und der damit verbundenen schlechten Trennbarkeit liegt die Zählrate bei wenigen Ereignissen pro Minute für akzeptierte ^{99}Tc -Events bei Proben mit einem Gehalt im Bereich von 10^8 bis 10^9 Atomen. Damit ergibt sich derzeit eine nutzbare Nachweisgrenze von etwa 10^8 Atomen pro Probe, wenn man ein Maximum von 6 Messzyklen annimmt, bevor durch eine Verschlechterung der Strahlfädelung die Zählrate zu sehr zu schwanken beginnt. Eine Verbesserung der Chemie zur Aufreinigung bezüglich Ruthenium könnte hier noch eine deutliche Verbesserung bringen (Abschnitt 4.2.2), da die Akzeptanz für ^{99}Tc dadurch erhöht werden würde. Ebenso würde eine Erhöhung der Energie die Separation von ^{99}Tc und ^{99}Ru in der Datenauswertung erleichtern (Abschnitt 4.2.6).

Zusammengefasst ist die Nachweisempfindlichkeit der ersten Messung etwa ein bis zwei Größenordnung schlechter als bei einer Messung mit Niob oder Mangan als Referenz (siehe Abschnitt 1.4.1). Jedoch kann diese, u. a. durch oben genannte Maßnahmen, noch verbessert werden. Weitere Empfehlungen werden im folgenden Abschnitt aufgeführt.

4.2 Nächste Schritte und Optimierungsmöglichkeiten

4.2.1 Höhere Anzahl an Messzyklen

Wichtigste Optimierungsmaßnahme ist eine Erhöhung der Anzahl der Messzyklen, um mehr Ereignisse im Detektor nachweisen zu können und damit die statistischen Fehler zu reduzieren. Standard und Probe wurden im Rahmen der ersten Messung nur für die festgelegte Minimalanzahl eingemessen. Das Semiblank für 5 Zyklen. Wie in Abschnitt 3.2 sichtbar, sind die relativen Fehler für das Semiblank geringer im Vergleich zur Probe, obwohl die Konzentration nur ein Drittel beträgt.

Während der Messungen hat sich gezeigt, dass am MLL bis zu 6 Zyklen gemessen werden können, bevor die Strahlfädelung zu schlecht wird, um eine konstante Rate zu erhalten. Würde man nach 6 Zyklen die Fädelung optimieren, könnten weitere 6 Zyklen gemessen werden usw. Alternativ dazu wäre natürlich eine Anlage, bei der sog. Bouncing, also das schnelle Wechseln im Sekunden- oder Minutentakt zwischen den zu messenden Isotopen angewendet werden kann, von Vorteil.

4.2.2 Unterdrückungschemie für Ruthenium

Das zweite große Problem bei der Durchführung war der hohe ^{99}Ru -Gehalt der Proben. Dieser war zeitweilig für den Detektor zu hoch und die Strahlintensität musste durch Blenden reduziert werden. Zusätzlich kann das Untergrund-Niveau verbessert werden und die Identifikation gültiger Events wird vereinfacht.

Shi et al. schlagen eine Unterdrückungschemie für Ruthenium vor [35]. Dabei wird die Quelllösung vor der Aufgabe auf die TEVA-Säule mit H_2O_2 in NaOH vorbehandelt, wodurch das Ruthenium in einen extrem flüchtigen Oxidationszustand übergehen soll und entweicht. Damit wurde eine Unterdrückung von mehr als 98% erreicht. Für Details siehe: Shi et al. - Stability of Technetium and Decontamination from Ruthenium and Molybdenum in Determination of ^{99}Tc in Environmental Solid Samples by ICPMS.

4.2.3 Verdünnungsreihe zur Bestimmung systematischer Fehler

Durch die Messung einer Verdünnungsreihe, z. B. 10^{11} , 10^{10} , 10^9 und 10^8 Atome ^{99}Tc pro Probe könnte man Rückschlüsse auf systematische Fehler gewinnen, wenn die verschiedenen Proben der Reihe jeweils vergleichend gemessen bzw. berechnet werden.

4.2.4 Produktion von Vergleichsproben

Neben der eigentlichen Optimierung des Verfahrens wäre es wichtig frühzeitig einen gründlichen Vergleich mit den älteren Verfahren durchzuführen um entscheiden zu können, welche bei gegebenen Rahmenbedingungen besser funktionieren. Eine Möglichkeit zum Vergleich bzw. zur Überprüfung der Verfahren, wäre die Produktion von Targets, die nach beiden Prinzipien gemessen werden können, z. B. indem der Träger aus 6 mg aufgereinigter Mn-Lösung und 1 mg Niob-Standardlösung besteht.

4.2.5 Zweite TEVA-Säule zur besseren Molybdän-Unterdrückung

Shi et al. schlagen eine zweite TEVA-Säule zur besseren Molybdän-Unterdrückung vor [35]. Das Problem dabei ist, dass die Säurekonzentration vor der Aufgabe auf die zweite Säule von 8M HNO_3 zurück auf 0,1 M HNO_3 gebracht werden muss. Eine Möglichkeit wäre eine Verdünnung mit hochreinem Wasser, wobei sich aber das Volumen um einen Faktor 80 auf 800 ml erhöht. Die nächste Möglichkeit, von Shi vorgeschlagen, ist die Zugabe einer präzise abgestimmten Menge 6M NaOH.

4.2.6 Höhere Energie und Ladungszustände

Eine Vergrößerung der Partikelenergie durch eine Erhöhung der Terminalspannung und/oder der Ladungszustände ermöglicht eine bessere Abtrennung vom Untergrund im Detektor.

Zum Beispiel bringt eine Erhöhung der Terminalspeisung auf 14 MV bei $^{97}\text{Tc}^{+14}$ bzw. 12,6 MV bei $^{99}\text{Tc}^{+13}$ eine Erhöhung der Energie um etwa 25% auf 175,8 MeV (^{99}Tc) bzw. 208,1 MeV (^{97}Tc) bei ähnlicher Ausbeute.

4.2.7 Erhöhung der Foliendicke bei der Niobfolien-Methode

Für eine bessere Ausbeute bei der Beschleuniger-Produktion von ^{97}Tc könnte die Foliendicke etwas erhöht werden. Pace 4 Simulationen [34] zeigen, dass die Coulombbarriere von $^7\text{Li}^{3+}$ -Ionen ab ca. 18 MeV überwunden werden kann (siehe Anhang 6.1.4). Ein Abgleich mit SRIM [33] ergab dann eine Foliendicke von mindestens 40 μm für maximale Effizienz. Bei 18 MeV ist laut der Pace IV Simulation der Wirkungsquerschnitt für $^{93}\text{Nb}(^7\text{Li},p)^{99}\text{Tc}$ immer noch sehr stark unterdrückt, so dass dadurch keine signifikante Verunreinigung zu erwarten ist.

4.2.8 TcC-Extraktion

Shen et al. schlagen eine Extraktion von Technetium als TcC^- im Gegensatz zur üblichen Methodik mit TcO^- aus der Ionenquelle vor [40]. Dabei soll es zu einer Unterdrückung des Ruthenium-Untergrundes $\text{Ru}^+:\text{RuC}^-$ von 6:1 sowie einer Verbesserung der Extraktionseffizienz $\text{Tc}^-:\text{TcC}^-$ von 1:25 kommen. Die von Fifield et al. vorgeschlagene und angewendete Methode der TcO^- -Extraktion bietet nur eine Ruthenium-Unterdrückung mit einem Faktor 2,7 [25]. Allerdings haben Shen et al. keine Untersuchungen zum Quellenverhalten von $^{97}\text{MoC}^-$ bzw. $^{97}\text{TcC}^-$ gemacht, so dass diese durchgeführt werden müssten, bevor das Verfahren übertragen werden kann.

4.2.9 Nutzung eines Halbleiter-Detektors mit Flugzeitmessung

Da der Vorteil des GAMS-Detektor zur Isobaren-Unterdrückung im Massenbereich um Masse 100 allmählich geringer wird, wäre ein Test eines Detektors ohne einen gasgefüllten Magneten interessant. Durch einen Wechsel auf den Halbleiterdetektor mit vorgeschalteter Flugzeitmessung am MLL könnte auf die Reduktion des Ladungszustandes und damit auch der Energie bei ^{99}Tc verzichtet werden und beide Nuklide könnten mit maximaler Energie detektiert werden. Abhängig von der Abtrennbarkeit des Untergrundes könnte damit eventuell eine Verbesserung der Nachweisgrenze erreicht werden.

4.2.10 Kombination aus Gas- und Folienstripper zur Strahloptimierung

Fifield et al. schlagen die Verwendung einer Kombination aus Gas- und Folienstripper vor [25]. Dabei durchläuft der Strahl zunächst ein Gas, um die Moleküle, wie z. B. $^{99}\text{Ru}^{16}\text{O}$ oder $^{99}\text{Tc}^{16}\text{O}$ aufzubrechen, bevor durch die Folie der Ladungszustand geändert wird. Dadurch soll der Einfluss von Coulomb-Explosionen verringert werden.

4.2.11 Verstellbare Eingangsfenster am Detektor

Wird das Verfahren wie dargestellt angewandt, ist ein Hauptproblem, dass die Zählrate für Ionisationskammern aufgrund der fehlenden mechanischen Unterdrückung bei ^{99}Ru zu hoch werden kann. Abhilfe würde ein fein verstellbares ($\Delta x < 0,1 \text{ mm}$) Eingangsfenster schaffen, so dass das Ruthenium auch am Fenster hängen bleibt. Unter Umständen könnte ein solches verstellbares Fenster auch ermöglichen bei gleichen Ladungszuständen zu messen, wenn es schnell und genau verstellt werden kann.

4.3 Anmerkungen zum Verfahren

4.3.1 Vorbereitung von Umweltproben

Für die Produktion von Targets aus Umweltproben sei auf die detaillierte Beschreibung in Shi et al. - Stability of Technetium and Decontamination from Ruthenium and Molybdenum in Determination of ^{99}Tc in Environmental Solid Samples by ICPMS verwiesen. Dort wurden umfangreiche Tests zur Aufbereitung von Umweltproben für ICPMS-Messungen durchgeführt.

4.3.2 Übertragung auf andere Nuklide

Offensichtlich kann das Verfahren unmittelbar umgekehrt werden, um ^{97}Tc anhand von ^{99}Tc zu messen. Dazu müsste lediglich ein ^{97}Tc -Standard produziert werden. ^{99}Tc -Lösungen sind aufgrund ihrer medizinischen Relevanz in hoher Qualität und Reinheit kommerziell schnell verfügbar.

Außerdem könnte das hier vorgestellte Verfahren ohne größere Änderungen bei Interesse auf andere Nuklide ohne stabiles Isotop übertragen werden. Weitere Kandidaten wären z. B. Americium mit den langlebigen Isotopen ^{241}Am ($T_{1/2} = 432,2 \text{ a}$) und ^{243}Am ($T_{1/2} = 7370 \text{ a}$) oder Curium mit ^{245}Cm ($T_{1/2} = 8500 \text{ a}$), ^{246}Cm ($T_{1/2} = 4760 \text{ a}$), ^{247}Cm ($T_{1/2} = 1,56 \cdot 10^7 \text{ a}$) und ^{248}Cm ($T_{1/2} = 3,40 \cdot 10^5 \text{ a}$).

5. Verzeichnisse

5.1 Literaturverzeichnis

1. Nichols, A. L. et al. (2008)
Nuclear Data for Safeguards
IAEA, INDC(NDS)-534
2. Yoshihara, K. et al. (1996)
Technetium in the environment
Yoshihara, K. et al. - Topics in Current Chemistry: Technetium and Rhenium, S. 17 - 35
3. Herod, M. (2015)
GeoPoll: What should we do with radioactive waste?
<https://blogs.egu.eu/network/geosphere/2015/02/02/geopoll-what-should-we-do-with-radioactive-waste/>
4. Luxenburger, H. J. et al. (1984)
Vorkommen und Verhalten von Technetium in der Umwelt (Literaturstudie)
Kernforschungszentrum Karlsruhe KfK 3418
5. Magill, J. et al. (2012)
Karlsruher Nuklidkarte
NUKLEONICA
6. Curtis, D. et al. (1999)
Nature's uncommon elements: plutonium and technetium
Geochimica et Cosmochimica Acta. 63 (2): 275
7. Shi, K. et al. (2012)
Determination of technetium-99 in environmental samples: A review
Analytica Chimica Acta 709, S. 1 - 20
8. Merrill, P. W. et al. (1952)
Technetium in the stars
Science 115 (2992): 479–89 [484]
9. Cobble, J. W. et al. (1952)
Chemistry of Technetium. II. Preparation of Technetium Metal
J. Am. Chem. Soc. 74, S. 1852 ff.
10. Luykx, F. (1986)
Technetium discharges into the environment
G. Desmet et al. - Technetium in the environment, Elsevier
11. CEFAS (2010)
Radioactivity in food and the environment
RIFE-15
12. BNFL (2002)
Annual Reports on Discharges and Monitoring of the Environment in the United Kingdom 2001
BNFL
13. Wiegrebe, W. (2015)
Technetium in der Diagnostik
Deutsche Apotheker Zeitung 11/2015
14. Aarkrog, A. et al. (1986)
Time Trend of ⁹⁹Tc in seaweed from Greenland Waters
G. Desmet et al. - Technetium in the environment, Elsevier
15. Schönberg, P. et al. (2017)
Application of Resonance Ionization Mass Spectrometry for Ultratrace Analysis of Technetium
Anal. Chem. 89, S. 9077
16. Foti, S. et al. (1972)
Determination of picogram amounts of technetium in environmental samples by neutron activation analysis
Anal. Chim. Acta 60, S. 269
17. Aarkrog, A. et al. (1988)
Origin of technetium-99 and its use as a marine tracer
Nature 335, S. 338–340

18. Kershaw, P. J. et al. (2004)
Variability in the supply, distribution and transport of the transient tracer ^{99}Tc in the NE Atlantic
J. Mar. Sc. 44 (2004) 55 - 81
19. Shi, K. et al. (2012)
Rapid Determination of Technetium-99 in Large Volume Seawater Samples Using Sequential Injection
Extraction Chromatographic Separation and ICP-MS Measurement
Anal. Chem. 2012, 84, 6783 - 6789
20. Middleton, R. (1990)
A Negative-Ion Cookbook
Verlag unbekannt
21. Urban, A. et al. (1986)
Ion Source Study of AMS with ^{41}Ca at the Munich Tandem Accelerator Laboratory
R. E. M. Hedges et al. - WORKSHOP on TECHNIQUES in ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY
22. Hinterberger, F. (2008)
Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik, 2. Auflage
Springer Verlag
23. Rohrer, L. et al. (2005),
Stabilization
R. Hellborg - Electrostatic Accelerators, Springer
24. Knie, K. (1997)
Beschleunigermassenspektromie mit Isobarenspeparation in einem dedizierten gasgefüllten Magneten
Dissertation an der Technischen Universität München
25. Fifield, L. K. et al. (2000)
Accelerator mass spectrometry of ^{99}Tc
NIMB 168, S. 427
26. Wacker, L. et al. (2004)
Developments in AMS of ^{99}Tc
NIMB 223–224, S. 185
27. Bergquist, B. A. et al. (2000)
Technetium measurements by accelerator mass spectrometry at LLNL
NIMB 172, S. 328
28. Quinto, F. et al. (2017)
A novel analytical method for the ultra-trace determination of actinides and ^{99}Tc in natural water samples with
accelerator mass spectrometry
MIGRATION 2017
29. National Nuclear Data Center (2018)
Evaluated Nuclear Data File (ENDF/B-VIII.0)
<http://www-nds.iaea.org>
30. Moser, A. (2012)
Bestimmung von Edelmetallgehalten in Autokatalysatoren
Bachelorarbeit an der Montanuniversität Leoben
31. Maiti, M. et al. (2011)
Production and separation of ^{97}Ru from ^7Li activated natural niobium
Radiochim. Acta 99, 359–364
32. Gavron, A. (1980)
Statistical model calculations in heavy ion reactions
Phys. Rev. C 21, 230
33. Ziegler, J. (2018)
SRIM
<http://www.srim.org>
34. Tarasov, O. B. et al. (2008)
LISE⁺⁺: Radioactive beam production with in-flight separators
NIMB 266, S. 4657
35. Shi, K. et al. (2012)
Stability of Technetium and Decontamination from Ruthenium and Molybdenum in Determination of ^{99}Tc in
Environmental Solid Samples by ICPMS
Anal. Chem. 84, S. 2009 - 2016
36. TRISKEM (2018)
Produktdatenblatt TEVA-Resin
<http://www.triskem-international.com>

5.1 Literaturverzeichnis

37. Uchida et al. (1997)
Improvement of Tc separation procedure using a chromatographic resin for direct measurement by ICP-MS
Anal. Chim. Acta 357 1-3
38. TRISKEM (2018)
Produktdatenblatt ZR-Resin
<http://www.triskem-international.com>
39. TRISKEM (2018)
Produktdatenblatt DGA-Resin
<http://www.triskem-international.com>
40. Shen, H. et al. (2013)
AMS measurements of fission products at CIAE
NIMB 294, S. 136 - 142

5.2 Tabellenverzeichnis

1. Kenngrößen der wichtigsten Technetium-Verbindungen.
2. a) Dosisleistung für 10^{13} Atome ^{97}Ru in einem 2,4 mg ^{96}Ru Splitter.
b) Dosisleistung für 10^{11} Atome ^{103}Ru in einem 2,4 mg ^{96}Ru Splitter.
c) Dosisleistung für 10^{11} Atome ^{105}Ru in einem 2,4 mg ^{96}Ru Splitter.
3. a) Dosisleistung für 10^{12} Atome ^{97}Ru in einer 20 mm * 26 mm Niobfolie.
a) Dosisleistung für 10^{12} Atome ^{96}Tc in einer 20 mm * 26 mm Niobfolie.
4. ICP-MS Messung der zweiten Charge des Trägermaterials durch das INE in Karlsruhe.
5. Messwerte der Semiblank-Messung nach der Untergrundkorrektur in gültigen Ereignissen.
6. Messwerte der Proben-Messung nach der Untergrundkorrektur in gültigen Ereignissen.
7. Auswertung der Messwerte.
8. Cross-Check der Probenmessung

Im Anhang

9. Produktionswahrscheinlichkeiten in Prozent für ^{99}Tc aus verschiedenen Radionukliden durch neutroneninduzierte Kernspaltung. Zusammengefasst aus [1].
10. Tabellenkalkulation zur Berechnung des mittleren Wirkungsquerschnittes von $^{99}\text{Ru}(n,p)^{99}\text{Tc}$.
11. Wirkungsquerschnitt für $^{93}\text{Nb}(7\text{Li},p)^{99}\text{Tc}$ und $^{93}\text{Nb}(7\text{Li},3n)^{97}\text{Ru}$. Simuliert mit PACE4 [34].
12. Tabellenkalkulation zu den Wirkungsquerschnitten in einer Niob-Folie
13. Cross-Check der Semiblank-Messung.

5.3 Abbildungsverzeichnis

1. Übersicht über die Zerfallsrate von nuklearem Abfall.
Aus [3].
2. Auszug aus der Nuklidkarte.
Modifiziert aus [5].
3. Anregungsschema von ^{99}Tc .
Aus [15].
4. Skizzierter Aufbau eines RIMS.
Aus [15].
5. Schematische Darstellung der AMS-Anlage am MLL.
6. Außenansicht und Schnittzeichnung durch eine Cäsium-Sputterquelle.
7. Aufnahme der Ionenquelle am MLL.
8. v-T/q-Diagramm für AM, ESA und WF.
9. Prinzipskizze eines Tandembeschleunigers.
Aus [22].
10. Das Terminal des Tandembeschleunigers am MLL.
11. Die Tandemhalle am MLL in Garching.
12. a) Auf- und Seitenansicht des GVM am MLL.
b) Zeitlicher Verlauf der gespeicherten Ladung und der zugehörigen Stromsignale.
Aus [23].
13. Der GAMS-Aufbau
14. Die Ionisationskammer des GAMS-Detektors am MLL
15. Übersicht über die Messergebnisse am MLL.
Mit freundlicher Genehmigung von F. Quinto.
16. Wirkungsquerschnitt von $^{99}\text{Ru}(n,p)^{99}\text{Tc}$.
Modifiziert aus [29].
17. Isotopenkonzentrationen im Ruthenium-Splitter.
18. PACE II Simulation zu den Wirkungsquerschnitten der Lithium-Niob-Reaktion.
Modifiziert aus [31].
19. Relative Aktivität von ^{97}Ru und ^{96}Tc .
20. a) Die zugeschnittene Niobfolie und das Backing.
b) Folie und Backing eingebaut im Halter.
c) die montierte Bestrahlungskammer mit eingebautem Halter.
21. Illustration der Folienauflösung.
22. Spektren der vorbereitenden Messungen.
23. 2D-Histogramme der Datenaufzeichnung bei Masse 97.
24. 2D-Histogramme der Datenaufzeichnung bei Masse 99.

Im Anhang

25. Abschätzung zu den Wirkungsquerschnitten in der Folie.

5.4 Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

AM: Analysemagnet

AMS: Beschleuniger-Massenspektrometrie

ESA: Elektrostatischer Analysator

FRM II: Forschungsreaktor München II

GAMS: Gasfilled Analyzing Magnet System

GVM: Generating Volt Meter

ICP-MS: Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

LLNL: Lawrence Livermore National Laboratory

MLL: Maier-Leibnitz-Laboratorium

NAA: Neutronenaktivierungsanalyse

ODL: Oberflächen-Dosisleistung

RCM: Radiochemie München

RIMS: Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie.

TUM: Technische Universität München

WF: Wienfilter

Kurzbezeichnungen der Sputter-Targets

B: Blank

P: Probe

SB: Semiblank

S: Standard

6. Anhänge

6.1 Ergänzende Berechnungen und Tabellen

6.1.1 Kumulierte Erzeugungswahrscheinlichkeit von ^{99}Tc bei Spaltung diverser Nuklide

Die Daten sind [1] entnommen. Alle Werte in Prozent.

Ursprungskern	thermische Neutronen	schnelle Neutronen	14 MeV Neutronen
^{232}Th		2,9	2,0
^{233}U	5,0	4,9	3,9
^{235}U	6,1	5,8	5,0
^{238}U		6,2	5,7
^{239}Pu	6,2	5,8	
^{241}Pu	5,6	4,1	

Tab. 9: Produktionswahrscheinlichkeiten in Prozent für ^{99}Tc aus verschiedenen Radionukliden durch neutroneninduzierte Kernspaltung. Zusammengefasst aus [1].

6.1.2 Technetium-Gehalt in der Erdkruste

Zur Berechnung wurden folgende Annahmen recherchiert:

- Urangehalt in der Erdkruste: 3 g/t
(http://www.energiwelten.de/elexikon/lexikon/seiten/htm/020702_Uranvorkommen_und_Lagerstaetten_der_Erde.htm)
- Mittlerer Tc-99 Gehalt in nat. Uran: $1 \cdot 10^{-12}$ bis $7 \cdot 10^{-12}$ [5]
- Radius der Erde: 6000 km
- Mittlere Dicke der Kruste: 35 km
- Mittlere Dichte der Kruste: 3 g/cm^3

Aus dem Radius der Erde und der Dicke der Kruste folgt eine Oberfläche von etwa $0,5 \cdot 10^9 \text{ km}^2$ bzw. ein Volumen der Kruste von $1,8 \cdot 10^{10} \text{ km}^3$. Zusammen mit der mittleren Dichte der Kruste folgt eine Masse der Kruste von etwa $5,3 \cdot 10^{19} \text{ t}$. Ziemlich genau 1% der Erdmasse. Unter Berücksichtigung des Urangehalts in der Kruste folgt ein gesamtes Uranvorkommen von $15 \cdot 10^{13} \text{ t}$ innerhalb der Kruste und daraus ein momentaner Technetiumgehalt von 150 t bis 1050 t.

6.1.3 Berechnung zur erwarteten Verunreinigung im Ruthenium-Splitter

Wie in Abschnitt 2.1.1 erklärt, wurde der Wirkungsquerschnitt mit drei Potenzfunktionen angenähert:

- Für Energien E unter 2,4 MeV: $\sigma = 7 \cdot 10^{-9} \cdot E^{10,5}$
- Für Energien E zwischen 2,5 MeV und 5 MeV: $\sigma = 7,2 \cdot 10^{-7} \cdot E^{5,14}$
- Für Energien E von 5 MeV bis 20 MeV: $\sigma = 3 \cdot 10^{-5} \cdot E^{2,82}$

Diese Abschätzung wird dann mit der Watt-Verteilung gefaltet:

$$n = 0,4865 \cdot e^{-E} \cdot \sinh(\sqrt{2E})$$

(n: differentieller relativer Anteil, E: Energie in MeV)

Die dazu, mithilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms durchgeführten Berechnungen, sind in Tabelle 10 auf der nächsten Seite dargestellt.

Für den Neutronenfluss am Bestrahlungsplatz (KBA-2.1) gilt:

- thermische Neutronen: $1,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- schnelle Neutronen: $2,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Die Massenanteile im Splitter betragen:

- ^{96}Ru : 98%
- ^{99}Ru : 0,4%

Unter Berücksichtigung der Fluss- und Massenverhältnisse ergibt sich das Produktionsverhältnis dann zu:

$$\frac{2,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}} \cdot \frac{0,4\%}{98\%} \cdot \frac{4,8 \cdot 10^{-4} \text{ barn}}{2,5 \cdot 10^{-1} \text{ barn}} = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ } ^{99}\text{Tc}/^{97}\text{Tc}$$

6.1 Ergänzende Berechnungen und Tabellen

Energie In MeV	Watt- Verteilung		Energie In MeV	Watt- Verteilung		Energie In MeV	Watt- Verteilung		Energie In MeV	Watt- Verteilung		Energie In MeV	Watt- Verteilung		Energie In MeV	Watt- Verteilung		Energie In MeV	Watt- Verteilung		Energie In MeV	Watt- Verteilung	
	relativ	In Barn		relativ	In Barn		relativ	In Barn		relativ	In Barn		relativ	In Barn		relativ	In Barn		relativ	In Barn		relativ	In Barn
0,1	2,0E-1	1,0E-13	5,1	3,6E-2	3,0E-03	10,1	8,9E-4	2,0E-02	1,8E-5	6,3E-02	15,1	1,6E-5	6,3E-02	1,0E-6									
0,2	2,7E-1	1,0E-13	5,2	3,4E-2	3,1E-03	10,2	8,3E-4	2,1E-02	1,7E-5	6,5E-02	15,2	1,5E-5	6,5E-02	9,8E-7									
0,3	3,1E-1	2,3E-14	5,3	3,1E-2	3,3E-03	10,3	7,7E-4	2,2E-02	1,6E-5	6,6E-02	15,3	1,4E-5	6,6E-02	9,2E-7									
0,4	3,3E-1	4,6E-13	5,4	2,9E-2	3,5E-03	10,4	7,1E-4	2,2E-02	1,6E-5	6,7E-02	15,4	1,3E-5	6,7E-02	8,6E-7									
0,5	3,5E-1	4,8E-12	5,5	2,7E-2	3,7E-03	10,5	6,5E-4	2,3E-02	1,5E-5	6,8E-02	15,5	1,2E-5	6,8E-02	8,1E-7									
0,6	3,5E-1	3,3E-11	5,6	2,6E-2	3,9E-03	10,6	6,1E-4	2,3E-02	1,4E-5	6,9E-02	15,6	1,1E-5	6,9E-02	7,6E-7									
0,7	3,6E-1	1,7E-10	5,7	2,4E-2	4,1E-03	10,7	5,6E-4	2,4E-02	1,3E-5	7,1E-02	15,7	1,0E-5	7,1E-02	7,1E-7									
0,8	3,6E-1	6,7E-10	5,8	2,2E-2	4,3E-03	10,8	5,2E-4	2,5E-02	1,3E-5	7,2E-02	15,8	9,2E-6	6,7E-7										
0,9	3,5E-1	2,3E-09	5,9	2,1E-2	4,5E-03	10,9	4,8E-4	2,5E-02	1,2E-5	7,3E-02	15,9	8,5E-6	6,2E-7										
1,0	3,5E-1	7,0E-09	6,0	1,9E-2	4,7E-03	11,0	4,4E-4	2,6E-02	1,1E-5	7,4E-02	16,0	7,8E-6	5,8E-7										
1,1	3,4E-1	1,9E-08	6,1	1,8E-2	4,9E-03	11,1	4,1E-4	2,7E-02	1,1E-5	7,5E-02	16,1	7,2E-6	5,5E-7										
1,2	3,3E-1	4,7E-08	6,2	1,7E-2	5,1E-03	11,2	3,8E-4	2,7E-02	1,0E-5	7,6E-02	16,2	6,6E-6	5,1E-7										
1,3	3,2E-1	1,1E-07	6,3	1,6E-2	5,4E-03	11,3	3,5E-4	2,8E-02	9,8E-6	7,7E-02	16,3	6,1E-6	4,8E-7										
1,4	3,1E-1	2,4E-07	6,4	1,4E-2	5,6E-03	11,4	3,2E-4	2,9E-02	9,3E-6	7,8E-02	16,4	5,6E-6	4,5E-7										
1,5	3,0E-1	4,9E-07	6,5	1,3E-2	5,9E-03	11,5	3,0E-4	2,9E-02	8,8E-6	7,9E-02	16,5	5,2E-6	4,2E-7										
1,6	2,9E-1	9,7E-07	6,6	1,2E-2	6,1E-03	11,6	2,8E-4	3,0E-02	8,3E-6	8,0E-02	16,6	4,8E-6	4,0E-7										
1,7	2,7E-1	1,8E-06	6,7	1,2E-2	6,4E-03	11,7	2,5E-4	3,1E-02	7,9E-6	8,1E-02	16,7	4,4E-6	3,7E-7										
1,8	2,6E-1	3,4E-06	6,8	1,1E-2	6,7E-03	11,8	2,4E-4	3,2E-02	7,4E-6	8,2E-02	16,8	4,0E-6	3,5E-7										
1,9	2,5E-1	5,9E-06	6,9	1,0E-2	7,0E-03	11,9	2,2E-4	3,2E-02	7,0E-6	8,3E-02	16,9	3,7E-6	3,2E-7										
2,0	2,4E-1	1,0E-05	7,0	9,3E-3	7,2E-03	12,0	2,0E-4	3,3E-02	6,6E-6	8,4E-02	17,0	3,4E-6	3,0E-7										
2,1	2,3E-1	1,7E-05	7,1	8,7E-3	7,5E-03	12,1	1,9E-4	3,4E-02	6,3E-6	8,5E-02	17,1	3,2E-6	2,8E-7										
2,2	2,2E-1	2,8E-05	7,2	8,1E-3	7,8E-03	12,2	1,7E-4	3,5E-02	5,9E-6	8,6E-02	17,2	2,9E-6	2,7E-7										
2,3	2,1E-1	4,4E-05	7,3	7,5E-3	8,2E-03	12,3	1,6E-4	3,6E-02	5,6E-6	8,7E-02	17,3	2,7E-6	2,5E-7										
2,4	1,9E-1	6,5E-05	7,4	7,0E-3	8,5E-03	12,4	1,5E-4	3,6E-02	5,3E-6	8,8E-02	17,4	2,5E-6	2,3E-7										
2,5	1,8E-1	8,0E-05	7,5	6,5E-3	8,8E-03	12,5	1,3E-4	3,7E-02	5,0E-6	8,9E-02	17,5	2,3E-6	2,2E-7										
2,6	1,7E-1	9,8E-05	7,6	6,0E-3	9,1E-03	12,6	1,2E-4	3,8E-02	4,7E-6	9,0E-02	17,6	2,1E-6	2,0E-7										
2,7	1,7E-1	1,2E-04	7,7	5,6E-3	9,5E-03	12,7	1,1E-4	3,9E-02	4,5E-6	9,1E-02	17,7	1,9E-6	1,9E-7										
2,8	1,6E-1	1,4E-04	7,8	5,2E-3	9,8E-03	12,8	1,1E-4	4,0E-02	4,2E-6	9,2E-02	17,8	1,8E-6	1,8E-7										
2,9	1,5E-1	1,7E-04	7,9	4,8E-3	1,0E-02	12,9	9,8E-5	4,1E-02	4,0E-6	9,3E-02	17,9	1,6E-6	1,7E-7										
3,0	1,4E-1	2,0E-04	8,0	4,5E-3	1,1E-02	13,0	9,0E-5	4,2E-02	3,7E-6	9,4E-02	18,0	1,5E-6	1,6E-7										
3,1	1,3E-1	2,4E-04	8,1	4,1E-3	1,1E-02	13,1	8,3E-5	4,2E-02	3,5E-6	9,5E-02	18,1	1,4E-6	1,5E-7										
3,2	1,2E-1	2,8E-04	8,2	3,8E-3	1,1E-02	13,2	7,7E-5	4,3E-02	3,3E-6	9,6E-02	18,2	1,3E-6	1,4E-7										
3,3	1,2E-1	3,3E-04	8,3	3,6E-3	1,2E-02	13,3	7,1E-5	4,4E-02	3,1E-6	9,7E-02	18,3	1,2E-6	1,3E-7										
3,4	1,1E-1	3,9E-04	8,4	3,3E-3	1,2E-02	13,4	6,5E-5	4,5E-02	3,0E-6	9,8E-02	18,4	1,1E-6	1,2E-7										
3,5	1,0E-1	4,5E-04	8,5	3,1E-3	1,3E-02	13,5	6,0E-5	4,6E-02	2,8E-6	9,9E-02	18,5	9,8E-7	1,1E-7										
3,6	9,7E-2	5,2E-04	8,6	2,8E-3	1,3E-02	13,6	5,6E-5	4,7E-02	2,6E-6	1,0E-01	18,6	9,1E-7	1,0E-7										
3,7	9,1E-2	6,0E-04	8,7	2,6E-3	1,3E-02	13,7	5,1E-5	4,8E-02	2,5E-6	1,1E-01	18,7	8,3E-7	9,6E-8										
3,8	8,5E-2	6,9E-04	8,8	2,4E-3	1,4E-02	13,8	4,7E-5	4,9E-02	2,3E-6	1,2E-01	18,8	7,7E-7	9,0E-8										
3,9	8,0E-2	7,9E-04	8,9	2,3E-3	1,4E-02	13,9	4,4E-5	5,0E-02	2,2E-6	1,2E-01	18,9	7,0E-7	8,4E-8										
4,0	7,5E-2	9,0E-04	9,0	2,1E-3	1,5E-02	14,0	4,0E-5	5,1E-02	2,1E-6	1,2E-01	19,0	6,5E-7	7,8E-8										
4,1	7,0E-2	1,0E-03	9,1	1,9E-3	1,5E-02	14,1	3,7E-5	5,2E-02	1,9E-6	1,2E-01	19,1	6,0E-7	7,3E-8										
4,2	6,6E-2	1,2E-03	9,2	1,8E-3	1,6E-02	14,2	3,4E-5	5,3E-02	1,8E-6	1,2E-01	19,2	5,5E-7	6,8E-8										
4,3	6,2E-2	1,3E-03	9,3	1,7E-3	1,6E-02	14,3	3,1E-5	5,4E-02	1,7E-6	1,3E-01	19,3	5,0E-7	6,4E-8										
4,4	5,8E-2	1,5E-03	9,4	1,5E-3	1,7E-02	14,4	2,9E-5	5,5E-02	1,5E-6	1,3E-01	19,4	4,3E-7	6,0E-8										
4,5	5,4E-2	1,6E-03	9,5	1,4E-3	1,7E-02	14,5	2,7E-5	5,7E-02	1,4E-6	1,3E-01	19,5	3,9E-7	5,6E-8										
4,6	5,1E-2	1,8E-03	9,6	1,3E-3	1,8E-02	14,6	2,5E-5	5,8E-02	1,3E-6	1,3E-01	19,6	3,6E-7	5,2E-8										
4,7	4,7E-2	2,1E-03	9,7	1,2E-3	1,8E-02	14,7	2,3E-5	5,9E-02	1,3E-6	1,3E-01	19,7	3,3E-7	4,8E-8										
4,8	4,4E-2	2,5E-03	9,8	1,1E-3	1,9E-02	14,8	2,1E-5	6,0E-02	1,2E-6	1,4E-01	19,8	3,0E-7	4,5E-8										
4,9	4,1E-2	2,8E-03	9,9	1,0E-3	1,9E-02	14,9	1,9E-5	6,1E-02	1,2E-6	1,4E-01	19,9	3,0E-7	4,2E-8										
5,0	3,9E-2	2,8E-03	10,0	9,7E-4	2,0E-02	15,0	1,8E-5	6,2E-02	1,1E-6	1,4E-01	20,0	2,8E-7	3,9E-8										
Integrale: 1,00																							

Tab. 10: Tabellenkalkulation zur Berechnung des mittleren Wirkungsquerschnittes von ⁹⁹Ru(n_{SCHNELL},p)⁹⁹Tc.

6.1.4 Abschätzung zur erwarteten Verunreinigung in der Niob-Folie

Zur erwarteten Verunreinigung der Folien wurden mehrere PACE4 Simulationen [34] durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Energie in MeV	Wirkungsquerschnitt für $^{93}\text{Nb}(^7\text{Li},p)^{99}\text{Tc}$ in mbarn	Wirkungsquerschnitt für $^{93}\text{Nb}(^7\text{Li},3n)^{97}\text{Ru}$ in mbarn	Wirkungsquerschnitt für $^{93}\text{Nb}(^7\text{Li},2n+p)^{97}\text{Tc}$ in mbarn
18	0	0	0
20	0,0442	94,8	1,44
24	0,0196	477	26,0
30	0,0022	786	97,0
34	0,0013	604	116

Tab. 11: Wirkungsquerschnitte für $^{93}\text{Nb}(^7\text{Li},p)^{99}\text{Tc}$, $^{93}\text{Nb}(^7\text{Li},3n)^{97}\text{Ru}$ und $^{93}\text{Nb}(^7\text{Li},2n+p)^{97}\text{Tc}$ in der Niobfolie. Simuliert mit PACE4 [34].

Diese Simulationswerte wurden als Eckpunkte für eine Interpolation durch lineare Funktionen genutzt (Abb. 25).

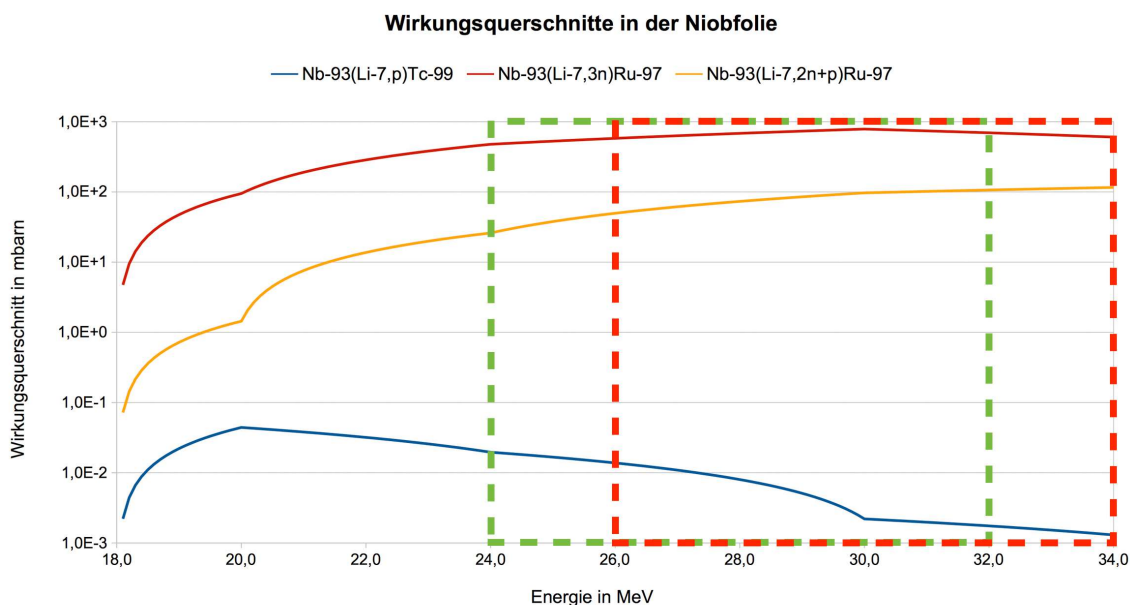


Abb. 25: Abschätzung zu den Wirkungsquerschnitten in der Folie. Entwickelt anhand von PACE 4 Simulationen [34]. Die Annäherung erfolgt durch lineare Interpolation in 4 Abschnitten mit den Simulationswerten als Eckpunkte. Der Energiebereich für das nicht modifizierte Verfahren von Maiti et al. ist in Grün eingezeichnet. Der für das modifizierte Verfahren in Rot.

Mit Hilfe einer Tabellenkalkulation (Tab. 12) wurden dann das erwartete Produktionsverhältnis als Quotient der Flächen berechnet. Dabei wurde die Annahme getroffen, dass der Energieverlust über den gesamten Bereich linear verläuft. Für das nicht modifizierte Verfahren ergibt sich damit ein Verhältnis von $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ } ^{99}\text{Tc}/^{97}\text{Tc}$ und für das modifizierte von $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^{99}\text{Tc}/^{97}\text{Tc}$.

6.1.5 Cross-Check der Semiblank Messung

Bei der Durchführung des Cross-Checks für das Semiblank steht leider kein Sollwert zur Verfügung. Statt dessen wird auf den gemessenen Wert zurückgegriffen, um zumindest eine Beurteilung der Streuung zu bekommen. Für das Semiblank wurden 5 Sequenzen und für den zugehörigen Standard 3 Sequenzen eingemessen. Insgesamt ergeben sich also 15 Kombinationen und ein Erwartungswert von 10 gültigen Messungen. Diese konnten auch genau erreicht werden. Die Ergebnisse sind in der unten stehenden Tabelle zusammengefasst. Wie bereits beim Cross-Check der Probe erwähnt, ist dies eine vorläufige Abschätzung des Fehlerverhaltens. Für eine endgültige Bestimmung ist die vorhandene Datenmenge zu klein.

Messwert: $4,8 \cdot 10^8$				
Sequenznummer der Probe	Sequenznummer des Standards	unteres Limit	Messwert	oberes Limit
Sequenz 1	Sequenz 1	$2,4 \cdot 10^8$	$4,2 \cdot 10^8$	$6,9 \cdot 10^8$
Sequenz 1	Sequenz 2	$1,4 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^8$	$4,1 \cdot 10^8$
Sequenz 1	Sequenz 3	$1,2 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^8$
Sequenz 2	Sequenz 1	$4,9 \cdot 10^8$	$8,7 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$
Sequenz 2	Sequenz 2	$3,0 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^8$	$8,5 \cdot 10^8$
Sequenz 2	Sequenz 3	$2,4 \cdot 10^8$	$4,3 \cdot 10^8$	$7,0 \cdot 10^8$
Sequenz 3	Sequenz 1	$3,1 \cdot 10^8$	$6,5 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$
Sequenz 3	Sequenz 2	$1,9 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^8$	$7,0 \cdot 10^8$
Sequenz 3	Sequenz 3	$1,5 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^8$	$5,7 \cdot 10^8$
Sequenz 4	Sequenz 1	$5,1 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^9$
Sequenz 4	Sequenz 2	$3,1 \cdot 10^8$	$6,0 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$
Sequenz 4	Sequenz 3	$2,5 \cdot 10^8$	$4,9 \cdot 10^8$	$8,6 \cdot 10^8$
Sequenz 5	Sequenz 1	$7,1 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^9$
Sequenz 5	Sequenz 2	$4,3 \cdot 10^8$	$7,8 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^8$
Sequenz 5	Sequenz 3	$3,5 \cdot 10^8$	$6,4 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^9$

Tab. 13. Cross-Check der Semiblank-Messung.

6.2 Checklisten zu Chemie und Probenproduktion zum Ausdrucken

Auf den folgenden Seiten sind Begleitpapiere zur Dokumentation für folgende Arbeitsschritte ausgeführt:

- Auflösung eines Ruthenium-Splitters
- Auflösung einer Niob-Folie
- Aufreinigung einer ^{97}Tc -Lösung
- Aufreinigung einer Mn-Lösung
- Einwaage und Produktion der Sputtertargets

6.2.1 Begleitpapier: Auflösung eines Ruthenium-Splitters

Datum: _____; Durchgeführt von: _____

Erledigt	Beschreibung	Kommentare, Einwaage
<input type="radio"/>	Vorlegen der 12-fachen Splittermasse Na_2O_2 in einem Glaskohlenstoffiegel	
<input type="radio"/>	Zugabe des Splitters	
<input type="radio"/>	Den Tiegel in einem Muffelofen in 3 h auf 480 °C erhitzen und für 30 min auf Temperatur halten	
<input type="radio"/>	Den Tiegel außen mit einigen Millilitern hochreinem Wasser waschen und das Wasser in einem 50 ml Becherglas auffangen und den Tiegel anschließend in dieses Becherglas stellen.	
<input type="radio"/>	Den Tiegel langsam mit einigen Millilitern hochreinem Wasser befüllen, bis der Schmelzkuchen vollständig gelöst ist und keine Reaktion mehr sichtbar ist.	
<input type="radio"/>	Einen kleinen Magnetrührstab in den Tiegel geben, das Becherglas mit einem Uhrglas abdecken und bei 90 °C sowie 250 U/min für 30 min auf eine Heizplatte stellen.	
<input type="radio"/>	Den Magnetrührstab entfernen und die Lösung aus Tiegel und Becherglas in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen überführen.	
<input type="radio"/>	Die Lösung bei 4000 U/min für 4 Minuten abzentrifugieren.	

Erledigt	Beschreibung	Kommentare, Einwaage
<input type="radio"/>	Das Zentrifugat abpipettieren und in eine 250 ml PE-Flasche überführen	
<input type="radio"/>	2 ml 12 M HCl in den Glaskohlenstoffiegel geben. Für 2 Minuten ohne erhitzen rühren. Anschließend den Tiegelinhalt in das Zentrifugenröhrchen mit dem RuO ₂ geben. So oft wiederholen, bis der Tiegel sauber erscheint.	
<input type="radio"/>	Das Zentrifugenröhrchen verschließen und kurz schütteln, bis sich die Inhaltsstoffe vermischen.	
<input type="radio"/>	Den Inhalt des Röhrchens in ein Becherglas überführen und bei 80 °C abrauchen.	
<input type="radio"/>	Den Rückstand mit einigen Millilitern 0,1 M HNO ₃ in Ultraqualität aufnehmen und in ein Zentrifugenröhrchen überführen.	
<input type="radio"/>	Die Lösung bei 4000 U/min für 4 Minuten zentrifugieren.	
<input type="radio"/>	Das Zentrifugat abpipettieren und zur Lösung in der 250 ml PE-Flasche dazu geben.	
<input type="radio"/>	Die Lösung in der Flasche mit 140 ml 0,1 M HNO ₃ in Ultraqualität verdünnen	

6.2.2 Begleitpapier: Auflösung einer Niob-Folie

Datum: _____; Durchgeführt von: _____

Erledigt	Beschreibung	Kommentare, Einwaage
<input type="checkbox"/>	Vorlegen von 5 ml 15,4 M HNO ₃ in einem 50 ml Zentrifugenröhrchen gemeinsam mit der Folie	
<input type="checkbox"/>	Zugabe von 1 ml 8 M HF	
<input type="checkbox"/>	Den Tiegel in einem Muffelofen in 3 h auf 480 °C erhitzen und für 30 min auf Temperatur halten	
<input type="checkbox"/>	Fluorid-Ionen mit 10 ml kaltgesättigter CaCl ₂ -Lösung ausfällen.	
<input type="checkbox"/>	Nach 10 Minuten Wartezeit den Niederschlag bei 4000 U/min für 10 Minuten abzentrifugieren	
<input type="checkbox"/>	Nachfällen mit 5 ml kaltgesättigter CaCl ₂ -Lösung	
<input type="checkbox"/>	Nach 10 Minuten Wartezeit den Niederschlag bei 4000 U/min für 10 Minuten abzentrifugieren	
<input type="checkbox"/>	Abpipettieren der Lösung und überführen in ein 50 ml Becherglas	

6.2 Checklisten zu Chemie und Probenproduktion zum Ausdrucken

Erledigt	Beschreibung	Kommentare, Einwaage
<input type="checkbox"/>	○ Vollständiges Abbrauchen der Lösung bei 75 °C	
<input type="checkbox"/>	○ Aufnahme in 15 ml 0,1 M HNO ₃	
<input type="checkbox"/>	○ Abzentrifugieren des Niob(V)-oxids bei 4000 U/min für 10 Minuten.	
<input type="checkbox"/>	○ Abpipettieren der Lösung und einlagern	

6.2.3 Begleitpapier: Aufreinigung einer ^{97}Tc -Lösung

Datum: _____; Durchgeführt von: _____

Erledigt	Beschreibung	Kommentare, Einwaage
<input type="radio"/>	2 g TEVA-Harz in mind. 5 ml 0,1 M HNO_3 für mind. 15 min aufschlemmen. Danach das sich an der Oberfläche bildende Harz-Schaum-Gemisch abpipettieren.	
<input type="radio"/>	Einfüllen des Harzes in eine Säule und das Harz mit einer Fritte abdecken	
<input type="radio"/>	Die überschüssige Säure abgießen und das Reservoir mit hochreinem Wasser spülen.	
<input type="radio"/>	Einen Vorratstrichter auf die Säule aufstecken, ein 100 ml Becherglas unterstellen und den unteren Verschluss abbrechen.	
<input type="radio"/>	Konditionierung des TEVA-Harzes durch Aufgabe von 5 ml 0,1 M HNO_3 auf die Säule.	
<input type="radio"/>	Aufgabe der Probenlösung auf die Säule bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 1 ml/min.	
<input type="radio"/>	Waschen der Säule mit 40 ml 1 M HNO_3 .	
<input type="radio"/>	Den bisherigen Durchfluss entsorgen.	

Erledigt	Beschreibung	Kommentare, Einwaage
<input type="radio"/>	Eluieren des Technetiums mit 10 ml 8 M HNO ₃ verschließbares Gefäß mit 100 ml Inhalt.	
<input type="radio"/>	Verdünnung der Lösung auf 1 M HNO ₃ durch Zugabe von 80 ml hochreinem Wasser	
<input type="radio"/>	Versiegeln des Gefäßverschlusses mit Parafilm® um einen Verlust der Lösung und eine mögliche Konzentrationsänderung zu verhindern.	

6.2.4 Aufreinigung einer Mn-Lösung

Datum: _____; Durchgeführt von: _____

Erledigt	Beschreibung	Kommentare, Einwaage
<input type="radio"/>	Je 4 g Harz in mind. 10 ml 0,1 M HNO ₃ für mind. 15 min aufschlemmen. Danach das sich an der Oberfläche bildende Harz-Schaum-Gemisch abschöpfen.	
<input type="radio"/>	Einfüllen des Harzes in je zwei Säulen und das Harz mit einer Fritte abdecken	
<input type="radio"/>	Bei allen Säulen die überschüssige Säure abgießen und die Reservoirs mit hochreinem Wasser spülen.	
<input type="radio"/>	Auf alle Säulen einen Vorratstrichter aufstecken, 50 ml Bechergläser unterstellen und den unteren Verschluss abbrechen.	
<input type="radio"/>	Konditionierung der Harze durch Aufgabe von 5 ml 1 M HNO ₃ auf jede Säule.	
<input type="radio"/>	Alle Säulen mit 3 ml Mn-Standard spülen.	
<input type="radio"/>	Je eine ZR-Säule über einer DGA-Säule anordnen, so dass die Lösung jeweils durch beide Säulen fließen kann.	
<input type="radio"/>	Ein Sauberes Gefäß unter die erste Säulen-anordnung stellen und eine Flasche unter die zweite (je mind. 100 ml)	

6.2 Checklisten zu Chemie und Probenproduktion zum Ausdrucken

Erledigt	Beschreibung	Kommentare, Einwaage
<input type="checkbox"/>	Mn-Standard auf die obere Säule aufgeben (max. 100 ml)	
<input type="checkbox"/>	Den Durchfluss aus der ersten Säulenordnung auf die zweite Säulenordnung aufgeben	
<input type="checkbox"/>	Verschließen und einlagern	

6.2.5 Begleitpapier: Einwaage und Produktion der Sputtertargets

Datum: _____; Durchgeführt von: _____

Erledigt	Beschreibung	Kommentare, Einwaage
B: <input type="radio"/> SB: <input type="radio"/> S: <input type="radio"/> P: <input type="radio"/>	Vorlegen von 8 g der aufgereinigten (bzw. bei B ungereinigten) Mn-Standardlösung in einem Schmelztiegel.	
SB: <input type="radio"/> S: <input type="radio"/> P: <input type="radio"/>	Zugabe der ^{97}Tc -Lösung und präzises Einwiegen der Lösung.	
S: <input type="radio"/> P: <input type="radio"/>	Zugabe der jeweiligen ^{99}Tc -Lösung	
B: <input type="radio"/> SB: <input type="radio"/> S: <input type="radio"/> P: <input type="radio"/>	Trocknen auf einer Heizplatte im Schmelztiegel bei 150 °C für mind. 12 Stunden.	
B: <input type="radio"/> SB: <input type="radio"/> S: <input type="radio"/> P: <input type="radio"/>	Aschen im Ofen bei 550 °C für 3 h	
B: <input type="radio"/> SB: <input type="radio"/> S: <input type="radio"/> P: <input type="radio"/>	Den Rückstand mit einem Spatel aus dem Schmelztiegel lösen, in einen Mörser überführen und die Flocken dort zerkleinern.	

6.2 Checklisten zu Chemie und Probenproduktion zum Ausdrucken

Erledigt	Beschreibung	Kommentare, Einwaage
B: <input type="radio"/> SB: <input type="radio"/> S: <input type="radio"/> P: <input type="radio"/>	Das Pulver in sukzessive in einen Probenhalter überführen und einpressen.	
B: <input type="radio"/> SB: <input type="radio"/> S: <input type="radio"/> P: <input type="radio"/>	einlagern und beschriften	

6.3 Danksagungen

Zum Abschluss möchte ich mich bei einigen Personen für ihren Beitrag zu dieser Arbeit herzlichst bedanken.

Bei Prof. Dr. Stefan Schönert für die Möglichkeit eine Masterarbeit an seinem Lehrstuhl zu schreiben.

Bei Gunther und Thomas für die Möglichkeit als angehender Lehrer an echter Forschung teil zu haben, für ihre umfangreiche Betreuung zu jeder Tageszeit und für ihre unendliche Geduld bei eigentlich einfachen Fragen.

Bei meinen Mitstreitern Dominik, Manuel, Angelina und David. Dafür, dass ihr die Strahlzeiten mit allen Hoch- und Tiefpunkten zu etwas ganz besonderem gemacht habt. Sowie für euren fleißigen Einsatz bei der Verbesserung dieser Arbeit.

Bei Jacky und Flo von der RCM. Für ihre schnelle Verfügbarkeit bei neuen Ideen, die regelmäßige Unterstützung bei den chemischen Arbeiten und die permanente Versorgung mit chemikalischen Utensilien.

Bei Karin und Peter für die Einführung in die AMS.

Bei Dr. Steffen Happel von TRISKEM für die umfangreiche Hilfe bei der Entwicklung der Säulenchromatografien.

Und zu guter Letzt bei allen anderen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden, die aber trotzdem einen Beitrag - egal ob groß oder klein - zu dieser Arbeit geleistet haben.

„For the love of physics!“

(Walter Lewin)

6.4 Erklärung zur Plagiatsfreiheit

Ich erkläre hiermit, dass meine Master's Thesis keine plagiierten Arbeiten Anderer enthält und vollständig meine eigene Arbeit ist. Ich bin mir bewusst, sollte in meiner Master's Thesis plagiiertes Material gefunden werden oder sollte sie teilweise bzw. vollständig von Hand Dritter geschrieben worden sein, sind unter anderem folgende Konsequenzen möglich:

- Die Master's Thesis wird nicht anerkannt.
- Der Grund hierfür wird an die Leitung der Fakultät weitergeleitet.
- Der Fakultätsvorstand entscheidet über weitere Strafen. Dies beinhaltet auch die Exmatrikulation.

Weiter bin ich mir darüber im Klaren, dass die Abgabe der Master's Thesis in weiteren Studiengängen ohne die explizite Zustimmung der Kursleitung selbige Konsequenzen hat.

Datum

Ort

Unterschrift