



Bachelorarbeit

Bestimmung von ^7Be und ^{10}Be in Klärschlamm

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
der Universität zu Köln

Studiengang B. Sc. Chemie

vorgelegt von

Jessica Laabs

aus Dortmund

Köln, Februar 2020

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn PD Dr. Erik Strub, für die Möglichkeit, diese Bachelorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Uwe Otto für den optimalen technischen Support bedanken.

Dem gesamten Arbeitskreis der Nuklearchemie gilt mein herzlicher Dank dafür, dass ich so nett in die Gemeinschaft aufgenommen wurde.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	2
1. Zusammenfassung	5
2. Einleitung/Motivation.....	6
3. Kenntnisstand.....	7
4. Methoden.....	10
4.1 Chemikalien	10
4.2 Berechnungen.....	10
4.3 AMS	11
4.4 γ -Spektrometrie zur Bestimmung von ^7Be	11
4.5 γ -Spektrometrie zur Bestimmung von ^7Be – Detektoreffizienz	12
4.6 Proben	13
5. Experimentelles	15
5.1 γ -Spektrometrie zur Bestimmung von ^7Be	15
5.1.1 Verwendung als Tracer	15
5.1.1.1 Bestimmung von ^7Be in Klärschlamm.....	15
5.1.1.2 Bestimmung von ^7Be in Klärschlamm nach Trocknung	16
5.1.1.3 Bestimmung von ^7Be in Klärschlammasche	17
5.1.2 Halbwertszeitbestimmung	18
5.2 Entwicklung eines Trennungsgangs für Be aus Klärschlamm.....	19
5.2.1 Extraktion mit verschiedenen Medien, Ausbeutebestimmung über ^7Be ...	19
5.2.1.1 Extraktion von Be aus Klärschlamm mit Salzsäure	19
5.2.1.2 Extraktion von Be aus Klärschlamm mit Ammoniumhydrogendifluorid	20
5.2.2 Entwicklung Ionentrennung	20
5.3 Probenvorbereitung CologneAMS	23
6. Ergebnisse.....	25
6.1 γ -Spektrometrie zur Bestimmung von ^7Be	25
6.1.1 Verwendung als Tracer	25
6.1.1.1 Bestimmung von ^7Be in Klärschlamm.....	25
6.1.1.2 Bestimmung von ^7Be in Klärschlamm nach Trocknung	26
6.1.1.3 Bestimmung von ^7Be aus Klärschlammasche	27
6.1.2 Halbwertszeitbestimmung	27
6.2. Entwicklung eines Trennungsgangs für Be aus Klärschlamm –.....	27

Extraktionsversuch aus Klärasche	27
6.2.1 Extraktion mit verschiedenen Medien, Ausbeutebestimmung über ^7Be ...	27
6.2.1.1 Extraktion von Be aus Klärschlamm mit Salzsäure	27
6.2.1.2 Extraktion von Be aus Klärschlamm mit Ammoniumhydrogendifluorid	28
6.2.2 Ionentrennung	30
6.3 AMS	31
6.3.1 Einsatzmengen und Messergebnisse.....	31
6.3.2 Bestimmung des Verhältnisses $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$	32
7. Diskussion	34
8. Ausblick	38
9. Abkürzungsverzeichnis.....	39
10. Literatur	40
11. Abbildungsverzeichnis	42
12. Anhang	44
12.1 Rohdaten	44
12.1.1 γ -Spektrometrie	44
12.1.2 AMS-Messung	47
12.2 Protokoll zur Probenvorbereitung für die AMS – Bestimmung von $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ aus Klärschlamm des Standorts J.....	47
Eidesstattliche Erklärung.....	49

1. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde Klärschlamm von drei Kläranlagen aus dem Kreis Düren auf den Gehalt von ^7Be und ^{10}Be untersucht. Näherungsweise wurden in der Trockenmasse spezifische Aktivitäten von 200 Bq/kg für ^7Be festgestellt. Da Beryllium im wässrigen Medium mobil ist, wurden zur Abtrennung der organischen Matrix Extraktionsversuche mit Ammoniumhydrogendifluorid und Salzsäure durchgeführt. Letztere lieferte mit 79 % höhere Ausbeuten an ^7Be als der Komplexbildner mit 73 %. Ein wesentlicher Vorteil der Salzsäure ist die einfachere Handhabung und eine höhere Anzahl erfolgreicher Extraktionen.

Die Extrakte wurden in mehreren Schritten chromatographisch getrennt. Nach Fällung als Berylliumhydroxid wurden die Proben gegläht und am CologneAMS analysiert. Aus dem Verhältnis $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ konnten, in Kombination mit der vorherigen Bestimmung von ^7Be mittels γ -Spektrometrie Erkenntnisse über das $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ Verhältnis gewonnen werden. So zeigte sich, dass zwei Klärschlämme ein $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ Verhältnis von annähernd 4,5 aufwiesen. Damit lag der Wert des dritten Schlammes mit ca. 16,5 deutlich höher. Die Unterschiede wurden durch Umwelteinflüsse hervorgerufen. Durch eine höhere Verweildauer des Berylliums, ausgelöst durch eine geringere Fließgeschwindigkeit, ist das ^7Be abgeklungen.

2. Einleitung/Motivation

^7Be und ^{10}Be sind Nuklide, die durch kosmische Strahlung erzeugt werden. Diese ist galaktischen sowie solaren Ursprungs. Hochenergetische Teilchen, überwiegend Protonen und Alphateilchen, treffen auf die Atmosphäre.^[1] Diese primäre kosmische Strahlung tritt in Wechselwirkung mit dort befindlichen Teilchen. Durch Spallationsreaktionen an vorwiegend Stickstoff und Sauerstoff entsteht die Sekundärstrahlung, die als Teilchenkaskade weitere Nuklide erzeugt.^[1,2] Mit zeitlichem Abstand gelangen diese auf die Erdoberfläche.^[3,4] Die Bildung der kosmogenen Nuklide ist dabei abhängig von der Sonnenintensität und der Stärke des Erdmagnetfeldes. Dieses schwächt die Strahlung ab. Das hat zur Folge, dass an den Polen die Strahlenbelastung größer als am Äquator ist.^[5] Zudem nimmt die Intensität der Strahlung ab, je weiter sie Richtung Erdoberfläche gelangt. Abgesehen von diesen natürlichen Schwankungen, ist die Neubildung kosmogener Nuklide als konstant anzusehen. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, weil auch der Zerfall konstant ist.^[1]

^{10}Be ist aufgrund seiner langen Halbwertszeit ($1,387 \pm 0,018 \cdot 10^6$ Jahre)^[6,7] schon lange für geologische Untersuchungen von Bedeutung. Neben Datierungen können auch Veränderungen in der Umwelt über einen langen Zeitraum verfolgt werden, wie zum Beispiel das Abschmelzen der Gletscher.^[8] ^7Be hat eine kurze Halbwertszeit ($53,22 \pm 0,06$ Tage)^[9] und bietet sich daher als Radiotracer an. Die Anwendung ist vielfältig. Hydrologische Studien^[10] mit ^7Be können genauso durchgeführt werden, wie Untersuchungen der Stoffwechselprozesse in Pflanzen,^[11] um nur zwei Beispiele zu nennen.

Anstatt die genannten Nuklide getrennt voneinander zu betrachten, kann von der gleichzeitigen Untersuchung beider Nuklide profitiert werden. Hier setzt diese Arbeit an. Wird das Verhältnis $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ über einen längeren Zeitraum bestimmt, lassen sich Änderungen im Umweltgeschehen verfolgen. Beryllium ist im Wasser mobil und kann somit als Indikator für Wettereinflüsse dienen.^[10] Verbleibt das Beryllium länger vor Ort, steigt das Verhältnis $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$, da ^7Be mit seiner kurzen Halbwertszeit abklingt. Gibt es hohe Eintragungen durch Niederschlag, wird ein niedrigeres Verhältnis von $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ erwartet.^[11]

Die Analytik bedient sich hier zweier Verfahren. Die ^7Be Aktivität wird mittels γ -Spektrometrie gemessen. Um ^{10}Be bestimmen zu können, wird die Accelerator Mass Spectrometry (AMS) verwendet. Aus der Kombination beider Verfahren kann das Verhältnis von $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ ermittelt werden.

3. Kenntnisstand

^{10}Be ist mit einer Halbwertszeit von $1,387 \pm 0,018 \cdot 10^6$ Jahren so langlebig, dass es in den typischerweise vorliegenden Konzentrationen nicht mit den herkömmlichen radiometrischen Methoden detektiert werden kann. Aus diesem Grund bedient man sich des ultrasensitiven Messverfahrens der AMS. Der grundlegende Unterschied ist, dass keine Zerfälle registriert werden, sondern Ionen, aufgrund ihres Masse- zu Ladungsverhältnisses bestimmt werden. Das Grundprinzip ist das der gewöhnlichen Massenspektrometrie. Die Methode ist weder zerstörungsfrei, noch werden absolute Messwerte erhalten. Der herausragende Vorteil der CologneAMS ist die äußerst hohe Empfindlichkeit im Bereich von $\sim 1 \cdot 10^5$ Atome. ^[12] Durch den Tandembeschleuniger und nachgeschaltete Komponenten findet eine Isobarenunterdrückung statt, so dass äußerst geringe Nachweisgrenzen erreicht werden.

Die AMS liefert das Verhältnis von $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$, indem einzelne Atome registriert werden. Wenn die ^7Be Konzentration mittels γ -Spektrometrie bestimmt wurde, kann auf das Verhältnis $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ geschlossen werden. Mit einem typischen Probevolumen von zwei mg ist es notwendig, im Vorfeld unerwünschte Ionen abzutrennen. Aufgrund der niedrigen Nachweisgrenze ist die Probenvorbereitung aufwändig und anspruchsvoll. Das Verfahren hat sich in der Ultrapurenanalytik langlebiger Radionuklide bewährt, weshalb es Standardprotokolle zur Herstellung geeigneter Messpräparate gibt. ^[13,14]



Abbildung 1: Panoramaaufnahme des 6 MV CologneAMS^[15]

^7Be hat eine kurze Halbwertszeit von $53,22 \pm 0,06$ Tagen und zerfällt unter Elektroneneinfang (EC) zum ^7Li . Als Gammaemittent ist dieses Nuklid bei einer charakteristischen Energie von 477,6 keV sehr gut detektierbar. ^[16] Das Zerfallsschema ist in Abbildung 2 dargestellt.

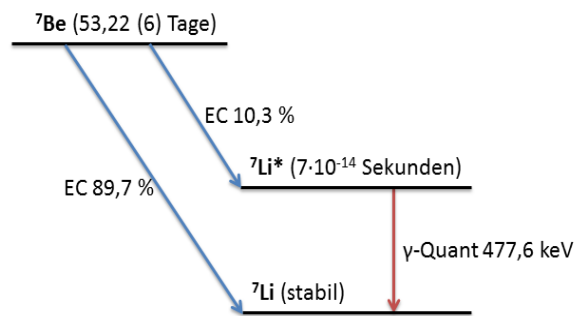


Abbildung 2: Zerfallsschema für ${}^7\text{Be}$ ^[17]

Wie bereits erwähnt, ist dieses Nuklid, aufgrund der geringen Halbwertszeit von besonderem Interesse. Die Herstellung von ${}^7\text{Be}$ zur Verwendung als Tracer kann mittels Kernreaktor unter Protonenbeschuss erfolgen (${}^7\text{Li} (p, n) {}^7\text{Be}$). ^[18]

Im Rahmen der Nachhaltigkeit steht die Frage im Raum, ob ${}^7\text{Be}$ auf anderem Wege gewonnen werden kann. So gab es bereits Studien, das Nuklid aus Regenwasser zu isolieren. ^[14,17,19,20] Es stellte sich heraus, dass große Mengen aufgefangen und eingeeignet werden mussten, um messbare Aktivitäten zu erhalten. Umso überraschender war es, als bei radiochemischen Analysen von Klärschlamm herausgefunden wurde, dass sich ${}^7\text{Be}$ in diesem anreicherte. ^[21] Ausgehend davon gab es weitere Studien. Die Problematik lag in der organischen Matrix, die es abzutrennen galt. So schlossen sich Untersuchungen von Klärasche an, da in dieser die problematischen, organischen Stoffe nicht mehr vorhanden waren. Es zeigte sich, dass die Aktivität auch nach der Verbrennung in der Asche verblieb. Allerdings war eine Extraktion des Berylliums aus Asche nicht erfolgreich. ^[21] Deshalb gab es Untersuchungen, um ein geeignetes Extraktionsmittel zu finden, um Beryllium aus Klärschlamm zu isolieren. Bei Verwendung von verdünnter Salzsäure bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ konnten Ausbeuten um 72% erzielt werden. ^[22]

Aufbauend darauf befasst sich diese Arbeit mit der Fragestellung, welches ${}^{10}\text{Be}/{}^7\text{Be}$ Verhältnis an drei ausgewählten Kläranlagen vorzufinden ist. Es liegen für Kläranlagen dieser Region keine Erfahrungswerte vor.

Erste γ -spektrometische Tests sollen Auskunft darüber geben, ob für die Untersuchung unbehandelter Primärschlamm eingesetzt werden kann und welches Probevolumen sinnvollerweise zu wählen ist. Um die Abtrennung der organischen Substanzen zu optimieren, wird das Extraktionsverhalten des Berylliums mit Ammoniumhydrogendifluorid untersucht. Es werden Erkenntnisse erwartet, ob die Ausbeuten der Extraktionen gesteigert werden können und eine vereinfachte Weiterverarbeitung mit dem Probenmaterial gegeben ist. Zur

Vorbereitung auf die AMS wird das Protokoll von Querfeld et al ^[14] zur Aufarbeitung von $^7\text{Be}/^{10}\text{Be}$ abgeändert.

Zum $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ Verhältnis zeigen verschiedene Studien sehr unterschiedliche Ergebnisse.

Dies ist durch den Standort begründet. Zudem unterliegen die Werte jahreszeitlichen Schwankungen. Untersuchungen zu den Produktionsraten zeigten, global betrachtet, Werte um 0,5. ^[3] In Höhenlagen wurden Maxima von 3,0 im Juli und August gemessen. Im Winter fällt der Wert auf unter 2,0. Durchschnittlich liegt das $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ Verhältnis bei 2,2 und 2,4. ^[3,4] In erdnäheren Schichten steigt der Wert auf 5,7 an. ^[3]

Dagegen zeigten Untersuchungen von Regenwasser an der Erdoberfläche deutlich niedrigere Werte um 1,5 und 1,7. ^[3,19] Diese deuten auf ein schnelles Absinken des Berylliums auf die Erde aufgrund von intensiven Niederschlägen hin.

Es kann grundsätzlich gesagt werden, dass das Verhältnis in Zusammenhang mit der Verweilzeit in der Atmosphäre steht. Da ^7Be abklingt, werden an der Erdoberfläche höhere Werte für das $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ Verhältnis erwartet. ^[23] Es kann davon ausgegangen werden, dass, je nach Wettergeschehen, ca. 30 – 380 Tage für die Luftpassage benötigt wird. ^[3,4]

4. Methoden

4.1 Chemikalien

Interner Standard: ^9Be , Fa. Scharlau, 1000 mg/l

Rundfilter: Fa. Whatmann_Schleicher & Schuell, No. 589/1

HCL: VWR Chemicals, p.a.

Ammoniak: Merck, p.a.

HNO_3 : Merck, p.a.

Ammoniumhydrogenfluorid: VWR Chemicals, AnalaR[®] NORMAPUR[®]

4.2 Berechnungen

Die erhaltenen Zählraten wurden nach Formel (1) auf das Probenahmedatum zurückgerechnet.

$$Z_0 = \frac{Z(t)}{e^{-\lambda \cdot t}} \quad (1)$$

Z_0 : Zählrate zum Zeitpunkt 0 [s^{-1}]

λ : Zerfallskonstante [s^{-1}]

Z_t : Zählrate zum Zeitpunkt t [s^{-1}]

t: Zeitspanne [s]

Aus den korrigierten Zählraten wurde die Aktivität in Bq nach Formel (2) bestimmt. Voraussetzung dafür war die Kenntnis der Detektoreffizienz ε und der Emissionswahrscheinlichkeit I_γ der γ -Linie. Letztere ist für ^7Be mit einem Literaturwert von 10,3 % angegeben. Auf die Detektoreffizienz wird in Abschnitt 4.5 eingegangen.

$$A = \frac{Z}{\varepsilon \cdot I_\gamma} \quad (2)$$

$$a = \frac{A_{\text{Probe}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (3)$$

A:	Aktivität [Bq]	I_γ :	relative Emissions-
Z:	Zählrate [s^{-1}]		wahrscheinlichkeit [%]
ϵ :	Detektoreffizienz	m:	Masse

Um die Aktivitäten vergleichbar zu machen, nutzt man den Bezug auf die Masse. Die spezifischen Aktivitäten a berechnen sich nach Formel (3).

$$\text{Feststoffanteil} = \frac{m_{\text{trocken}}}{m_{\text{nass}}} \quad (4)$$

m_{nass} : Feuchtmasse

m_{trocken} : Trockenmasse

Um Aussagen über den Feststoffgehalt der Proben vornehmen zu können, wurde Formel (4) genutzt.

Alle Fehler wurden gemäß Fehlerfortpflanzung berechnet.

4.3 AMS

Die Messung des Verhältnisses $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ erfolgte mit dem 6 MV CologneAMS.

4.4 γ -Spektrometrie zur Bestimmung von ^7Be

Die Messung des ^7Be erfolgte mit einem Halbleiterdetektor der Firma Canberra. Messburg Berlin. (HPGe; GC0818). Die γ -Spektrometrie verwendete die charakteristische Gammalinie bei 477,6 keV. Die Auswertung der Spektren wurde mit dem Programm Gammavision durchgeführt.

Die Messzeit betrug in der Regel 79200 s. Um die Messgeometrie einzuhalten, wurden alle Messungen in einem 120 ml PE-Gefäß durchgeführt.

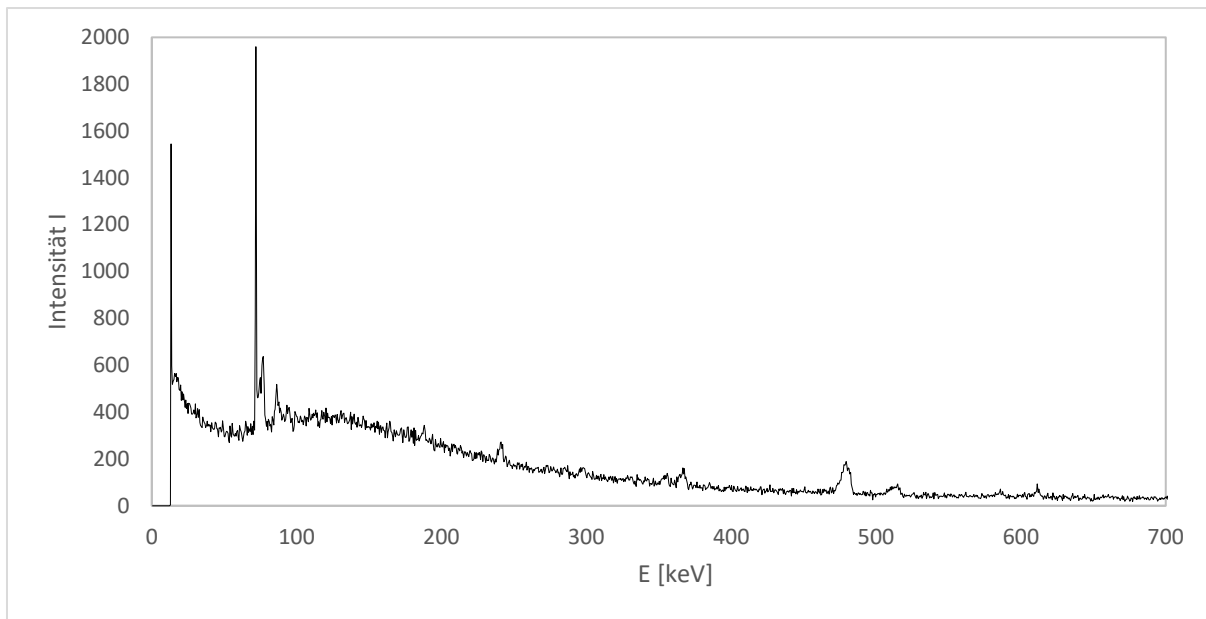


Abbildung 3: γ -Spektrum des Klärschlammes von Standort L

4.5 γ -Spektrometrie zur Bestimmung von ^7Be – Detektoreffizienz

Da von dem Detektor nicht jedes γ -Quant registriert wird, muss die geräteabhängige Detektoreffizienz festgestellt werden. Dazu werden die Aktivitäten mehrerer Referenznuklide bestimmt und zeitlich korrigiert. Aus dem Quotienten der Ist / Soll – Aktivität ergibt sich die Effizienz. Werden die γ -Energien gegen diese aufgetragen, ergibt sich eine Detektorkalibrierung. In dem Bereich zwischen 300 keV und 670 keV verläuft der Bereich linear. Da in dieser Arbeit allein das ^7Be γ -spektrometrisch bestimmt wurde und später das Verhältnis $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ von Interesse war, kann auf eine Kalibrierung verzichtet werden. Stattdessen wurde mit Hilfe der Referenznuklide ^{137}Cs ($E_\gamma = 661,5$ keV) und ^{152}Eu ($E_\gamma = 345,5$ keV) der lineare Bereich bestimmt und so die Detektoreffizienz für die charakteristische ^7Be -Linie von 477,6 keV ermittelt.

Die Aktivitäten wurden nach Formel (1) zeitlich korrigiert. Die Detektoreffizienz berechnet sich nach Formel (5) unter Berücksichtigung der Gammaintensität I_γ .

$$\varepsilon = \frac{Z}{A_t \cdot I_\gamma} \quad (5)$$

A_t	Aktivität zum Messzeitpunkt	ε	Effizienz [%]
A_0	Aktivität zum Zeitpunkt 0	Z	Zählrate
λ	Zerfallskonstante [s^{-1}]	I_γ	relative Emissions- wahrscheinlichkeit [%]
t	Zeitspanne [s]		

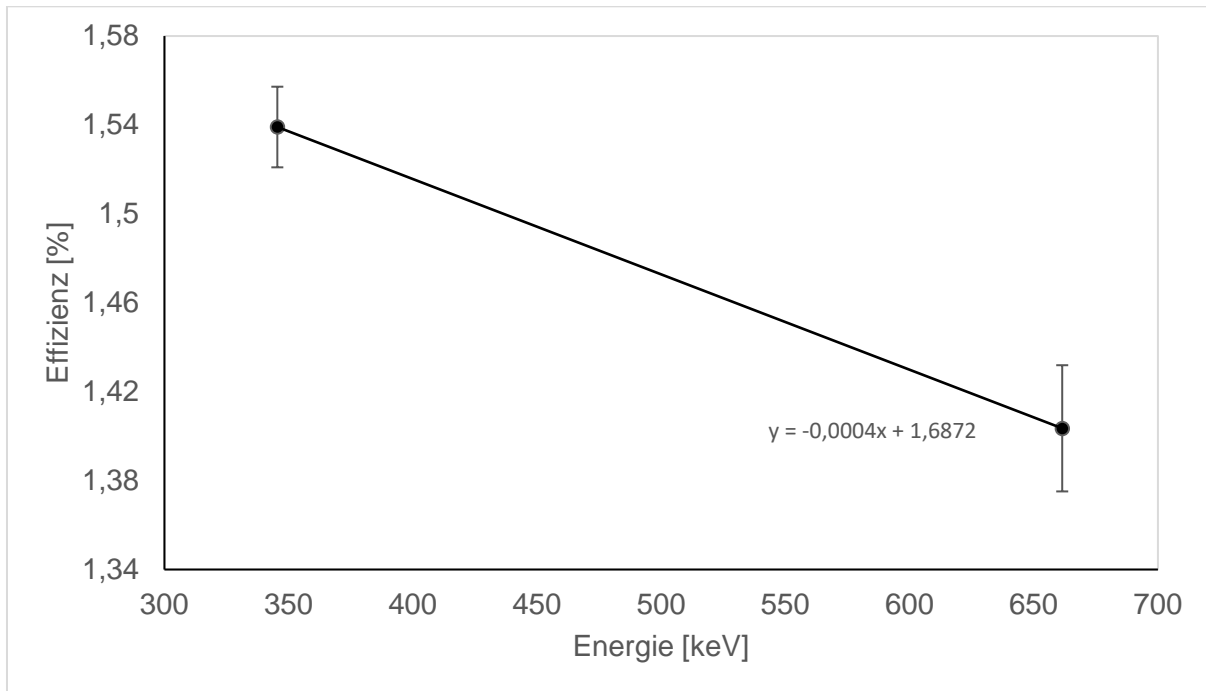


Abbildung 4: Bestimmung der Effizienz für die Messburg *Berlin*

Für eine Energie von 477,6 keV ergibt sich eine Detektoreffizienz von 1,48 %.

4.6 Proben

Es wurden je 3,5 l Klärschlammproben von drei verschiedenen Standorten und eine Klärschlammprobe von ca. 1 l für diese Studie herangezogen. Es handelte sich um Primärschlamm, bei dem lediglich die erste Reinigungsstufe vollzogen wurde. Diese Vorreinigung durch den Rechen, Sand- und Fettabseider erfolgte mechanisch.

Die Konsistenz der Schlämme war sehr unterschiedlich. Die Feststoffe von Standort D setzten sich ab. Der Überstand war trüb. Es stellte sich heraus, dass hier ein hoher Zelluloseanteil vorhanden war. Dieser Schlamm war sehr flüssig und ließ sich sehr gut homogenisieren. Es konnten zwei Teilproben generiert werden (D 1 und D 2).

Der Schlamm von Standort L war zähflüssig und nicht schüttbar. Die organische Matrix war sehr hoch, der Zelluloseanteil gering. Hier konnte lediglich eine Probe erhalten werden (L; nach der γ -spektrometrischen Bestimmung von ^7Be wurde diese Probe in L 1 und L 2 aufgeteilt, um die Extraktionsversuche mit beiden Medien durchzuführen).

Der Klärschlamm von Standort J war dickflüssig, aber dennoch gut homogenisierbar. Der Zelluloseanteil war deutlich geringer als bei Standort D, aber höher als bei Standort L. Aus diesem Schlamm wurden vier Teilproben erhalten (J 1 – J 4).

Die Probennahme fand am 10. Oktober 2019 durch das Kläranlagenpersonal statt.

Tabelle 1: Probenzuordnung

Probenbezeichnung	Kläranlage
Asche	Standort D
D 1, D 2	Standort D
L → L 1, L 2	Standort L
J 1, J 2, J 3, J 4, später J 1 VL	Standort J

5. Experimentelles

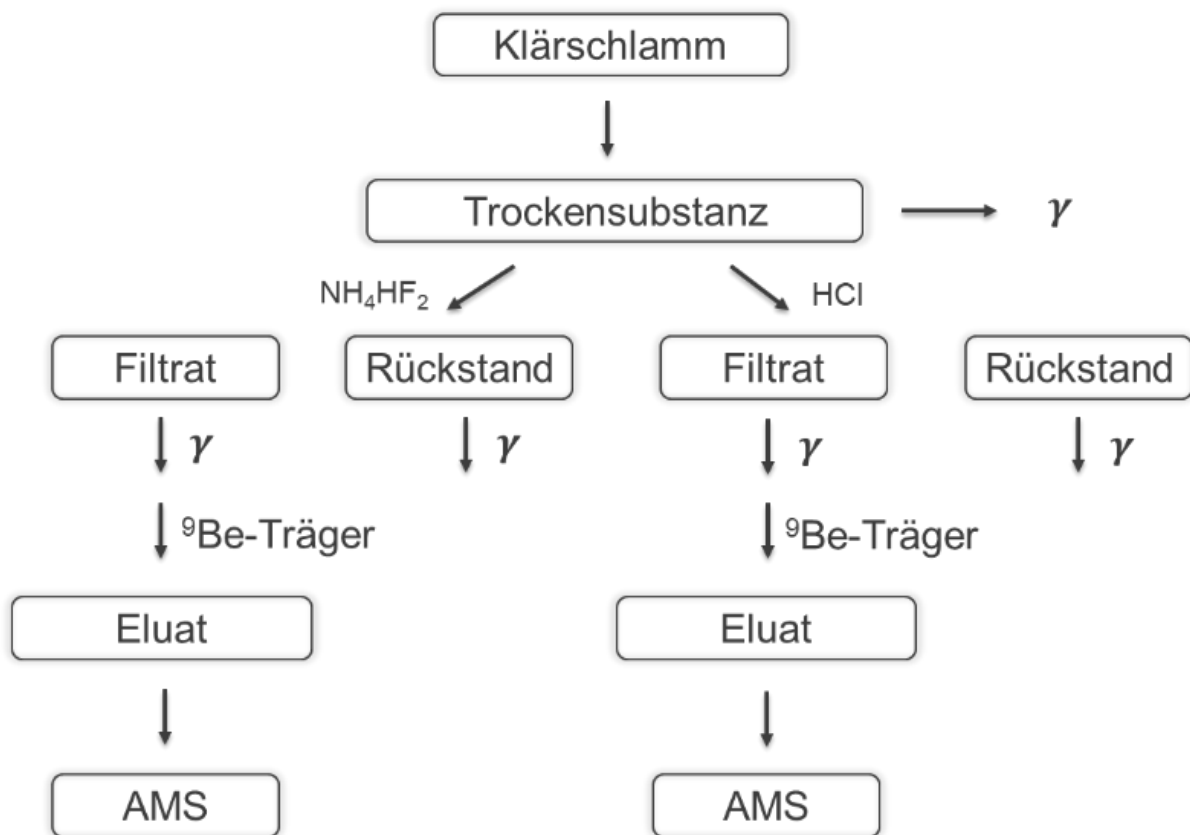


Abbildung 5: Probenvorbereitung - ein Überblick

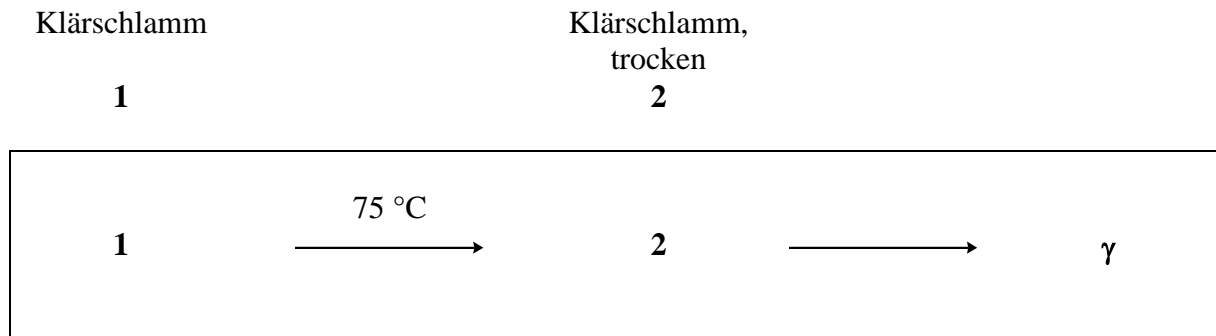
5.1 γ -Spektrometrie zur Bestimmung von ^7Be

5.1.1 Verwendung als Tracer

5.1.1.1 Bestimmung von ^7Be in Klärschlamm

Erste Testmessungen der Aktivität von ^7Be in den unbehandelten Klärschlämmen waren inkonsistent, da die Klärschlämme teils aufschwammen und dadurch die Messgeometrie nicht vergleichbar war. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die Schlämme zunächst getrocknet. Die Selbstabsorption wurde so minimiert.

5.1.1.2 Bestimmung von ^7Be in Klärschlamm nach Trocknung



Die Primärschlämme **1** wurden bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet und zerkleinert. Je nach Zelluloseanteil eignete sich mörsern, hämmern oder zerschneiden. Die ^7Be Aktivität wurde mittels γ -Spektrometrie bestimmt. Das Probenvolumen der Ursubstanz **1** wurde so gewählt, dass mit der getrockneten Substanz **2** das Messgefäß (120 ml PE) gefüllt war.

Tabelle 2: Übersicht der Massen und der Art der Zerkleinerung

Probe	m_{nass} [g]	m_{trocken} [g]	Art der Zerkleinerung
	1	2	
D 1	961	16	schneiden
D 2	972	16	schneiden
L	3664	61	mörsern
J 1	503	29	hämmern
J 2	517	30	hämmern
J 3	517	29	hämmern
J 4	516	30	hämmern



Abbildung 6: Getrockneter Klärschlamm am Standort D – hoher Industrieanteil



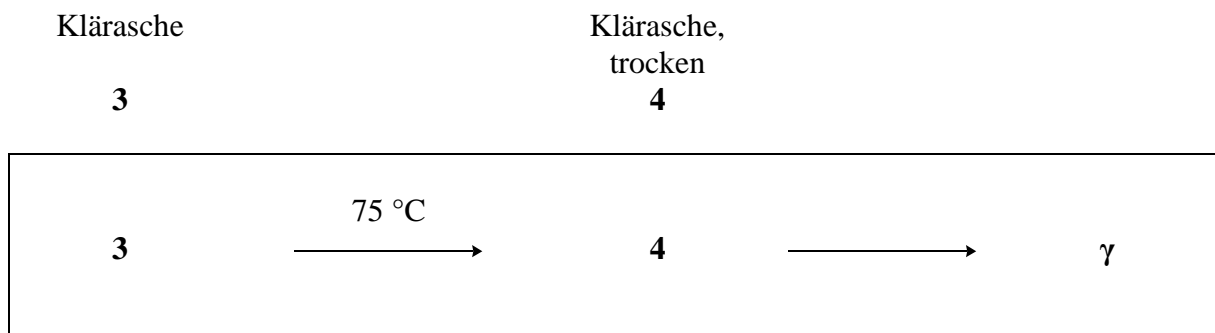
Abbildung 7: Getrockneter Klärschlamm am Standort L



Abbildung 8: Getrockneter Klärschlamm am Standort J

Auf den Bildern ist die unterschiedliche Zusammensetzung der getrockneten Klärschlämme deutlich zu erkennen. Von der Beschaffenheit hängt die Art der Zerkleinerung ab.

5.1.1.3 Bestimmung von ${}^7\text{Be}$ in Klärschlammasche



126,9 g Klärschlammasche **3** wurde bei 75 °C getrocknet. Es wurde eine Trockenmasse von 67 g erhalten. Die ${}^7\text{Be}$ Aktivität wurde mittels γ -Spektrometrie bestimmt.

5.1.2 Halbwertszeitbestimmung

Um sicher zu stellen, dass es sich bei dem Nuklid mit der Energie von 477,6 keV tatsächlich um ^7Be handelte, wurde die Halbwertszeit aus den gemessenen Intensitäten der Asche bestimmt. Idealerweise werden Messungen gewählt, die zeitlich mehrere Halbwertszeiten abbilden. Die Intensität einer immer identischen Probe wurde halblogarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Aus der Steigung konnte nach Formel (6) die Halbwertszeit berechnet werden.

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (6)$$

Tabelle 3: Bestimmung der Halbwertszeit: Intensität in Abhängigkeit der Zeit

Datum Messung	Zeit [h]	Intensität I
14.11.2019	0	495 ± 100
21.11.2019	168	460 ± 116
07.12.2019	552	370 ± 110
10.01.2020	1368	251 ± 81

Experimentell ergab sich für die gemessenen Intensitäten bei einer Energie von 477,6 keV eine Halbwertszeit von $57,8 \pm 4,9$ Tagen. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt der experimentell bestimmte Wert mit dem Literaturwert von 53,2 Tagen überein.

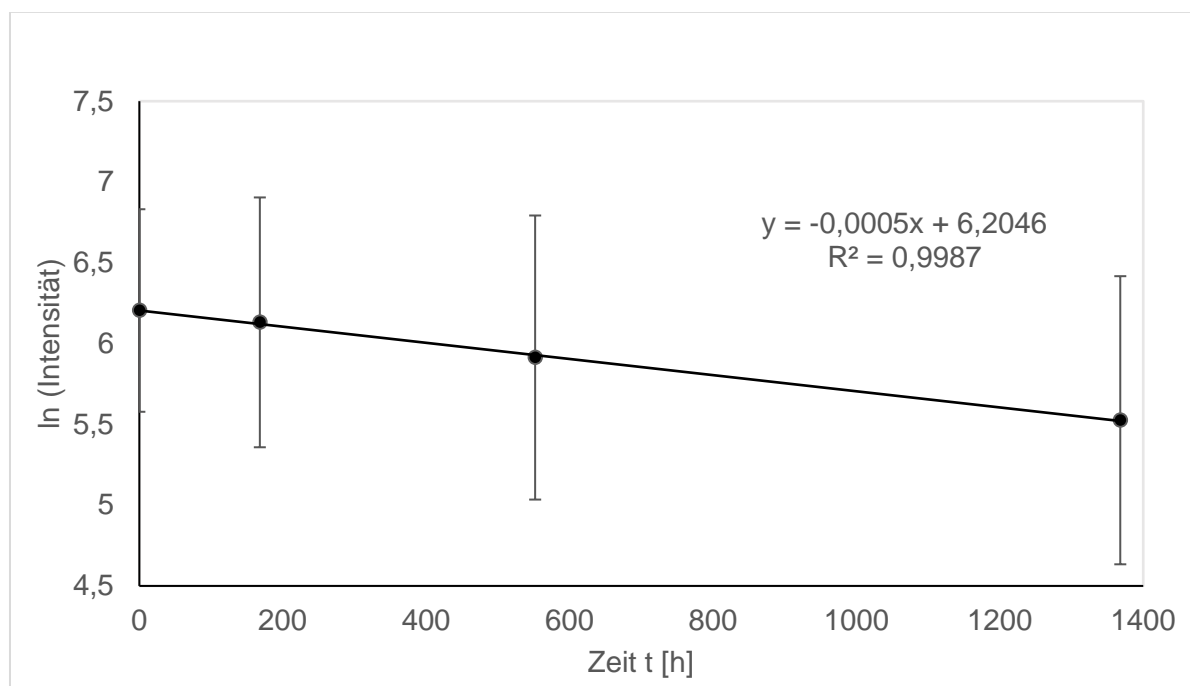


Abbildung 9: Halbwertszeitbestimmung bei 477,6 keV

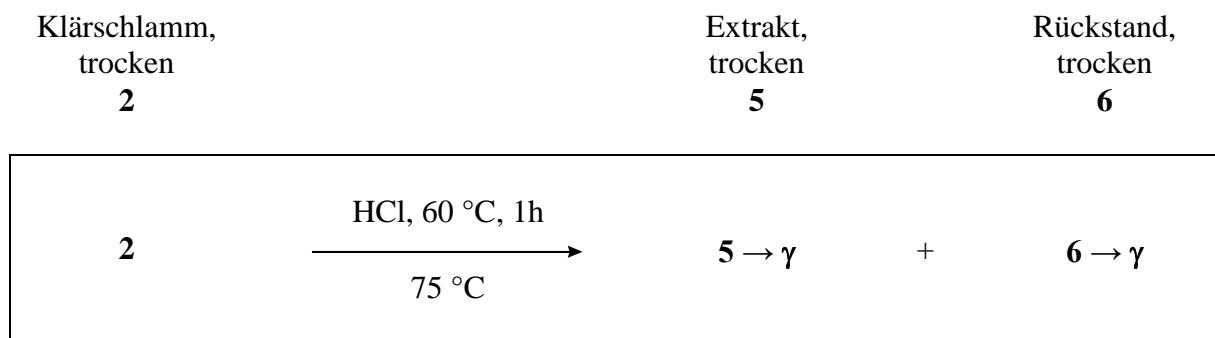
5.2 Entwicklung eines Trennungsgangs für Be aus Klärschlamm

Um die organische Matrix abzutrennen, wurde zunächst eine Extraktion von Beryllium mit verschiedenen Medien aus Klärschlamm versucht. Um unerwünschte Ionen abzutrennen, wurden die Extrakte säulenchromatographisch getrennt.

5.2.1 Extraktion mit verschiedenen Medien, Ausbeutebestimmung über ^7Be

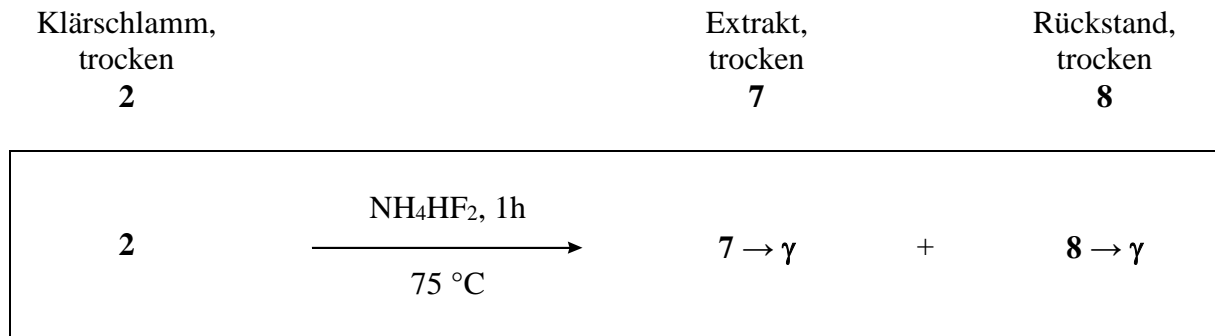
Die Probe L wurde in L 1 und L 2 geteilt, um beide Extraktionsmittel anzuwenden.

5.2.1.1 Extraktion von Be aus Klärschlamm mit Salzsäure



Die getrockneten Klärschlämme **2** wurden mit 150 ml Salzsäure ($c = 2\text{ mol/l}$) versetzt. Die Suspension wurde eine Stunde bei 60 °C gerührt. Die Filtration erfolgte unter vermindertem Druck. Es wurde zweimal mit 10 ml Salzsäure ($c = 2\text{ mol/l}$) gewaschen. Die Extrakte **5** sowie die Rückstände **6** wurden γ -spektrometrisch analysiert.

5.2.1.2 Extraktion von Be aus Klärschlamm mit Ammoniumhydrogendifluorid



Zu den getrockneten Klärschlämmen **2** wurden 150 ml Ammoniumhydrogendifluorid (1 %, in Wasser, $n = 1,75 \text{ mmol}$) gegeben. Die Suspension wurde eine Stunde bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Eine Trennung war schlecht möglich. Zunächst wurden die Proben zentrifugiert. Der Überstand wurde unter vermindertem Druck filtriert. Es wurde zweimal mit 10 ml Ammoniumhydrogendifluorid (1 %, in Wasser, $n = 1,75 \text{ mmol}$) gewaschen. Die Extrakte **7**, so wie die Rückstände **8** wurden γ -spektrometrisch analysiert. Bei Probe L 2 war eine Trennung nicht erfolgreich. Die weitere Bearbeitung dieser Probe musste abgebrochen werden.

5.2.2 Entwicklung Ionentrennung

Um unerwünschte Ionen abzutrennen, wurden die Extrakte **5** und **7** jeweils über drei Säulen chromatographisch getrennt. Der für die AMS Messung unabdingbare ^9Be -Träger wurde vor der Säulentrennung zu den Proben hinzugegeben.

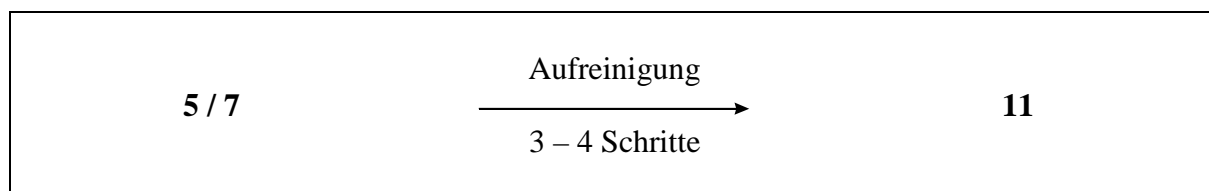
Im ersten Schritt erfolgte die Elution über den Kationenaustauscher Dowex[®] 50W-X8. Durch die γ -spektrometrische Untersuchung der Vor- und Nachläufe auf ^7Be wurde deutlich, dass ^7Be bereits im Vorlauf mehrerer Proben vorhanden ist. Deshalb wurde aus dem Vorlauf der Probe J 1 die Probe J 1 VL erzeugt. Der interne Standard ^9Be wurde hinzugefügt bevor die Probe J 1 VL durch den Kationenaustauscher aufgetrennt wurde.

Danach wurden alle Proben über LN-Harz-Säulen aufgereinigt. Es zeigte sich, dass trotz der Ionenaustauscher noch Eisen-Ionen in den Proben vorhanden waren. Deshalb wurde im dritten Schritt der Anionenaustauscher AG[®] 1-X8 eingesetzt.

Das Säulenmaterial konnte nach einmaligem Gebrauch nicht regeneriert werden und wurde verworfen.

Extrakt, trocken
5/7

Eluat
11



Die Proben enthielten sehr viel organisches Material. Aus diesem Grund wurde meist ein Aliquot chromatographisch aufgereinigt. Darüber gibt Tabelle 4 Aufschluss.

Tabelle 4: Probenanteil zur Säulentrennung

Probe	Einsatzmenge [%]		
	Dowex [®] 50W-X8	Triskem [®] LN Resin	AG [®] 1-X8
J 1	100	50	100
J 1 VL	100	100	100
J 2	50	100	100
J 3	50	50	100
J 4	37	100	100
L 1	30	100	100
D 1	100	100	100
D 2	61	100	100

5.2.2.1 Kationenaustauscher Dowex[®] 50W-X8

Die Extrakte **7** der Klärschlämme, die mit Ammoniumhydrogendifluorid versetzt wurden, wurden zunächst mit konzentrierter Salzsäure (37 %) abgeraucht.

Als interner Standard wurde 1 ml ⁹Be-Lösung (1000 mg/l) hinzugefügt.

Schließlich wurden die Extrakte **5** und **7** über eine Kationenaustauschersäule (DOWEX[®] 50W-X8, 14,5 ml, Durchmesser 15 mm) gegeben. Die Säule wurde mit 20 ml Salzsäure (c = 1 mol/l) vorkonditioniert. Es wurde zweimal mit 0,5 ml und einmal mit 1 ml Salzsäure (c = 1 mol/l) gewaschen. Salzsäure (c = 1 mol/l) wurde als Laufmittel auf die Säule gegeben. Die ersten 35 ml wurden auf Abwesenheit von ⁷Be mittels γ -Spektrometrie untersucht. Durch Zugabe von 115 ml Laufmittel wurde Beryllium eluiert **11**, was durch eine γ -spektrometrische Analyse

bestätigt wurde. Aus dem Vorlauf wurde die Probe J 1 VL erzeugt. Der interne Standard wurde zur Probe hinzugefügt, bevor diese über die Dowex®-Trennsäule gegeben wurde.

5.2.2.2 Triskem® LN-Resin

Das Lösungsmittel der eluierten Proben **11** wurde entfernt. Der Rückstand wurde in 3 ml HNO₃ aufgenommen. Die Suspension wurde chromatographisch aufgereinigt. (LN Spec, 2 ml, Durchmesser 0,8 mm). Die Säule wurde mit 5 ml Salpetersäure (c = 0,1 mol/l) vorkonditioniert. Es wurden fünf mal 4 ml Salpetersäure (c = 0,1 mol/l) aufgebracht. Die Berylliumfraktion wurde bei Zugabe von 15 mal 1 ml Salpetersäure (c = 4 mol/l) erwartet. Die Eluate wurden in einem 120 ml PE-Gefäß aufgefangen und auf ⁷Be untersucht.

5.2.2.3 Anionenaustauscher AG® 1-X8

Die Eluate wurden mit wenig Ammoniaklösung (25 %) gefällt. Der Niederschlag war orange, trüb, was auf Eisen-Ionen hinwies. Um die unerwünschten Ionen abzutrennen, wurden die Niederschläge mit Salzsäure (c = 4 mol/l) angesäuert. Die Lösungen wurden chromatographisch aufgereinigt. (AG® 1-X8, 2 ml, Durchmesser 15 mm). Die Vorkonditionierung erfolgte mit Salzsäure (c = 6 mol/l). Durch Zugabe von 6 ml Laufmittel (Salzsäure, c = 6 mol/l) wurde das Beryllium eluiert. Das Eluat wurde zur Gänze aufgefangen. Das Lösungsmittel wurde bei 75 °C im Trockenschrank entfernt.

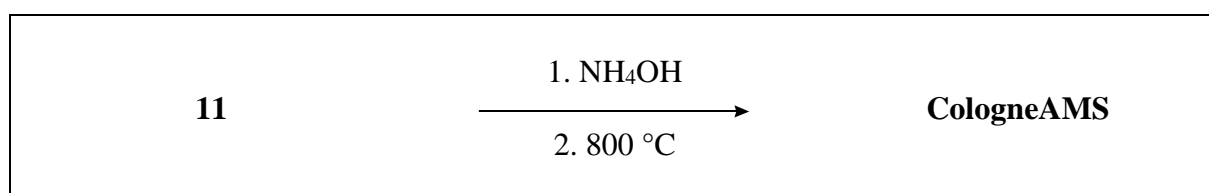
In Tabelle 5 sind die Volumina, sowie die Eluenten der chromatographischen Trennungen übersichtlich dargestellt. Die Ionenaustauscher sind chronologisch aufgelistet.

Tabelle 5: Übersicht der Säurenstärke und -menge zur chromatographischen Aufreinigung

1		
Dowex® 50W-X8		
Schritt	V [ml]	Säure
Konditionierung	20	HCl 1 mol/l
Vorlauf	35	HCl 1 mol/l
Hauptlauf	115	HCl 1 mol/l
Reinigung	15	HCl 6 mol/l
2		
Triskem® LN-Resin		
Schritt	V [ml]	Säure
Konditionierung	5	HNO ₃ 1 mol/l
Vorlauf	20	HNO ₃ 1 mol/l
Hauptlauf	15	HNO ₃ 4 mol/l
Reinigung	12	HNO ₃ 4 mol/l
3		
AG® 1-X8		
Schritt	V [ml]	Säure
Konditionierung	5	HCl 6 mol/l
Hauptlauf	6	HCl 6 mol/l

5.3 Probenvorbereitung CologneAMS

Eluat
11



Die chromatographisch aufgereinigten Proben **11** wurden mit 3 ml Reinstwasser versetzt. Mit wenig Ammoniaklösung (25 %) wurde ein basischer pH-Wert eingestellt. Es fielen farblose, kolloide Niederschläge aus. Bei Probe L 1 trat erneut eine orange, trübe Ausfällung auf. Bei dieser Probe wurde die chromatographische Reinigung über AG® 1-X8 wiederholt, sodass auch hier letztendlich der gewünschte, farblose Niederschlag zu erkennen war. Die Proben wurden je zehn Minuten bei 2500 rpm zentrifugiert. Die Überstände wurden verworfen. Die

Niederschläge (ca. 200 μ l) wurden mit einer Pipettenspitze aufgewirbelt und in Quarztiegel überführt. Die bei 75 °C getrockneten Proben wurden bei 800 °C für einige Stunden geglüht. Die Glührückstände wurden mit der vierfachen Menge Niob-Pulver versetzt, um die Leitfähigkeit und damit verbunden die Messempfindlichkeit zu erhöhen. Die Proben wurden in Kupferkathoden gepresst.



Abbildung 10: Quarztiegel mit Glührückstand

6. Ergebnisse

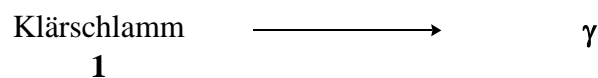
Tabelle 1: Probenzuordnung

Probenbezeichnung	Kläranlage
Asche	Standort D
D 1, D 2	Standort D
L → L 1, L 2	Standort L
J 1, J 2, J 3, J 4, später J 1 VL	Standort J

6.1 γ -Spektrometrie zur Bestimmung von ^7Be

6.1.1 Verwendung als Tracer

6.1.1.1 Bestimmung von ^7Be in Klärschlamm

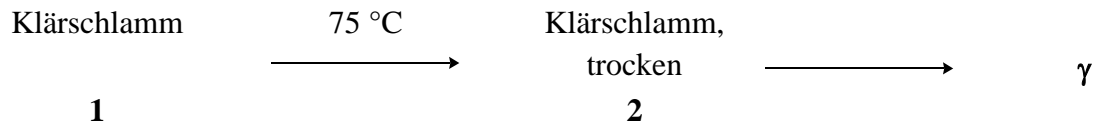


Der Klärschlamm **1** wurde ohne weitere Aufarbeitung γ -spektrometrisch analysiert. Die Aktivitäten waren inkonsistent. Um reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, wurde der Klärschlamm zunächst getrocknet. Dadurch konnte die Selbstabsorption gesenkt werden.

Tabelle 6: Übersicht der (spez.) Aktivitäten der γ -Spektroskopie bezogen auf die Feuchtmasse

Klärschlamm	A [Bq]	a [Bq/kg]
D 1	n. b.	n. b.
D 2	n. b.	n. b.
L 1	$0,4 \pm 0,4$	$3,0 \pm 3,2$
L 2	$0,8 \pm 0,4$	$7,7 \pm 3,4$
J 1	$2,0 \pm 0,4$	$20,3 \pm 4,6$
J 2	$3,0 \pm 0,5$	$25,7 \pm 4,2$

6.1.1.2 Bestimmung von ^7Be in Klärschlamm nach Trocknung



Der Klärschlamm **1** wurde getrocknet und zerkleinert. Es wurden Trockenmassen **2** zwischen 1,6 % und 5,8 % erhalten. Die γ -spektrometrische Analyse ergab Aktivitäten zwischen $< 1,5$ Bq und 18,3 Bq. Die Messwerte des Klärschlammes von Standort D lagen an der Nachweisgrenze. Daher wurden für die Proben D 1 und D 2 nur ungefähre Angaben gemacht. Eine Übersicht geben Tab. 7 und 8.

Tabelle 7: Übersicht der (spez.) Aktivität der γ -Spektrometrie bezogen auf die Trockenmassee

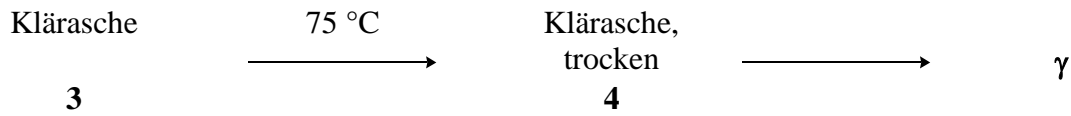
Klärschlamm	A [Bq]	a [Bq/kg]
D 1	$< 1,6$	< 100
D 2	$< 1,5$	< 100
L 1	$18,3 \pm 0,7$	301 ± 17
J 1	$5,8 \pm 0,5$	206 ± 26
J 2	$5,6 \pm 0,7$	206 ± 32
J 3	$5,7 \pm 0,5$	205 ± 26
J 4	$5,9 \pm 0,5$	203 ± 23

Tabelle 8: Übersicht der Massen, der Feststoffanteile und der Art der Zerkleinerung

Probe	m_{nass} [g] 1	m_{trocken} [g] 2	Feststoff- anteil [%]	Wassergehalt [%]	Art der Zerkleinerung
D 1	961	16	1,7	98,3	schneiden
D 2	972	16	1,6	98,4	schneiden
L 1	3664	61	1,7	98,3	mörsern
J 1	503	29	5,8	94,2	hämmern
J 2	517	30	5,8	94,2	hämmern
J 3	517	29	5,6	94,4	hämmern
J 4	516	30	5,8	94,2	hämmern

Die Probe von Standort L wurde geteilt, um die Extraktionsversuche mit Salzsäure und Ammoniumhydrogendifluorid durchzuführen.

6.1.1.3 Bestimmung von ^7Be aus Klärschlammmasche



Die Klärschlammmasche **3** aus der Kläranlage am Standort D wurde getrocknet. Es wurde eine Trockenmasse **4** von 67 g erhalten. Das entspricht einem Feststoffanteil von 41,4 %. Die γ -spektrometrische Analyse ergab eine Aktivität von $6,4 \pm 0,6$ Bq, (96 ± 11 Bq/kg).

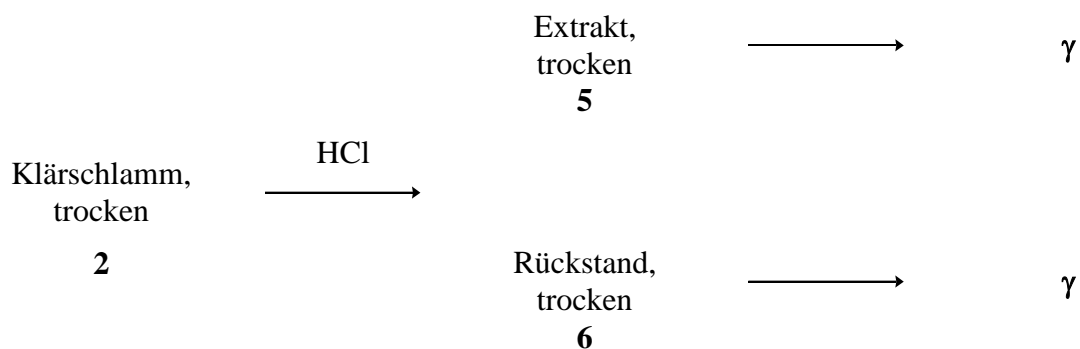
6.1.2 Halbwertszeitbestimmung

Experimentell ergab sich für die gemessenen Intensitäten bei einer Energie von 477,6 keV eine Halbwertszeit von $57,8 \pm 4,9$ Tagen. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt der experimentell bestimmte Wert mit dem Literaturwert von 53,2 Tagen überein.

6.2. Entwicklung eines Trennungsgangs für Be aus Klärschlamm – Extraktionsversuch aus Klärmasche

6.2.1 Extraktion mit verschiedenen Medien, Ausbeutebestimmung über ^7Be

6.2.1.1 Extraktion von Be aus Klärschlamm mit Salzsäure



Der getrocknete Klärschlamm **2** wurde mit Salzsäure versetzt. Das Extrakt **5**, sowie der Rückstand **6** wurden getrocknet und γ -spektrometrisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 und 10 dargestellt.

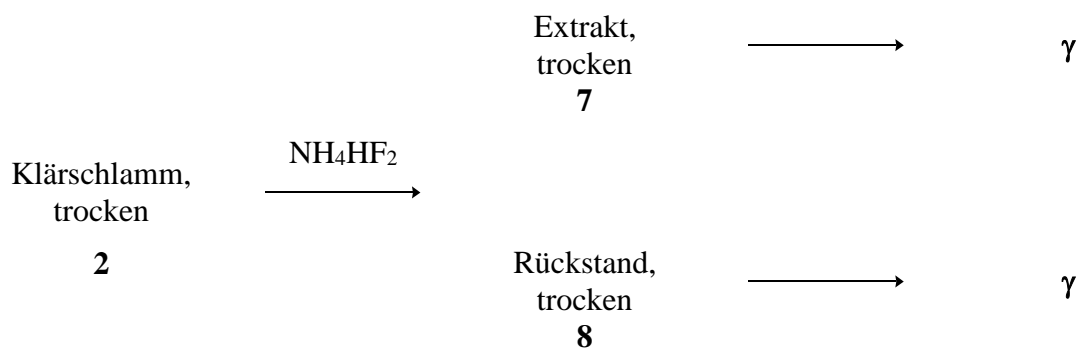
Tabelle 9: Gewichtsverteilung - Exakt, Rückstand

Probe	Einsatz [g] 2	Extrakt [g] 5	Rückstand [g] 6
J 1	28	9	19
J 3	28	10	14
L 1	31	10	19
D 1	16	3	9

Tabelle 10: Ergebnisse der γ -Spektrometrie, Ausbeute in %

Probe	Aktivität [Bq] Extrakt 5	Aktivität [Bq] Rückstand 6	Aktivität im Extrakt [%]
J 1	7,1 ± 0,4	2,2 ± 0,4	76,2
J 3	5,9 ± 0,5	1,6 ± 0,4	78,6
L 2	8,0 ± 0,6	4,2 ± 0,7	65,3
D 1	1,1 ± 0,9	n. b.	n. b.

6.2.1.2 Extraktion von Be aus Klärschlamm mit Ammoniumhydrogendifluorid



Der getrocknete Klärschlamm **2** wurde mit Ammoniumhydrogendifluorid versetzt. Die Trennung der Suspension erwies sich als äußerst schwierig. Im Fall der Probe L 2 war eine Trennung weder durch Zentrifugieren noch durch Filtration unter vermindertem Druck möglich. Das Extrakt **7** sowie der Rückstand **8** wurden getrocknet und γ -spektrometrisch analysiert. Die Aktivitäten von D 2 waren so gering, dass im Extrakt **7** Werte an der

Nachweisgrenze erhalten wurden. Im Rückstand **8** wurde keine Aktivität gemessen. Das Ergebnis der Ausbeute ist nicht verlässlich und gilt als nicht bestimmbar. Eine Übersicht ist in Tabelle 11 und 12 gegeben.

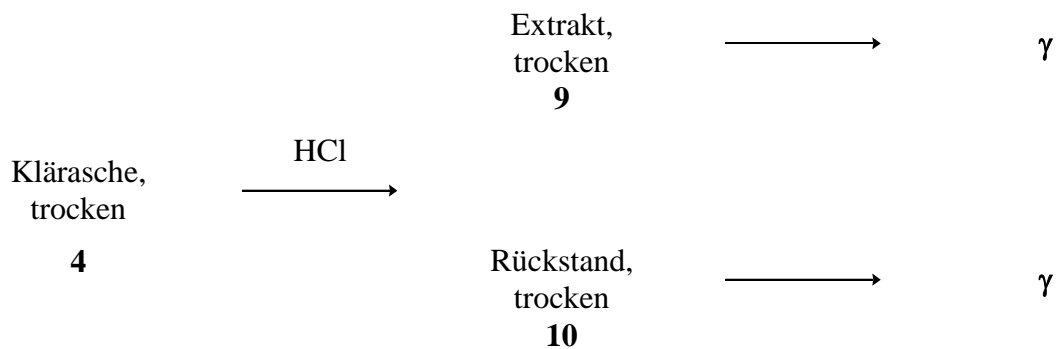
Tabelle 11: Gewichtsverteilung Extrakt, Rückstand

Probe	Einsatz [g]	Extrakt [g]	Rückstand [g]
J 2	27	7	22
J 4	29	3	22
L 2	30	n. b.	n. b.
D 2	15	1	14

Tabelle 12: Ergebnisse der γ -Spektrometrie, Ausbeuten in %

Probe	Aktivität [Bq] Extrakt 5	Aktivität [Bq] Rückstand 6	Ausbeute im Extrakt [%]
J 2	$6,7 \pm 0,7$	$2,4 \pm 0,3$	73,1
J 4	$7,2 \pm 0,6$	$3,4 \pm 0,4$	68,0
L 2	n. a.	n. a.	n. a.
D 2	$1,7 \pm 0,8$	n. b.	n. b.

6.2.1.3 Extraktion von Be aus Klärschlammasche mit Salzsäure



Die getrocknete Klärschlammasche **4** wurde mit Salzsäure versetzt. Das Extrakt **9** sowie der Rückstand **10** wurden getrocknet und γ -spektrometrisch analysiert. Die Aktivität im Rückstand betrug $6,4 \pm 0,6$ Bq. Im Extrakt war kein ^7Be bestimmbar.

6.2.2 Ionentrennung

Die γ -spektrometrische Untersuchung der Vor- und Nachläufe auf ^7Be machte deutlich, dass bereits im Vorlauf des Kationenaustauschers Dowex[®] 50W-X8 bei den Proben J 1 und L 1 ^7Be vorhanden war. Abbildung 12 zeigt, dass für Probe J 1 Ausbeuteverluste von 47,6 % zu verzeichnen waren. Für die Probe L 1 lagen die Verluste bei 40,0 %. Um die Verhältnisse von $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ im Vorlauf genauer zu untersuchen zu können, wurde die Probe J 1 VL generiert.

Die Trennung durch die zweite Säule hat funktioniert. Weder im Vor- noch im Nachlauf konnte ^7Be nachgewiesen werden (siehe Abb. 13). Zur Bestimmung der Wiederfindung wurde eine γ -spektrometrische Analyse bei einer Energie von 477,6 keV durchgeführt und so das in den Proben vorhandene ^7Be als Tracer genutzt.

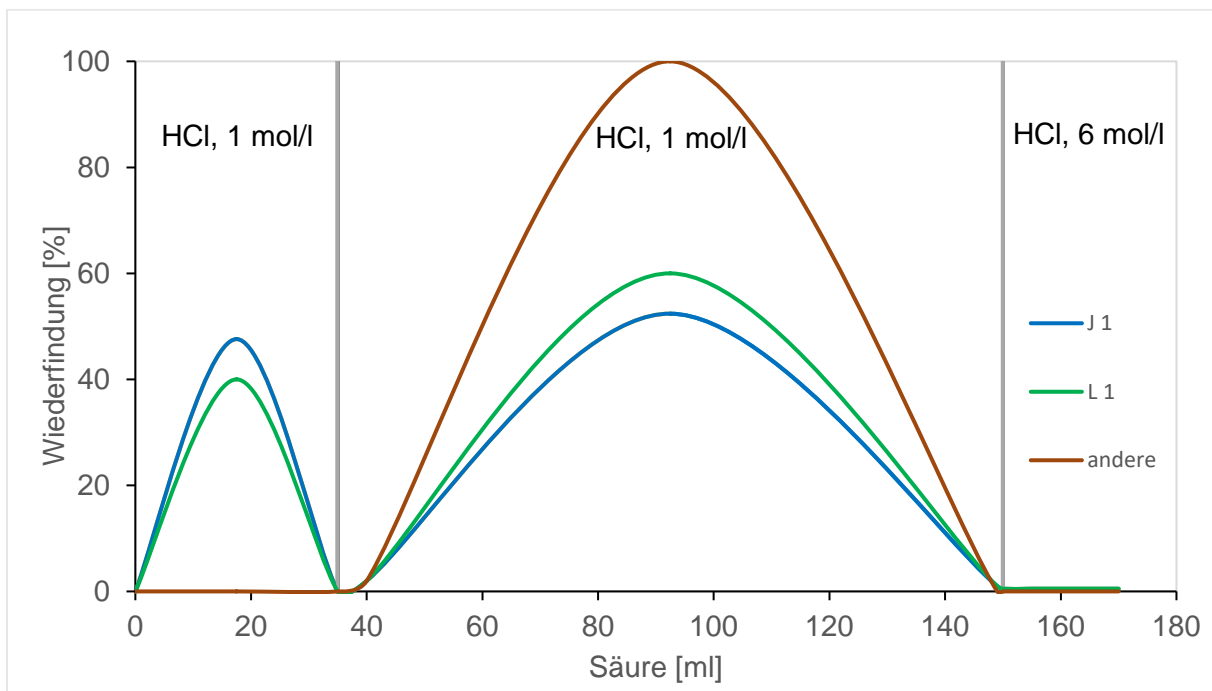


Abbildung 11: Säulentrennung 1: Wiederfindung des ^7Be nach Elution über Dowex[®] 50 W-X8 in %

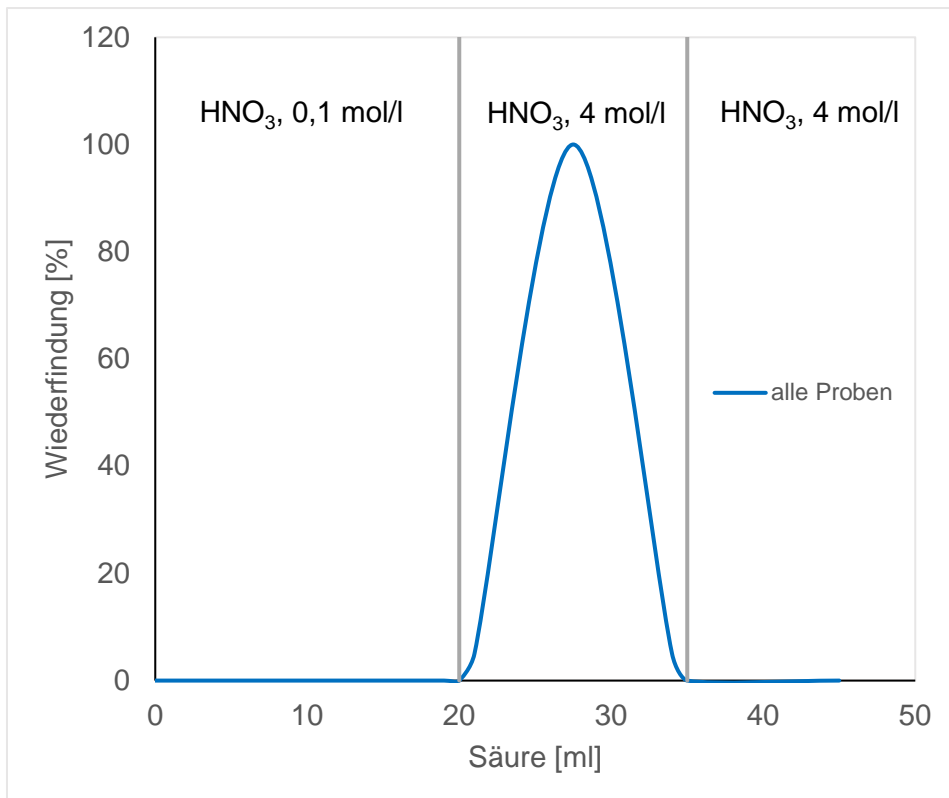


Abbildung 12: Säulentrennung 2: Wiederfindung des ⁷Be nach Elution über Triskem[®] LN-Resin in %

6.3 AMS

6.3.1 Einsatzmengen und Messergebnisse

In Tabelle 13 sind die Massen des Glührückstands aufgeführt. Für die Proben J 1, J 2 und J 3 konnte die Masse nicht ermittelt werden. Es wurde eine Schätzung vorgenommen. Auf die Standards wird hier nicht eingegangen, weil diese zur Verfügung gestellt wurden.

Tabelle 13: Massen des Glührückstands

Probe	Glührückstand [mg]
Blindwert 1	2,92
Blindwert 2	2,89
Blindwert 2	2,91
J 1 VL	2,62
J 1	0,92
J 2	0,50 geschätzt
J 3	0,50 geschätzt
J 4	0,20 geschätzt
L 1	1,54
D 1	3,12
D 2	2,66

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der AMS-Messung dargestellt. Für die Proben J 1, J 4 und D 1 konnten keine Ergebnisse ermittelt werden.

Tabelle 14: Ergebnisse der AMS-Messung

Probe	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$	Fehler
Bld 1	$3,26 \cdot 10^{-15}$	$4,33 \cdot 10^{-16}$
Bld 2	$1,33 \cdot 10^{-15}$	$2,69 \cdot 10^{-16}$
Bld 3	$1,22 \cdot 10^{-15}$	$2,51 \cdot 10^{-16}$
Std 1 ($6,320 \cdot 10^{-12}$)	$6,18 \cdot 10^{-12}$	$9,60 \cdot 10^{-14}$
Std 2 ($6,320 \cdot 10^{-12}$)	$6,12 \cdot 10^{-12}$	$9,54 \cdot 10^{-14}$
Std 3 ($5,349 \cdot 10^{-13}$)	$5,67 \cdot 10^{-13}$	$1,04 \cdot 10^{-14}$
J 1 VL	$1,90 \cdot 10^{-11}$	$6,36 \cdot 10^{-13}$
J 1	n. b.	n. b.
J 2	$1,10 \cdot 10^{-11}$	$3,59 \cdot 10^{-13}$
J 3	$9,51 \cdot 10^{-12}$	$3,09 \cdot 10^{-13}$
J 4	n. b.	n. b.
L 1	$3,41 \cdot 10^{-12}$	$1,31 \cdot 10^{-13}$
D 1	n. b.	n. b.
D 2	$7,55 \cdot 10^{-13}$	$2,59 \cdot 10^{-14}$

6.3.2 Bestimmung des Verhältnisses $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$

Aus den zeitlich korrigierten ^7Be -Aktivitäten der Extrakte **5** und **7** konnte die Anzahl der ^7Be -Atome nach Formel (6) ermittelt werden (s. Tab. 15). Für diese Berechnung wurde für die Probe J 1 VL die Aktivität des Extrakts J 1 verwendet. Die sehr unterschiedlichen Werte für die

Anzahl der ${}^7\text{Be}$ Atome können damit erklärt werden, dass bei der vorherigen Aufreinigung Aliquote verwendet wurden.

$${}^7\text{Be} = \frac{A}{\lambda} \quad (6)$$

$${}^{10}\text{Be}/{}^7\text{Be} = \frac{\left(\frac{m(\text{Std. } {}^9\text{Be})}{M(\text{Std. } {}^9\text{Be})} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}\right) \cdot {}^{10}\text{Be}/{}^9\text{Be}}{{}^7\text{Be}} \quad (7)$$

Mit Hilfe des durch die AMS bestimmten Verhältnisses an ${}^{10}\text{Be}/{}^9\text{Be}$ und der durch die γ -Spektrometrie ermittelten Anzahl an ${}^7\text{Be}$ Atomen wurde das Verhältnis ${}^{10}\text{Be}/{}^7\text{Be}$ nach Formel (7) bestimmt, wie Tabelle 15 zu entnehmen ist. Der Wert der Probe J 1 VL weicht, aufgrund des ${}^{10}\text{Be}/{}^9\text{Be}$ Verhältnisses, deutlich ab. Daher findet er in der Ergebniserfassung keine weitere Berücksichtigung.

Tabelle 15: Anzahl ${}^7\text{Be}$ nach Zeitkorrektur, daraus ermitteltes Verhältnis ${}^{10}\text{Be}/{}^7\text{Be}$

Probe	${}^7\text{Be}$ Atome	Fehler ${}^7\text{Be}$ Atome	${}^{10}\text{Be}/{}^7\text{Be}$	Fehler ${}^{10}\text{Be}/{}^7\text{Be}$
J 1	$4,70 \cdot 10^7$	$2,64 \cdot 10^6$	n. b.	n. b.
J 1 VL	$4,70 \cdot 10^7$	$2,64 \cdot 10^6$	26,99	2,42
J 2	$4,43 \cdot 10^7$	$4,30 \cdot 10^6$	16,61	2,16
J 3	$3,92 \cdot 10^7$	$2,31 \cdot 10^6$	16,23	1,98
J 4	$4,75 \cdot 10^7$	$4,04 \cdot 10^6$	n. b.	n. b.
L 1	$5,29 \cdot 10^7$	$3,82 \cdot 10^6$	4,31	0,48
D 1	$7,10 \cdot 10^6$	$5,76 \cdot 10^6$	n. b.	n. b.
D 2	$1,13 \cdot 10^7$	$5,60 \cdot 10^6$	4,45	2,35

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der ermittelten Verhältnisse ${}^{10}\text{Be}/{}^7\text{Be}$ noch einmal übersichtlich dargestellt. Aus den Werten J 2 und J 3 wird ein Mittelwert gebildet. Für die Kläranlage am Standort J ergibt sich ein Verhältniswert von $16,42 \pm 2,07$. Für die beiden anderen Standorte D und L wurde jeweils ein Messwert erhalten. Beide liegen dicht beieinander. Für Standort D ergibt sich ein sehr großer Fehler von 52,8 %.

Tabelle 16: Ermittelte Verhältnisse für ${}^{10}\text{Be}/{}^7\text{Be}$, Werte für J 2 und J 3 gemittelt

Kläranlage	Verhältnis ${}^{10}\text{Be}/{}^7\text{Be}$
Standort J	$16,42 \pm 2,07$
Standort D	$4,45 \pm 2,35$
Standort L	$4,31 \pm 0,48$

7. Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit, die Bestimmung von ^7Be und ^{10}Be in Klärschlamm, wurde erreicht. Es wurden drei Kläranlagen untersucht. Aus dem zur Verfügung gestellten Probenmaterial konnten insgesamt sieben Klärschlammproben und eine Ascheprobe generiert werden. Im weiteren Verlauf kam eine achte Probe hinzu, die aus dem Vorlauf der Säulenchromatographie gewonnen wurde.

Tabelle 1: Probenzuordnung

Probenbezeichnung	Kläranlage
D 1, D 2, Asche	Standort D
L, später wurde die Probe geteilt → L 1 und L 2	Standort L
J 1, J 2, J 3 und J 4, später J 1 VL	Standort J

Der Feststoffanteil der Klärschlämme **1** lag zwischen 1,6 % und 5,8 %. Es war nötig, die Schlämme zu trocknen, um den Gehalt von ^7Be γ -spektrometrisch analysieren zu können. Die Selbstabsorption wurde auf die Weise gesenkt, so dass deutlich höhere Aktivitäten gemessen wurden. Außerdem wurde so eine definierte Geometrie erreicht. Die spezifischen Aktivitäten des ^7Be der Trockenschlämme **2** variierten zwischen den einzelnen Proben zwischen < 100 und 301 Bq/kg . Für die Kläranlage am Standort L konnte lediglich eine Probe generiert werden, daher handelt es sich um eine Stichprobe. Für die vier Proben der Kläranlage des Standortes J wurden spezifische Aktivitäten des ^7Be von $203 - 206 \text{ Bq/kg}$ ermittelt, die innerhalb der Fehlergrenzen von 11,3 % liegen. Diese sind somit reproduzierbar. Die Messwerte für den getrockneten Klärschlamm **2** an Standort D lagen nahe an der Nachweisgrenze. Dies begründet sich damit, dass sich ein hoher Gewerbeanteil im Einzugsgebiet dieser Kläranlage befindet. So ist der Anteil an Oberflächenwasser geringer als bei den verglichenen Anlagen.

Tabelle 17: Überblick der (spez.) Aktivitäten, gemittelt

Kläranlage	Aktivitäten [Bq] (gemittelt)	Spez. Aktivitäten [Bq/kg] (gemittelt)
Standort 1	$< 1,5$	< 100
Standort 2	$18,3 \pm 0,7$	301 ± 17
Standort 3	$5,8 \pm 0,6$	205 ± 27

Die Aktivität der Klärschlammprobe **4** war mit $6,4 \pm 0,6 \text{ Bq}$ deutlich höher als die des Klärschlammes dieser Kläranlage ($< 1,5 \text{ Bq}$). Wenn man jedoch die spezifischen Aktivitäten

betrachtet, stellt man fest, dass diese bei der Asche (114 ± 13) nicht signifikant höher, sondern ähnlich dem des Klärschlammes sind (< 100 Bq/kg). Bei der Verbrennung werden die organischen Bestandteile des Klärschlammes zerstört, während das Beryllium in der Asche verbleibt. Gleichzeitig erhöht sich das Gewicht, so dass die spezifische Aktivität kaum steigt. Die Extraktion des ^7Be mit Salzsäure aus der Asche **3** war nicht erfolgreich. Die Aktivität im Rückstand betrug $6,4 \pm 0,6$ Bq. Im Extrakt war keine Aktivität messbar. Es ist anzunehmen, dass durch die hohen Temperaturen bei der Verbrennung Berylliumoxid gebildet wurde, welches ähnlich dem Al_2O_3 selbst in konzentrierten Säuren unlöslich ist. ^[24] Aus den Klärschlämmen **2** konnten mit diesem Verfahren jedoch Ausbeuten $> 79\%$ erzielt werden. Damit kann die Ausbeute in Bezug zu früheren Arbeiten noch erhöht werden (72 %). ^[20] Es galt die Frage zu klären, ob mit dem Extraktionsmittel Ammoniumhydrogendifluorid als spezifisches Extraktionsmittel die Ausbeute weiter erhöht und die Schwierigkeiten in der Abtrennung des organischen Materials vermindert werden können. Beides ist zu verneinen. Aus der Salzsäure wurden Ausbeuten von 79 % erhalten. Im Gegensatz dazu lag die Ausbeute mit Ammoniumhydrogendifluorid bei 73 %, siehe Tabelle 18.

Tabelle 18: Überblick der Ausbeuten in Abhängigkeit des Extraktionsmittels

Probe	Extraktionsmittel HCl, Ausbeute [%]	Probe	Extraktionsmittel NH_4HF_2 , Ausbeute [%]
J 1	76	J 2	74
J 3	79	J 4	68
L 1	66	L 2	n. b.
D 1	n. b.	D 2	n. b.

Die Handhabung von Ammoniumhydrogendifluorid ist problematisch, da das Reagenz giftig und ätzend ist. Es kann nicht in Glasgefäßen gearbeitet werden. Zudem kommt ein weiterer Arbeitsschritt hinzu, um die Fluorid-Ionen zu entfernen. Auch die Abtrennung der organischen Matrix erwies sich als problematisch, da selbst Filtration unter vermindertem Druck sowie Zentrifugation bei der Probe des Standorts L nicht zum Erfolg führte. Die weitere Bearbeitung dieser Probe musste abgebrochen werden. Da auch die Ausbeuten geringer waren, wurden keine weiteren Versuche durchgeführt. Von den getesteten Extraktionsmitteln ist Salzsäure das am besten geeignete Extraktionsmittel zur Behandlung von Klärschlamm.

Die chromatographische Aufreinigung hat gute Ergebnisse gezeigt, so dass im weiteren Verlauf die gewünschte Fällung als Berylliumhydroxid sichergestellt werden konnte. Bei den Proben L 1 und J 1 gab es Verluste des Berylliums im Eluat von 40 % und 48 %. Grund hierfür dürfte

die Kapazitätsüberschreitung des Ionenaustauschers gewesen sein. Daher wurden alle weiteren Aufreinigungen mit einem Aliquot durchgeführt. Die Verluste im Vorlauf sowie der Einsatz der Aliquote war nebensächlich, weil durch die AMS-Messung Verhältnisse bestimmt wurden. Quantitative Arbeitsweisen waren nicht erforderlich.

Bei der Analyse am CologneAMS konnten 5 von 8 Messungen erfolgreich durchgeführt werden. Drei Analysen führten zu keinem Ergebnis. Für J 1 ist ein Fehler in der Befüllung des Analysengefäßes zu nennen. Es wird vermutet, dass die Menge der Probensubstanz bei J 4 zu gering war, um eine Analyse durchzuführen. Warum Probe D 2 nicht bestimmt werden konnte, bleibt unklar.

Auffällig ist, dass das $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Verhältnis der Probe J 1 VL mit $1,90 \cdot 10^{-11}$ deutlich von den Proben J 2 mit $1,10 \cdot 10^{-11}$ und J 3 mit $9,51 \cdot 10^{-12}$ abweicht. Das bedeutet, dass es innerhalb der Probenvorbereitung entweder zu einer Zunahme von ^{10}Be oder zu einer Abnahme von ^9Be gekommen sein muss. Isotopeneffekte bei der chromatographischen Aufreinigung werden ausgeschlossen, weil die Massenunterschiede zwischen ^9Be und ^{10}Be gering sind. Eine Verunreinigung mit ^{10}Be kann ebenfalls ausgeschlossen werden, weil lediglich mit natürlichen ^{10}Be Aktivitäten gearbeitet wurde. Der Messwert für die Probe J 1 VL kann nicht erklärt werden.

Die erzielten AMS Ergebnisse, die Verhältnisse $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$, sind für die Kläranlage am Standort J mit $16,61 \pm 2,16$ und $16,23 \pm 1,98$ reproduzierbar und liegen innerhalb der Messungenauigkeit von 13,0% - 13,4%. Der Wert der Probe J 1 VL weicht, aufgrund des $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ Verhältnisses, deutlich ab. Daher findet er keine weitere Berücksichtigung. Für die Kläranlage am Standort D und L wurde nur je ein Messwert erhalten. Diese liegen allerdings mit Werten von $4,45 \pm 2,35$ und $4,31 \pm 0,48$ dicht beieinander. Eine Übersicht zeigt Tabelle 19. Die bestimmten Verhältnisse von $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ reihen sich gut in die Literaturwerte zwischen 1,5 und 5,6 ein. ^[3,4,19]

Tabelle 19: Ermittelte Verhältnisse für $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$

Kläranlage	Verhältnis $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$
Standort D	$4,45 \pm 2,35$
Standort L	$4,31 \pm 0,48$
Standort J	$16,23 \pm 1,98$
	$16,61 \pm 2,16$
Standort J gemittelt	$16,42 \pm 2,07$

Da die Aktivität für die Kläranlage am Standort D nahe an der Nachweisgrenze liegt, ist der Fehler von 52,8 % sehr groß. Es ist zu erwähnen, dass der generell hohe prozentuale Fehler durch die γ -spektrometrische Bestimmung der Aktivitäten begründet ist.

Das Verhältnis von $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ am Standort J ist mit durchschnittlich 16,42 annähernd viermal so hoch, wie das der beiden anderen Standorte. Es kann geschlussfolgert werden, dass ^7Be abgeklungen ist. Über die Verweildauer bis zur Probenahme bzw. der Fließgeschwindigkeit außerhalb der Kläranlage kann allerdings keine Aussage gemacht werden. Möglicherweise gab es im Einzugsgebiet der Kläranlage des Standort J eine längere Trockenphase, so dass die gebildeten Isotope längere Zeit nicht transportiert wurden.

Durch die Bestimmung der Halbwertszeit wurde sichergestellt, dass es sich bei dem bestimmten Nuklid bei der Energie von 477,6 keV tatsächlich um ^7Be handelt.

8. Ausblick

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurde erfolgreich das Verhältnis $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ bestimmt. Allerdings wäre wünschenswert, dass, ausgehend von dieser Arbeit, weitere Studien durchgeführt werden. Diese könnten verschiedene Zielsetzungen haben. Zum einen wäre es von Interesse zu wissen, ob das ermittelte Verhältnis $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ auch in anderen Klärschlämmen zu finden ist. Dazu sollten die Messungen auf weitere Kläranlagen ausgeweitet werden. Ein anderer Ansatz wäre, Klärschlamm einer einzigen Kläranlage im jahreszeitlichen Verlauf zu beproben. So könnte die Frage beantwortet werden, inwiefern sich das Wetter bzw. die Jahreszeiten auf das Verhältnis $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ in dieser Region auswirkt. Die Hinzunahme von Wetterdaten könnte unterstützend einfließen. Es ist anzunehmen, dass die höchsten Beryllium-Konzentrationen im Spätsommer gemessen werden. Innerhalb dieser Thematik wäre für weitere Proben Standort J zu bevorzugen. Die spezifische Aktivität ist dort mit durchschnittlich 205 Bq/kg zwar nicht so hoch wie die der Proben von Standort L (301 Bq/kg). Allerdings ist die Aufarbeitung weniger problematisch, weil der Anteil der organischen Matrix geringer ist. Die Proben von Standort D weisen sehr niedrige Aktivitäten und damit verbunden einen hohen Fehlerwert auf. Da das Einzugsgebiet der Kläranlage industriell geprägt ist und dadurch wenig Oberflächenwasser anfällt, sind auch in Zukunft keine besseren Ergebnisse zu erwarten. Das Extraktionsmittel der Wahl ist Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/l}$). Bei der Probenaufarbeitung bietet es sich an, vor der chromatographischen Trennung zu zentrifugieren und den Überstand zu verwenden. Um grundsätzlich die Messungenauigkeit zu reduzieren, sollte eine längere Messzeit in Betracht gezogen werden.

9. Abkürzungsverzeichnis

a	Spezifische Aktivität [Bq/kg]
A	Aktivität [Bq]
AMS	Accelerator Mass Spectrometry
Bq	Bequerel [s^{-1}]
c	Stoffmengenkonzentration [mol/l]
ϵ	Detektoreffizienz
EC	Electroncapture
HL	Hauptlauf
I	Intensität
I_γ	Emissionswahrscheinlichkeit in %
keV	Kiloelektronenvolt
λ	Zerfallskonstante
m	Masse
m_{nass}	Feuchtmasse
m_{trocken}	Trockenmasse
M	Molare Masse
NL	Nachlauf
n. a.	nicht analysierbar
n. b.	nicht bestimmbar
PE	Polyethylen
rpm	Drehungen pro Minute
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
V	Volumen
VL	Vorlauf
Z	Zählrate [s^{-1}]
Z_0	Zählrate [s^{-1}] zum Zeitpunkt 0
Z_t	Zählrate [s^{-1}] zum Zeitpunkt t

10. Literatur

- [1] Dibb et al, Estimation of stratospheric input to the arctic troposphere: ^7Be and ^{10}Be in aerosols at Alert, Canada, J Geophys Res, 99, **1994**, 12855
- [2] Masarik, an updated simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere, J Geophys Res, 114, **2009**, D11103
- [3] Raisbeck et al, Cosmogenic $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ as a probe of atmospheric transport processes, Geophys Res Lett, 8, **1981**, 1015
- [4] Dibb et al, Estimation of stratospheric input to the arctic troposphere: ^7Be and ^{10}Be in aerosols at Alert, Canada, J Geophys Res, 99, D6, **1994**, 12855
- [5] Koch, Rind, Beryllium 10/beryllium 7 as a tracer of stratospheric transport, J Geophys Res, 103, **1998**, 3907
- [6] Korschinek et al, A new value for the half-life of ^{10}Be by heavy-ion elastic recoil detection and liquid scintillation counting, Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B, 268 (2), **2010**, 187
- [7] Chmeleff, et al, Determination of the ^{10}Be half-life by multicollector ICP-MS and liquid scintillation counting, Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B, 268, **2010**, 192
- [8] Schimmelpfennig, A chronology of Holocene and Little Ice Age glacier culminations of the Steingletscher, Central Alps, Switzerland, based on high-sensitivity beryllium-10 moraine dating, Earth Planet Sc Lett, 393, **2014**, 220
- [9] Tilley et al, Energy levels of light nuclei A=5, 6, 7, Nucl. Phys A 708 (3), **2002**, 163.
- [10] Hohwieler, Beryllium-7 als neuer Tracer in der hydrologischen Prozessforschung – eine Machbarkeitsstudie, Institut für Hydrologie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau **2015**
- [11] Kaste et al, beryllium-7 in soils and vegetation along an arid precipitation gradient in Owens Valley, California, Geophys Res Lett, 38, **2011**, L09401,
- [12] Fitfield et al, Accelerator mass spectrometry of the planetary elements, Nucl Instrum Methrum Phys Res Sect B-Beam Interations with Materials and Atoms, 117, **1996**, 295

- [13] Merchel, Herpers, An update on radiochemical separation techniques for the determination of long-lived radionuclides via accelerator mass spectrometry. *Radiochim Acta*, 84 (4), **1999**, 215
- [14] Querfeld et al, Low-cost production of a ^7Be tracer from rainwater and purification: preliminary results, *J Radionanal Nucl Chem*, 314, **2017**, 521
- [15] www.cologneams.uni-koeln.de, abgerufen am 21.01.2020
- [16] Landis, Renshaw, Kaste, Measurement of ^7Be in soils and sediments by gamma spectroscopy, *Chem Geol*, 291, **2012**, 175
- [17] Roberg, Herstellung und Charakterisierung eines Beryllium-7 Tracers aus Regenwasser, Fakultät für Mathematik und Physik, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover **2016**
- [18] Liskien, Paulsen, Neutron production cross sections and energies for the reactions $^7\text{Li} (p,n) ^7\text{Be}$ and $^7\text{Li} (p,n)^7\text{Be}^*$, *Atom Data Nucl Data*, 15 (1), 1975 57
- [19] Tiessen et al, Accelerator mass spectrometry (AMS) for beryllium-7 measurements in smallest rainwater samples, *J. radioanal. nucl. Ch.*, 319, **2019**, 965.
- [20] Arnold, Al-Salih, Beryllium-7 Produced by Cosmic Rays, *Science*, 121, **1955**, 451
- [21] Roemer, Radiochemische Untersuchung von Düngemitteln und Klärschlämmen, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität zu Köln **2018**
- [22] Roggendorf, Extraktion von Beryllium-7 aus Klärschlämmen, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität zu Köln **2018**
- [23] Nagai, W. Tada, T. Kobayashi, Production rates of ^7Be and ^{10}Be in the Atmosphere, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, **2000**, 796
- [24] Holleman, Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage **1995**, de Gruyter, Berlin

11. Abbildungsverzeichnis

Tabelle 1: Probenzuordnung	14
Tabelle 2: Übersicht der Massen und der Art der Zerkleinerung	16
Tabelle 3: Bestimmung der Halbwertszeit: Intensität in Abhängigkeit der Zeit	18
Tabelle 4: Probenanteil zur Säulentrennung.....	21
Tabelle 5: Übersicht der Säurenstärke und -menge zur chromatographischen Aufreinigung	23
Tabelle 6: Übersicht der (spez.) Aktivitäten der γ -Spektroskopie bezogen auf die Feuchtmasse	25
Tabelle 7: Übersicht der (spez.) Aktivität der γ -Spektrometrie bezogen auf die Trockenmassee	26
Tabelle 8: Übersicht der Massen, der Feststoffanteile und der Art der Zerkleinerung	26
Tabelle 9: Gewichtsverteilung - Exakt, Rückstand.....	28
Tabelle 10: Ergebnisse der γ -Spektrometrie, Ausbeute in %.....	28
Tabelle 11: Gewichtsverteilung Extrakt, Rückstand.....	29
Tabelle 12: Ergebnisse der γ -Spektrometrie, Ausbeuten in %.....	29
Tabelle 13: Massen des Glührückstands.....	32
Tabelle 14: Ergebnisse der AMS-Messung	32
Tabelle 15: Anzahl ^7Be nach Zeitkorrektur, daraus ermitteltes Verhältnis $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$.	33
Tabelle 16: Ermittelte Verhältnisse für $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$, Werte für J 2 und J 3 gemittelt.....	33
Tabelle 17: Überblick der (spez.) Aktivitäten, gemittelt.....	34
Tabelle 18: Überblick der Ausbeuten in Abhängigkeit des Extraktionsmittels	35
Tabelle 19: Ermittelte Verhältnisse für $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$	36
Tabelle 20: Detektoreffizienz	44
Abbildung 1: Panoramaaufnahme des 6 MV CologneAMS ^[15]	7
Abbildung 2: Zerfallsschema für ^7Be ^[17]	8
Abbildung 3: γ -Spektrum des Klärschlammes von Standort L	12
Abbildung 4: Bestimmung der Effizienz für die Messung <i>Berlin</i>	13

Abbildung 5: Probenvorbereitung - ein Überblick	15
Abbildung 6: Getrockneter Klärschlamm am Standort D –	17
Abbildung 7: Getrockneter Klärschlamm am Standort L.....	17
Abbildung 8: Getrockneter Klärschlamm am Standort J.....	17
Abbildung 9: Halbwertszeitbestimmung bei 477,6 keV	18
Abbildung 10: Quarztiegel mit Glührückstand.....	24
Abbildung 11: Säulentrennung 1: Wiederfindung des ^7Be nach Elution über Dowex [®] 50 W-X8 in %.....	30
Abbildung 12: Säulentrennung 2: Wiederfindung des ^7Be nach Elution über Triskem [®] LN-Resin in %.....	31

12. Anhang

12.1 Rohdaten

12.1.1 γ -Spektrometrie

Tabelle 20: Detektoreffizienz

Proben- bezeichnung	Counts/Fehler	Messzeit [s]	λ	Datum der Messung
¹³⁷ Cs	10278361 \pm 4663	3414	$7,30 \cdot 10^{-10}$	24.01.2020
¹⁵² Eu	147372 \pm 526	3630	$1,62 \cdot 10^{-9}$	22.01.2020
Proben- bezeichnung	A ₀ [kBq]	Fehler A [%]	Bezugsdatum	
¹³⁷ Cs	433	4	01.08.1996	
¹⁵² Eu	85,8	2	01.01.1978	

Tabelle 21: Rohdaten der unbehandelten Klärschlämme

Proben- bezeichnung	Counts/Fehler	Messzeit [s]	Masse [kg] (nass)	Datum der Messung
1 ua D	9 \pm 56	79200	0,106	11.10.2019
1 ub D	---	79200	0,111	16.10.2019
2 ua D	---	79200	0,114	17.10.2019
3 ua L	45 \pm 48	79200	0,122	14.10.2019
4 ua L	102 \pm 44	79200	0,108	18.10.2019
5 ua J	312 \pm 54	79200	0,099	15.10.2019
6 ua J	375 \pm 58	79200	0,118	21.10.2019

Tabelle 22: Rohdaten der getrockneten Klärschlämme

Proben- bezeichnung	Counts/Fehler	Messzeit [s]	Masse [kg] (trocken)	Datum der Messung
D 1	195 \pm 110	79200	0,016	15.11.2019
D 2	112 \pm 90	79200	0,016	18.11.2019
L	2265 \pm 88	79200	0,061	07.11.2019
J 1	711 \pm 63	79200	0,028	05.11.2019
J 2	686 \pm 80	79200	0,027	06.11.2019
J 3	709 \pm 64	79200	0,028	08.11.2019
J 4	728 \pm 59	79200	0,029	09.11.2019

Tabelle 23: Rohdaten der Extraktion aus Salzsäure

Probenbezeichnung	Counts/Fehler	Messzeit [s]	Masse [kg] (trocken)	Datum der Messung
J 1 Filtrat tr.	873 ± 49	79200	0,16	18.11.2019
J 1 Rückstand	273 ± 44	79200	0,16	14.11.2019
J 3 Filtrat tr.	728 ± 65	79200	0,009	22.11.2019
J 3 Rückstand	199 ± 43	79200	0,019	28.11.2019
D 1 Filtrat tr.	132 ± 107	79200	0,003	30.11.2019
D 1 Rückstand	---	79200	0,009	02.01.2020
L 1 Filtrat tr.	983 ± 71	79200	0,01	03.12.2019
L 1 Rückstand	523 ± 87	79200	0,019	16.12.2019

Tabelle 24: Rohdaten der Extraktion aus Ammoniumhydrogendifluorid

Probebezeichnung	Counts/Fehler	Messzeit [s]	Masse [kg] (trocken)	Datum der Messung
J 2 Filtrat tr.	823 ± 80	79200	0,007	20.11.2019
J 2 Rückstand	907 ± 92	237608	0,022	26.11.2019
J 4 Filtrat tr.	883 ± 75	79200	0,003	27.11.2019
J 4 Rückstand	416 ± 51	79200	0,022	29.11.2019
D 2 Filtrat tr.	211 ± 107	79200	0,001	04.12.2019
D 2 Rückstand	---	79200	0,014	03.01.2020
L 2 Filtrat tr.	n. a.			
L 2 Rückstand	n. a.			

Tabelle 25: Rohdaten der Elution über Dowex® 50W-X8: Vorlauf

Probe	Counts/Fehler	Messzeit [s]	Datum der Messung
Dowex J 1 VL	250 ± 60	79200	09.12.2019
Dowex J 2 VL	---	79200	08.12.2019
Dowex J 3 VL	---	79200	10.12.2019
Dowex J 4 VL	---	79200	09.12.2019
Dowex L 1 VL	197 ± 47	79200	10.12.2019
Dowex D 1 VL	---	79200	07.01.2020
Dowex D 2 VL	---	79200	13.12.2019
Dowex (J 1 VL) VL	---	79200	06.01.2020

Tabelle 26: Rohdaten der Elution über Dowex® 50W-X8: Nachlauf

Probe	Counts/Fehler	Messzeit [s]	Datum der Messung
Dowex J 1 NL	---	79200	09.12.2019
Dowex J 2 NL	---	79200	08.12.2019
Dowex J 3 NL	---	63000	11.12.2019
Dowex J 4 NL	---	62670	12.12.2019
Dowex L 1 NL	---	27000	11.12.2019
Dowex D 1 NL	---	79200	13.12.2020
Dowex D 2 NL	---	79200	07.12.2019
Dowex (J 1 VL) NL	---	79200	15.12.2019

Tabelle 27: Rohdaten der Elution über Triskem® LN-Resin: Vorlauf

Probe	Counts/Fehler	Messzeit [s]	Datum der Messung
J 1 VL	---	79200	15.12.2019
J 2 VL	---	58000	17.12.2019
J 3 VL	---	23349	13.12.2019
J 4 VL	---	62670	19.12.2019
L 1 VL	---	59448	14.12.2019
D 1 VL	---	79200	16.12.2020
D 2 VL	---	79200	09.01.2020
(J 1 VL) VL	---	79200	06.01.2020

Tabelle 28: Rohdaten der Elution über Triskem® LN-Resin: Nachlauf

Probe	Counts/Fehler	Messzeit [s]	Datum der Messung
J 1 NL	---	79200	23.12.2019
J 2 NL	---	79200	09.12.2019
J 3 NL	---	63000	17.12.2019
J 4 NL	---	62670	23.12.2019
L 1 NL	---	27000	18.12.2019
D 1 NL	---	79200	18.12.2020
D 2 NL	---	79200	10.01.2020
(J 1 VL) NL	---	79200	07.01.2020

Tabelle 29: Rohdaten der Klärasche für die Halbwertsbestimmung

Asche	Counts/Fehler	Messzeit [s]	Datum der Messung
Asche 1	495 ± 100	79200	14.11.2019
Asche 2	460 ± 116	79200	21.11.2019
Asche 3	370 ± 110	79200	07.12.2019
Asche 4	251 ± 81	79200	10.01.2020

Tabelle 30: Asche; γ -Spektroskopie, Extraktion über Salzsäure

Asche	Counts/Fehler	Messzeit [s]	Datum der Messung
Asche trocken	794 \pm 79	79200	21.11.2019
Extrakt	---	79200	05.12.2019
Rückstand	787 \pm 78	79200	07.12.2019

12.1.2 AMS-Messung

Tab. 31: Rohdaten AMS-Messung

AMSid	Probe	Be10/Be9	Error	Error [%]	Current	Be10	Time [min]
S15453	J2	1,101e ⁻¹¹	3,59e ⁻¹³	3,26	5,633e ⁻⁷	29560	60
S15454	J3	9,51e ⁻¹²	3,09e ⁻¹³	3,25	9,918e ⁻⁷	44066	60
S15456	L	3,412e ⁻¹²	1,31e ⁻¹³	3,85	1,350e ⁻⁷	2206	60
S15458	D2	7,550e ⁻¹³	2,59e ⁻¹⁴	3,43	1,883e ⁻⁶	6740	60
S15459	J1 VL	1,897e ⁻¹¹	6,36e ⁻¹³	3,35	1,279e ⁻⁷	10732	55
S15460	BLK 1	3,256e ⁻¹⁵	4,33e ⁻¹⁶	13,30	4,183e ⁻⁰⁶	60	55
S15461	BLK 2	1,330e ⁻¹⁵	2,69e ⁻¹⁶	20,26	4,321e ⁻⁰⁶	25	55
S15462	BLK 3	1,216e ⁻¹⁵	2,51e ⁻¹⁶	20,66	4,507e ⁻⁰⁶	24	55
S15449	Std1 6,32e ⁻¹²	6,177e ⁻¹²	9,60e ⁻¹⁴	1,55	2,986e ⁻⁰⁶	90410	60
S15450	Std2 6,320e ⁻¹²	6,116e ⁻¹²	9,54e ⁻¹⁴	1,56	2,616e ⁻⁰⁶	78448	60
S15451	Std3 5,349e ⁻¹³	5,669e ⁻¹³	1,04e ⁻¹⁴	1,83	3,474e ⁻⁰⁶	9698	60

12.2 Protokoll zur Probenvorbereitung für die AMS – Bestimmung von ¹⁰Be/⁷Be aus Klärschlamm des Standorts J

- 500 g homogenisierten Klärschlamm bei 75 °C trocknen
- Zerkleinerung mit einem Hammer
- γ -Spektrometrie: Bestimmung ⁷Be – Nutzung als Tracer
- Extraktion des Trockenschlammes aus Salzsäure; 150 ml (c = 2 mol/l), 60 °C, 1h rühren;
- Grobtrennung über ein feines Sieb; waschen mit zweimal 10 ml Salzsäure (c = 2 mol/l)
- Filtration über Schwarzbandfilter; nachwaschen 1 mal 10 ml Salzsäure (c = 2 mol/l)
- Trocknung von Extrakt und Rückstand
- γ -Spektrometrie von Extrakt und Rückstand

- Extrakt in ca 10 ml Salzsäure (c = 1 mol/l) lösen und 1 ml ⁹Be-Träger hinzugeben
- Ca. 50% bei 2500 rps zentrifugieren
- Überstand chromatographisch aufreinigen:
 1. Dowex[®] 50W-X8 (Säule 1,5 cm Durchmesser, mit 14,5 ml Säulenmaterial befüllen)
 2. Triskem[®] LN Resin (0,8 cm Durchmesser, mit 2 ml Säulenmaterial befüllen)
 3. AG[®] 1-X8 (Säule 1,5 cm Durchmesser, mit 3 ml Säule mit Material befüllen; ohne Vorlauf, Eisen-Ionen werden abgetrennt)

Tab. 32: Übersicht der chromatographischen Trennungen

1		
Dowex[®] 50W-X8		
Schritt	V [ml]	Säure
Konditionierung	20	HCl 1 mol/l
Vorlauf	35	HCl 1 mol/l
Hauptlauf	115	HCl 1 mol/l
Reinigung	15	HCl 6 mol/l
2		
Triskem[®] LN Resin		
Schritt	V [ml]	Säure
Konditionierung	5	HNO ₃ 1 mol/l
Vorlauf	5 · 4	HNO ₃ 1 mol/l
Hauptlauf	15 · 1	HNO ₃ 4 mol/l
Reinigung	12	HNO ₃ 4 mol/l
3		
AG[®] 1-X8		
Schritt	V [ml]	Säure
Konditionierung	5	HCl 6 mol/l
Hauptlauf	6	HCl 6 mol/l

- Trockenes Eluat mit 3 ml Wasser versetzen
- Hydroxidfällung mit wenig Ammoniaklösung (25%)
- Zentrifugation bei 2500 rps
- Rückstand trocknen und später bei 800 °C glühen
- Glührückstand mit 4-facher Menge Niob versetzen
- Pressen in Targethalter/Kupferkathode

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Jessica Laabs, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema

Bestimmung von ^7Be und ^{10}Be in Klärschlamm

selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

Jessica Laabs

Köln, den 04.02.2020