

*Entwicklung und Validierung einer Analysenmethode
zur Bestimmung von ^{90}Sr im Rahmen der Datierung
von Elfenbein mittels der Radionuklide ^{14}C , ^{90}Sr und
 $^{228/232}\text{Th}$*

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrads der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der Fakultät Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Stefanie A. K. Schmied
aus *Regensburg*
Januar 2012

Promotionsgesuch eingereicht am: 19.01.2012
Die Arbeit wurde angeleitet von: Dr. Robert Schupfner
Prüfungsausschuß:
Vorsitzender: Prof. Dr. Frank-Michael Matysik
Erstgutachter: Prof. Dr. Otto S. Wolfbeis
Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim Wegener
Drittprüfer: Prof. Dr. Manfred Scheer

Für alle, die sie lesen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Rahmenbedingungen	3
2.1. Internationale und nationale Bestimmungen des Handels mit Elfenbein . . .	3
2.2. Grenzen der ^{14}C -Datierungsmethode	4
2.3. Quelle des ^{90}Sr in der Biosphäre und Eignung für die Altersbestimmung .	5
2.4. Beschaffenheit des Elfenbeins	7
3. Theoretische Grundlagen	8
3.1. Radioaktivität, Grundbegriffe und Einheiten	8
3.2. Vergleich von Detektionsmethoden	10
3.2.1. Detektion des $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ und ^{210}Pb	10
3.2.2. Detektion des ^{227}Th und ^{63}Ni	11
3.2.3. Detektion der γ -Quanten mit Reinstgermaniumdetektoren für die Dekontaminationsversuche	11
3.3. Vergleich der Analysenmethoden	12
3.3.1. Ionenaustauschchromatographie	12
3.3.2. Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie für die Bestimmung des Elementgehalts an Blei und Nickel	12
3.3.3. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plas- ma für die Bestimmung des Kaliumgehalts	13
4. Entwicklung und Validierung einer Analysenmethode zur Bestimmung von ^{90}Sr und $^{228/232}\text{Th}$ in Elfenbein	15
4.1. Bisherige Methode	15
4.2. Bestimmung des Elutionsbereichs des Strontiums	17
4.3. Elutionsbereich des Strontiums in Abhängigkeit von der Calciummasse .	19
4.4. Chemische Ausbeute bei der Elution und Selektivität	24
4.5. Dekontamination Kalium	26
4.5.1. Elutionsbereich des Kaliums	27
4.5.2. Bestimmung des Kaliumgehalts im Strontiummeßpräparat	29
4.6. Elutionsbereich des Thoriums und Kombination der Strontium- und Tho- riumanalytik	32
4.6.1. Bestimmung des Elutionsbereichs des Thoriums	33

4.6.2. Kombinationsversuche	36
4.7. Kalibrierung und Qualitätssicherung des Gasdurchflußzählers	39
4.8. Blindwerte	41
4.9. Validierung der entwickelten Analysenmethode mithilfe eines zertifizierten Standardreferenzmaterials	42
5. Anwendung der Analysenmethode	45
5.1. Unabhängig datierte Proben	45
5.2. Unbekannte Proben	49
5.3. Antiquitäten	51
5.4. Verteilung des ⁹⁰ Sr in einem ganzen Stoßzahn	53
5.5. Übertragbarkeit der Methode auf andere tierische Gewebe	55
5.5.1. Rhinoceroshorn	55
5.5.2. Schildpatt	56
6. Screening des Elfenbeins auf ⁶³Ni und ²¹⁰Pb	57
6.1. Hintergrund	57
6.2. ⁶³ Ni	57
6.3. ²¹⁰ Pb	59
7. Zusammenfassung	64
A. Literaturverzeichnis	66
B. Abbildungsverzeichnis	70
C. Tabellenverzeichnis	72
D. Publikationen	74
E. Analysenvorschrift	75
F. Verwendete Chemikalien und Geräte	83
G. Danksagung	85
H. Erklärung	87

1. Einleitung

Die Datierung von Elfenbein aus dem 20. Jahrhundert mittels der Radiokarbonmethode ist mit dem Problem konfrontiert, daß bestimmte Analysenergebnisse die untersuchte Probe nicht eindeutig klassifizieren können. Diese Problematik kann mit der Bestimmung weiterer Isotope in den meisten Fällen gelöst werden.

Das Radionuklid ^{90}Sr eignet sich als weiteres Isotop zur Altersbestimmung. Aus den Daten Eisenbuds von Analysen an menschlichem Knochengewebe läßt sich entnehmen, daß ^{90}Sr dort eingelagert wird [1]. Da Elfenbein eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie Knochengewebe hat [2], kann angenommen werden, daß sich ^{90}Sr auch in Elfenbein einlagert und zur Datierung herangezogen werden kann.

Für die chemische Bestimmung von ^{90}Sr in der Matrix Elfenbein ist eine sehr selektive, das Hauptstörnuklid ^{40}K quantitativ abtrennende und mit hohen Mengen an Calcium verträgliche Analysenmethode erforderlich. Nach dem Aufschluß des Rohelfenbeins muß das ^{90}Sr möglichst quantitativ und selektiv aus der calciumreichen Elfenbeinasche abgetrennt werden. Darüber hinaus sind sehr niedrige Nachweisgrenzen von unter 0,005 Bq $^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$ erforderlich [3].

Die klassischen Methoden zur Bestimmung von ^{90}Sr sind nur bedingt auf die Matrix Elfenbeinasche anwendbar. Die in [4] vorgestellten Verfahren der Leitstelle unter Verwendung von Kronenether sind zu aufwendig und nicht selektiv genug, Fällungsmethoden verkraften den hohen Calciumanteil der Matrix nicht und chromatographische Verfahren bei Raumtemperatur sind auch nicht in der Lage, das Strontium von der übrigen Matrix abzutrennen.

Milton et al. [5] und eine bereits validierte Analysenmethode für die Bestimmung von ^{90}Sr in Rohmilch [3] lieferten einen Anknüpfungspunkt für die Bestimmung von ^{90}Sr in Elfenbein. Eine weitere Problematik der Bestimmung von ^{90}Sr in Elfenbein besteht darin, daß nur eine geringe Rohelfenbeinmasse von ca. 10 g zur Verfügung steht und daher eine nachweisstarke Analytik unabdingbar ist.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die in [3] vorgestellte Methode der Bestimmung von ^{90}Sr in Elfenbein anzupassen, für diese Matrix zu optimieren und zu validieren und mit der Bestimmung des Elements Thorium zu kombinieren.

Die Bestimmung von ^{90}Sr im Rahmen der Datierung von Elfenbein stellt ein völlig neues forensisches Arbeitsgebiet dar.

Darüber hinaus soll mithilfe dieser validierten Methode und unabhängig datierten Rohelfenbeinproben eine Bombenkurve für ^{90}Sr in Elfenbein erstellt werden. Zudem wird die validierte Methode auf andere tierische Materialien, wie Rhinoceroshorn und Schildpatt, und Antiquitäten angewendet. Für eine repräsentative Probennahme soll zudem

die Verteilung des ^{90}Sr in einem ganzen Stoßzahn untersucht werden.
Um noch weitere Isotope auf die Eignung zur Altersbestimmung von Elfenbein zu testen,
wird dieses auf das Vorhandensein der Radionuklide ^{63}Ni und ^{210}Pb geprüft.

2. Rahmenbedingungen

2.1. Internationale und nationale Bestimmungen des Handels mit Elfenbein

CITES¹ ist ein internationales Abkommen, welches den internationalen Handel von wildlebenden Tier- und Pflanzenarten regelt und die Erhaltung bedrohter Tierarten zum Ziele hat. Der Konventionstext von CITES wird auch Washingtoner Artenschutzabkommen (WA) genannt. Das WA legt den Handel von Exemplaren wildlebender Tier- und Pflanzenarten fest. Dazu werden die diversen Arten aufgrund ihrer Bedrohung im Hinblick auf das Aussterben in insgesamt drei Anhänge eingeteilt. Der Afrikanische Elefant ist in den Anhängen I und II gelistet. Dabei unterliegt Anhang I den strengsten Bestimmungen und der Handel mit Teilen und Erzeugnissen der Arten in Anhang I ist nur unter Einhaltung strikter Vorschriften erlaubt. In Anhang I sind jene Arten aufgenommen, die durch den Handel vom Aussterben bedroht sind. In Anhang II sind die Arten gelistet, die derzeit noch nicht akut vom Aussterben bedroht sind, es aber sein würden, wenn der Handel mit diesen Arten nicht auch einigen Vorschriften unterliegen würde. Laut CITES-Anhängen vom 22.12.2011 ist Elfenbein des Afrikanischen Elefanten in Anhang I gelistet (Höchstschutz der Art, Ausnahmen durch Fußnoten geregelt), nur die Populationen von Botswana, Namibia, Südafrika und Simbabwe sind in Anhang II (Unterschutzstellung der Art) gelistet. Das WA trat völkerrechtlich am 01.07.1975 inkraft. [6, 7, 8, 9]

Vorliegende Arbeit befasst sich mit der Altersbestimmung von Rohelfenbein, speziell der Altersbestimmung ganzer Stoßzähne des Afrikanischen Elefanten für den kommerziellen Zweck. Dabei ist grundsätzlich zwischen dem Handel in der Europäischen Gemeinschaft (EU) und der Einfuhr in bzw. aus der Gemeinschaft zu unterscheiden. Das WA wird in der EU durch die VO 338/97 umgesetzt. Das EU-Recht ist zum Teil strikter als das WA. Bis zur Hochstufung des Afrikanischen Elefanten in Anhang I des WA am 18.01.1990 war der Handel mit Genehmigungen erlaubt. Nach Höchstschutz des Afrikanischen Elefanten darf nach CITES keine Einfuhrgenehmigung für kommerzielle Zwecke erteilt werden. Innerhalb Deutschlands gilt folgende Regelung: Elfenbein des Afrikanischen Elefanten konnte vor Unterschutzstellung der Art (in Deutschland: 26.02.1976) als sogenannter Vorerwerb ohne CITES-Dokumente und vom 26.02.1976 bis 17.08.1989 mit den erforderlichen CITES-Dokumenten zu kommerziellen Zwecken rechtmäßig in die EU eingeführt werden. Ab dem 18.01.1990 wurde die Einfuhr für Elfenbein verboten.

¹Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora

[7, 8, 9, 10]

Für die Vermarktung von Elfenbein aus Deutschland in Mitgliedstaaten der EU oder in Drittstaaten ist, sofern keine CITES-Dokumente vorliegen, demnach der 26.02.1976 das Stichdatum. Eine zuverlässige Datierungsmethode muß in der Lage sein, Elfenbein mit sehr hoher Sicherheit einem Zeitraum vor bzw. nach diesem Stichdatum zuzuordnen.

2.2. Grenzen der ^{14}C -Datierungsmethode

Für die Datierung organischer Matrices im Zeitraum von ca. 1960 bis heute eignet sich die Bestimmung des Radionuklids ^{14}C . Die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) ist die präziseste Methode für die Bestimmung von ^{14}C , welche bereits in der Altersbestimmung von Dentin und Zahnschmelz Verwendung fand [11]. ^{14}C zerfällt mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren zu stabilem ^{14}N und wird als kosmogenes Radionuklid andauernd durch Kernreaktionen in der Erdatmosphäre neu gebildet. Ein natürliches Level an ^{14}C ist mit 0,23 Bq/g stabilem Kohlenstoff somit auf der Erde stets vorhanden [12]. Dieses natürliche Level wurde durch oberirdische Kernwaffentests vor allem zwischen 1953 und 1962 stark erhöht. Insgesamt wurden etwa $2,2 \cdot 10^{17}$ Bq ^{14}C freigesetzt. [13]

Das ^{14}C verteilte sich weltweit und gelangte schlußendlich in die Nahrungskette aller Lebewesen. Sogenannte Bombenkurven, welche durch Untersuchung der Jahresringe von Bäumen entstanden, veranschaulichen das Ausmaß der Deposition von ^{14}C . Eine mögliche Einheit für das Kernwaffen- ^{14}C ist percent modern Carbon (pmC) [14]. Abbildung 2.1 zeigt eine Bombenkurve, die auf der Einheit pmC basiert. Dabei gibt es geringe Unterschiede für die nördliche und südliche Hemisphäre. Die Rohdaten basieren auf den Ergebnissen von Hua et al. [15]. Durch die Bestimmung des pmC-Werts einer Probe kann folglich das Alter dieser Probe abgeschätzt werden.

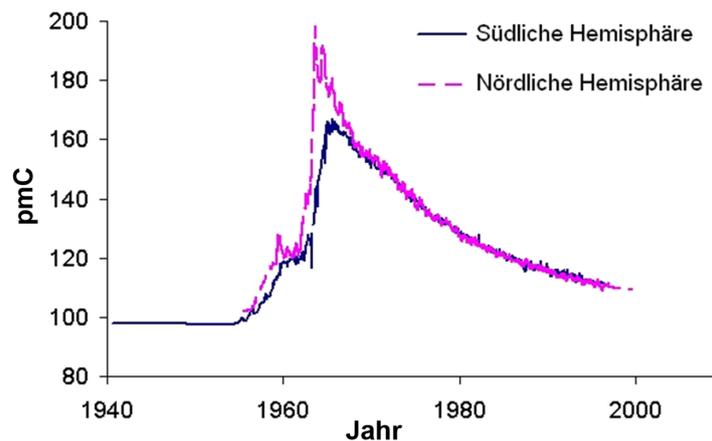


Abbildung 2.1.: Bombenkurven für die nördliche und südliche Hemisphäre [16].

Der Kurvenverlauf offenbart deutlich die Grenzen der ^{14}C -Datierungsmethode. Abbildung 2.2 veranschaulicht die Problematik bei einem pmC-Wert von 120 ± 5 .

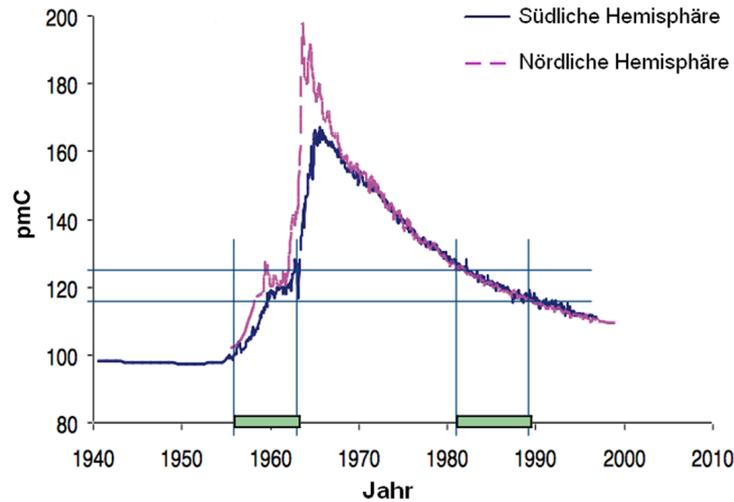


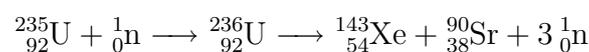
Abbildung 2.2.: Für einen pmC-Wert von 120 ± 5 resultieren zwei mögliche Zeitbereiche [17].

Ein pmC-Wert von 120 ± 5 kann zwei Zeitbereichen zugeordnet werden. Der eine erstreckt sich von etwa 1956 bis 1962, der andere von etwa 1981 bis 1990. Elfenbein aus ersterem Zeitraum wäre frei handelbar, wobei Elfenbein aus dem anderen Zeitraum es nicht wäre. Selbst die präziseste Methode für die Bestimmung von ^{14}C , die AMS, ist mit dieser Problematik konfrontiert und ist nicht in der Lage, die Probe eindeutig zu klassifizieren.

Doch mithilfe der Radionuklide ^{90}Sr , ^{228}Th und ^{232}Th können Proben, die aufgrund des Kurvenverlaufs zweideutig sind, dem wahrscheinlicheren Zeitbereich zugeordnet werden, gewiß mit einer größeren Wahrscheinlichkeit als 50%. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung von ^{90}Sr , wobei für die Arbeiten bezüglich des Thoriums auf [18] verwiesen wird.

2.3. Quelle des ^{90}Sr in der Biosphäre und Eignung für die Altersbestimmung

^{90}Sr ist ein Spaltprodukt, welches mit einer Spaltausbeute durch die Kernspaltung mit schnellen Neutronen von ^{235}U zu ca. 5% und von ^{239}Pu zu ca. 2% gebildet wird. Folgende Kernreaktion zeigt eine Möglichkeit der Entstehung von ^{90}Sr aus der Kernspaltung des ^{235}U .



Der natürliche Eintrag von ^{90}Sr aus ^{238}U in die Umwelt ist so gering, daß er vernachlässigt werden kann. [19]

Insofern ist ^{90}Sr ausschließlich durch den Kernwaffenfallout in die Umwelt gelangt. Dabei wurden nach UNSCEAR² [13] zwischen $6 \cdot 10^{17}$ Bq und $8 \cdot 10^{17}$ Bq an ^{90}Sr , vor allem im Zeitraum von 1953 bis 1962, freigesetzt. Strontium wird von Landwirbeltieren wegen seiner analogen Eigenschaften zum Calcium aufgenommen und eingelagert. 90% des vom menschlichen Organismus aufgenommenen Strontiums wird im Knochen eingelagert. Aus diesem Grund wird die spezifische Aktivität a des Radiostrontiums in der Einheit Bq $^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$ angegeben. [20]

Eisenbud beschäftigte sich mit der Bestimmung der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr in Wirbelknochen von Bewohnern New Yorks [1]. Abbildung 2.3 verdeutlicht dessen Ergebnisse.

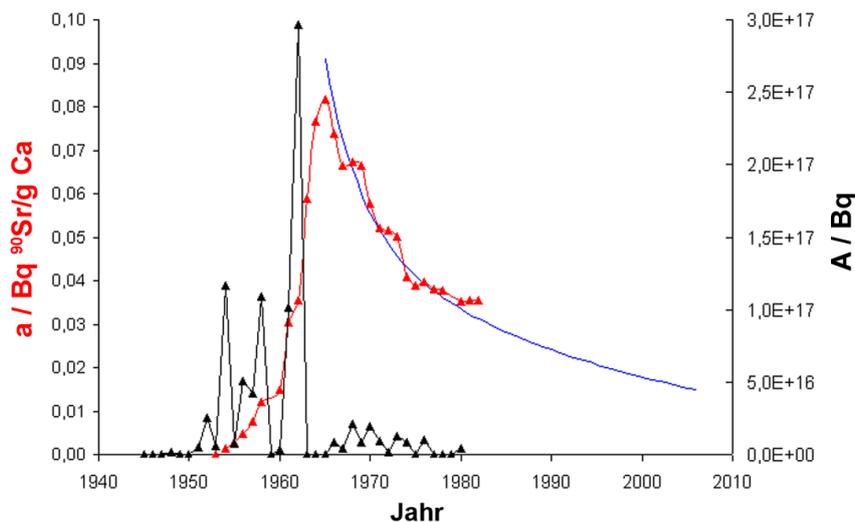


Abbildung 2.3.: ^{90}Sr : Freisetzung A und spezifische Aktivität a in Knochen von Bewohnern New Yorks. Die blaue Kurve zeigt den theoretischen Verlauf der spezifischen Aktivität a des ^{90}Sr [21].

Der Kurvenverlauf weist einen starken Anstieg der spezifischen Aktivität zwischen 1952 und 1965 bis zu einem Wert von ca. $0,08$ Bq $^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$ auf. Ab 1965 fällt die Kurve wieder ab. ^{90}Sr zerfällt mit einer Halbwertszeit von $29,12$ Jahren zum Tochternuklid ^{90}Y , welches mit einer Halbwertszeit von $2,67$ Tagen zum stabilen ^{90}Zr zerfällt. Mutter- und Tochternuklid sind reine β -Strahler und aufgrund der sehr viel niedrigeren Halbwertszeit des ^{90}Y im Gegensatz zu ^{90}Sr stellt sich ein säkulares radioaktives Gleichgewicht ein. [22]

Aufgrund der analogen chemischen Eigenschaften zum Calcium und der Ergebnisse von Eisenbud eignet sich ^{90}Sr prinzipiell für Altersbestimmungen um 1976. Der Kurvenverlauf in Abbildung 2.3 weist allerdings einen ähnlichen Verlauf zur ^{14}C -Bombenkurve in

²United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation

Abbildung 2.1 auf. Es ist daher möglich, daß sich bei bestimmten spezifischen Aktivitäten ebenfalls zwei mögliche Zeitbereiche für das Alter ergeben, von denen einer das zu analysierende Stück Elfenbein als nicht handelbar klassifiziert. Dennoch fällt die Kurve für die spezifische Aktivität von ^{90}Sr u.a. aufgrund der deutlich kürzeren Halbwertszeit des ^{90}Sr im Gegensatz zu ^{14}C steiler ab, so daß sich der zweideutige Zeitbereich verkleinert. Daher ist es möglich, daß die Bestimmung des ^{14}C zwar zweideutig ist, die Bestimmung des ^{90}Sr aber nur einen Zeitbereich der ^{14}C -Analyse zuläßt. Das Stück Elfenbein kann nun eindeutig klassifiziert werden. Für die Fälle, in denen sowohl ^{14}C als auch ^{90}Sr ein zweideutiges Ergebnis liefern, dient die Bestimmung des Verhältnisses aus den Radionukliden ^{228}Th zu ^{232}Th als weiteres Entscheidungskriterium [18].

Für die Datierung von Rohelfenbein unter Verwendung des Radionuklids ^{90}Sr ist es demnach notwendig, eine der Abbildung 2.3 analoge Bombenkurve für die Matrix Elfenbein zu erstellen. Bisherige Arbeiten beschäftigten sich ausschließlich mit der Frage nach der Herkunft von Rohelfenbein, welche aufgrund verschiedener Isotopenverhältnisse, u.a. durch Einbeziehung der Isotope ^{86}Sr und ^{87}Sr , beantwortet werden konnte [23, 24]. Die Datierung von Rohelfenbein mittels des Radionuklids ^{90}Sr stellt ein völlig neues Arbeitsgebiet dar.

2.4. Beschaffenheit des Elfenbeins

Als Elfenbein wird das Material bestimmter Tierzähne bezeichnet, in vorliegender Arbeit wurde nur das Elfenbein der Stoßzähne des Elefanten verwendet. Ein Elefant besitzt Milchzähne, die nur etwa 5 cm lang werden und nach Ende des ersten Lebensjahres ausfallen. Anschließend wachsen die eigentlichen Stoßzähne heran. Diese wachsen lebenslang und pro Jahr ca. 5 cm in die Länge. Das Material des Stoßzahns besteht hauptsächlich aus Dentin, welches zu ca. 70% aus Calciumhydroxylapatit, $\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$, zu ca. 20% aus organischen Bestandteilen, davon sind ca. 90% Collagen, und zu ca. 10% aus Wasser besteht. [25, 26, 2]

Von insgesamt 104 durchgeführten Veraschungen von Rohelfenbein laut Anhang E blieben $57\% \pm 2\%$ der Rohmasse als Elfenbeinasche übrig. De facto erhielt man einen Mittelwert von $56\% \pm 2\%$, dieser ist um die Ausbeutenverluste durch das Überführen der Elfenbeinasche in geeignete Probengefäße bedingt.

Die chemische Zusammensetzung des Elfenbeins der Stoßzähne des Elefanten erlaubt die potenzielle Einlagerung des Strontiums an Stelle des Calciums. Als Pflanzenfresser nimmt ein Elefant täglich etwa 200 kg Nahrung, z.B. Blätter, Zweige und Gräser zu sich, welche aufgrund des Kernwaffenfallouts u.a. mit ^{90}Sr kontaminiert sind [27]. Somit ist eine Aufnahme des Strontiums gewährleistet und die Datierung des Elfenbeins mittels ^{90}Sr genauerer Untersuchungen würdig.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Radioaktivität, Grundbegriffe und Einheiten

Entdeckt wurde die Radioaktivität 1896 von Henri Becquerel, als Uransalze in Abwesenheit von Licht photographische Platten schwärzten [28]. Als Radionuklide bezeichnet man Atomarten mit bestimmter Kernladungs- und Massenzahl, die instabil sind und sich unter Aussendung ionisierender Strahlung in andere Nuklide umwandeln. Dieser radioaktive Zerfall gehorcht den Gesetzen der Statistik. Gleichung 3.1 beschreibt das Gesetz des radioaktiven Zerfalls.

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (3.1)$$

Dabei steht $-dN/dt$ für die radioaktive Zerfallsrate, N für die Anzahl der Atome eines bestimmten Radionuklids und λ für die Zerfallskonstante. Die Gleichung beschreibt demnach die Geschwindigkeit einer Reaktion erster Ordnung. Die Integration der Gleichung 3.1 von N_0 bis N und 0 bis t liefert Gleichung 3.2.

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3.2)$$

Setzt man nun für λ die Beziehung $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ in Gleichung 3.2 ein, so resultiert Gleichung 3.3, wobei $t_{1/2}$ als Halbwertszeit bezeichnet wird. Die Halbwertszeit ist jene Zeit, nach der die Hälfte aller vorhandenen Kerne zerfallen ist.

$$N = N_0 e^{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t} \quad (3.3)$$

Die Aktivität A ist folgendermaßen definiert:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} N \quad (3.4)$$

Die Einheit der Aktivität ist Becquerel (Bq). 1 Bq entspricht 1 Zerfall pro Sekunde. Da die Aktivität A der Anzahl N an radioaktiven Kernen proportional ist, folgt Gleichung 3.5.

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (3.5)$$

Der Quotient aus der Aktivität A zur Masse m wird als spezifische Aktivität a bezeichnet.

$$a = \frac{A}{m} \quad (3.6)$$

Zerfällt ein Radionuklid in ein weiteres Radionuklid, so spricht man von Mutter- und Tochternuklid. Ist die Halbwertszeit λ_1 des Mutternuklids sehr viel größer als die Halbwertszeit λ_2 des Tochternuklids, wie es beim Paar $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ der Fall ist, bezeichnet man das sich einstellende Gleichgewicht als säkulär. Erfolgt zur Zeit $t = 0$ eine Abtrennung, gilt für die Anzahl N der Tochteratome:

$$N_2 = N_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (3.7)$$

Nach einer Zeit t , die etwa zehn Halbwertszeiten des Tochternuklids entspricht, hat sich radioaktives Gleichgewicht eingestellt und es gilt:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)} \quad (3.8)$$

Und somit folgt:

$$A_1 = A_2 \quad (3.9)$$

Im radioaktiven Gleichgewicht besitzen Mutter- und Tochternuklid dieselbe Aktivität. [29]

Dieser Sachverhalt trägt zu einer besseren Zählstatistik bei und erhöht die Zählrate um mehr als das Doppelte, da der physikalische Wirkungsgrad η des ^{90}Y einen größeren Wert als der des ^{90}Sr besitzt. Wartet man nach der Abtrennung des ^{90}Sr in vollem Umfang die Einstellung des säkulären Gleichgewichts vor Beginn der Messung ab, so erhöht sich die Anzahl der Counts, die detektiert werden. Dadurch sinkt die relative Standardabweichung und die Zählrate R erhöht sich, wie Gleichung 3.10 zeigt.

$$R_{90Sr} = \eta_{90Sr} \cdot A_{90Sr} + \eta_{90Y} \cdot A_{90Y} = (\eta_{90Sr} + \eta_{90Y}) \cdot A_{90Sr} \quad (3.10)$$

wobei

R = nulleffektsbereinigte Nettozählrate in ips

A = Aktivität an ^{90}Sr bzw. ^{90}Y in Bq

η = physikalischer Wirkungsgrad des ^{90}Sr bzw. ^{90}Y in ipsBq $^{-1}$

In vorliegender Arbeit wird die Messung des ^{90}Sr -Meßpräparats erst nach 14-tägiger Wartezeit gestartet. In dieser Zeit hat sich das säkuläre Gleichgewicht zu 97,4 % eingestellt. Die Tatsache, daß sich das Gleichgewicht nach 14 Tagen nicht gänzlich eingestellt hat, wird ordnungsgemäß korrigiert.

Laut Lieser [29] gibt es insgesamt acht verschiedene Zerfallsarten, wobei der β -Zerfall noch in β^- - und β^+ -Zerfall unterteilt wird. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Detektion von α -, β^- -, und γ -Strahlung, welche durch vorherige Emission von Elektronen oder Positronen durch Bildung eines angeregten Zustandes des neuen Kerns, welcher dann seine überschüssige Energie in Form von γ -Quanten abgibt, entsteht. [29]

Punkt 3.2 beschreibt die herangezogenen Techniken zur Detektion der Informationsträger.

3.2. Vergleich von Detektionsmethoden

3.2.1. Detektion des $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ und ^{210}Pb

Die Detektion der β^- -Strahlung des $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ und des ^{210}Pb erfolgte mithilfe eines Gasdurchflußzählers, da mit diesem die erforderlichen niedrigen Nachweisgrenzen erreicht werden können. β^- -Strahlung entsteht, wenn sich im Atomkern ein Neutron in ein Proton umwandelt. Dabei wird u.a. ein Elektron emittiert, welches zur Detektion dieser Zerfallsart herangezogen wird. Durch den Gasdurchflußzähler strömt ein sog. Zählgas, hier eine Mischung aus 90% Argon und 10% Methan. Das emittierte Elektron wird durch das Anlegen einer Hochspannung beschleunigt und gewinnt auf seinem Weg zur Anode so viel Energie, daß es freie Sekundärelektronen durch die Kollision mit den Gasmolekülen des Zählgases erzeugt. Dadurch entsteht ein der Anzahl der emittierten Elektronen proportionaler Stromfluß, welcher registriert wird und sich einer Zählrate R zuordnen läßt. [29]

3.2.2. Detektion des ^{227}Th und ^{63}Ni

Für die unkomplizierte Detektion der α -Strahlung des ^{227}Th und der Detektion der β^- -Strahlung des ^{63}Ni wurde ein Flüssigszintillator (LSC-Cocktail) verwendet. Das Verfahren der Flüssigszintillation (engl.: Liquid Scintillation Counting, LSC) arbeitet wie folgt: Die von den Radionukliden ausgesandte ionisierende Strahlung regt die im flüssigen Szintillator vorliegenden organischen Substanzen in höhere Zustände an, welche beim Übergang in den Grundzustand Lichtblitze erzeugen, die von Photomultipliern gesammelt, verstärkt und registriert werden. Die Bezeichnung LSC-Cocktail rührt daher, daß meist ein Gemisch aus zwei Szintillatoren benötigt wird, um die vollständige Detektion der ionisierenden Strahlung zu gewährleisten. Die Wellenlänge der emittierten Lichtblitze stimmt nicht immer mit den Eigenschaften des Photomultipliers überein, so daß ein zweiter Szintillator Verwendung findet, der die Wellenlänge so verschiebt, daß sie für den Auslegungsbereich des Photomultipliers geeignet ist. Dadurch wird eine höhere Zählausbeute erreicht. Trifft nun Licht auf die Photokathode des Photomultipliers, werden Elektronen ausgestoßen, die einen elektrischen Impuls erzeugen, der der Anzahl der eintreffenden Photonen proportional ist. Die Impulse werden in einem Pulshöhenspektrum bestimmten Kanälen zugeordnet. Aus dem Pulshöhenspektrum lassen sich die Anzahl der Impulse pro Kanal ablesen, und durch Division aller registrierten Impulse durch die Meßzeit kann eine Aussage über die Zählrate R getroffen werden. [29, 30]

3.2.3. Detektion der γ -Quanten mit Reinstgermaniumdetektoren für die Dekontaminationsversuche

Die Radionuklide der für die Dekontaminationsversuche verwendeten Mischnuklidlösung werden γ -spektrometrisch detektiert. Wie bereits erwähnt, tritt γ -Strahlung mit ihren charakteristischen Linien in den meisten Fällen in Begleitung anderer Zerfallsarten auf. Sie ist vergleichbar mit Röntgenstrahlung gleicher Energie. Die γ -Strahlung der Radionuklide der in dieser Arbeit eingesetzten Mischnuklidlösung (diese sind ^{85}Sr , ^{133}Ba , ^{57}Co , ^{139}Ce , ^{137}Cs , ^{54}Mn , ^{65}Zn und ^{88}Y) wird mithilfe eines Reinstgermaniumdetektors registriert. Die γ -Quanten sind in der Lage, im Halbleitermaterial Germanium Elektron-Loch-Paare zu erzeugen, die von einer Hochspannung gesammelt, verstärkt und als Pulshöhenspektrum dargestellt werden. Die Anzahl der Elektron-Loch-Paare ist der Pulshöhe und somit der Energie der γ -Quanten proportional. Grundlage bildet der photoelektrische Effekt: Durch das Auftreffen der γ -Quanten im Halbleitermaterial wird eine bestimmte Anzahl an Elektronen aus dem Valenzband in das energetisch höher liegende Leitungsband gehoben und eine äquivalente Menge an Löchern bleibt im Valenzband zurück. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wandern nun die Elektronen, als auch die Löcher zu den Elektroden und die Photoleitung ist gewährleistet. Für eine optimale Detektion sind vor allem zwei Einflußfaktoren wichtig: Die Temperatur und Verunreinigungen des Detektormaterials. Aufgrund der geringen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband des Halbleitermaterials Germanium, bei Raumtemperatur beträgt diese

0,79 eV, kann diese bereits durch thermische Anregung überwunden werden, was sich in thermischem Rauschen bemerkbar macht, welches zudem noch bei steigender Temperatur stark zunimmt. Daher werden die Halbleiterkristalle mit flüssigem Stickstoff gekühlt, eine konstante, niedrige Temperatur ist folglich garantiert. Vorhandene Verunreinigungen führen auch ohne den Einfluß ionisierender Strahlung zu einer Anwesenheit geladener Träger und es entsteht ein Verluststrom. Durch die Verwendung hochreiner Kristalle wird diesem Effekt entgegengewirkt. In einem hochreinen Germaniumkristall kommt auf 10^{10} Germaniumatome höchstens ein Fremdatom. [29, 30]

3.3. Vergleich der Analysemethoden

3.3.1. Ionenaustauschchromatographie

Das Strontium muß aus der Matrix Elfenbeinasche von diversen Störnukliden und Matrixelementen, welche die Bestimmung des ^{90}Sr verfälschen würden, abgetrennt werden. Als Störnuklide fungieren z.B. ^{137}Cs und ^{40}K . Die gängigen Verfahren, die sich Kronenethern oder chemischen Fällungsmethoden bedienen, verkraften keine hohen Calciummassen. Auch eine chromatographische Trennmethode bei Raumtemperatur ist diesen nicht gewachsen. Das Ziel der zu verwendeten Trennmethode ist daher, hohe Massen an Calcium bewältigen zu können. Für die Abtrennung des Strontiums in vorliegender Arbeit wird die Ionenaustauschchromatographie bei erhöhter Temperatur genutzt. Das verwendete stark saure Kationenaustauscherharz ist ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit Sulfonsäuregruppen als Ankergruppen, das mithilfe eines Thermostaten auf ca. 85°C erhitzt wird. Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen der Metallionen mit dem Austauscherharz stellen sich unterschiedliche Austauschgleichgewichte ein, die zu einer Abtrennung der Ionen führen und die relativ hohe Temperatur sorgt dafür, daß die Elfenbeinasche in Lösung bleibt und überhaupt einer chromatographischen Trennmethode unterzogen werden kann. Dabei ist die Affinität zum Austauschermaterial bei mehrwertig geladenen Ionen größer und bei Ionen gleicher Ladung werden größere Ionen wegen ihres geringeren Radius der Hydrathülle stärker zurückgehalten [31].

3.3.2. Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie für die Bestimmung des Elementgehalts an Blei und Nickel

Der Elementgehalt an Blei und Nickel der Elfenbeinasche wird in dieser Arbeit mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS) bestimmt.

Durch Energiezufuhr in Form von Strahlung können freie Atome in Zustände höherer Energie überführt werden. Dabei werden die Elektronen der äußeren Schale auf höhere Energieniveaus gehoben und das Atom befindet sich in einem angeregten Zustand. Von einem Atom im Grundzustand können nur ganz bestimmte Energiebeträge aufgenommen

werden. Die Quelle für diese Energiebeträge in Form von Strahlung stellen sogenannte Hohlkathodenlampen (HKL) dar. Sie bestehen aus einem Glaszylinder, in dem die Kathode und die Anode unter einem Schutzgas, Neon oder Argon, eingeschmolzen sind. Die Kathode besteht aus dem zu bestimmenden Element oder ist mit diesem gefüllt. Legt man eine Spannung von einigen hundert Volt an, wird zwischen den Elektroden eine Glimmentladung gezündet und es entsteht ein Strom positiver Neon- oder Argonionen, der aus der Kathode Atome herausschlägt und zur Emission anregt. Die HKL sendet also die charakteristische Strahlung des zu bestimmenden Elements aus. Für die F-AAS muß die zu analysierende Probe in gelöster Form vorliegen. Die Lösung wird über einen Zerstäuber angesaugt, der diese in feine Tröpfchen zerstäubt. Dieses Aerosol wird durch Auftreffen auf die sog. Prallkugel in noch feinere Tröpfchen umgewandelt, bevor dieses in der sog. Mischkammer mit dem Brenngas und dem Oxidans vermischt wird. Als Brenngas diente in vorliegender Arbeit Acetylen und als Oxidans Luft. Dieses Gasgemisch erreicht eine Temperatur von ca. 2300 °C. Das Gemisch aus Probenaerosol, Brenngas und Oxidans wird über dem Brennerkopf gezündet. In der Flamme verdunstet dann das Lösungsmittel und die entstehenden Salzpartikel schmelzen, verdampfen und dissoziieren zu Metallatomen. Diese Metallatome sind nun in der Lage, die von der HKL ausgesendete Strahlung aufzunehmen (Resonanzabsorption). Dabei wird, je nach Anzahl dissoziierter Metallatome, die Strahlung der HKL mehr oder weniger stark abgeschwächt. Diese Intensitätsabnahme wird bei der F-AAS gemessen und ist proportional zur Konzentration des Analyten. Die Grundlage der quantitativen Auswertung bildet das Lambert-Beer'sche-Gesetz. Es besagt, daß die Extinktion E der durchstrahlten Schichtdicke d und der Konzentration c des absorbierenden Stoffes proportional ist. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ ist für das jeweilige Element spezifisch und bei konstanten äußeren Bedingungen eine Stoffkonstante. I_0 bezeichnet die Strahlungsintensität vor der Absorption, I die Strahlungsintensität nach der Absorption. [32]

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (3.11)$$

3.3.3. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma für die Bestimmung des Kaliumgehalts

Für das in dieser Arbeit verwendete optische Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) muß die Probe ebenfalls in gelöster Form vorliegen. Über ein Pumpensystem wird die Analytlösung angesaugt und in den Zerstäuber geleitet. Mit Hilfe eines Trägergasstroms wird das Aerosol schließlich in ein Argonplasma eingebracht. Das Plasma wird mittels eines Hochfrequenzgenerators, welcher ein elektromagnetisches Hochfrequenzfeld erzeugt, aufrechterhalten. Das Plasma kann man sich als ionisiertes Gas vorstellen, welches Argonatome, Argonkationen und freie Elektronen enthält. Im Plasma herrschen Temperaturen von 6000 K - 10000 K. Gelangt nun die Analytlösung

in das Plasma, so verdampft zuerst, wie bei der F-AAS, das Lösungsmittel, der resultierende Feststoff schmilzt und verdampft schlußendlich ebenso. Es liegen dann Atome und Ionen des zu bestimmenden Elements vor. Durch Stöße mit freien Elektronen im Plasma oder rein durch die thermische Anregung werden Hüllenelektronen der Analytatom- und -ionen in Zustände höherer Energie gehoben. Dabei können mehrere energetisch höhere Zustände eingenommen werden. Nach dieser Anregung fallen die Elektronen wieder auf energetisch niedrigere Energieniveaus zurück, die überschüssige Energie wird dabei als elektromagnetische Strahlung abgegeben. Die Lichtemission ist dabei diskret, dennoch können die Elektronen wiederum auf mehrere verschiedene energetisch niedrigere Niveaus zurückfallen. Daher ist ein ICP-OES-Spektrum um ein Vielfaches linienreicher als ein F-AAS-Spektrum. Die Lichtemission wird mithilfe geeigneter optischer Komponenten spektral zerlegt. Über die registrierte Wellenlänge erfolgt die Identifikation des Analyten, wobei die Intensität Auskunft über die Konzentration des Analyten liefert. Die Photonen des emittierten Lichts werden, ähnlich wie bei der Spektrometrie mit Reinstgermaniumdetektoren, über einen Photomultiplier durch Nutzung des photoelektrischen Effekts registriert. [33]

4. Entwicklung und Validierung einer Analysenmethode zur Bestimmung von ^{90}Sr und $^{228/232}\text{Th}$ in Elfenbein

4.1. Bisherige Methode

Ziel ist die Entwicklung und Validierung einer Analysenmethode, welche die Bestimmung von ^{14}C , ^{90}Sr und $^{228/232}\text{Th}$ aus einem Stück Elfenbein, und damit ohne eine Aufteilung des Rohmaterials für die Analytik der einzelnen Radionuklide, ermöglicht. Dies reduziert die Unsicherheit der einzelnen Analysen und erhöht die Sicherheit der Ergebnisse.

Eine erste Annäherung liefern die in [3] und [34] vorgestellten Verfahren: Das zu untersuchende Rohelfenbein wurde für die Bestimmung von ^{14}C und ^{90}Sr aufgeteilt. Wegen der ausreichend zur Verfügung stehenden Probenmasse war diese Aufteilung unproblematisch. Für die Bestimmung von ^{90}Sr wurde das Rohelfenbein vollständig in zwei Schritten verascht. Dies ist Voraussetzung für die nachfolgende chromatographische Trennung bei erhöhter Temperatur. Das Rohelfenbein wurde in einer austarierten Quarzschale ohne weitere Vorbehandlung über Nacht bei $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem Muffelofen getempert. Durch mechanischen Druck ließ sich das Elfenbein mühelos zerteilen (siehe Abbildung 4.1).



Abbildung 4.1.: Elfenbein nach einmaligem Tempern bei $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Anschließend wurde mit einem Pistill das Elfenbein zu einem Pulver zerrieben und mit ca. 100 mL 65%iger Salpetersäure versetzt. Die Säure ließ man anschließend auf einem Sandbad abrauchen und veraschte ein zweites Mal über Nacht bei 650 ° C. Das nun vollständig von organischen Bestandteilen befreite Elfenbein wurde mit ca. 100 mL 32%iger Salzsäure versetzt, die Säure wiederum auf einem Sandbad abgeraucht und ein letztes Mal bei 650 ° C in den Muffelofen gestellt. Dieser Schritt stellte sicher, daß sich keine überschüssigen Nitrate mehr aus der Behandlung des Elfenbeins mit Salpetersäure in der Elfenbeinasche befinden, auf welche die mit Salzsäure konditionierte Ionenaustauschchromatographie mit Gasentwicklung reagieren würde. Die fertige Elfenbeinasche, welche u.a. noch die zu analysierenden Nuklide des Strontiums und Thoriums enthält, wurde noch einmal zu einem homogenen Pulver zerrieben (siehe Abbildung 4.2) und deren Masse bestimmt.



Abbildung 4.2.: Fertige Elfenbeinasche.

Für die Bestimmung des Calciumgehalts der Elfenbeinasche wurde ein Calciumschnelltest (siehe Anhang F) verwendet, der auf einer Farbstoffreaktion der Calciumionen mit Phthaleinpurpur beruht. Die Menge an Farbstoff wurde dann photometrisch bestimmt. Zur Herstellung der Elfenbeinaschelösung für diesen Calciumschnelltest wurde 1 g vollständig veraschte Elfenbeinasche in ca. 80 mL 6M Salzsäure/1,5M Milchsäure ($v/v=1/1$) unter Erwärmen und Rühren gelöst und mit Natriumhydroxidplättchen ein pH-Wert zwischen 3 und 9 eingestellt. Nach Abkühlung wurde die Lösung in einem Meßkolben auf 100 mL mit bidest. Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde 1 mL entnommen und in einem weiteren Meßkolben auf 10 mL mit bidest. Wasser verdünnt. Mit dieser Lösung wurde anschließend der Calciumschnelltest laut Herstellerangabe durchgeführt. Da die in [3] optimierte und validierte chromatographische Trennmethode für die Bestimmung von ^{90}Sr in Rohmilch für eine Calciumlast von 3 g optimiert wurde, wurde auch Elfenbeinasche mit einer Gesamtmasse von 3 g an Calcium zur Analyse verwendet. Die Abtrennung des Strontiums war erfolgreich und es konnte ^{90}Sr als Strontiumsulfat mittels konz. Schwefelsäure aus der Strontiumfraktion gefällt werden. Durch Absaugung des Strontiumsulfatniederschlags über einen Rundfilter erhielt man das Strontiummeßprä-

parat, welches nach 14-tägiger Wartezeit in einem Gasdurchflußzähler gemessen wurde. Zur gravimetrischen Ausbeutebestimmung wurde das Strontiummeßpräparat nach Ende der Messung bei 600 ° C behandelt und der resultierende Strontiumsulfatniederschlag gewogen. Die Ausbeute aus vier Analysen lag im Mittel bei 45% ± 5% [3].

Die unabhängige Bestimmung von ^{14}C und ^{90}Sr ist im Falle einer Realprobe nicht mehr möglich. Es stehen nur ca. 10 g Rohelfenbein zur Verfügung. Zudem sollte die Abtrennung des Thoriums mit der chromatographischen Abtrennung des Strontiums kombiniert werden. So kann die komplette Masse der fertigen Elfenbeinasche für die Bestimmung des Strontiums und Thoriums verwendet werden. Durch die kombinierte Analyse der verschiedenen Nuklide wird die Unsicherheit der einzelnen Bestimmungen reduziert und die Sicherheit der Ergebnisse erhöht.

Die Kombination der ^{14}C -Analytik mit der Bestimmung der Elemente Strontium und Thorium stellte kein Problem dar. Das Rohelfenbein wurde in einem Röhrenofen verbrannt [18], um den Wert für ^{14}C zu erhalten. Die Überreste der Verbrennung des Rohelfenbeins wurden anschließend wie unter 4.1 beschrieben vollständig verascht.

Die folgenden Unterpunkte konkretisieren die einzelnen Schritte der ^{90}Sr -Methodenentwicklung und der Verknüpfung der Strontium- und Thoriumanalytik.

4.2. Bestimmung des Elutionsbereichs des Strontiums

Die Ausbeute für ^{90}Sr lag im Mittel bei 45% ± 5% [3]. Da für den Elutionsbereich des Strontiums in Elfenbein derselbe Elutionsbereich des Strontiums wie in Rohmilch herangezogen wurde (460 g - 680 g), wurde, um die Ausbeute zu kontrollieren, der Elutionsbereich des Strontiums in der Matrix Elfenbeinasche neu ermittelt.

Dazu wurde für die Herstellung der Elfenbeinmatrix Rohelfenbein, welches älter als 70 Jahre ist, herangezogen und wie unter 4.1 vollständig verascht. Die Asche dieses Elfenbeins enthält aufgrund des Alters kein über der Nachweisgrenze (siehe Anhang E zur Berechnung der Nachweisgrenze) detektierbares ^{90}Sr . Der Calciumgehalt dieser Elfenbeinasche wurde, wie in 4.1 beschrieben, bestimmt. Zur Ermittlung des Elutionsbereichs des Strontiums wurde ein definiertes Volumen einer zertifizierten Mischnuklidlösung (siehe Anhang F) verwendet, welche die Radionuklide ^{54}Mn , ^{133}Ba , ^{85}Sr , ^{57}Co , ^{139}Ce , ^{88}Y , ^{137}Cs und ^{65}Zn in bekannter Aktivität enthält. ^{85}Sr gab Auskunft über den Elutionsbereich des Strontiums und mithilfe der anderen Radionuklide konnte eine Aussage über die Selektivität (siehe Punkt 4.4) der Abtrennung des Strontiums getroffen werden.

Für die Elution zur Ermittlung des Strontiumelutionsbereichs wurde ca. 1 g Mischnuklidlösung in ein LSC-Vial pipettiert und die Masse mit 6M Salzsäure auf eine Gesamtmasse von 10 g erhöht. Dieses Vial wurde γ -spektrometrisch gemessen und diente als 100%-Probe für die Fraktionen, die zu 10 g gesammelt wurden. Im Anschluß an die Messung wurde die Masse wiederum mit 6M Salzsäure auf eine Gesamtmasse von 20 g aufgestockt und ein weiteres Mal γ -spektrometrisch gemessen. Dies diente als 100%-Probe

für die Fraktionen, die zu 20 g gesammelt wurden. Der Inhalt dieses Vials wurde durch mehrmaliges Ausspülen mit 6M Salzsäure/1,5M Milchsäure (v/v=1/1) verlustfrei in ein Becherglas überführt und mit 3 g Calcium in Form von Elfenbeinasche versetzt. Unter Erwärmen und Rühren wurde die Asche in Lösung gebracht. Der Ionenaustauscher wurde wie in Anhang E beschrieben auf 85 ° C erwärmt und mit 1,5M Milchsäure konditioniert. Hiernach wurde die über einen Faltenfilter filtrierte Elfenbeinaschelösung auf den Ionenaustauscher gegeben und mit einer Fließgeschwindigkeit von 2,5 g/min eluiert. Die Einhaltung der Fließgeschwindigkeit wurde mithilfe eines Schlauchquetschrades und einer Oberschalenwaage gewährleistet. Sobald die Elfenbeinaschelösung vollständig eingezogen war, wurden ca. 800 mL des Elutionsmittels 1,5M Ammoniumlactat aufgegeben. Die fraktionierte Elution wurde sodann mit einer Fließgeschwindigkeit von 2,5 g/min gestartet. Insgesamt wurden 50 Fraktionen in LSC-Vials gesammelt, die Fraktionen 1 - 19 und 36 - 44 zu je 20 g, sowie die Fraktionen 20 - 35 zu je 10 g. Die einzelnen Fraktionen wurden im Anschluß an die Elution γ -spektrometrisch gemessen. Durch Bildung des zerfallskorrigierten Verhältnisses der Zählraten der einzelnen Fraktionen zu den der 100%-Proben konnte auf den Anteil der einzelnen Fraktionen an der Gesamtaktivität geschlossen werden. Das Chromatogramm in Abbildung 4.3 veranschaulicht das Ergebnis der Elution.

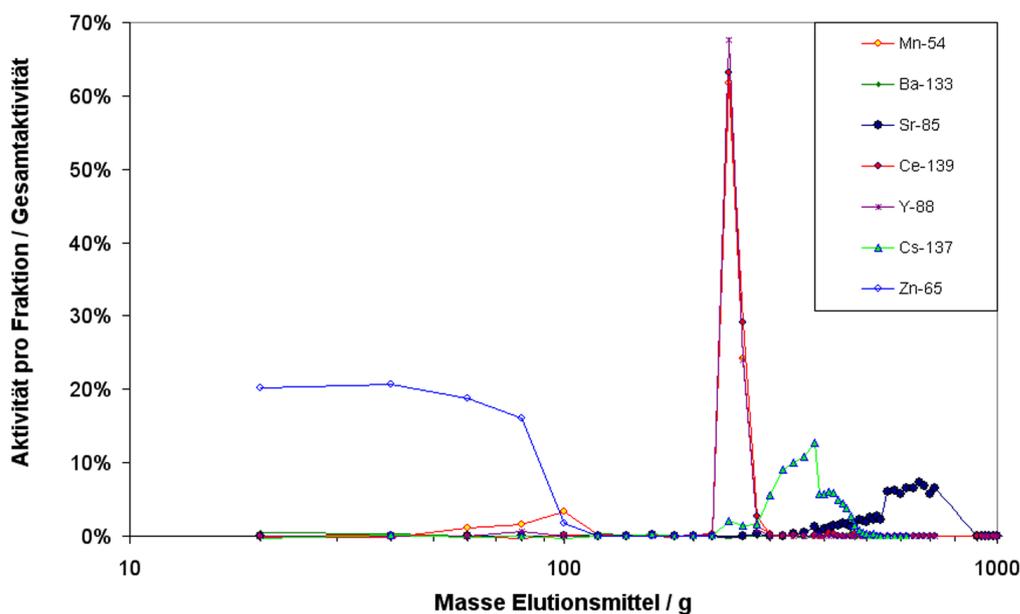


Abbildung 4.3.: Chromatogramm von 3 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.

Der Elutionsbereich des Strontiums konnte mit den 44 Fraktionen nicht vollständig erfasst werden. Er begann bei einer Masse des Elutionsmittels von etwa 400 g. Daraus konnte geschlossen werden, daß sich der Strontiumelutionsbereich der Matrix Elfenbeinasche deutlich von dem der Matrix Milchasche unterscheidet. Aus diesem Grund wurde

die Anzahl der Fraktionen im nachfolgenden Punkt 4.3 auf insgesamt 50 erhöht. Die Ausbeute an Strontium sollte sich durch Anpassung des Elutionsbereichs deutlich steigern lassen.

4.3. Elutionsbereich des Strontiums in Abhängigkeit von der Calciummasse

Im Falle von Realproben steht meistens nur eine Gesamtmasse an Rohelfenbein von 10 g zur Verfügung. Im Mittel entspricht dies einer Elfenbeinaschemasse von 5,6 g und einer Calciummenge von etwa 2,1 g. Folglich galt es zu prüfen, ob sich der Elutionsbereich des Strontiums in Abhängigkeit von der Calciummasse verändert. Außer bei der Elution mit 2,75 g Calcium, bei der insgesamt nur 45 Fraktionen gesammelt wurden, wurden bei den Elutionen mit 2,5 g, 2,25 g, 2 g, 1,75 g, 1,5 g und 1 g Calcium insgesamt 50 Fraktionen gesammelt. Die Fraktionen 1 - 19 und 36 - 50 zu je 20 g, sowie die Fraktionen 20 - 35 zu je 10 g. Die Elutionen wurden wie in Punkt 4.2 beschrieben durchgeführt, nur die Calciummenge wurde entsprechend angepasst. Die Chromatogramme der Abbildungen 4.4 bis 4.10 demonstrieren die Ergebnisse.

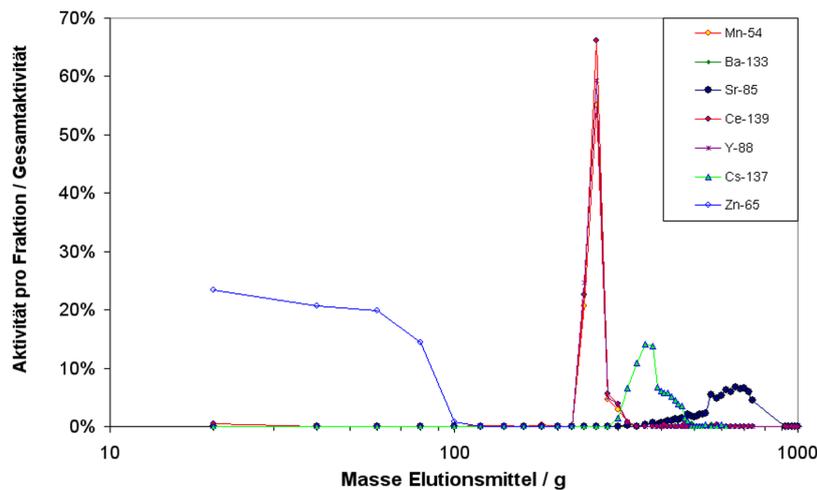


Abbildung 4.4.: Chromatogramm von 2,75 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.

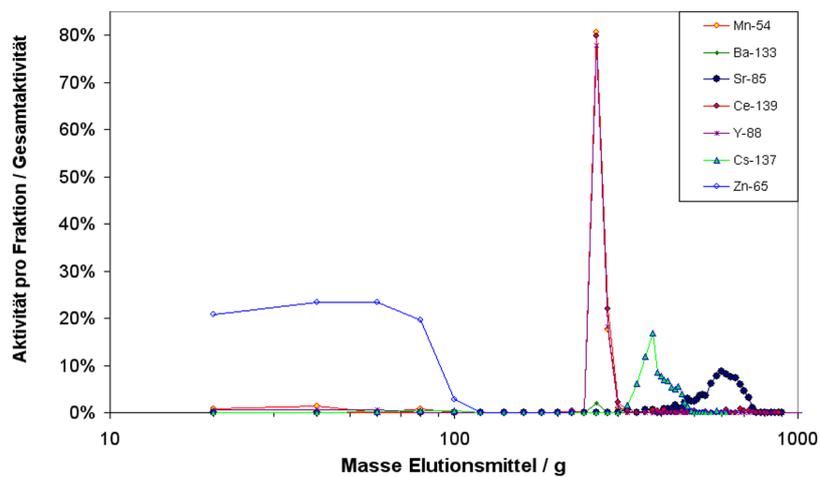


Abbildung 4.5.: Chromatogramm von 2,5 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.

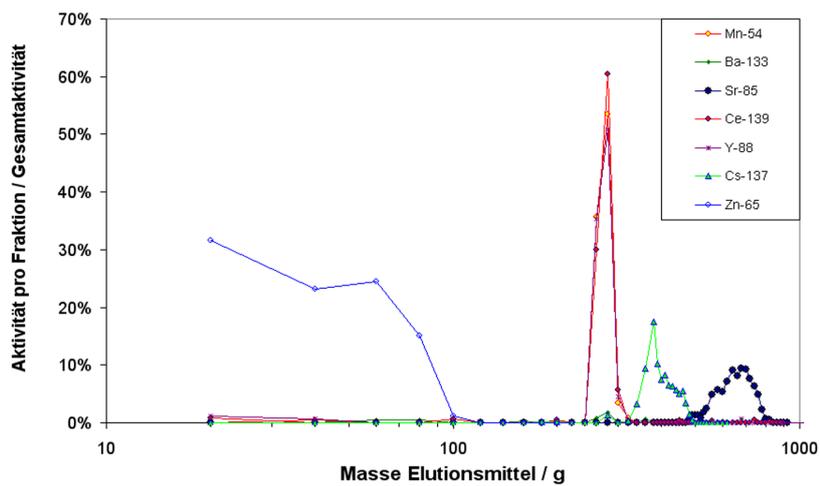


Abbildung 4.6.: Chromatogramm von 2,25 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.

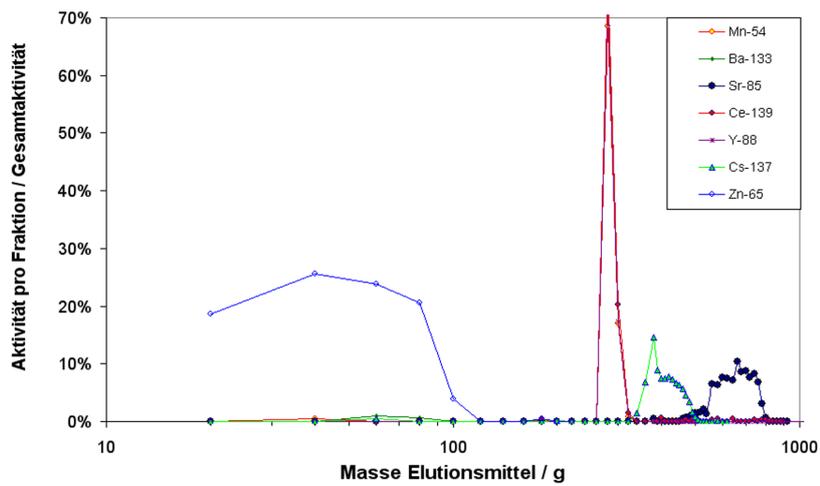


Abbildung 4.7.: Chromatogramm von 2 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.

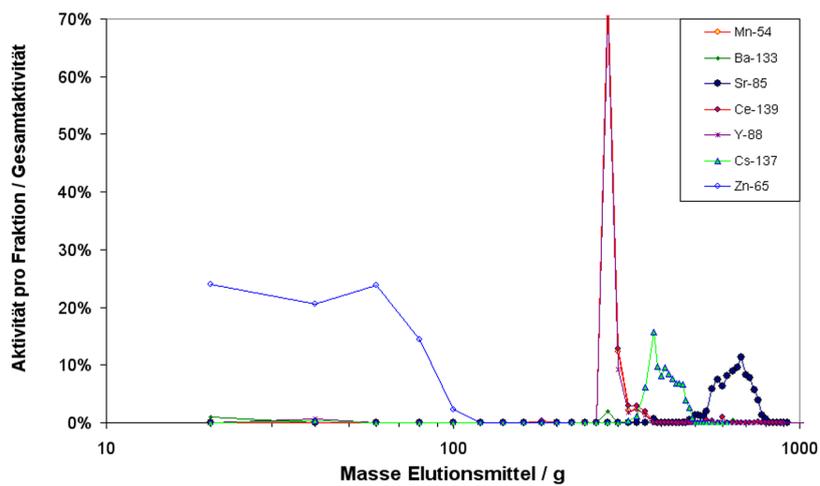


Abbildung 4.8.: Chromatogramm von 1,75 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.

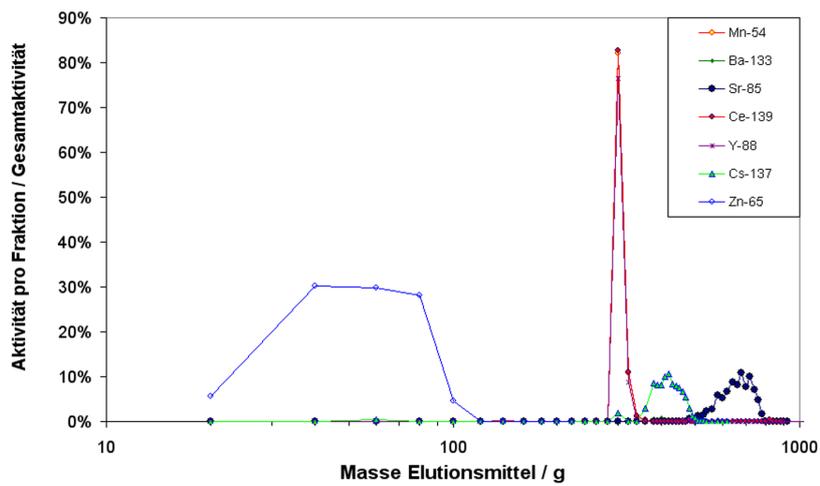


Abbildung 4.9.: Chromatogramm von 1,5 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.

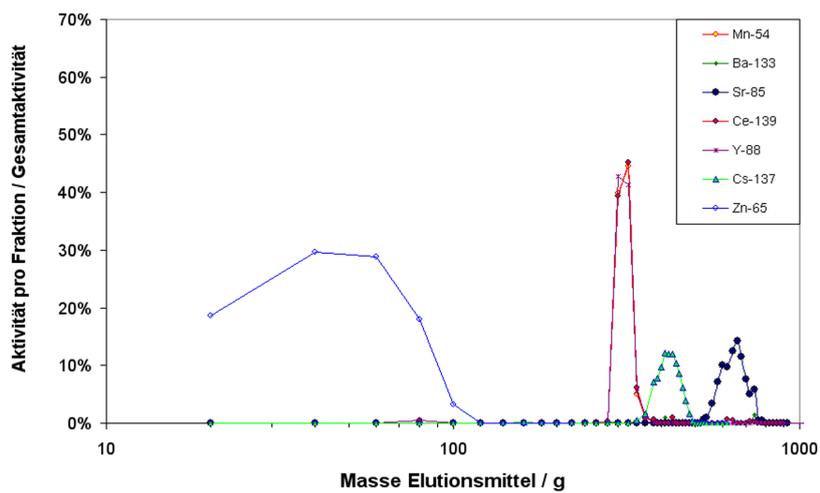


Abbildung 4.10.: Chromatogramm von 1 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die von der Calciummasse abhängigen Elutionsbereiche des Strontiums.

Tabelle 4.1.: Elutionsbereiche b des Strontiums (in g Elutionsmittel), abhängig von der Calciummasse m_{Ca} (in g). Das + bei den Elutionen mit 3 g und 2,75 g Calcium bedeutet, daß sich der Elutionsbereich womöglich zu größeren Elutionsmittelmassen verschiebt, aber aufgrund unzureichender Anzahl an Fraktionen keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.

m_{Ca}	b
3	340 - 720+
2,75	320 - 740+
2,5	410 - 740
2,25	480 - 820
2	480 - 800
1,75	480 - 800
1,5	480 - 780
1	530 - 780

Es läßt sich feststellen, daß sich die Trennwirkung zwischen Strontium und Cäsium zu geringeren Calciummassen hin deutlich verbessert. ^{137}Cs ist ebenso wie das ^{90}Sr ein Spaltprodukt und es besteht die Möglichkeit, daß sich auch Cäsium in der Matrix Elfenbein befindet. Daher sollte eine möglichst quantitative Abtrennung des Strontiums vom Cäsium gewährleistet sein. Sind die Elutionsbereiche des Strontiums bei den Elutionen mit 3 g und 2,75 g Calcium noch relativ breit und überlagern sich mit denen des Cäsiums, ist die Trennwirkung bei 2,5 g Calcium bereits merklich besser, bis sie bei 1 g Calcium eine quantitative Abtrennung des Strontiums vom Cäsium erzielt. Weiterhin läßt sich den Chromatogrammen entnehmen, daß der für die Matrix Rohmilch ermittelte Elutionsbereich des Strontiums von 460 g - 680 g nicht für die Matrix Elfenbein übernommen werden kann. In der Matrix Elfenbein ist der Elutionsbereich signifikant zu größeren Elutionsmittelmassen hin verschoben. Dies ist eine Erklärung für die nicht allzu hohe Ausbeute von $45\% \pm 5\%$, die, wie unter 4.1 beschrieben, ermittelt wurde. Um eine quantitative Abtrennung des Strontiums vom Cäsium zu erhalten, und da im Falle von Realproben im Mittel 2,1 g Calcium in Form von Elfenbeinasche zur Verfügung stehen, wurde der Elutionsbereich des Strontiums in der Matrix Elfenbein mit 480 g - 800 g neu definiert. Die Ausbeuten lagen unter Verwendung dieses Elutionsbereichs im Mittel bei $73\% \pm 15\%$. Die Ausbeute konnte demnach deutlich gesteigert werden.

4.4. Chemische Ausbeute bei der Elution und Selektivität

Die chemische Ausbeute der Elution und die Selektivität sind besonders wichtige Kriterien für jede chromatographische Trennmethode. Die chemische Ausbeute gibt an, inwiefern die Methode in der Lage ist, das in der Matrix enthaltene Strontium quantitativ zu erfassen. Die Selektivität einer Methode gibt an, inwieweit eine in der Matrix enthaltene Komponente, in vorliegendem Fall Strontium, in Gegenwart anderer störender Komponenten nachweisbar ist. Die Selektivität kann durch Bildung der sogenannten Dekontaminationsfaktoren $\Delta_{X,Sr}$ der Störkomponente X im Elutionsbereich des Strontiums beurteilt werden. Der Dekontaminationsfaktor $\Delta_{X,Sr}$ ist folgendermaßen definiert:

$$\Delta_{X,Sr} = \frac{A_X(\text{gesamt})}{A_X(\text{Sr})} \quad (4.1)$$

mit

$A_X(\text{gesamt})$ = Aktivität des Störnuklids X im gesamten Volumen vor der Abtrennung in Bq

$A_X(\text{Sr})$ = Aktivität des Störnuklids X im Strontiumvolumen nach der Abtrennung in Bq

Je größer der Wert für den Dekontaminationsfaktor ist, desto besser kann die jeweilige Störkomponente X abgetrennt werden. Besitzt der Dekontaminationsfaktor z.B. den Wert 2, konnte die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Störkomponente X abgetrennt werden.

Für die Beurteilung der chemischen Ausbeute wurde dasselbe Austauschermaterial wie bereits in [3], mit dem bereits elf Abtrennungen erfolgreich durchgeführt wurden, verwendet. Daher beginnt die Auftragung in Abbildung 4.11 mit der zwölften Abtrennung. Das Austauschermaterial wurde nach über zweieinhalb Jahren Standzeit erneut auf die chemische Ausbeute und Regenerierbarkeit hin untersucht. Es wurden insgesamt 13 weitere Abtrennungen mit einer Calciummasse von 2,1 g in Form von Elfenbeinasche und einer definierten Menge an Mischnuklidlösung, welche zuvor γ -spektrometrisch in einer bestimmten Geometrie als 100%-Probe gemessen wurde, durchgeführt. Bewertet wurde nur die Strontiumfraktion mit einem Elutionsbereich von 480 g - 800 g. Die Auswertung erfolgte nach demselben Prinzip wie unter 4.2 beschrieben. Im Anschluß an die Strontiumfraktion wurde die Bariumfraktion zu ca. 750 g mit größtmöglicher Elutionsgeschwindigkeit eluiert, dabei wurde als Elutionsmittel 6M Salzsäure verwendet. Nachfolgend wurden noch ca. 50 g Elutionsmittel aufgefangen. Diese Masse wurde ebenfalls γ -spektrometrisch gemessen, um eine Aussage über eventuell vorhandene Nuklidreste und somit über die Regenerierbarkeit des Austauschermaterials treffen zu können. Abbildung 4.11 verdeutlicht die ermittelten Ausbeuten.

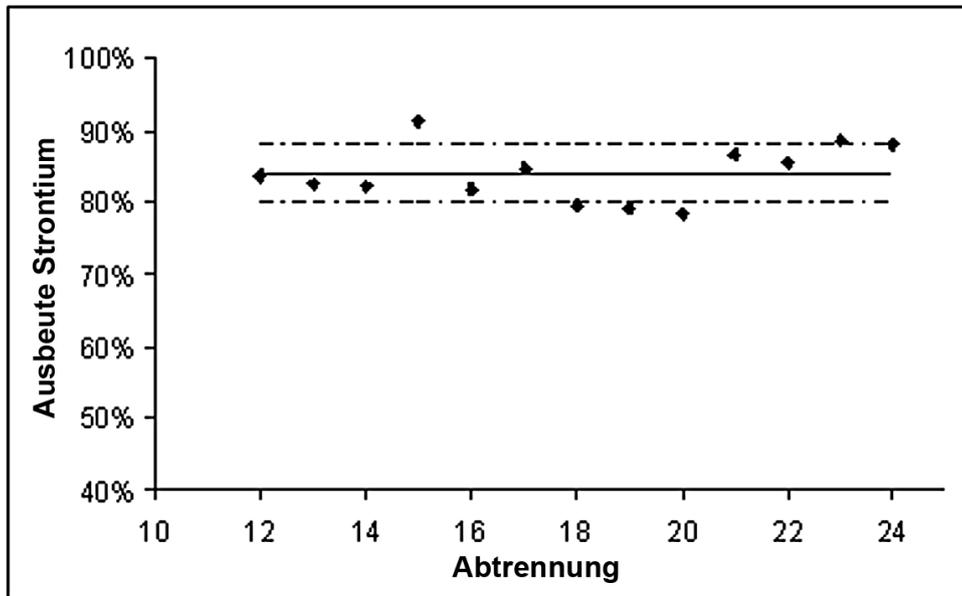


Abbildung 4.11.: Versuche zur chemischen Ausbeute des Strontiums. Neben den Einzelwerten sind der Mittelwert (durchgezogene Linie) und die obere und untere 1σ -Grenze (gestrichelte Linien) abgebildet.

Bis auf zwei Ausreißer in der 15. und 20. Abtrennung liegen die Werte der Ausbeute für Strontium im 68%-Vertrauensbereich. Das Austauschermaterial ist selbst nach über zweieinhalbjähriger Standzeit noch in der Lage, mindestens 13 weitere Abtrennungen zu bewältigen. Im Mittel lag die Ausbeute bei $84\% \pm 4\%$.

Die γ -Messungen der oben bereits angesprochenen letzten 50 g an Elutionsmittel ergaben, daß in keiner dieser Fraktionen noch ein Nuklid der Mischnuklidlösung über Nachweisgrenze detektierbar war. Das Austauschermaterial kann somit insgesamt mindestens 24 mal vollständig regeneriert werden.

Tabelle 4.2 dokumentiert die auf Strontium bezogenen Dekontaminationsfaktoren. Bei Abtrennungen, in denen ein Nuklid nicht detektiert werden konnte, wurde die Nachweisgrenze für die Berechnung des Dekontaminationsfaktors verwendet.

Tabelle 4.2.: Dekontaminationsfaktoren bezogen auf das Strontiumelutionsintervall.

Abtrennung	$\Delta_{Ba,Sr}$	$\Delta_{Y,Sr}$	$\Delta_{Co,Sr}$	$\Delta_{Ce,Sr}$	$\Delta_{Mn,Sr}$	$\Delta_{Zn,Sr}$	$\Delta_{Cs,Sr}$
12	1013	213	3050	101	675	243	69
13	1890	193	606	75	262	489	116
14	101	345	208	242	633	267	86
15	900	263	1494	83	515	740	80
16	209	160	2976	103	802	257	106
17	1495	144	187	76	171	295	72
18	392	122	2871	589	778	243	115
19	224	112	528	66	460	294	126
20	566	312	458	63	933	288	111
21	1525	324	438	106	941	282	95
22	1771	195	1046	185	404	327	98
23	663	156	305	73	163	322	138
24	3934	206	329	64	690	792	103

Die Dekontaminationsfaktoren sind für jedes Nuklid ausreichend groß, um von einer selektiven Abtrennung des Strontiums sprechen zu können. Laut [3] erhöht sich der Dekontaminationsfaktor des Cäsiums durch den Fällungsschritt bei der Herstellung des Strontiummeßpräparats noch um mindestens den Faktor 100. Somit ist gewährleistet, daß sich das Cäsium, welches dem Strontiumelutionsbereich am nächsten kommt, quantitativ abgetrennt wird und sich die Zählrate des Strontiummeßpräparats nicht aufgrund denkbar vorhandenem ^{137}Cs erhöht.

4.5. Dekontamination Kalium

Kalium wird allgemein von Lebewesen aufgrund der sehr guten Löslichkeit über den Zufuhrpfad Boden-Pflanze-Nahrung aufgenommen. ^{40}K ist ein natürliches Radionuklid und liegt in jeder Kaliumverbindung zu 0,012% vor. Es geht u.a. mit einer Halbwertszeit von ca. $1,28 \cdot 10^9$ Jahren durch einen β^- -Zerfall in das stabile ^{40}Ca über. [35]

Diese ionisierende Strahlung kann, falls das ^{40}K nicht quantitativ abgetrennt wird und sich daher auf dem Strontiummeßpräparat befindet, die Zählrate der ^{90}Sr -Messung falsch positiv beeinflussen. Folglich ist es vonnöten, zum einen die quantitative Abtrennung des ^{40}K bei der Ionenaustauschchromatographie, und zum anderen die Masse an Kalium im Strontiummeßpräparat, zu untersuchen.

4.5.1. Elutionsbereich des Kaliums

Zur Bestimmung des Elutionsbereichs des Kaliums wurden zunächst vier Elutionen, bezeichnet mit KELU1 - KELU4, als Vorversuche nach der Vorschrift in Anhang E durchgeführt. Als Matrix diente Elfenbeinasche, erhalten durch Veraschung von Rohel-fenbein, welches definitiv von vor 1947, also aus einem Zeitraum, in dem ^{90}Sr nicht in meßbaren Mengen in Wirbeltieren vorhanden war, stammt. Es wurden jeweils 8,30 g dieser Asche eingesetzt, was einer Calciummasse von 3 g entsprach. Diese Vorversuche wurden nur qualitativ mittels ICP-OES (Kaliumlinie: 766,491 nm) ausgewertet. Bei den Elutionen KELU1 - KELU3 wurden jeweils insgesamt 14,4 μg Kalium in Form von Kaliumchlorid als Träger zugegeben. KELU4 fungierte als Blindwert, dieser wurde daher nicht mit Kalium geträgert. Die Fraktionierung der Elutionen KELU1 und KELU2 erfolgte zu jeweils insgesamt 45 Fraktionen à 10 g. Da sich aufgrund der qualitativen ICP-OES-Messungen dieser Elutionen herausstellte, daß sich in den ersten 20 Fraktio-nen kein Kalium oberhalb der Nachweisgrenze befand, wurden die Elutionen KELU3 und KELU4 folgendermaßen fraktioniert: Zuerst eine Fraktion à 200 g, anschließend je-weils 30 weitere Fraktionen à 10 g. Da eine Kontamination durch die Verwendung von Glasgeräten bei der Bestimmung von Kalium signifikant ist, wurden die Fraktionen in Vials aus PE gesammelt. So konnte eine Kontamination nur durch den Eintrag des Ka-liums aus der Glaschromatographiesäule eintreten. Abbildung 4.12 stellt die Ergebnisse der qualitativen ICP-OES-Messungen dar.

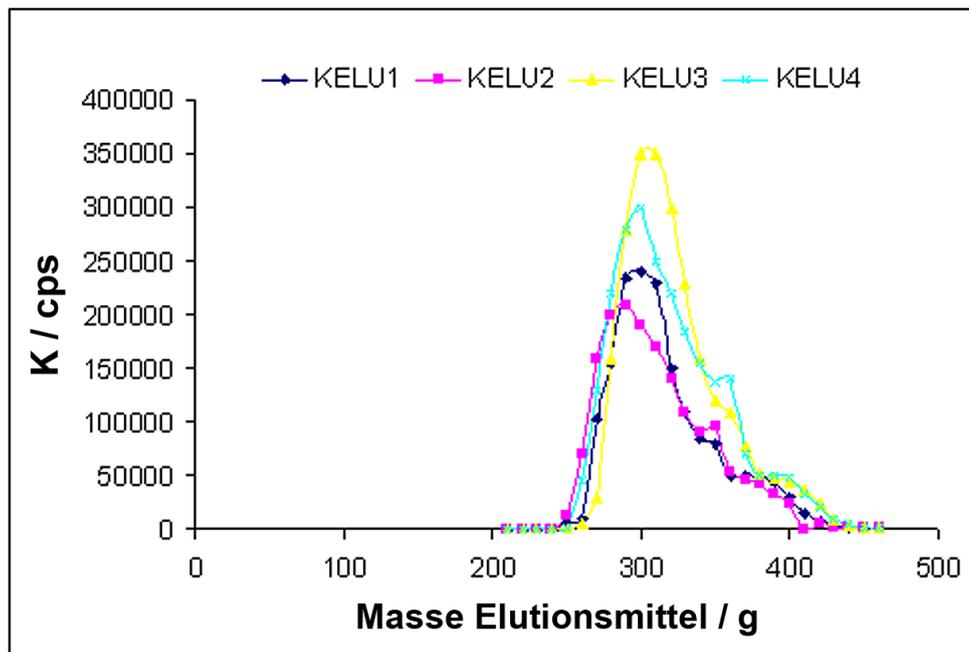


Abbildung 4.12.: Qualitative Vorversuche zur Ermittlung des Elutionsbereichs des Ka-liums.

Aus dieser Abbildung 4.12 läßt sich zum einen entnehmen, daß die Trägerung mit 14,4 μg

Kalium zu gering war, da sich die Counts des Blindwerts KELU4 im Bereich der Elutionen mit Träger bewegen. Deshalb wurde eine größere Kalium-Trägermasse für die quantitativen Elutionen eingesetzt. Zum anderen klingen die Counts des Kaliums nach Erreichen des Maximums bei einer Elutionsmittelmasse von etwa 300 g nicht mehr auf den Wert der Nachweisgrenze ab. Dies bedeutet, daß sich das Kalium bis zu Beginn der Kaliumfraktion zwar aufkonzentriert und nicht detektierbar ist, sich danach aber immer noch aufgrund des HerauslöSENS aus der Glassäule bei einer Temperatur von 85 °C in geringen Mengen im Elutionsmittel befindet.

Die Fraktionierung der quantitativen Elutionen erfolgte auf diese Weise: Jeweils vorweg eine Fraktion à 200 g, anschließend insgesamt 26 Fraktionen à 10 g und zuletzt eine Fraktion à 220 g, welche die Strontiumfraktion repräsentiert. Durch Aufteilen dieser Strontiumfraktion auf zwei gleich große Anteile wurde einer davon ohne weitere Vorbehandlung gemessen (Fraktion X), der andere nach Fällung des Strontiumsulfats mit konz. Schwefelsäure und Absaugen des Niederschlags (Fraktion Y). Dadurch konnte man eine Aussage über eine mögliche Kontamination des Strontiummeßpräparats mit Kalium treffen. KELU6 agiert als Blindwert, daher erfolgte keine Zugabe an Kaliumträger. Die anderen Elutionen wurden mit insgesamt jeweils 12,6 mg Kalium in Form von Kaliumsulfat geträgert. Als Matrix diente, wie bei den qualitativen Elutionen auch, 3 g Calcium in Form von ⁹⁰Sr-freier Elfenbeinasche. Abbildung 4.13 illustriert die Ergebnisse der quantitativen Elutionen.

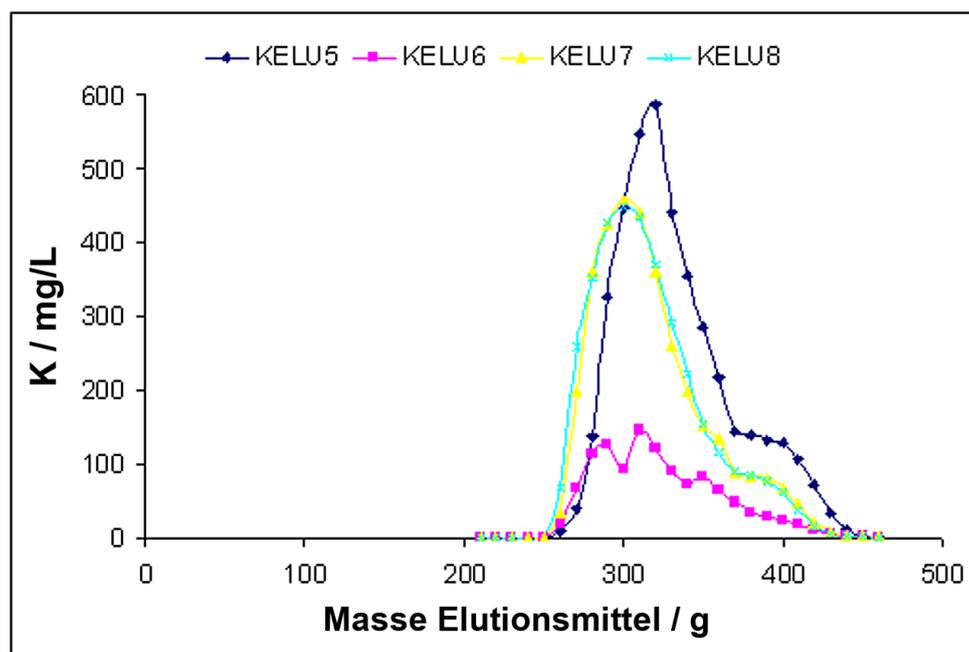


Abbildung 4.13.: Quantitative Elutionen zur Ermittlung des Elutionsbereichs des Kaliums.

Die Elutionsbereiche des Kaliums der quantitativen Elutionen erstrecken sich über einen Elutionsbereich von 210 g - 450 g. Damit ist eine quantitative Abtrennung des Kaliums

vom Strontium, dessen Elutionsbereich von 480 g - 800 g reicht, gewährleistet. Der Eintrag des Kaliums aus dem Glas der Chromatographiesäule ist signifikant. Tabelle 4.3 stellt die Kaliumkonzentrationen der Fraktionen X und Y der Elutionen mit Kaliumträger zusammen.

Tabelle 4.3.: Kaliumkonzentrationen der Fraktionen X und Y.

KELU	X/mg/L	Y/mg/L
5	$1,73 \pm 0,01$	$1,25 \pm 0,06$
7	$1,31 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,06$
8	$1,04 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,06$

Da die Kaliumkonzentrationen der Fraktionen Y, also der Fraktion, aus der das Strontium gefällt wurde, stets geringer sind als die der Fraktionen X, ist es denkbar, daß sich im gefällten Strontiumsulfat noch Spuren von Kalium befinden. Aus diesem Grund ist es erforderlich, auch das Strontiummeßpräparat auf Kalium hin zu untersuchen.

Die Kalibrierung des ICP-OES-Geräts für die Bestimmung des Kaliumelutionsbereichs erfolgte durch Verdünnung einer Kaliumstammlösung, hergestellt aus Kaliumsulfat, mit 1M Salzsäure auf die in Tabelle 4.4 aufgelisteten Kaliumkonzentrationen.

Tabelle 4.4.: Kaliumkonzentrationen c der Kalibrierlösungen für die Ermittlung des Kaliumelutionsbereichs.

Kalibrierlösung	c /mg K/L
Kal1	0
Kal2	$0,287 \pm 0,001$
Kal3	$0,575 \pm 0,001$
Kal4	$2,874 \pm 0,001$
Kal5	$28,740 \pm 0,001$
Kal6	$140,550 \pm 0,001$
Kal7	$281,100 \pm 0,001$

4.5.2. Bestimmung des Kaliumgehalts im Strontiummeßpräparat

Nach Messung und Ausbeutebestimmung des Strontiummeßpräparats liegt es als Strontiumsulfat vor. Um den Kaliumgehalt im Strontiumsulfat bestimmen zu können, wurde es mittels eines Königswasseraufschlusses in Lösung gebracht. Dazu wurden jeweils ca. 20 mg Strontiumsulfat in ein Teflongefäß eingewogen und mit 6 mL 37%iger Salzsäure und 2 mL 65%iger Salpetersäure versetzt. Unter leichtem Kochen und Rühren ließ man

aufschließen, bis die gelborange Färbung verblasste. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung verlustfrei in einen 50 mL-Meßkolben überführt und mit bidest. Wasser auf das Endvolumen von 50 mL gebracht. Diese Lösung wurde im Anschluß schnellstmöglich über einen 0,45 μm -Filter in eine PE-Flasche filtriert, um einen möglichen Kaliumeintrag aus den Glasgeräten so gering wie möglich zu halten. Nun konnte mittels ICP-OES auf den Kaliumgehalt hin untersucht werden.

Die Kalibrierung des ICP-OES-Geräts für diese Aufgabe erfolgte durch Einwaage von jeweils 40 mg Strontiumsulfat in ein Teflongefäß, anschließendem Königswasseraufschluß mit 12 mL 37%iger Salzsäure und 4 mL 65%iger Salpetersäure, Überführen und Auffüllen dieser Lösung in einen 100 mL-Meßkolben mit bidest. Wasser nach Zugabe einer Kaliumstammlösung, hergestellt aus Kaliumsulfat, um die in Tabelle 4.5 angegebenen Kaliumkonzentrationen zu erreichen. Diese Kalibrierlösungen wurden ebenfalls so schnell wie möglich nach der Herstellung über einen 0,45 μm -Filter in eine PE-Flasche filtriert.

Tabelle 4.5.: Kaliumkonzentrationen c der Kalibrierlösungen für die Ermittlung des Kaliumgehalts im Strontiummeßpräparat.

Kalibrierlösung	$c/\mu\text{mol K/L}$
Kal1	0
Kal2	$0,897 \pm 0,001$
Kal3	$2,244 \pm 0,001$
Kal4	$11,218 \pm 0,001$
Kal5	$22,437 \pm 0,001$
Kal6	$44,873 \pm 0,001$
Kal7	$67,310 \pm 0,001$
Kal8	$89,746 \pm 0,001$
Kal9	$112,183 \pm 0,001$
Kal10	$157,056 \pm 0,001$
Kal11	$224,366 \pm 0,001$
Kal12	$269,239 \pm 0,001$
Kal13	$336,549 \pm 0,001$
Kal14	$403,858 \pm 0,001$
Kal15	$448,732 \pm 0,001$

Der nach der ICP-OES-Messung erhaltene Wert für den Kaliumgehalt wurde auf die Gesamtmasse an Kalium im Strontiummeßpräparat umgerechnet. Mit diesem Wert wurde nach Gleichung 4.2 auf die Gesamtaktivität A des ^{40}K im Strontiummeßpräparat und aus dieser Gesamtaktivität auf die Erhöhung der Zählrate R_K , nur hervorgerufen durch ^{40}K , nach Gleichung 4.3 umgerechnet. Für die Berechnung der Erhöhung der Zählrate durch ^{40}K wurde davon ausgegangen, daß sowohl die chemische Ausbeute η_{chem} als auch der physikalische Wirkungsgrad η_{phys} für ^{40}K mit den Werten für ^{90}Sr identisch ist. War der Wert für den Kaliumgehalt kleiner als die Nachweisgrenze, so wurden die

Berechnungen mit dem Wert für die Nachweisgrenze durchgeführt.

$$A = \frac{m(K)_{gesamt} \cdot N_A \cdot \ln 2 \cdot h}{M(K) \cdot t_{1/2}(K)} \quad (4.2)$$

wobei

$m(K)_{gesamt}$ = Gesamtmasse an Kalium in g

N_A = Avogadrokonstante in mol⁻¹

h = relative Häufigkeit des ⁴⁰K (0,0117%)

$M(K)$ = Molare Masse des Kaliums in g/mol

$t_{1/2}(K)$ = Halbwertszeit des ⁴⁰K in s

$$R_K = A \cdot \eta_{phys} \cdot \eta_{chem} \quad (4.3)$$

wobei

A = Gesamtaktivität an ⁴⁰K in Bq

η_{phys} = physikalischer Wirkungsgrad des ⁴⁰K

η_{chem} = chemische Ausbeute des ⁴⁰K

Tabelle 4.6 listet für einige Proben die Zählraten R_K auf, um die sich die Zählrate des Strontiummeßpräparats nur durch den Zerfall des ^{40}K erhöhen würde. Die Unsicherheit dieser Zählraten R_K lag bei unter 1%, daher wurde auf eine Angabe dieser verzichtet.

Tabelle 4.6.: Werte der Zählraten R_K in counts per minute (cpm), um die sich die Zählrate des ^{90}Sr durch den Zerfall des ^{40}K erhöhen würde.

Probe	R_K/cpm
BfN3	0,0203
BfN4	0,0159
BfN5	0,0223
BfN6_h	0,0115
BfN6_v	0,0041
BfN15	0,0055
BfN16	0,0075
BfN17	0,0109
BfN18	0,0133
BfN19	0,0102
BfN20	0,0148
BfN21	0,0061
BfN23	0,0070
BfN38	0,0399
BfN39	0,0430
BfN40	0,0109
BfN41	0,0153
BfN42	0,0045
BfN44	0,0197
BfN45	0,0115
BfN46	0,0172

Die berechneten Werte für R_K liegen alle im Bereich der statistischen Unsicherheit der Zählrate des ^{90}Sr und liegen deutlich unter dem Wert des Nulleffekts von $0,6 \text{ cpm} \pm 0,1 \text{ cpm}$. Daher ist die Erhöhung der Zählrate des ^{90}Sr durch den Zerfall des ^{40}K vernachlässigbar.

4.6. Elutionsbereich des Thoriums und Kombination der Strontium- und Thoriumanalytik

Zur Reduzierung der Unsicherheit der Bestimmungen der Nuklide ^{90}Sr und $^{228/232}\text{Th}$ und zur Erhöhung der Sicherheit der Ergebnisse war es ausschlaggebend, die zur Verfügung

stehende Elfenbeinasche gänzlich für sowohl die Strontium- als auch die Thoriumanalytik zu verwenden. Aus diesem Grund mußte die Strontiumanalytik mit der für Thorium gekoppelt und der Elutionsbereich des Thoriums in Bezug auf das für Strontium verwendete Austauschermaterial erhoben werden.

4.6.1. Bestimmung des Elutionsbereichs des Thoriums

Für die Bestimmung des Elutionsbereichs des Thoriums wurden zwei chromatographische Abtrennungen wie in Anhang E beschrieben durchgeführt. Als Matrix diente Elfenbeinasche aus Rohelfenbein, welches von vor 1947 stammt. Es wurde eine Calciummasse von 3 g in Form von Elfenbeinasche verwendet. Als Thoriumquelle wurde eine $^{227\text{Ac}}$ -Standardlösung genutzt. ^{227}Ac zerfällt zu ^{227}Th und kann daher für die Bestimmung des Thoriumelutionsbereichs herangezogen werden. Die beiden Abtrennungen, bezeichnet mit ELUTh1 und ELUTh2, wurden mit unterschiedlich oft regeneriertem Austauschermaterial durchgeführt, um auch die chemische Ausbeute und die Reproduzierbarkeit im Hinblick auf das Element Thorium beurteilen zu können. Beim Versuch ELUTh1 war es die zweite Abtrennung, beim Versuch ELUTh2 war es die elfte Abtrennung mit demselben Austauschermaterial. Es wurde bereits der Elutionsbereich des Thoriums von Brunnermeier im Rahmen eines Forschungspraktikums [36] durchgeführt, allerdings mit der Matrix Schweineknöchelmasse und einer geringeren Einwaage an Austauschermaterial. Brunnermeier kam zu dem Schluß, daß der Elutionsbereich des Thoriums erst nach 200 g Elutionsmittelmasse beginnt. Daher wurden für die Bestimmung des Thoriumelutionsbereichs in Elfenbeinasche die beiden Abtrennungen nach Aufgabe der Elfenbeinaschelösung wie folgt fraktioniert: Vorab wurde jeweils eine Fraktion à 100 g und im Anschluß daran 45 Fraktionen à 10 g in Vials aus PE gesammelt. Da die 45 Fraktionen à 10 g noch das Elutionsmittel 1,5M Ammoniumlactat als störende Matrix enthielten, war es nötig, diese aufzureinigen. Dazu wurden alle Fraktionen verlustfrei in ein 100 mL-Becherglas überführt, bis zur Trockene eingedampft und mit 65%iger Salpetersäure und 30%iger Wasserstoffperoxidlösung naßverascht. Der Rückstand wurde dann in möglichst wenig Volumen des Gemisches 3M Salpetersäure/1M Aluminiumnitratlösung gelöst. Eine weitere Aufreinigung der einzelnen Fraktionen erfolgte über das Austauschermaterial TOPO (siehe [37] zur Herstellung dieses Säulenmaterials). Für jede einzelne Fraktion wurde in eine Polypropylensäule TOPO, aufgeschlämmt in 3M Salpetersäure, auf eine Füllhöhe von 1,6 cm eingefüllt. Über die TOPO-Säule wurde anschließend der gesamte, in 3M Salpetersäure/1M Aluminiumnitratlösung gelöste naßveraschte Rückstand der einzelnen Fraktionen gegeben und mit einer Fließgeschwindigkeit von etwa 1 Tropfen pro Sekunde eluiert. Das Eluat wurde verworfen. Das quantitativ am Austauschermaterial TOPO adsorbierte Thorium wurde mit insgesamt 10 mL 0,1M Schwefelsäure wieder abgelöst und in Vials aus PE aufgefangen. Zu diesem schwefelsauren Thoriumeluat wurden jeweils 10 mL des LSC-Cocktails Quicksafe A gegeben und mittels LSC nach einer 2-stündigen Kühlzeit auf das Vorhandensein des ^{227}Th hin untersucht. Die Meßzeit der einzelnen Fraktionen betrug 60 min. Der Blindwert für diese Versuchsreihe wurde durch

Vermischung von 10 mL 0,1M Schwefelsäure mit 10 mL Quicksafe A hergestellt. Abbildung 4.14 und 4.15 zeigen die LSC-Spektren des Blindwerts und einer Thoriumfraktion.

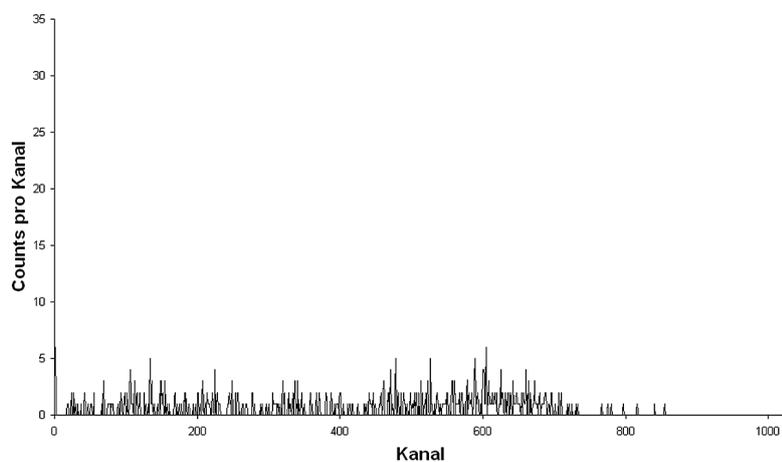


Abbildung 4.14.: LSC-Spektrum des Blindwerts zur Ermittlung des Thoriumelutionsbereichs.

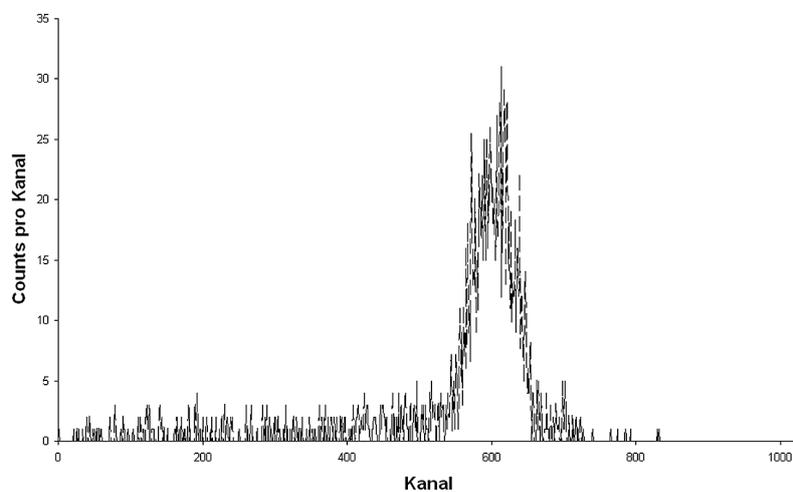


Abbildung 4.15.: LSC-Spektrum einer Thoriumfraktion zur Ermittlung des Thoriumelutionsbereichs.

Der Blindwert besaß eine Zählrate von 9,55 cpm. Die Anwesenheit des ^{227}Th wurde als positiv bewertet, sobald die Bruttozählrate der jeweiligen Fraktion über 10% des Blindwerts betrug, also wenn die Bruttozählrate einen Wert von über 10,51 cpm besaß. Die Gesamtbruttozählrate wurde durch Summation der Bruttozählraten der einzelnen Fraktionen, welche den Wert von 10,51 cpm überschritten, berechnet. Mittels Division der Bruttozählraten der einzelnen Fraktionen mit der Gesamtbruttozählrate konnte zudem ein Chromatogramm, welches den prozentualen Anteil des ^{227}Th in den einzelnen Fraktionen beurteilt, erstellt werden. Diese werden in den Abbildungen 4.16 und 4.17 gezeigt.

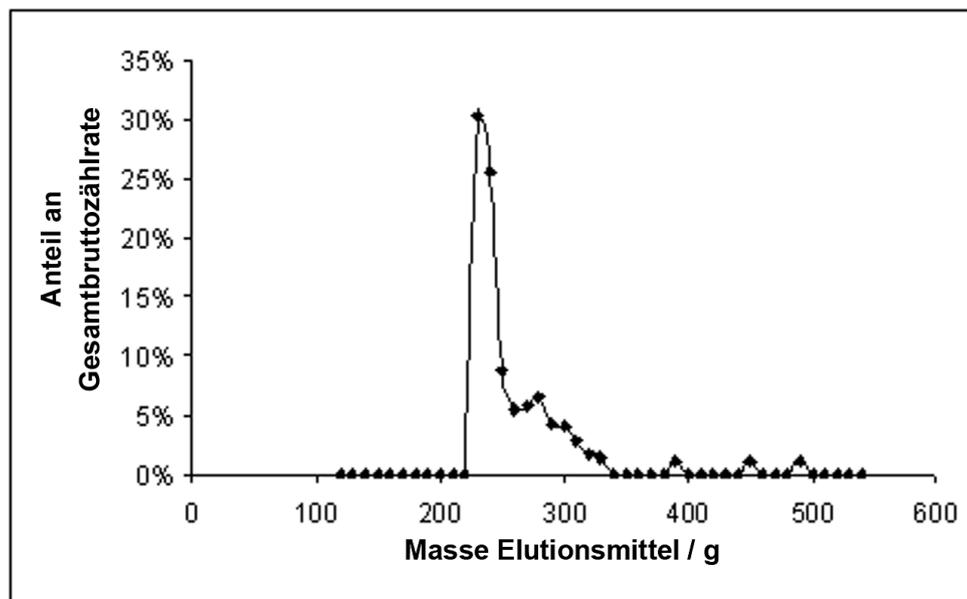


Abbildung 4.16.: Chromatogramm der Elution ELUTh1 zur Bestimmung des Thorium-elutionsbereichs.

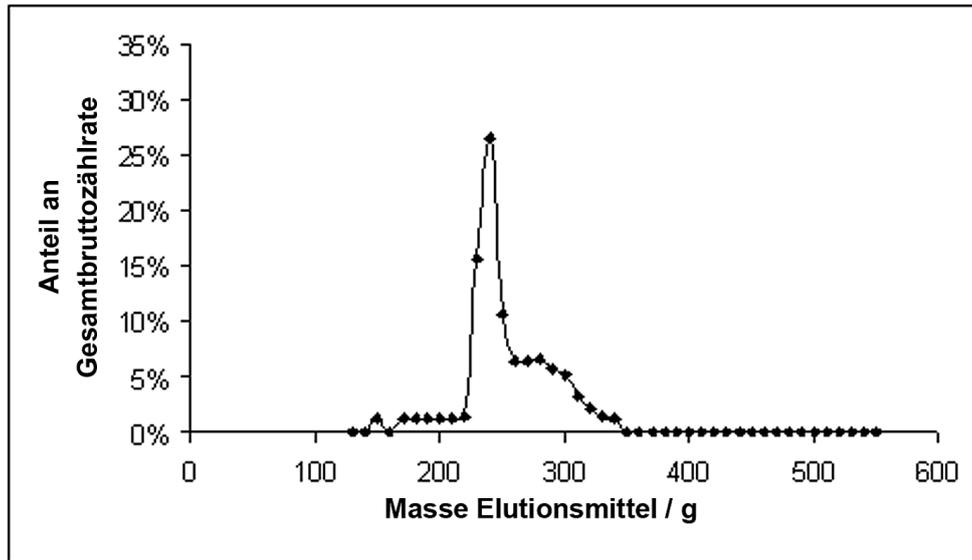


Abbildung 4.17.: Chromatogramm der Elution ELUTh2 zur Bestimmung des Thorium-elutionsbereichs.

Die Chromatogramme zeigen, daß sich der Elutionsbereich des Thoriums für die Abtrennung ELUTh1 von 230 g - 330 g, der für die Abtrennung ELUTh2 von 220 g - 330 g erstreckt. Demzufolge ist eine quantitative Abtrennung des Thoriums vom Strontium, welches einen Elutionsbereich von 480 g - 800 g besitzt, gewährleistet. Für alle weiteren Versuche zur Kombination der Strontium- und Thoriumanalytik wurde ein Elutionsbereich des Thoriums von 210 g - 340 g gewählt. Außerdem stellte sich heraus, daß sich der Elutionsbereich des Thoriums auch nach elf Abtrennungen nicht wesentlich von dem nach der zweiten Abtrennung unterscheidet. Die Abtrennung des Thoriums ist demnach reproduzierbar.

4.6.2. Kombinationsversuche

Für die Kombination der Strontium- und Thoriumanalytik gab es zwei Lösungsansätze. Ansatz 1: Zuerst die Analytlösung über den Ionenaustauscher Dowex[®] geben, eine Thorium- und Strontiumfraktion sammeln und diese dann geeignet weiterbehandeln. Diesen Ansatz verfolgten die Versuche BfN1_1 und BfN1_2.

Ansatz 2: Zuerst die Analytlösung über das Austauschermaterial TOPO geben. Das Thorium verbleibt auf der TOPO-Matrix, das Strontium befindet sich im Eluat und wird anschließend über den Ionenaustauscher Dowex[®] weiter aufgereinigt. Diesen Ansatz verfolgten die Versuche BfN1_3 und BfN1_4.

Als Matrix für diese Versuche dienten zwei Rohelfenbeinstempel, welche jeweils halbiert und wie in Anhang E beschrieben verascht wurden, so daß insgesamt vier Proben mit den Bezeichnungen BfN1_1 bis BfN1_4 zur Verfügung standen. Dabei waren jeweils BfN1_1 und BfN1_2, sowie BfN1_3 und BfN1_4 vom selben Stempel. Die Ergebnisse

für Strontium und Thorium sollten daher im Rahmen der Meßungenauigkeit denselben Wert für diese Proben ergeben.
 Die Versuche BfN1_1 und BfN1_2 wurden wie in Anhang E dargestellt durchgeführt.
 Die Tabellen 4.7 und 4.8 fassen die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 4.7.: Ergebnisse der chemischen Ausbeute und spezifischen Aktivität a der Strontiumanalytik, 95% Vertrauensniveau.

Probe	Ausbeute/%	$a/\text{Bq } ^{90}\text{Sr/g Ca}$
BfN1_1	64 ± 3	$0,354 \pm 0,037$
BfN1_2	72 ± 4	$0,339 \pm 0,035$

Tabelle 4.8.: Ergebnisse der chemischen Ausbeute und des Verhältnisses von ^{228}Th zu ^{232}Th der Thoriumanalytik, 95% Vertrauensniveau. Angaben laut [18].

Probe	Ausbeute/%	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
BfN1_1	67,6	$4,84 \pm 0,60$
BfN1_2	68,7	$4,68 \pm 0,48$

Für die Versuche BfN1_3 und BfN1_4 wurden zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wiederum jeweils 1 mL Strontiumträger und 5 mL Thoriumtracer zur Elfenbeinasche gegeben. Die beiden Ansätze wurden jeweils in ca. 100 mL des Gemisches 3M Salpetersäure/1M Aluminiumnitratlösung gelöst und diese Lösung zuerst über das Austauschermaterial TOPO gegeben. Die Thoriumanalytik wurde wie in [18] beschrieben weiterbehandelt. Das Eluat, welches u.a. das Strontium enthält, wurde für die weitere Aufreinigung mit dem Ionenaustauscher Dowex[®] aufgearbeitet. Eine Aufarbeitung des Eluats ist notwendig, da der Dowex[®] keine salpetersauren Lösungen verträgt. Dazu wurden die Eluate in ein Becherglas überführt und auf einem Sandbad eingengt. Die Reaktion der Probe BfN1_4 war dabei so heftig, daß sie großteils verspritzte und nicht mehr zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung stand. Die Probe BfN1_3 wurde nach dem Eindampfen in 6M Salzsäure aufgenommen. Dabei kam es zu einer starken Schaumbildung, die eine weitere Behandlung unmöglich machte. Um den Schaum moderat zu trocknen, wurde das Becherglas für 48 Stunden bei ca. 80 ° C behandelt. Anschließend wurde wieder 6M Salzsäure zugegeben, doch die Schaumbildung war genauso stark wie zuvor. Die Probe wurde dann für 12 Stunden bei ca. 380 ° C behandelt. Nach weiterer Zugabe von 6M Salzsäure konnte keine Schaum- oder Gasentwicklung mehr beobachtet werden und die Probe war für die chromatographische Abtrennung mit dem Ionenaustauscher Dowex[®] bereit. Die Trennung erfolgte ohne die Sammlung der Thoriumfraktion, wie in Anhang E beschrieben. Zur Strontiumfraktion wurde konz. Schwefelsäure

zugetropft, um das gelöste Strontiumchlorid als Sulfat zu fällen. Nach 3 Stunden konnte noch keine Niederschlagsbildung festgestellt werden. Nach 48-stündiger Lagerung im Kühlschrank bei 4 °C war die Bildung des Niederschlags sichtbar und es wurde wie in Anhang E dargestellt weiterverfahren. Die Tabellen 4.9 und 4.10 fassen die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 4.9.: Ergebnisse der chemischen Ausbeute und spezifischen Aktivität a der Strontiumanalytik, 95% Vertrauensniveau.

Probe	Ausbeute/%	$a/\text{Bq } ^{90}\text{Sr/g Ca}$
BfN1_3	44 ± 2	$0,177 \pm 0,019$
BfN1_4	entfällt	entfällt

Tabelle 4.10.: Ergebnisse der chemischen Ausbeute und des Verhältnisses von ^{228}Th zu ^{232}Th der Thoriumanalytik, 95% Vertrauensniveau. Angaben laut [18].

Probe	Ausbeute/%	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
BfN1_3	82,1	$13,75 \pm 2,76$
BfN1_4	89,6	$15,09 \pm 2,87$

Vergleicht man nun die beiden Lösungsansätze miteinander, läßt sich für die Thoriumanalytik Folgendes schließen: Die chemischen Ausbeuten sind für den zweiten Lösungsansatz signifikant höher, allerdings kann durch die Kombination der Strontium- und Thoriumanalytik die komplette zur Verfügung stehende Elfenbeinasche verwendet werden. Daher ist ein Ausbeutenverlust von 10% - 15% durchaus tolerierbar. Zudem wurde die Thoriumanalytik von M. Brunnermeier [18] im Anschluß noch weiter optimiert, was die Ausbeute für Thorium nach dem ersten Lösungsansatz auf ca. 90% steigen ließ [18]. Sowohl die Ergebnisse für das Verhältnis von $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ der Proben BfN1_1 und BfN1_2, sowie die von BfN1_3 und BfN1_4 liefern im Rahmen der Meßungenauigkeit identische Ergebnisse. Auch die Ergebnisse für die spezifische Aktivität a des Strontiums in den Proben BfN1_1 und BfN1_2 sind identisch. Dies zeigt, daß die Kombination der Strontium- und Thoriumanalytik nach dem ersten Lösungsansatz reproduzierbare Ergebnisse liefert. Klare Aussagen lassen sich aufgrund des Verlusts der Probe BfN1_4 für Strontium nicht treffen. Man kann jedoch wegen des signifikant kleineren Werts der chemischen Ausbeute der Probe BfN1_3 vermuten, daß sich die Ausbeute für Strontium bei diesem zweiten Lösungsansatz verschlechtert. Zudem besitzt der zweite Lösungsansatz eine aufwändigere Probenaufarbeitung für die Bestimmung des Elements Strontium. Folglich wurde der erste Lösungsansatz für die gekoppelte Bestimmung des Strontiums und Thoriums angewandt. Der deutlich geringere Aufwand bei der Probenaufarbeitung

und unwesentliche Einbußen in der chemischen Ausbeute für beide Elemente gaben den Ausschlag dazu. Der Elutionsbereich des Thoriums von 210 g - 340 g wurde beibehalten.

4.7. Kalibrierung und Qualitätssicherung des Gasdurchflußzählers

Die Aktivitätsbestimmung des im Strontiummeßpräparat enthaltenen ^{90}Sr erfolgte mittels eines Gasdurchflußzählers. Um die Selbstabsorption, hervorgerufen durch die unterschiedliche Massenbelegung des Strontiummeßpräparats mit Strontiumsulfat zu berücksichtigen, wurden insgesamt drei Kalibrierpräparate mit unterschiedlicher Masse an Strontium in Form von Strontiumchlorid angefertigt. In drei Stahlschälchen wurde jeweils eine definierte Menge einer zertifizierten ^{90}Sr -Standardlösung und 1 mL Strontiumträgerlösung, hergestellt aus Strontiumchlorid-Hexahydrat zu 0 mg/mL, 20,61 mg/mL und 50,75 mg/mL, einpipettiert. Durch moderates Einengen dieses Gemisches auf einem Sandbad bis zur Trockene und anschließender 7-tägiger Aufbewahrung der Stahlschälchen unter Luftausschluß in einem Exsikkator konnten die Kalibrierpräparate gemessen werden. Die Meßzeit betrug jeweils 150 min, der Nulleffekt der Stahlschälchen wurde im Vorfeld durch eine 1000-minütige Messung bestimmt und von der Bruttozählrate subtrahiert.

Die Berechnung des physikalischen Wirkungsgrades η_{phys} erfolgte nach Gleichung 4.4.

$$\eta_{phys} = \frac{R}{A \cdot Y \cdot \eta_{chem}} \quad (4.4)$$

wobei

R = nulleffektsbereinigte Nettozählrate in ips

A = Aktivität an ^{90}Sr in Bq

Y = Emissionswahrscheinlichkeit des ^{90}Sr , für ^{90}Sr ist $Y = 1$

η_{chem} = chemische Ausbeute, für die Kalibrierpräparate ist $\eta_{chem} = 1$

Tabelle 4.11 zeigt die relevanten Daten der Kalibrierung.

Tabelle 4.11.: Kalibrierdaten für ^{90}Sr , 68% Vertrauensniveau.

R/cpm	A/Bq	m_{Sr}/mg	$\eta_{\text{phys}}/\text{ipsBq}^{-1}$
$1549,87 \pm 3,22$	$36,06 \pm 0,71$	0	$0,716 \pm 0,014$
$1528,82 \pm 3,19$	$35,95 \pm 0,71$	$20,61 \pm 0,02$	$0,709 \pm 0,014$
$1525,25 \pm 3,19$	$36,53 \pm 0,71$	$50,75 \pm 0,02$	$0,696 \pm 0,014$

Trägt man nun die berechneten Werte für η_{phys} gegen die Masse an Strontium auf, erhält man Abbildung 4.18.

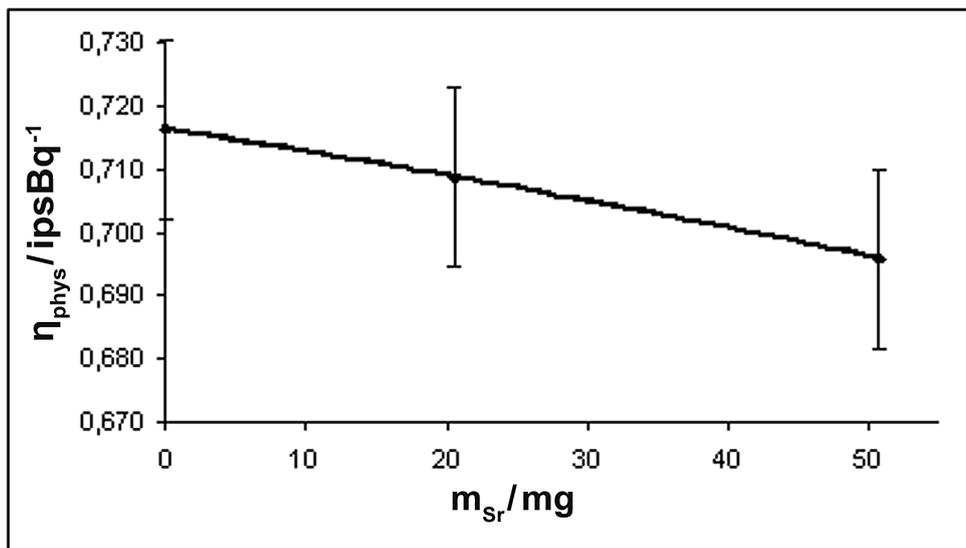


Abbildung 4.18.: Kalibrierkurve für die Aktivitätsbestimmung von ^{90}Sr in Elfenbein.

Die Kalibrierkurve zeigt den zu erwartenden abfallenden Verlauf, welcher durch steigende Selbstabsorption bei größeren Strontiummassen bedingt ist. Die erhaltene Kalibrierfunktion lautet:

$$\eta_{\text{phys}} = -1 \cdot 10^{-6} m_{\text{Sr}}^2 - 0,0003 m_{\text{Sr}} + 0,7163 \quad (4.5)$$

Zur Qualitätssicherung wurden in einem Intervall von 1,3 Monaten die Nulleffektszählraten und physikalischen Wirkungsgrade der insgesamt zehn individuellen Meßplätze des Gasdurchflußzählers bestimmt. Die Messung von Nulleffekten dient zur Feststellung eventuell vorhandener Kontaminationen von Stahlschälchen und Gasdurchflußzähler und der Funktionstüchtigkeit des Meßgeräts allgemein. Für die Nulleffektmessung werden

zehn Stahlschälchen belegt mit einem Filter, mit dem auch der Strontiumsulfatniederschlag abgesaugt wird, 1000 min lang im Meßmodus beta (Arbeitspunkt Messzähler: 1800 V, Arbeitspunkt Schirmzähler: 1900 V) gemessen. Die erhaltenen Werte für die Nulleffektszählraten werden in Qualitätsregelkarten eingetragen und überprüft. Tabelle 4.12 listet die Werte der Nulleffektszählraten für die zehn Meßplätze auf.

Tabelle 4.12.: Nulleffektszählraten R_0 der Meßplätze, Mittelwerte und Standardabweichungen aus acht Einzelmessungen, 68% Vertrauensniveau.

Meßplatz	R_0/cpm
1	$0,762 \pm 0,092$
2	$0,480 \pm 0,047$
3	$0,500 \pm 0,038$
4	$0,515 \pm 0,062$
5	$0,739 \pm 0,096$
6	$0,722 \pm 0,044$
7	$0,531 \pm 0,026$
8	$0,517 \pm 0,060$
9	$0,594 \pm 0,081$
10	$0,715 \pm 0,051$

Zur Prüfung des physikalischen Wirkungsgrades der zehn Meßplätze wird ein $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Kalibrierpräparat 30 min pro Meßplatz gemessen und die Werte mit dem zerfallskorrigierten Sollwert in Qualitätsregelkarten verglichen. Auch diese Maßnahme dient der Überprüfung der Funktionstüchtigkeit des Meßgeräts.

Durch diese Qualitätssicherungsmaßnahmen können Kontaminationen und ein fehlerhaft funktionierendes Meßgerät erkannt und es kann ggf. rasch Abhilfe geschaffen werden.

4.8. Blindwerte

Die Matrix zur Herstellung der Blindwertpräparate sollte kein ^{90}Sr enthalten, der Matrix Elfenbein in chemischer Hinsicht aber so ähnlich wie möglich kommen. Daher wurde Rohelfenbein, welches von vor 1947 stammt, für die Erstellung der Blindwertmatrix verwendet. Die Veraschung, der Analysengang und die Messung des Blindwertpräparats erfolgte wie in Anhang E beschrieben. Es wurden insgesamt sieben Blindwertanalysen mit unterschiedlichen Meßzeiten durchgeführt. Die Bestimmung des Kaliumgehalts aller Blindwertpräparate erfolgte im Anschluß an die β -spektrometrische Messung mittels ICP-OES. In keinem der sieben Blindwertpräparate konnte Kalium über Nachweisgrenze detektiert werden, somit ist eine Erhöhung der Blindwertzählrate durch ^{40}K vernachlässigbar. Tabelle 4.13 legt die relevanten Daten dar.

Tabelle 4.13.: Meßzeiten und Zählraten R_B des Blindwerts verschiedener Meßplätze, 68% Vertrauensniveau.

Blindwert	Meßplatz	Meßzeit/min	R_B /cpm
1	10	9502	$0,649 \pm 0,008$
2	9	10080	$0,401 \pm 0,006$
3	4	10080	$0,489 \pm 0,007$
4	9	9732	$0,531 \pm 0,007$
5	2	10080	$0,537 \pm 0,007$
6	8	10080	$0,506 \pm 0,007$
7	4	9734	$0,449 \pm 0,007$

Die Werte der Blindwertzählraten liegen in der Größenordnung des Nulleffekts. Daher wurden für die Aktivitätsbestimmung der Realproben die Nulleffektzählraten statt der Blindwertzählraten meßplatzabhängig von der Bruttozählrate der Realproben subtrahiert. So mußte nicht für jede einzelne Realprobe ein zugehöriger Blindwert zusätzlich analysiert werden. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, daß in Elfenbein, welches von vor 1947 stammt, kein Falloutradiostrontium nachgewiesen werden kann.

4.9. Validierung der entwickelten Analysenmethode mithilfe eines zertifizierten Standardreferenzmaterials

Um die Richtigkeit der kombinierten Analysenmethode für Strontium und Thorium zu untersuchen, wurden insgesamt vier Analysen wie in Anhang E beschrieben mit einem zertifizierten Standardreferenzmaterial durchgeführt. Da Elfenbeinasche Knochenasche in chemischer Hinsicht sehr ähnlich ist, diente als Standardreferenzmaterial ein Gemisch aus kontaminierter Menschen- und Rinderknochenasche im Verhältnis 1:22. Dieses Standardreferenzmaterial wurde vom National Institute of Standards & Technology (NIST) bezogen. Das zugehörige Zertifikat des Materials gab Auskunft über die zertifizierten spezifischen Aktivitäten des ^{90}Sr und ^{232}Th in der Asche. Zu Beginn wurde der Calciumgehalt des Standardreferenzmaterials bestimmt und für jede der vier Analysen, bezeichnet mit NIST1 - NIST4, Standardasche mit einer Calciummasse von 1,67 g verwendet.

Die Ergebnisse der spezifischen Aktivitäten für ^{90}Sr der vier Analysen, deren Mittelwert und der zertifizierte Mittelwert sind in Tabelle 4.14 gezeigt. Die Berechnung der spezifischen Aktivität a erfolgte nach Gleichung 4.6.

$$a = \frac{R}{m_{Asche} \cdot \eta_{chem} \cdot \eta_{phys}} \quad (4.6)$$

wobei

R = nulleffektsbereinigte Nettozählrate in cpm

m_{Asche} = Masse der eingesetzten Asche in g

η_{chem} = chemische Ausbeute

η_{phys} = physikalischer Wirkungsgrad in cpmBq⁻¹

Tabelle 4.14.: Spezifische Aktivitäten a und Mittelwerte der spezifischen Aktivitäten für ⁹⁰Sr des Standardreferenzmaterials, 95% Vertrauensniveau.

Analyse	$a/\text{mBq } ^{90}\text{Sr/g}$	Mittelwert/ $\text{mBq } ^{90}\text{Sr/g}$	zertifizierter Mittelwert/ $\text{mBq } ^{90}\text{Sr/g}$
NIST1	$47,1 \pm 5,1$	$44,8 \pm 3,3$	$42,9 \pm 0,9$
NIST2	$43,2 \pm 4,6$		
NIST3	$43,9 \pm 4,6$		
NIST4	$44,8 \pm 4,7$		

Die Durchführung des im Zertifikat des Standardreferenzmaterials empfohlenen zweiseitigen t -Tests erfolgte in nachstehend erläuterten Schritten:

Der t -Test soll prüfen, ob die Stichprobe mit dem Mittelwert x vom vorgegebenen Wert m_0 abweicht. Für das Signifikanzniveau α wurde ein Wert von 0,05 gesetzt. Die Nullhypothese H_0 des Tests lautet:

$$H_0 : x = m_0$$

Die Nullhypothese H_0 wird mit $\alpha=0,05$ abgelehnt, wenn der Prüfwert t kleiner ist als das 2,5%-Quantil, oder größer als das 97,5%-Quantil der t -Verteilung mit $n - 1$ Freiheitsgraden ist. Die Berechnung des Prüfwerts t erfolgte nach Gleichung 4.7.

$$t = \frac{x - m_0}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \quad (4.7)$$

wobei

x = Mittelwert der vier Analysen, hier: $x = 44,8$

m_0 = zertifizierter Mittelwert, hier $m_0 = 42,9$

s = Standardabweichung der vier Analysen, hier: $s = 1,70$
 n = Anzahl an Analysen, hier: $n = 4$

Durch Einsetzen der Werte erhält man folgendes Ergebnis für t :

$$t = 2,544$$

Mithilfe der im Zertifikat angeführten t -Tabelle findet man folgende Werte für das 2,5%- bzw. 97,5%-Quantil mit drei Freiheitsgraden aufgrund der Symmetrie der t -Verteilung:

$$t_{(0,025,3)} = -3,182$$

$$t_{(0,975,3)} = 3,182$$

Da der t -Wert von 2,544 weder kleiner als -3,182 noch größer als 3,182 ist, kann die Nullhypothese H_0 nicht abgelehnt werden. Der Mittelwert der Stichprobe weicht also nicht vom vorgegebenen Wert ab. Die kombinierte Methode zur Bestimmung von Strontium und Thorium ist zuverlässig und liefert richtige Ergebnisse. [38, 39]

Auch die Ergebnisse für ^{232}Th zeigten, daß die Kombinationsmethode die richtigen Ergebnisse für dieses Nuklid liefert [18].

Die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der entwickelten Kombinationsmethode für die Matrix Elfenbeinasche ist demnach nachgewiesen.

5. Anwendung der Analysenmethode

5.1. Unabhängig datierte Proben

Mit insgesamt 19 unabhängig datierten Rohelfenbeinproben konnte eine Bombenkurve für ^{90}Sr , gültig für das Jahr 2011, erstellt werden. Alle Proben wurden von der Basis des Stoßzahns entnommen. Die Bestimmung der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr erfolgte wie in Anhang E beschrieben. Tabelle 5.1 gibt Auskunft über das Todesjahr der datierten Proben.

Tabelle 5.1.: Todesjahr der unabhängig datierten Rohelfenbeinproben.

Probe	Todesjahr
BfN3	1906
BfN4	1906
BfN5	1906
BfN15	1953
BfN16	1968
BfN17	1962
BfN18	1953
BfN19	1978
BfN20	1965
BfN21	1965
BfN23	1988
BfN38	2010
BfN39	2007
BfN40	2007
BfN41	1998
BfN42	1999
BfN44	1997
BfN45	1994
BfN46	2011

Tabelle 5.2 dokumentiert die Ergebnisse der Strontiumanalytik. Die Nachweisgrenze wurde nach Gleichung E.10 auf Seite 80 berechnet.

Tabelle 5.2.: Spezifische Aktivität a und Nachweisgrenzen (NWG) der ^{90}Sr -Analyse unabhängig datierter Proben. Die Unsicherheit bezieht sich auf ein Vertrauensniveau von 95%.

Probe	$a/\text{Bq } ^{90}\text{Sr/g Ca}$	NWG/ $\text{Bq } ^{90}\text{Sr/g Ca}$
BfN3	< NWG	0.002
BfN4	< NWG	0.003
BfN5	< NWG	0.003
BfN15	< NWG	0.002
BfN16	0.249 ± 0.027	0.002
BfN17	0.433 ± 0.045	0.002
BfN18	0.007 ± 0.001	0.002
BfN19	0.218 ± 0.023	0.003
BfN20	1.593 ± 0.168	0.003
BfN21	1.041 ± 0.116	0.003
BfN23	0.066 ± 0.008	0.004
BfN38	0.025 ± 0.003	0.002
BfN39	0.058 ± 0.006	0.002
BfN40	0.004 ± 0.001	0.003
BfN41	0.020 ± 0.002	0.002
BfN42	0.085 ± 0.011	0.006
BfN44	0.100 ± 0.010	0.003
BfN45	0.016 ± 0.003	0.004
BfN46	0.014 ± 0.002	0.002

Der Strontiumsulfatniederschlag aller unabhängig datierten Proben wurde mittels ICP-OES auf die Anwesenheit des Elements Kalium untersucht. Außer in Probe BfN23 konnte kein Kalium über Nachweisgrenze detektiert werden. Die nulleffektsbereinigte Nettozählrate der Probe BfN23 für ^{90}Sr betrug $2,530 \text{ cpm} \pm 0,046 \text{ cpm}$. Durch das im Strontiummeßpräparat vorhandene ^{40}K würde sich die Zählrate um $0,007 \text{ cpm}$ erhöhen. Dieser Wert ist deutlich kleiner als die statistische Unsicherheit der Zählrate und somit spielt das in der Probe vorhandene Kalium hinsichtlich der Zählrate des ^{90}Sr keine Rolle. Eine Auftragung der spezifischen Aktivität a des ^{90}Sr gegen das datierte Todesjahr führt zu einer Bombenkurve für ^{90}Sr in Elfenbein, gezeigt in Abbildung 5.1.

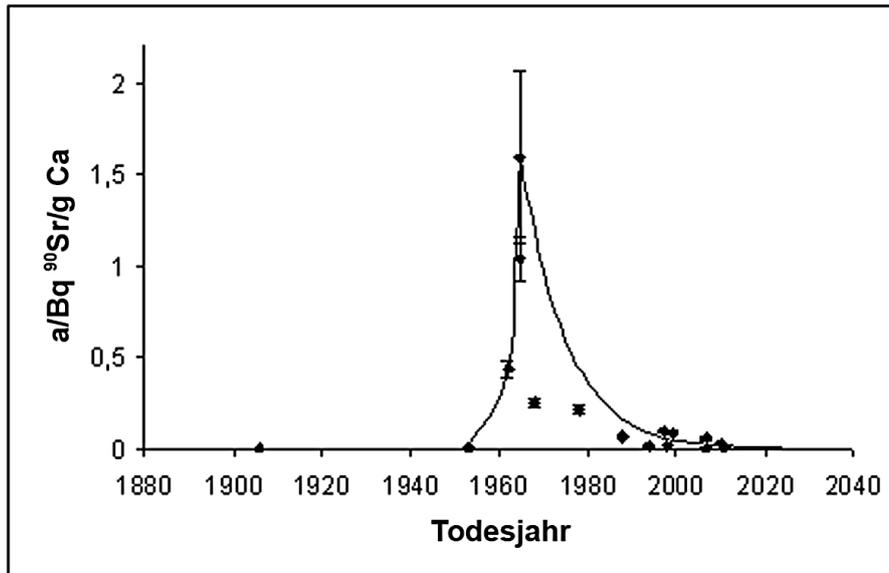


Abbildung 5.1.: Bombenkurve für ^{90}Sr .

Der Graph dieser Bombenkurve zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Bombenkurve für ^{14}C (siehe Abbildung 2.1). Der Graph beginnt bei dem Wert der Nachweisgrenze, bis überirdische Kernwaffenfallouts stattgefunden haben und ^{90}Sr in der Umwelt verteilt wurde (etwa um 1952). Hier steigt der Graph an und erreicht ein Maximum im Jahr 1965, bevor er wieder absinkt. Natürlich bringt die Form des Graphen dieselben Probleme mit sich wie die Bombenkurve von ^{14}C , aber wenn sich die Ergebnisse der ^{14}C - und ^{90}Sr -Analyse nicht widersprechen, kann eine konkrete Aussage in einigen Fällen bereits nur durch die Analyse von ^{14}C und ^{90}Sr getroffen werden. In allen anderen Fällen muss das Verhältnis von $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ zur Entscheidung herangezogen werden.

Der Bombenkurve für ^{90}Sr in Elfenbein wurden zwei unterschiedliche Funktionen zugrunde gelegt. Die eine beschreibt den Anstieg der Kurve und ist somit für Jahreszahlen zwischen 1953 und 1965 gültig, die andere skizziert den Abfall der Kurve und ist für Jahreszahlen größer als 1965 anzuwenden.

Für den Jahresbereich von 1953 bis 1965 nähert die Funktion in Gleichung 5.1 den Graphen der Bombenkurve an.

$$a = 0,007 \cdot e^{\left(\frac{\ln 2}{1,54} \cdot (x-1953)\right)} \quad (5.1)$$

wobei

a = spezifische Aktivität in Bq $^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$

x = Jahreszahl

Löst man nun Gleichung 5.1 nach x auf, so erhält man Gleichung 5.2.

$$x = \frac{1,54}{\ln 2} \cdot \ln\left(\frac{a}{0,007}\right) + 1953 \quad (5.2)$$

Mittels dieser Gleichung 5.2 kann nun ein analysierter Wert für die spezifische Aktivität des ^{90}Sr einer Jahreszahl zugeordnet werden. Um die Unsicherheit der Bestimmung des Todesjahres festzustellen, werden die Werte für $a \pm 1,96 \cdot \Delta a$ in Gleichung 5.2 anstelle von a eingesetzt.

Für den Jahresbereich von 1965 bis heute nähert die Funktion in Gleichung 5.3 den Graphen der Bombenkurve an.

$$a = 1,593 \cdot e^{\left(\frac{-\ln 2}{7} \cdot (x-1965)\right)} \quad (5.3)$$

wobei

a = spezifische Aktivität in Bq $^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$

x = Jahreszahl

Auflösen von Gleichung 5.3 nach x ergibt Gleichung 5.4.

$$x = \frac{-7}{\ln 2} \cdot \ln\left(\frac{a}{1,593}\right) + 1965 \quad (5.4)$$

Die Unsicherheit der Bestimmung des Todesjahres wird wie oben beschrieben ermittelt. Mithilfe der unabhängig datierten Proben konnten zwei Gleichungen aufgestellt werden, die es ermöglichen, Elfenbein durch Bestimmung der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr zu datieren. Dies erhöht die Sicherheit des Gesamtdatierungsergebnisses, in welches noch der Wert für ^{14}C und ggf. das Verhältnis von $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ einfließt.

Vergleicht man die Bombenkurve für ^{90}Sr in Elfenbein mit der Kurve von Eisenbud in Abbildung 2.3 fällt auf, daß das Maximum der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr in Elfenbein um einen Faktor 20 größer ist. Der Grund dafür liegt vermutlich in der hohen Nahrungsmittelaufnahme des Elefanten von etwa 200 kg rein pflanzlicher Nahrung pro Tag [27]. Der Mensch nimmt eine deutlich geringere Menge an Nahrungsmitteln zu sich, die zudem gewöhnlich nicht ausschließlich pflanzlicher Herkunft sind und inkorporiert demzufolge deutlich weniger ^{90}Sr .

5.2. Unbekannte Proben

Auf Rohelfenbeinproben, welche ausnahmslos von der Basis des Stoßzahns entnommen wurden und dessen Todesjahr nicht bekannt war, wurde die entwickelte und optimierte Datierungsmethode angewandt. Im Folgenden sind die Ergebnisse von zehn Proben (siehe Tabelle 5.3) dargestellt. Der auf ^{90}Sr basierende Todesbereich wurde mithilfe der Gleichungen 5.2 und 5.4 ermittelt. Die Daten ^{14}C betreffend stammen von M. Brunnermeier [18], die Thoriumverhältnisse wurden von R. Schupfner bestimmt. Über die Aussagekraft des $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -Verhältnisses sei hier nur erwähnt, daß ein Verhältnis von 1 auf einen Todeszeitpunkt hinweist, der mindestens 60 Jahre zurückliegt, und je mehr dieses Verhältnis den Wert 1 überschreitet, desto kürzer liegt der Todeszeitpunkt zurück. Für eine fundierte theoretische Grundlage sei auf [18] verwiesen.

Tabelle 5.3.: Ergebnisse der Datierungen der unbekanntenen Proben.

Probe	Todesbereich ^{90}Sr	Todesbereich ^{14}C	Verhältnis $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	Bemerkung	Datierungs- ergebnis
8000004	< 1953	< 1955 - 1956,7 2017,4 - 2132,6	-	$a(^{90}\text{Sr}) < \text{NWG}$ alleinige Bestimmung von ^{90}Sr ausreichend	1953 - 1957
8000005	1956,1 - 1956,5 2003,9 - 2005,8	1960,8 - 1963,8 1976,2 - 1987,7	0,9 ± 0,5	Th gibt Ausschlag	1959 - 1964
8000011	1961,1 - 1961,6 1980,8 - 1983,0	1963,9 - 1964,7 1967,1 - 1975,0	-	wg. hoher $a(^{90}\text{Sr})$ älterer Bereich Th-Bestimmung unnötig	1962- 1965
8000013	1960,3 - 1960,6 1985,4 - 1986,5	1959,7 - 1963,4 1978,4 - 1992,2	-	wg. hoher $a(^{90}\text{Sr})$ älterer Bereich Th-Bestimmung unnötig	1958 - 1963
8000016	< 1953	< 1955 - 1957,0 2014,6 - 2151,5	-	$a(^{90}\text{Sr}) < \text{NWG}$ alleinige Bestimmung von ^{90}Sr ausreichend	1953 - 1957
8000032	1961,4 - 1961,8 1979,7 - 1981,8	1963,9 - 1965,0 1966,2 - 1971,6	-	wg. hoher $a(^{90}\text{Sr})$ älterer Bereich Th-Bestimmung unnötig	1963 - 1965
8000038	1953,6 - 1954,4 2013,6 - 2017,3	1963,6 - 1963,9 1972,4 - 1977,6	1,4 ± 0,3	Th gibt Ausschlag	1962 - 1965
8000043	1954,5 - 1955,1 2010,3 - 2012,8	1963,5 - 1963,9 1972,6 - 1977,8	7,3 ± 1,6	Th gibt Ausschlag	1976 - 1985
8000052	1954,4 - 1955,0 2010,9 - 2013,6	1963,8 - 1963,9 1972,6 - 1976,4	1,16 ± 0,55	Th gibt Ausschlag	1961 - 1965
8000053	1956,3 - 1956,8 2002,5 - 2004,8	1963,9 - 1963,9 1970,9 - 1974,7	11,35 ± 2,78	Th gibt Ausschlag	> 1977

Der Strontiumsulfatniederschlag aller unbekanntenen Proben wurde mittels ICP-OES auf den Kaliumgehalt untersucht. Nur in Probe 8000052 konnte Kalium über Nachweisgrenze detektiert werden. Der Kaliumgehalt in dieser Probe würde die Zählrate des Meßpräparats um 0,018 cpm erhöhen. Die Nettozählrate dieser Probe lag bei $1,204 \pm 0,018$. Die statistische Meßunsicherheit besaß demnach denselben Betrag wie die denkbare Zählratenerhöhung durch ^{40}K und aus diesem Grund muß eine Erhöhung der Zählrate durch ^{40}K nicht berücksichtigt werden.

Den Ergebnissen der unabhängig datierten und unbekanntenen Proben kann man entnehmen, daß eine spezifische Aktivität a des ^{90}Sr von größer 0,1 Bq $^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$ die jeweilige Probe i.d.R. dem späteren Altersbereich zuordnet. Ist a größer als 0,1 Bq $^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$ und widerspricht dem ^{14}C -Ergebnis nicht, so kann auf eine Bestimmung des Thoriumverhältnisses verzichtet werden. Dies ist bei den Proben BfN16, BfN17, BfN20, BfN21, 8000011, 8000013 und 8000032 der Fall. Bei niedrigeren Werten für a empfiehlt sich die Bestimmung des Thoriumverhältnisses. Ist die spezifische Aktivität des ^{90}Sr kleiner als die Nachweisgrenze, kann sowohl auf eine ^{14}C -, als auch auf eine Thoriumverhältnisbestimmung verzichtet werden.

Die unbekanntenen Proben konnten ausnahmslos eindeutig einem Altersbereich zugeordnet und somit datiert werden.

5.3. Antiquitäten

Eine besondere Stellung nehmen sogenannte Antiquitäten ein. Antiquitäten sind per Definition Gegenstände, die bereits vor dem 01.06.1947 zu Schmuck-, Dekorations-, Kunst- oder Gebrauchsgegenständen verarbeitet wurden und keiner weiteren Bearbeitung mehr bedürfen. Antiquitäten sind, sofern sie legal erworben oder eingeführt wurden, generell vom Vermarktungsverbot ausgenommen und unterliegen Erleichterungen in der Ein- und Ausfuhr in die EU. Für den Handel innerhalb der EU sind keine Bescheinigungen vonnöten, bei einer Ein- oder Ausfuhr in bzw. aus der EU sind Einfuhrgenehmigungen bzw. Wiederausfuhrbescheinigungen notwendig. Zur Ausstellung dieser Genehmigungen ist der Nachweis, daß es sich um eine Antiquität handelt, entweder durch ein Sachverständigengutachten oder eine Bescheinigung einer Landesbehörde erforderlich. [8, 10]

Der Europäische Gerichtshof hat 2003 beschlossen, daß auch „zu Gegenständen verarbeitete Exemplare, deren ursprünglicher natürlicher Zustand signifikant verändert worden ist“ [7] als Antiquität anzusehen ist. Dabei wird in [7] die Begriffsbestimmung einer signifikanten Veränderung in Bezug auf einen Stoßzahn näher erläutert: „Bezogen auf einen Stoßzahn bedeutet dies, daß eine Oberflächenbearbeitung in Form von Polieren oder Lackieren nicht genügt, um eine signifikante Veränderung zu erreichen, da hier lediglich das äußere Erscheinungsbild und die Farbe aufgefrischt wurde. Eine signifikante Änderung würde z.B. vorliegen, wenn in den Zahn Figuren oder Symbole geschnitzt oder wenn der Zahn aufwendig in eine Skulptur eingearbeitet worden wäre (z.B. durch Anbringen einer fest mit dem Zahn verbundenen Halterung).“

Für die Klassifizierung einer Antiquität würde bereits die alleinige Bestimmung des Radionuklids ^{14}C ausreichen. In Antiquitäten ist maximal das natürliche ^{14}C -Level von vor 1955 nachzuweisen. Doch häufig kommt es vor, daß eine Antiquität aus mehreren kleinen Gegenständen besteht, welche nachträglich durch Klebstoffe verbunden worden sind. Eine Kontamination mit ^{14}C kann in diesen Fällen nicht ausgeschlossen werden. Da sich in Elfenbein, welches von einem Elefanten stammt, der vor dem 01.06.1947 starb, kein ^{90}Sr über Nachweisgrenze detektieren läßt, soll anhand vier unabhängig datierter Proben (BfN3-5 und BS0019) untersucht werden, ob im Falle einer Antiquität die Bestimmung der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr mit zur Klassifizierung herangezogen werden kann oder ob sogar eine alleinige Bestimmung der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr ausreicht.

Tabelle 5.4 gibt Auskunft über das Todesjahr und das Probenmaterial.

Tabelle 5.4.: Merkmale der unabhängig datierten Proben, die von Tieren stammen, welche vor dem 01.06.1947 starben.

Probe	Todesjahr	Material
BfN3	1906	Rohelfenbein
BfN4	1906	Rohelfenbein
BfN5	1906	Rohelfenbein
BS0019	ca. 2000 v. Chr.[40]	Mammutelfenbein

Die Bestimmung der spezifischen Aktivität a des ^{90}Sr fand wie in Anhang E beschrieben statt. Tabelle 5.5 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 5.5.: Spezifische Aktivität a und Nachweisgrenzen (NWG) der ^{90}Sr -Analyse unabhängig datierter antiker Proben. Die Unsicherheit bezieht sich auf ein Vertrauensniveau von 95%.

Probe	$a/\text{Bq } ^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$	NWG/ $\text{Bq } ^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$
BfN3	< NWG	0.002
BfN4	< NWG	0.003
BfN5	< NWG	0.003
BS0019	< NWG	0.002

In keiner der vier Proben BfN3-5 und BS0019 konnte ^{90}Sr über Nachweisgrenze detektiert werden. Somit wurde gezeigt, daß die alleinige Bestimmung des ^{90}Sr ausreicht, um einen Gegenstand als Antiquität zu klassifizieren, falls die spezifische Aktivität des ^{90}Sr unterhalb der Nachweisgrenze liegt und mindestens 8 g Probenmaterial zur Verfügung steht. Da viele Gegenstände, z.B. Elfenbeinschnitzereien, eine relativ geringe Masse besitzen, kann die Untergrenze von 8 g Probenmaterial problematisch werden.

Zweifel oder falsch negative Beurteilungen bestehen in der Zeitspanne von 1947 bis 1953, in der der untersuchte Gegenstand nicht als Antiquität bezeichnet werden darf, aber aufgrund des noch zu geringen Werts der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr in Elfenbein als Antiquität eingestuft wird. Dabei kann auch die Bestimmung des ^{14}C nicht zu einer konkreten Aussage führen, da sie dieselbe Problematik besitzt. Eine Bestimmung des ^{14}C ist nur bei einer spezifischen Aktivität des ^{90}Sr oberhalb der Nachweisgrenze empfehlenswert, um eine mögliche Kontamination des Gegenstands mit ^{90}Sr ausschließen zu können.

5.4. Verteilung des ^{90}Sr in einem ganzen Stoßzahn

Für eine repräsentative Probenahme ist es unumgänglich, die longitudinale Verteilung des ^{90}Sr in einem Stoßzahn zu bestimmen. Raubenheimer zufolge wächst der Stoßzahn eines Elefanten ein Leben lang kontinuierlich in die Länge [41]. Dies führt zur Annahme, daß eine repräsentative Probenahme, d.h. die Entnahme des Teilstücks des Zahns, welches kurz vor dem Tod des Elefanten gewachsen ist, an der Basis des Stoßzahns erfolgen sollte.

Um die longitudinale Verteilung des ^{90}Sr zu ermitteln, wurde ein vollständiger Stoßzahn (Gesamtlänge: ca. 180 cm, Gewicht: ca. 17,2 kg) zuerst der Länge nach in zwei Teile (rechts und links) unterteilt (siehe Abb. 5.2) und anschließend das rechte Teilstück radial in 45 Teilstücke à 4 cm zersägt (siehe Abb. 5.3).



Abbildung 5.2.: Longitudinale Unterteilung des Stoßzahns in 2 Hälften.



Abbildung 5.3.: Radiale Unterteilung der rechten Stoßzahnhälfte in insgesamt 45 Teilstücke je 4 cm.

Die 45 Teilstücke wurden bezeichnet mit BfN7_R1 bis BfN7_R45, wobei mit der Nummerierung an der Basis des Stoßzahns begonnen und jedes fünfte Teilstück, angefangen mit BfN7_R1, analysiert wurde. Abb. 5.4 veranschaulicht die Positionen und Bezeichnungen der analysierten Teilstücke.

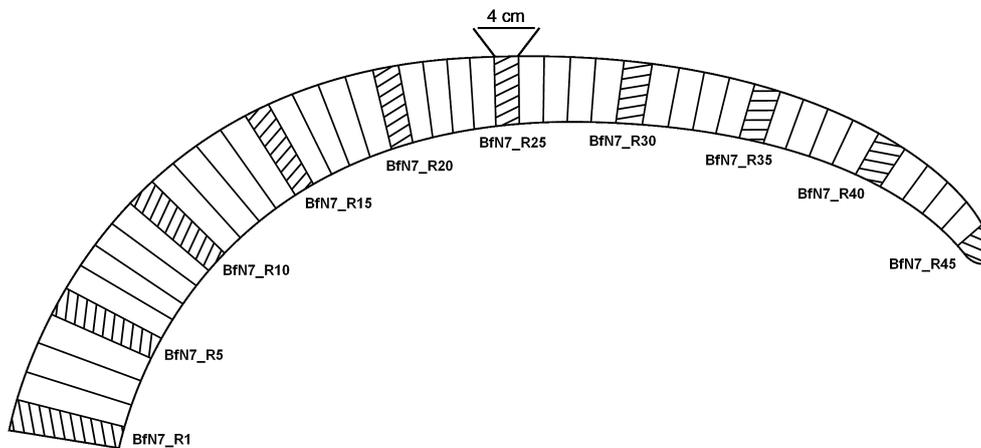


Abbildung 5.4.: Analyzierte Teilstücke, schraffiert.

Die Analyse der zehn Teilstücke erfolgte wie in Anhang E dargestellt. Tabelle 5.6 zeigt die Ergebnisse der spezifischen Aktivitäten des ^{90}Sr .

Tabelle 5.6.: Ergebnisse der spezifischen Aktivitäten a des ^{90}Sr in einem Stoßzahn. Die Unsicherheit bezieht sich auf ein Vertrauensniveau von 95%.

Probe	$a/\text{mBq } ^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$	NWG/ $\text{mBq } ^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$
BfN7_R1	18 ± 2	2
BfN7_R5	20 ± 2	2
BfN7_R10	17 ± 2	2
BfN7_R15	20 ± 2	2
BfN7_R20	17 ± 2	2
BfN7_R25	18 ± 2	2
BfN7_R30	18 ± 2	2
BfN7_R35	20 ± 2	2
BfN7_R40	20 ± 2	2
BfN7_R45	21 ± 2	3

Im Rahmen der Meßunsicherheit sind die Werte der spezifischen Aktivität a des ^{90}Sr in jeder der zehn Teilproben identisch. Bezüglich Strontium läßt sich demnach schließen, daß eine bestimmte Position für eine repräsentative Probenahme an einem Stoßzahn unbedeutend ist. Eine mögliche Ursache könnte eine relativ hohe chemische Mobilität des Strontiums sein.

5.5. Übertragbarkeit der Methode auf andere tierische Gewebe

Wie Elfenbein, unterliegt auch das Horn des Nashorns und das Schildpatt diverser Schildkröten dem WA. Die Analysenmethode zur Bestimmung der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr in Elfenbein wurde aus diesem Grund auch auf diese Materialien angewandt.

5.5.1. Rhinoceroshorn

Rhinoceroshorn besteht hauptsächlich aus Keratin, einem Faserprotein, und ist vergleichbar mit menschlichen Haaren. Die Faserstruktur verstärkt die Festigkeit der Keratine. Calcium wird auch zu einem geringen Anteil in das Horn eingelagert und somit ist eine potentielle Einlagerung von Strontium nicht auszuschließen. [42, 43]

Für die Durchführung der Analyse standen 210,22 g Rhinoceroshorn zur Verfügung. Dieses wurde wie in Anhang E beschrieben verascht. Nach der Veraschung blieb eine Aschemasse von 1,89 g zurück. Diese Masse ist für eine aussagekräftige Analyse und

Beurteilung zu gering. Neben der Bestimmung des Calciumgehalts wurden daher keine weiteren Analyseschritte veranlaßt. 0,1 g Rhinoceroshornasche entspricht einer Calciummasse von 0,031 g. Um nur 1 g Calcium zu erhalten, müßten 3,23 g Rhinocerosasche vorliegen, was wiederum einer Rohmasse von knapp 360 g entspricht. Diese Masse ist für eine Datierung nicht vertretbar.

Die Bestimmung der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr in Rhinoceroshorn ist unter Normalbedingungen nicht möglich. Es würde eine Rohmasse an Horn von mindestens 360 g benötigt werden. Geht man von einer durchschnittlichen Gesamtmasse eines Horns von 3 kg aus, so entspricht dies bereits einem Anteil von 12%, der nicht mehr zur weiteren Vermarktung zur Verfügung steht.

5.5.2. Schildpatt

Der Hauptbestandteil des Schildpatts ist gleicherweise dem Rhinoceroshorn Keratin [44]. Nach der Veraschung von 57,12 g Schildpatt blieb eine Aschemasse von 0,15 g zurück. Diese Masse war für einen Calciumtest ausreichend. 0,1 g Schildpattasche enthalten 0,024 g Ca. Eine weitere Analyse der Asche ist aufgrund der geringen Masse nicht erfolgt. Die Methode für die Bestimmung der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr kann auf Schildpatt nicht zweckmäßig angewendet werden. Es wäre eine zu große Masse an Rohmaterial nötig, was in kommerzieller Hinsicht nicht vertretbar ist.

6. Screening des Elfenbeins auf ^{63}Ni und ^{210}Pb

6.1. Hintergrund

Neben ^{14}C , ^{90}Sr und $^{228/232}\text{Th}$ eignen sich prinzipiell aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften auch die Radionuklide ^{63}Ni und das Paar $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ zur Datierung von calciumreichen Matrices. Nickel und Blei verhalten sich chemisch den Erdalkalimetallen analog und lagern sich im Knochengewebe ein. ^{210}Pb zerfällt im Knochengewebe über ^{210}Bi zu ^{210}Po . Da Elfenbein Knochengewebe vergleichbar ist, lohnte es sich, Rohelfenbein auf oben genannte Radionuklide hin zu untersuchen. [45, 46, 47, 48]

Der stabile Nickel- und Bleigehalt der analysierten Elfenbeinaschen wurde mittels F-AAS bestimmt.

6.2. ^{63}Ni

^{63}Ni ist ein Radionuklid mit einer Halbwertszeit von 100 Jahren und ein reiner β -Strahler. Durch Neutronenaktivierung des stabilen ^{62}Ni im Werkstoff von Nuklearwaffen gelangte ^{63}Ni in die Umwelt. Die Deposition des ^{63}Ni ist mit anderen Radionukliden des Kernwaffenfallouts, wie z.B. ^{90}Sr , vergleichbar. Daher sollte sich ^{63}Ni wie auch ^{90}Sr zur Datierung von Elfenbein grundsätzlich eignen. [45, 46]

Für das Screening auf ^{63}Ni wurde eine Rohelfenbeinprobe aus den 80er Jahren herangezogen und wie in Anhang E beschrieben verascht. Zuerst wurde der Nickelgehalt einer Lösung von 3,02 g dieser Elfenbeinasche mittels F-AAS bestimmt. Der Nickelgehalt betrug $0,91\% \pm 0,05\%$. Die restliche Elfenbeinaschelösung wurde für die Bestimmung von ^{63}Ni verwendet und entsprach noch einer Elfenbeinaschemasse von 2,67 g.

Die Analyse des ^{63}Ni lief in folgenden Schritten ab [49]:

Schritt 1: 15 g des Austauschermaterials Chelex®100 wurden in 20 mL 0,5M Essigsäure suspendiert. Nach 1-stündiger Quellzeit wurde das Austauschermaterial in eine Chromatographiesäule aus Glas (Durchmesser: 2 cm, Länge: 20 cm, Fritte mit Porösität P0) überführt.

Schritt 2: 10 g Dowex®1X8 wurden in 20 mL 8M Salzsäure suspendiert und nach 2-stündiger Quellzeit in eine Chromatographiesäule aus Glas (Durchmesser: 2 cm, Länge:

20 cm, Fritte mit Porösität P0) überführt.

Schritt 3: Die Elfenbeinaschelösung wurde mit 1 mg stabilem Nickel in Form von Nickel(II)nitrat (Standardlösung) geträgert und mit 25%iger Ammoniaklösung ein pH-Wert zwischen 3 und 4 eingestellt.

Schritt 4: Die Elfenbeinaschelösung wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von ca. 2 mL/min über die Chelex®-Säule geschickt. Nachdem die gesamte Elfenbeinaschelösung über die Säule gelaufen war, wurde noch mit 40 mL 0,3M Salzsäure nacheluiert.

Schritt 5: Das Eluat wurde verworfen. Das noch auf der Säule adsorbierte Nickel wurde mit 35 mL 8M Salzsäure und einer Fließgeschwindigkeit von ca. 2 mL/min von der Säule entfernt. Dieses Eluat wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt.

Schritt 6: Diese Lösung wurde anschließend über die Dowex®-Säule mit einer Fließgeschwindigkeit von ca. 2 mL/min geschickt. Das gesamte Eluat wurde in einem Becherglas, in dem bereits 10 mL 10%iger Weinsäurelösung vorlagen, aufgefangen, die Säule mit 35 mL 8M Salzsäure nachgewaschen und im Eluat mittels 25%iger Ammoniaklösung ein pH-Wert von 8 bis 9 eingestellt.

Schritt 7: Zu dem Eluat wurde 1 mL 1%ige ethanolische Dimethylglyoximlösung (DMG-Lösung) gegeben und der Ansatz zur quantitativen Niederschlagsbildung 1 Stunde lang gerührt.

Schritt 8: Die Lösung wurde zusammen mit dem Niederschlag in einen 250 mL-Scheidetrichter überführt und der Ni-DMG-Komplex mit 30 mL Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wurde in einen weiteren 250 mL-Scheidetrichter abgelassen. Die wässrige Phase wurde ein zweites Mal mit 30 mL Chloroform extrahiert. Beide organischen Phasen wurden vereinigt, die wässrige Phase verworfen.

Schritt 9: Durch Extraktion mit 20 mL 2%iger Ammoniumtartratlösung (eingestellt auf pH 8 bis 9) wurde die Chloroformphase gereinigt und in einen weiteren 250 mL-Scheidetrichter abgelassen. Die wässrige, ammoniumtartrathaltige Phase wurde noch einmal mit 20 mL Chloroform extrahiert, die Chloroformphasen vereinigt und die wässrige Phase verworfen.

Schritt 10: Das Nickel wurde durch Extraktion mit 10 mL 0,05M Schwefelsäure aus der organischen Phase 3 min lang rückextrahiert. Die organische Phase wurde verworfen, die wässrige Phase noch einmal mit 20 mL Toluol extrahiert. Die wässrige Phase wurde direkt in ein tariertes LSC-Vial abgelassen.

Schritt 11: Nach Bestimmung der Gesamtmasse der wässrigen Phase wurde ein Aliquot von 200 μ L zur Ausbeutebestimmung entnommen. Zur restlichen wässrigen Lösung wurden 10 mL LSC-Cocktail (Quicksafe A) gegeben, nach kräftigem Schütteln und einer Kühlzeit von 120 min 1000 min lang mittels LSC gemessen.

Schritt 12: Zu dem entnommenen Aliquot für die Ausbeutebestimmung wurden 5 mL bidest. Wasser, 2 mL Natriumtartratlösung, 10 mL Kaliumperoxodisulfatlösung, 0,6 mL DMG-Lösung und 2,5 mL 5M Natronlauge gegeben, gut gemischt und die Masse bestimmt. Nach 30-minütiger Wartezeit wurde die Lösung in einer 1 cm-Küvette photometrisch gemessen (460 nm) und die Ausbeute zu $83\% \pm 2\%$ bestimmt. Die Analyse war demnach erfolgreich.

Die LSC-Messung ergab, daß die spezifische Aktivität des ^{63}Ni unter der Nachweisgrenze lag. Die Nachweisgrenze betrug 0,0047 Bq ^{63}Ni /g Elfenbeinasche. Der physikalische

Wirkungsgrad für ^{63}Ni wurde durch Mittelwertbildung aus Messungen im Rahmen der Qualitätssicherung des URA-Laboratoriums übernommen. Die Datierung von Rohelfenbein mittels ^{63}Ni erfüllt demnach nicht die Anforderungen. Die in Elfenbein eingelagerte Menge an ^{63}Ni ist zu gering, um eine Altersabschätzung durchführen zu können.

6.3. ^{210}Pb

^{210}Pb ist ein natürliches Radionuklid und ein Zerfallsprodukt der Uran-Radium-Reihe. Die Aufnahme des ^{210}Pb in den Organismus erfolgt durch Inhalation des Edelgases ^{222}Rn , welches zu ^{210}Pb zerfällt, oder durch Ingestion des ^{210}Pb direkt mit der Nahrung. Im Organismus tritt das Blei ins Blut über und wandert ins Knochengewebe. Dort zerfällt es über ^{210}Bi zu ^{210}Po . Über 97% des im Knochen vorhandenen ^{210}Po entsteht aus dem Zerfall von ^{210}Pb . ^{210}Pb ist fast zu 100% ein β -Strahler und besitzt eine Halbwertszeit von 22,3 Jahren. Es zerfällt zu ^{210}Bi , welches mit einer Halbwertszeit von 5,01 Tagen zu annähernd 100% zu ^{210}Po zerfällt. ^{210}Po ist ein reiner α -Strahler und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 138,4 Tagen zum stabilen ^{206}Pb . Da die Halbwertszeit des ^{210}Po sehr viel geringer ist als die des ^{210}Pb , stellt sich ein säkulares radioaktives Gleichgewicht ein. Solange der Organismus lebt, bleibt dieses Gleichgewicht bestehen und das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten des ^{210}Po zu ^{210}Pb ist konstant. Stirbt der Organismus, wird dieses Gleichgewicht gestört, da ^{210}Pb nicht mehr aufgenommen wird. Aus dem Verhältnis der spezifischen Aktivitäten des ^{210}Po zu ^{210}Pb kann demzufolge auf den Todeszeitpunkt des Organismus geschlossen werden. [47, 48, 50]

Vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Bestimmung von ^{210}Pb in drei Rohelfenbeinproben mit den Bezeichnungen BfN7_R3, BfN7_R4 und BfN7_R6. Die Bestimmung von ^{210}Po in diesen Proben erfolgte durch M. Brunnermeier [18].

Für die Bestimmung von ^{210}Pb wurden die drei Proben wie in Anhang E beschrieben verascht und der Bleigehalt der drei Elfenbeinaschen mittels F-AAS ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6.1.

Tabelle 6.1.: Bleigehalt der drei Elfenbeinascheproben für die Bestimmung von ^{210}Pb .

Probe	Bleigehalt/%
BfN7_R3	$0,97 \pm 0,03$
BfN7_R4	$0,88 \pm 0,01$
BfN7_R6	$0,79 \pm 0,03$

Die radiochemische Abtrennung des ^{210}Pb erfolgte nach K.-O. Künzel [51] über das Tochternuklid ^{210}Bi . Die Durchführung der Abtrennung erfolgte in folgenden Schritten:

Schritt 1: Ca. 5,5 g Elfenbeinasche wurden mit 20 mg Pb in Form von Bleinitrat geträgert und in ca. 70 mL 3M Bromwasserstoff unter Erwärmen gelöst.

Schritt 2: 75 mL eines 3:7(v:v)-Gemisches aus Trioctylamin zu Toluol wurden in einem 250 mL-Scheidetrichter zweimal mit je 75 mL 1,5M Bromwasserstoff 30 s lang gewaschen, die wässrigen Phasen wurden verworfen.

Schritt 3: Die gelöste, abgekühlte Probe wurde zu dem Trioctylamin-Toluol-Gemisch gegeben und 30 s lang geschüttelt. Die wässrige Phase wurde verworfen.

Schritt 4: Die organische Phase wurde dreimal mit je 50 mL 0,1M Bromwasserstoff 30 s lang gewaschen, die wässrigen Phasen wurden verworfen.

Schritt 5: Zur Rückextraktion des Bleis wurden 50 mL 32%ige Salzsäure zugesetzt und 30 s lang geschüttelt. Die wässrige Phase wurde in einen weiteren 250 mL-Scheidetrichter abgelassen.

Schritt 6: Zur wässrigen Phase wurden 50 mL Chloroform gegeben und 30 s lang geschüttelt. Die organische Phase wurde verworfen, die wässrige Phase in ein 250 mL-Becherglas überführt.

Schritt 7: Zur wässrigen Phase wurden 10 mg Bi in Form von Bismutnitrat-Pentahydrat und 50 mL 65%ige Salpetersäure gegeben und die Lösung auf ca. 20 mL eingengt.

Schritt 8: Die eingengte Lösung wurde nach dem Abkühlen in einen Zentrifugenbecher überführt, mit 25%iger Ammoniaklösung ein pH-Wert von 8 eingestellt und unter gelegentlichem Rühren im Wasserbad ca. 15 min lang erhitzt. Anschließend wurde die Lösung im Eisbad abgekühlt und 10 min lang bei 3000 upm zentrifugiert. Die Lösung wurde verworfen.

Schritt 9: Zum Niederschlag wurden 5 Tropfen 32%ige Salzsäure gegeben und gut mit dem Niederschlag verrührt. Nach Zugabe von 40 mL bidest. Wasser wurde der Ansatz im Wasserbad erhitzt, im Eisbad wieder abgekühlt und 5 min lang bei 3000 upm zentrifugiert. Der Überstand wurde über einen Faltenfilter in ein 250 mL-Becherglas filtriert.

Schritt 10: Der Schritt 9 wurde noch zweimal wiederholt, die Filtrate vereinigt.

Schritt 11: Die vereinigten Filtrate wurden unter Rückfluß zum Kochen gebracht und mit 5 g Ammoniumacetat versetzt. Nach Zugabe von 1 mL einer 30%igen Natriumchromatlösung wurde der Ansatz 10 min lang zum Sieden erhitzt.

Schritt 12: Nach dem Abkühlen wurde der Bleichromatniederschlag auf einen im Vorfeld tarierten Rundfilter mittels Absaugen gebracht und mit jeweils 20 mL bidest. Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen. Nach 20-minütigem Trocknen bei 110 ° C und anschließendem Abkühlen unter Luftausschluß wurde der Filter zusammen mit dem Niederschlag gewogen und die chemische Ausbeute bestimmt. Der Filter wurde in ein Stahlschälchen gelegt.

Schritt 13: Nach 10 Tagen wurde der Niederschlag, abgedeckt mit Alufolie, 1000 min lang mittels β -counting gemessen.

Die Bestimmung des ^{210}Pb konnte in allen drei Proben erfolgreich durchgeführt werden, die Ausbeuten lagen im Mittel bei $40,7\% \pm 15,6\%$. Zur Kalibrierung des Gasdurchflußzählers wurden $100 \mu\text{L}$ einer ^{210}Pb -Standardlösung auf einen Rundfilter pipettiert, nach dem Trocknen in ein Stahlschälchen überführt, mit vier Schichten aus Alufolie abgedeckt, um die α -Strahlung des im radioaktiven Gleichgewicht stehenden ^{210}Po abzuschirmen, und 120 min lang im Meßmodus beta gemessen.

Die Berechnung der spezifischen Aktivität a_{Pb} des ^{210}Pb erfolgte wie in [51] beschrieben nach Gleichung 6.1:

$$a_{Pb} = \frac{\lambda_{Bi} \cdot N_{Bi}}{m_{Asche} \cdot Y_{Bi} \cdot \eta_{phys} \cdot \eta_{chem} \cdot (\lambda_{Bi} \cdot t_m + (e^{-\lambda_{Bi}t_2} - e^{-\lambda_{Bi}t_1}))} \quad (6.1)$$

wobei

λ_{Bi} = Zerfallskonstante des ^{210}Bi in s^{-1} , $\lambda_{Bi} = \frac{\ln 2}{5,01 \cdot 24 \cdot 3600 \text{s}}$

N_{Bi} = nulleffektkorrigierte Gesamtanzahl der Counts des ^{210}Bi im Meßzeitintervall

m_{Asche} = eingesetzte Aschemasse in g

Y_{Bi} = Emissionswahrscheinlichkeit des ^{210}Bi , für ^{210}Bi ist $Y = 1$

η_{phys} = physikalischer Wirkungsgrad des ^{210}Bi in ipsBq^{-1} , hier: $0,255 \text{ ipsBq}^{-1}$

η_{chem} = chemische Ausbeute

t_m = Meßzeit in s, hier: 60000 s

t_2 = verstrichene Zeit seit radiochemischer Abtrennung des ^{210}Pb bis zum Ende der Messung in s

t_1 = verstrichene Zeit seit radiochemischer Abtrennung des ^{210}Pb bis zum Beginn der Messung in s

Die Nachweisgrenze wurde nach Gleichung 6.2 berechnet.

$$NWG_{Pb} = \frac{4,645 \cdot \sqrt{2 \cdot N_0}}{m_{Asche} \cdot \eta_{phys} \cdot \eta_{chem} \cdot t_m} \quad (6.2)$$

wobei

N_0 = Gesamtanzahl der Counts des Nulleffekts im Meßzeitintervall

m_{Asche} = eingesetzte Aschemasse in g

η_{phys} = physikalischer Wirkungsgrad des ^{210}Bi in ipsBq^{-1} , hier: $0,255 \text{ ipsBq}^{-1}$

η_{chem} = chemische Ausbeute

t_m = Meßzeit in s, hier: 60000 s

Die Ergebnisse der spezifischen Aktivitäten a des ^{210}Pb und der Nachweisgrenzen der drei Elfenbeinproben sind in Tabelle 6.2 gezeigt.

Tabelle 6.2.: Spezifische Aktivitäten a des ^{210}Pb und Nachweisgrenzen (NWG) dreier Elfenbeinproben. Die Angaben beziehen sich auf ein Vertrauensniveau von 95%.

Probe	$a/\text{mBq } ^{210}\text{Pb/g Asche}$	NWG/ $\text{mBq } ^{210}\text{Pb/g Asche}$
BfN7_R3	$8,4 \pm 1,6$	3,0
BfN7_R4	$8,3 \pm 2,4$	5,1
BfN7_R6	< NWG	5,4

Die Ergebnisse zeigen, daß in den beiden Proben BfN7_R3 und BfN7_R4 ^{210}Pb über Nachweisgrenze detektierbar ist und somit eine Datierung des Elfenbeins mittels ^{210}Pb theoretisch möglich sein sollte. Das Ergebnis der Probe BfN7_R6 liegt unter der Nachweisgrenze.

Die Ergebnisse der ^{210}Po -Analytik und das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten des ^{210}Po zu ^{210}Pb sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Das Verhältnis der Probe BfN7_R6 ist nicht angegeben, da in dieser Probe der Wert der spezifischen Aktivität für ^{210}Pb unter Nachweisgrenze lag.

Tabelle 6.3.: Spezifische Aktivitäten a des ^{210}Po und Verhältnisse ξ der spezifischen Aktivitäten des ^{210}Po zu ^{210}Pb dreier Elfenbeinproben. Die Angaben beziehen sich auf ein Vertrauensniveau von 95%. Werte von $a(^{210}\text{Po})$ laut [18].

Probe	$a/\text{mBq } ^{210}\text{Po/g Asche}$	ξ
BfN7_R3	$1,2 \pm 0,2$	$0,14 \pm 0,05$
BfN7_R4	$1,5 \pm 0,2$	$0,18 \pm 0,11$
BfN7_R6	$0,3 \pm 0,1$	

Laut Swift liegt der Wert des Verhältnisses ξ von ^{210}Po zu ^{210}Pb im Gleichgewicht in menschlichen Knochen zwischen 0,8 und 1,0 [47]. Die ermittelten Verhältniszahlen bewegen sich deutlich unter diesem Gleichgewichtswert. Geht man davon aus, daß dieser Gleichgewichtswert auch für Elfenbein zutrifft, kann man vermuten, daß der Tod des Tieres, von dem das analysierte Elfenbein stammt, schon vor längerer Zeit eingetreten ist.

Für eine erfolgreiche Datierung von Rohelfenbein mittels ^{210}Pb und ^{210}Po sollte im Vorfeld bestimmt werden, inwieweit der natürliche ^{210}Pb -Gehalt in Elfenbein von der Herkunft des Elefanten abhängig ist und welchen Wert das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten des ^{210}Po zu ^{210}Pb in Elfenbein, ggf. herkunftsabhängig, bei Eintritt des

Todes des Elefanten besitzt. Sind die genannten Punkte geklärt, kann die Datierung von Elfenbein mittels ^{210}Pb genauer untersucht werden.

7. Zusammenfassung

Das Ziel, die herkömmliche Datierungsmethode basierend auf der Bestimmung des Radionuklids ^{14}C in Rohelfenbein mittels des Radionuklids ^{90}Sr bezüglich der Sicherheit und Aussagekraft des Datierungsergebnisses deutlich zu verbessern, konnte erreicht werden.

Eine bereits für hohe Calciummassen in Form von Rohmilchasche validierte chromatographische Analysenmethode mittels des Kationenaustauschers Dowex[®]50WX8 zur Bestimmung von ^{90}Sr wurde durch mehrere Optimierungsschritte an die Matrix Rohelfenbeinasche angepasst. Der Elutionsbereich des Strontiums wurde neu bestimmt und die Abhängigkeit desselben von der Calciummasse untersucht. Es konnte keine Abhängigkeit von der Calciummasse festgestellt werden, so daß der ermittelte Elutionsbereich für Strontium für jede zu analysierende Probe Gültigkeit besitzt und nicht individuell angepaßt werden muß.

Um die Datierung noch sicherer in ihrer Aussage zu machen, wurde versucht, das Element Thorium in die Analyse miteinzubeziehen. Dazu wurde eine Kombinationsmethode zur Abtrennung des Thoriums und Strontiums aus der Rohelfenbeinasche in einem einzigen chromatographischen Schritt entwickelt. Es wurde der Elutionsbereich des Thoriums bezüglich des Kationenaustauschers Dowex[®]50WX8 bestimmt und die Kombinationsmethode anhand eines zertifizierten Standardreferenzmaterials validiert. Die entwickelte Kombinationsmethode lieferte die richtigen Ergebnisse und konnte auf Rohelfenbeinproben angewandt werden.

Mittels unabhängig datierter Proben konnte eine Bombenkurve für ^{90}Sr in Rohelfenbein erstellt werden. Diese Bombenkurve trägt in Zukunft durch ihren funktionellen Zusammenhang dazu bei, daß zu datierende Proben nicht nur mittels ^{14}C , sondern auch mittels ^{90}Sr Altersbereichen zugeordnet werden können.

Aufgrund der Voraussetzung einer repräsentativen Probenahme für eine Datierung wurde anhand eines ganzen Stoßzahns untersucht, ob die Position der Probenahme an einem Stoßzahn bezüglich ^{90}Sr bedeutend ist. Eine longitudinale Abhängigkeit der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr konnte nicht festgestellt werden, dementsprechend ist die Position der Probenahme an einem ganzen Stoßzahn für das Nuklid ^{90}Sr unbedeutend.

Lediglich die Bestimmung der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr kann in den meisten Fällen zur Klärung des Vorhandenseins einer Antiquität herangezogen werden. Da das Stichdatum für Antiquitäten der 01.06.1947 ist, und bearbeitete Gegenstände vor diesem Datum als Antiquität bezeichnet werden dürfen, ist kein ^{90}Sr über Nachweisgrenze in diesen Proben detektierbar. Um den Nachweis des Vorhandenseins einer Antiquität zu bestärken, empfiehlt sich die zusätzliche Bestimmung des Nuklids ^{14}C .

Die ausgearbeitete Analysenmethode zur Bestimmung der spezifischen Aktivität des ^{90}Sr in Rohelfenbein kann auf die Matrices Rhinoceroshorn und Schildpatt nicht angewandt werden. Die Zusammensetzung dieser Materialien ist der Knochensubstanz nicht ähnlich und besitzt nur einen geringen anorganischen Anteil. Für die Bestimmung des ^{90}Sr in Rhinoceroshorn oder Schildpatt wäre infolgedessen eine erhebliche Probenmasse vonnöten, um durch die Veraschung des Probenmaterials eine ausreichend große Aschemasse zu erhalten, die eine sichere Datierung gewährleistet. Dies ist im Hinblick auf kommerzielle Zwecke nicht vertretbar und selbst allein zur Bestätigung der Illegalität einer Probe ohne kommerziellen Hintergrund ist meist die Probenmasse zu gering.

Das Potential der Matrix Rohelfenbein, mit weiteren Radionukliden das Alter der Probe zu bestimmen, wurde überprüft. Dazu wurden das Falloutnuklid ^{63}Ni und das natürliche Radionuklid ^{210}Pb ausgewählt. Eine Datierung mittels ^{63}Ni führte nicht zu den gewünschten Ergebnissen, wobei sich ^{210}Pb durchaus zur Altersbestimmung in Kombination mit ^{210}Po durch Bildung des Verhältnisses der spezifischen Aktivitäten des ^{210}Po zu ^{210}Pb eignen würde, sich aber dennoch durch gezielte Untersuchungen und Analysen noch beweisen sollte.

Anhang A.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Eisenbud, Environmental Radioactivity, 3rd Edition, Academic Press, Orlando, 1987.
- [2] <http://de.wikipedia.org/wiki/Elfenbein> (18.11.2011).
- [3] S.A.K. Schmied, Optimierung und Validierung einer Analysenmethode zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in ausgewählten Materialien mit hohem Calciumgehalt, Diplomarbeit (2008) Universität Regensburg.
- [4] Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen, Ordner 2, Gustav Fischer Verlag, 1992.
- [5] Gwen M. Milton, W.E. Grummit, Ion Exchange Methods for the Quantitative Separation of the Alkaline Earths, and their Application to the Determination of Sr-90 in Milk Ash, Canadian Journal of Chemistry 35 (1957) 541.
- [6] www.cites.org
- [7] http://www.bfn.de/0305_vollzugshinweise.html (16.11.2011).
- [8] K. Hornig, Mitarbeiterin des BfN, Schriftliche Mitteilung per Email (22.12.2011).
- [9] C. Denkl, Mitarbeiterin des BfN, Schriftliche Mitteilung per Email (27.12.2011).
- [10] M. Müller-Boge, Referatsleiter Rechtsangelegenheiten Artenschutzvollzug des BfN, Schriftliche Mitteilung per Email (05.08.2011).
- [11] G.T. Cook, E. Dunbar, S.M. Black, S. Xu, A preliminary assessment of age at death determination using the nuclear weapons testing ¹⁴C of dentine and enamel, Radiocarbon 48(3) (2006) 305-313.
- [12] K.H. Lieser, Nuclear and Radiochemistry, Fundamentals and Applications, Second Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, S. 412.

- [13] United Nations. Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 1993 Report of the General Assembly, with Annexes. United Nations sales publication, New York, 1993.
- [14] M. Stuiver, H.A. Polach, Discussion reporting ^{14}C data, Radiocarbon 19 (1977) 355-363.
- [15] Q. Hua, M. Barbetti, Review of tropospheric bomb ^{14}C data for carbon cycle modelling and age calibration purposes, Radiocarbon 6 (2004) 1273-1298.
- [16] Erstellt von M. Brunnermeier.
- [17] Erstellt von M. Brunnermeier.
- [18] M. Brunnermeier, Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung des Todeszeitpunkts von Elefanten durch Bestimmung von ^{14}C und $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ in Elfenbein, Dissertationsentwurf (2012) Universität Regensburg.
- [19] M.F. Filß, Analytik und Radioökologie des Strontium-90, Dissertation (1997) Universität Hannover.
- [20] K.H. Lieser, Nuclear and Radiochemistry, Fundamentals and Applications, Second Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, SS. 408, 412.
- [21] Erstellt von R. Schupfner.
- [22] Certificate of calibration of absolutely standardised strontium-90 solution, Product code: SIZ24, Solution number: S2/6/120, UKAS Calibration, 2002.
- [23] N.J. Van der Merwe, J.A. Lee-Thorp, J.F. Thackeray, A. Hall-Martin, F.J. Kruger, H. Coetzee, R.H.V. Hell, M. Lindeque, Source-area determination of elephant ivory by isotopic analysis, Nature 346(6286) (1990) 744-6.
- [24] J.C. Vogel, B. Eglington, J.M. Auret, Isotope fingerprints in elephant bone and ivory, Nature 346(6286) (1990) 747-9.
- [25] www.elefanten-welt.de/elfenbein_stosszahn_hm (18.11.2011).
- [26] <http://de.wikipedia.org/wiki/Dentin> (18.11.2011).
- [27] <http://de.wikipedia.org/wiki/Elefanten> (20.11.2011).
- [28] [http://de.wikipedia.org/wiki/Radioaktivitat](http://de.wikipedia.org/wiki/Radioaktivit%C3%A4t) (13.01.2012).
- [29] K.H. Lieser, Nuclear and Radiochemistry, Fundamentals and Applications, Second Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [30] R. Schupfner, Vorlesungsskript zur Vorlesung „Radioanalytik“, Universitat Regensburg, SS 2007.

- [31] M. Otto, Analytische Chemie, dritte vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [32] Grundlagen, Instrumentation und Techniken der Atomabsorptionsspektrometrie, Analytik Jena AG, Jena, 2010.
- [33] J. Nölte, ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker, Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele, erste Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [34] M. Brunnermeier, Development and Validation of a method for determination of ^{14}C of animal tissue and raw materials, Diplomarbeit (2008) Universität Regensburg.
- [35] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kalium> (15.11.2011).
- [36] M. Brunnermeier, Protokoll zum Forschungspraktikum, Forschungspraktikum (2007) Universität Regensburg.
- [37] R. Kandlbinder, Bestimmung des Verhältnisses von ^{228}Th zu ^{228}Ra in menschlichen Knochen zur Datierung des postmortalen Intervalls, Dissertation (2010) Universität Regensburg.
- [38] B.M. Coursey, T.E. Gills, Certificate of Standard Reference Material 4356, Ashed Bone Environmental Radioactivity Standard, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, 2000.
- [39] <http://de.wikipedia.org/wiki/Einstichproben-t-Test> (29.11.2011).
- [40] <http://de.wikipedia.org/wiki/Mammuts> (30.11.2011).
- [41] E.J. Raubenheimer, Morphological aspects and composition of African elephant (*Loxodonta africana*) ivory, *Koedoe* 42(2) (1999) 57-64.
- [42] <http://de.wikipedia.org/wiki/Keratin> (01.12.2011).
- [43] <http://de.wikipedia.org/wiki/Nashörner> (01.12.2011).
- [44] www.moebel-holzobjekte.de/documents/schildpatt.pdf?KID=2 (01.12.2011).
- [45] E. Holm, P. Roos, B. Skwarzec, Radioanalytical Studies of Fallout ^{63}Ni , *Applied Radiation and Isotopes* 43(1/2) (1992) 371-376.
- [46] C. Scheuerer, R. Schupfner, H. Schüttelkopf, A very sensitive LSC procedure to determine Ni-63 in environmental samples, steel and concrete, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 193(1) (1992) 127-131.
- [47] B. Swift, Dating human skeletal remains: Investigating the viability of measuring the equilibrium between ^{210}Po and ^{210}Pb as a means of estimating the post-mortem interval, *Forensic Science International* 98 (1998) 119-126.

- [48] R.L. Blanchard, Correlation of Lead-210 with Strontium-90 in Human Bones, *Nature* 211(5052) (1966) 995-996.
- [49] AA Ni-63/59, Analysenvorschrift zur Bestimmung von Ni-63/59, URA-Laboratorium.
- [50] J.L. Smith-Briggs, E.J. Bradley, M.D. Potter, The ratio of Lead-210 to Polonium-210 in U.K. diet, *The Science of the Total Environment* 54 (1986) 127-133.
- [51] K.-O. Künzel, Verteilung von Blei-210/Polonium-210 im Stammholz einer Fichte, Naßveraschung, Analytik und Meßtechnik, Diplomarbeit (1994) Universität Regensburg.
- [52] Richtlinie für die physikalische Strahlenschutzkontrolle zur Ermittlung der Körperdosis; Teil 2: Ermittlung der Körperdosis bei innerer Strahlenexposition; Inkorporationsüberwachung (§§40, 41 und 42 Strahlenschutzverordnung), Rundschreiben vom 12.01.2007 RS II 3 - 15530/1 (GMBI 2007 S.623), S. 84f.

Anhang B.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Bombenkurven für die nördliche und südliche Hemisphäre [16].	4
2.2.	Für einen pmC-Wert von 120 ± 5 resultieren zwei mögliche Zeitbereiche [17].	5
2.3.	^{90}Sr : Freisetzung A und spezifische Aktivität a in Knochen von Bewohnern New Yorks. Die blaue Kurve zeigt den theoretischen Verlauf der spezifischen Aktivität a des ^{90}Sr [21].	6
4.1.	Elfenbein nach einmaligem Tempern bei 650°C	15
4.2.	Fertige Elfenbeinasche.	16
4.3.	Chromatogramm von 3 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.	18
4.4.	Chromatogramm von 2,75 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.	19
4.5.	Chromatogramm von 2,5 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.	20
4.6.	Chromatogramm von 2,25 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.	20
4.7.	Chromatogramm von 2 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.	21
4.8.	Chromatogramm von 1,75 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.	21
4.9.	Chromatogramm von 1,5 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.	22
4.10.	Chromatogramm von 1 g Calcium in Form von Elfenbeinasche.	22
4.11.	Versuche zur chemischen Ausbeute des Strontiums. Neben den Einzelwerten sind der Mittelwert (durchgezogene Linie) und die obere und untere 1σ -Grenze (gestrichelte Linien) abgebildet.	25
4.12.	Qualitative Vorversuche zur Ermittlung des Elutionsbereichs des Kaliums.	27
4.13.	Quantitative Elutionen zur Ermittlung des Elutionsbereichs des Kaliums.	28
4.14.	LSC-Spektrum des Blindwerts zur Ermittlung des Thoriumelutionsbereichs.	34
4.15.	LSC-Spektrum einer Thoriumfraktion zur Ermittlung des Thoriumelutionsbereichs.	34
4.16.	Chromatogramm der Elution ELUTh1 zur Bestimmung des Thoriumelutionsbereichs.	35
4.17.	Chromatogramm der Elution ELUTh2 zur Bestimmung des Thoriumelutionsbereichs.	36
4.18.	Kalibrierkurve für die Aktivitätsbestimmung von ^{90}Sr in Elfenbein.	40
5.1.	Bombenkurve für ^{90}Sr	47

5.2. Longitudinale Unterteilung des Stoßzahns in 2 Hälften.	53
5.3. Radiale Unterteilung der rechten Stoßzahnhälfte in insgesamt 45 Teilstücke je 4 cm.	54
5.4. Analyierte Teilstücke, schraffiert.	54
E.1. Skizze der Chromatographiesäule.	78

Anhang C.

Tabellenverzeichnis

4.1. Elutionsbereiche b des Strontiums (in g Elutionsmittel), abhängig von der Calciummasse m_{Ca} (in g). Das + bei den Elutionen mit 3 g und 2,75 g Calcium bedeutet, daß sich der Elutionsbereich womöglich zu größeren Elutionsmittelmassen verschiebt, aber aufgrund unzureichender Anzahl an Fraktionen keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.	23
4.2. Dekontaminationsfaktoren bezogen auf das Strontiumelutionsintervall.	26
4.3. Kaliumkonzentrationen der Fraktionen X und Y.	29
4.4. Kaliumkonzentrationen c der Kalibrierlösungen für die Ermittlung des Kaliumelutionsbereichs.	29
4.5. Kaliumkonzentrationen c der Kalibrierlösungen für die Ermittlung des Kaliumgehalts im Strontiummeßpräparat.	30
4.6. Werte der Zählraten R_K in counts per minute (cpm), um die sich die Zählrate des ^{90}Sr durch den Zerfall des ^{40}K erhöhen würde.	32
4.7. Ergebnisse der chemischen Ausbeute und spezifischen Aktivität a der Strontiumanalytik, 95% Vertrauensniveau.	37
4.8. Ergebnisse der chemischen Ausbeute und des Verhältnisses von ^{228}Th zu ^{232}Th der Thoriumanalytik, 95% Vertrauensniveau. Angaben laut [18].	37
4.9. Ergebnisse der chemischen Ausbeute und spezifischen Aktivität a der Strontiumanalytik, 95% Vertrauensniveau.	38
4.10. Ergebnisse der chemischen Ausbeute und des Verhältnisses von ^{228}Th zu ^{232}Th der Thoriumanalytik, 95% Vertrauensniveau. Angaben laut [18].	38
4.11. Kalibrierdaten für ^{90}Sr , 68% Vertrauensniveau.	40
4.12. Nulleffektszählraten R_0 der Meßplätze, Mittelwerte und Standardabweichungen aus acht Einzelmessungen, 68% Vertrauensniveau.	41
4.13. Meßzeiten und Zählraten R_B des Blindwerts verschiedener Meßplätze, 68% Vertrauensniveau.	42
4.14. Spezifische Aktivitäten a und Mittelwerte der spezifischen Aktivitäten für ^{90}Sr des Standardreferenzmaterials, 95% Vertrauensniveau.	43
5.1. Todesjahr der unabhängig datierten Rohelfenbeinproben.	45

5.2. Spezifische Aktivität a und Nachweisgrenzen (NWG) der ^{90}Sr -Analyse unabhängig datierter Proben. Die Unsicherheit bezieht sich auf ein Vertrauensniveau von 95%.	46
5.3. Ergebnisse der Datierungen der unbekanntenen Proben.	50
5.4. Merkmale der unabhängig datierten Proben, die von Tieren stammen, welche vor dem 01.06.1947 starben.	52
5.5. Spezifische Aktivität a und Nachweisgrenzen (NWG) der ^{90}Sr -Analyse unabhängig datierter antiker Proben. Die Unsicherheit bezieht sich auf ein Vertrauensniveau von 95%.	52
5.6. Ergebnisse der spezifischen Aktivitäten a des ^{90}Sr in einem Stoßzahn. Die Unsicherheit bezieht sich auf ein Vertrauensniveau von 95%.	55
6.1. Bleigehalt der drei Elfenbeinascheprouben für die Bestimmung von ^{210}Pb	59
6.2. Spezifische Aktivitäten a des ^{210}Pb und Nachweisgrenzen (NWG) dreier Elfenbeinproben. Die Angaben beziehen sich auf ein Vertrauensniveau von 95%.	62
6.3. Spezifische Aktivitäten a des ^{210}Po und Verhältnisse ξ der spezifischen Aktivitäten des ^{210}Po zu ^{210}Pb dreier Elfenbeinproben. Die Angaben beziehen sich auf ein Vertrauensniveau von 95%. Werte von $a(^{210}\text{Po})$ laut [18].	62

Anhang D.

Publikationen

1. S.A.K. Schmied, M.J. Brunnermeier, R. Schupfner, O.S. Wolfbeis, Age assessment of ivory by analysis of ^{14}C and ^{90}Sr whether there is an antique an hand, Forensic Science International 207(1-3) (2011) e1-e4.
2. M.J. Brunnermeier, S.A.K. Schmied, M. Müller-Boge, R. Schupfner, Dating of ivory from 20th century by determination of ^{14}C by the direct absorption method, Applied Radiation and Isotopes, in press.
3. S.A.K. Schmied, M.J. Brunnermeier, R. Schupfner, O.S. Wolfbeis, Dating ivory by determination of ^{14}C , ^{90}Sr and $^{228/232}\text{Th}$, Forensic Science International, under review.
4. M.J. Brunnermeier, S.A.K. Schmied, R. Schupfner, Distribution of ^{14}C , ^{90}Sr and ^{228}Th in an elephant tusk, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, accepted.

Anhang E.

Analysenvorschrift

Analysenvorschrift für die Bestimmung der spezifischen Aktivität von ^{90}Sr in Rohelfenbein

1. Anwendungsbereich

Die zur Verfügung stehende Rohelfenbeinmasse sollte mindestens 10 g betragen. Die Trägerung mit stabilem Strontium kann durchgeführt werden, da die Strontiummasse in der Probe sehr viel kleiner als die Masse an geträgertem Strontium ist.

2. Veraschungsschritte

- a) Das im Röhrenofen behandelte Elfenbein für die Bestimmung von ^{14}C möglichst verlustfrei in eine austarierte Quarzschale überführen.
- b) Das Elfenbein mit einem Pistill in der Quarzschale fein zerreiben, mit 60 mL bis 80 mL, je nach Masse des Guts, 65%iger HNO_3 versetzen und auf einem Sandbad (Leistungsstufe 70%) bis zur Trockene einengen.
Nun die Quarzschale vom Sandbad nehmen, abkühlen lassen und über Nacht bei $650^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ im Muffelofen tempern.
- c) Die Asche mit 60 mL bis 80 mL 32%iger HCl nach dem Abkühlen versetzen, auf einem Sandbad bis zur Trockene einengen und wiederum über Nacht bei $650^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ tempern.
- d) Nach dem Abkühlen die Aschemasse bestimmen, die Asche mit einem Pistill fein zerreiben und in ein geeignetes Gefäß überführen.

3. Bestimmung des Ca-Gehalts der Elfenbeinasche

0,100 g \pm 0,001 g Elfenbeinasche in ein 100 mL-Becherglas einwiegen und mit 20 mL bis 25 mL 1:1(v:v)-Gemisch aus 6M HCl zu 1,5M Milchsäure versetzen, unter Rühren lösen und den pH-Wert der Lösung unter Rühren mit NaOH -Plätzchen auf 3 - 9 einstellen, anschließend diese Lösung verlustfrei in einen 100 mL-Meßkolben überführen, gut nachspülen und Lösung abkühlen lassen.

Mit bidest. Wasser bis zur Eichmarke auffüllen, aus dieser Lösung mit einer Eppendorfpipette 1 mL entnehmen, in einen 10 mL-Meßkolben überführen und mit bidest. Wasser bis zur Eichmarke auffüllen.

Mit dieser Lösung kann nun der Calciumküvettest laut Vorschrift durchgeführt werden (Merck KGaA, Testnummer: 00858).

Es werden 7 Messungen nach 10 min Reaktionszeit durchgeführt und der Mittelwert berechnet.

Umrechnung:

Messergebnis: $x \text{ mg/L} \Rightarrow 0,1 \text{ g Elfenbeinasche} \equiv x \cdot 10^{-3} \text{ g Ca}$

Die Unsicherheit der Ca-Bestimmung berechnet sich nach:

$$\Delta m_{Ca} = t \cdot \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (\text{E.1})$$

wobei

t = Tabellenwert der Studentverteilung mit $\alpha = 0,05$ (Vertrauensniveau: 95%)

s = Standardabweichung der Messergebnisse

N = Anzahl der Messungen, hier $N = 7$

4. Chromatographie

Die zu verwendende Chromatographiesäule besitzt die in Abbildung E.1 skizzierten Abmessungen. Die Chromatographie kann mit einer Ca-Masse von $2,0 \text{ g} \pm 1,0 \text{ g}$ durchgeführt werden.

a) Konditionierung der Säule

Die Chromatographiesäule wird mit $85^\circ \text{ C} \pm 1^\circ \text{ C}$ heißem Wasser erwärmt (Thermostat), ca. 250 mL 1,5M Milchsäure werden aufgegeben und eluiert.

b) Zugabe des Thorium-Tracers

In ein 250 mL-Becherglas werden 5 mL (Eppendorfpipette) ^{229}Th -Tracer gegeben (Bezeichnung: 5_Th229, $a = 4,92 \pm 0,90 \text{ mBq/g}$ am 28.06.2010) und bis zur Trockene eingengt. Anschließend wird der Rückstand noch 2 mal in konz. HCl aufgenommen und wiederum zur Trockene eingengt.

c) Auflösen der Elfenbeinasche

In dieses Becherglas wird nun die zur Verfügung stehende Elfenbeinasche gegeben, sowie 1 mL Sr-Trägerlösung (Eppendorfpipette).

Herstellung der Sr-Trägerlösung: 7,605 g Strontiumchlorid-Hexahydrat in einen 50 mL-Meßkolben einwiegen und mit 2M Salzsäure zur Eichmarke auffüllen. Unter Rühren und Erwärmen löst man dies in 70 mL bis 80 mL 1:1(v:v)-Gemisch aus 6M HCl : 1,5M Milchsäure.

Falls sich noch unlösliche Bestandteile in der Lösung befinden, wird die Lösung über einen Faltenfilter gegeben.

d) Chromatographie

Sobald die Milchsäure der Konditionierung komplett eingezogen ist, kann die Aschelösung auf die Säule gegeben werden und das Becherglas wird 2 mal mit 1:1(v:v)-Gemisch 6M HCl : 1,5M Milchsäure nachgespült.

Man läßt die Aschelösung mit einer Fließgeschwindigkeit von $(2,5 \pm 0,2)$ g/min einziehen.

Die Fließgeschwindigkeit wird mit einer Oberschalenwaage/Stoppuhr kontrolliert.

Nun werden ca. 810 mL 1,5M Ammoniumlactat (pH 7) aufgegeben und die Elution mit einer Fließgeschwindigkeit von $(2,5 \pm 0,2)$ g/min gestartet.

Zu sammelnde Fraktionen:

0 g - 210 g: Vorlauf

210 g - 340 g: Th-Fraktion

340 g - 480 g: Zwischenlauf

480 g - 800 g: Sr-Fraktion

Der Vorlauf und der Zwischenlauf werden verworfen. Die Th-Fraktion wird unter Rühren auf ein Volumen von ca. 20 mL eingengt, in ca. 100 mL des Gemisches 3M Salpetersäure/1M Aluminiumnitratlösung wieder aufgenommen und bis zur Homogenität unter leichtem Erwärmen gerührt. Anschließend wird diese Lösung nach dem Abkühlen wie in [18] beschrieben weiterbehandelt.

e) Regeneration der Säule

Übriges Ammoniumlactat (pH 7) läßt man komplett ab, anschließend werden zwischen 500 mL und 520 mL 6M HCl aufgegeben und mit höchster Fließgeschwindigkeit eluiert.

Die Säule kann nun vom Thermostaten genommen werden oder ist für eine weitere chromatographische Abtrennung bereit.

5. Fällung

Die Sr-Fraktion wird unter Rühren auf ein Volumen von ca. 200 mL eingengt. Zur abgekühlten Sr-Fraktion läßt man langsam und unter Rühren und Eiskühlung 60 mL \pm 1 mL 95% - 97%ige Schwefelsäure zutropfen.

Die Fällung läßt man über Nacht im Kühlschrank vervollständigen.

6. Meßpräparat

Mithilfe einer sartorius-Absaugvorrichtung wird der SrSO₄-Niederschlag abgesaugt (Filter: Whatman 42).

Der Niederschlag wird mit jeweils ca. 10 mL sulfathaltigem Wasser und Aceton gewaschen und der Filter anschließend in ein Stahlschälchen mit einem Durchmesser von 55 mm gegeben.

Nun ist eine Wartezeit von mindestens 14 Kalendertagen nötig, in der das ⁹⁰Y aufgebaut wird und anschließend mit ⁹⁰Sr weitestgehend (bis auf 97,4 %) im radiochemischen Gleichgewicht steht.

7. Messung

Die Messung erfolgt nach mindestens 14-tägiger Wartezeit im Meßmodus beta (Arbeitspunkt Messzähler: 1800 V, Arbeitspunkt Schirmzähler: 1900 V), die Messzeit sollte so angepasst werden, daß die Anzahl der Counts 10000 nicht unterschreitet, höchstens aber 10080 min (entspricht 7 Kalendertage) beträgt.

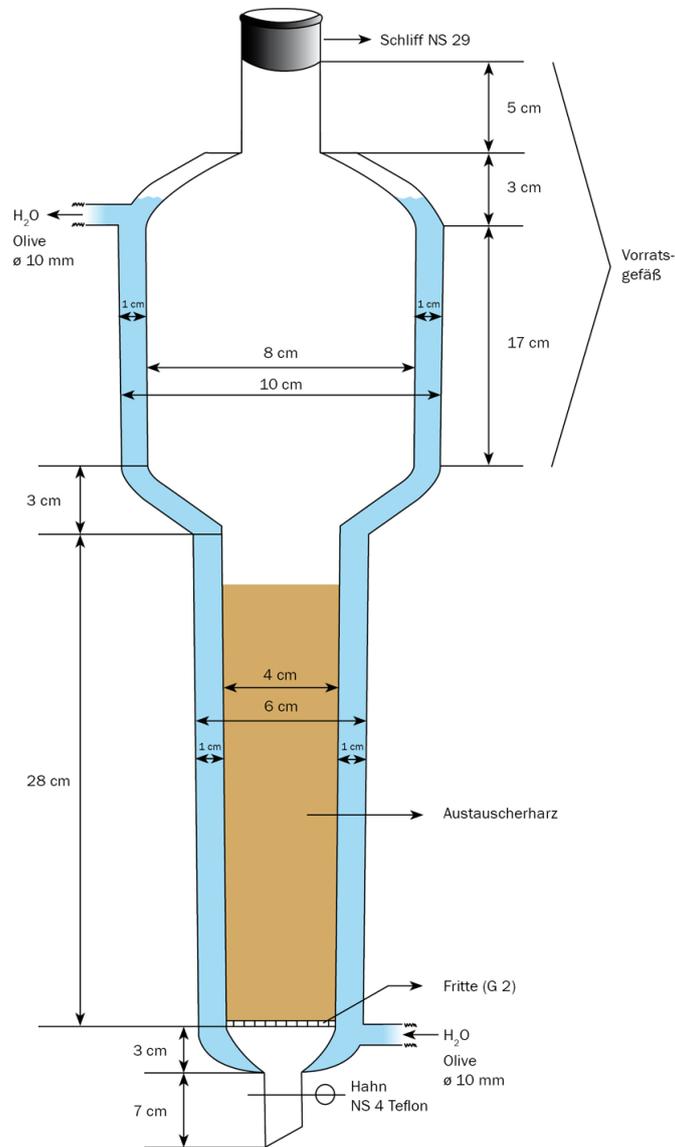


Abbildung E.1.: Skizze der Chromatographiesäule.

8. Blindwert

Die Matrix für den Blindwert stellt Elfenbein von vor 1947 dar. Der Analysengang für den Blindwert erfolgt analog zu dem der Analysenproben.

9. **Bestimmung** η_{phys}/η_{chem}

Der Filter mit dem Niederschlag wird in einer ausgeglühten und austarierten Porzellanschale bei $600\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min lang verascht.

Man läßt unter Luftausschluß abkühlen und bestimmt anschließend die Masse des SrSO_4 -Niederschlags (Analysenwaage) in der Einheit mg.

Der SrSO_4 -Niederschlag wird zur Aufbewahrung für den Königswasseraufschluß (siehe Punkt 13) in ein LSC-Vial überführt.

Bestimmung der chemischen Ausbeute:

Die Masse des SrSO_4 -Niederschlags wird mit y bezeichnet. Daraus errechnet sich die chemische Ausbeute η_{chem} für Sr in Prozent zu:

$$\eta_{chem} = \frac{z}{50\text{ mg}} \cdot 100\% \quad (\text{E.2})$$

$$z = \frac{y\text{ mg} \cdot 87,62\text{g/mol}}{183,68\text{g/mol}} \quad (\text{E.3})$$

Unsicherheit der chemischen Ausbeute:

$$\Delta\eta_{chem} = \eta_{chem} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta z}{z}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{Sr}}{m_{Sr}}\right)^2} \quad (\text{E.4})$$

wobei

$$\Delta z = \Delta y$$

$$\Delta y = 0,5\text{ mg}$$

$$\Delta m_{Sr} = 2,5\text{ mg}$$

$$m_{Sr} = 50\text{ mg}$$

Bestimmung des physikalischen Wirkungsgrades η_{phys} für ^{90}Sr (^{90}Y):

Kalibrierfunktion:

$$\eta_{phys,Kal} = -1 \cdot 10^{-6} z^2 - 0,0003z + 0,7163 \quad (\text{E.5})$$

Durch Einsetzen von z in die Kalibrierfunktion erhält man den Wert für den physikalischen Wirkungsgrad in der Einheit cpsBq^{-1} . Multipliziert man diesen Wert mit 60, erhält man den physikalischen Wirkungsgrad in der Einheit cpmBq^{-1} .

Da nach einer 14-tägigen Wartezeit nur 97,4 % ^{90}Y aufgewachsen sind, wird folgendermaßen korrigiert:

$$\eta_{phys,Korr} = 0,97 \cdot \eta_{phys,Kal} \quad (\text{E.6})$$

$$\Delta\eta_{phys,Korr} = \eta_{phys,Korr} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta\eta_{phys,Kal}}{\eta_{phys,Kal}}\right)^2 + 1\%} \quad (\text{E.7})$$

10. Bestimmung der spezifischen Aktivität

Die Berechnung der spezifischen Aktivität a und der zugehörigen Unsicherheit Δa in der Einheit Bq $^{90}\text{Sr}/\text{g Ca}$ erfolgt nach:

$$a = \frac{R}{m_{Ca} \cdot \eta_{chem} \cdot \eta_{phys,Korr}} \quad (\text{E.8})$$

$$\Delta a = a \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta_{phys,Korr}}{\eta_{phys,Korr}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta_{chem}}{\eta_{chem}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{Ca}}{m_{Ca}}\right)^2} \quad (\text{E.9})$$

wobei

R = Nettozählrate in cpm

m_{Ca} = Masse der eingesetzten Ca-Menge in Form von Elfenbeinasche in g

$\eta_{phys,Korr}$ = korrigierter phys. Wirkungsgrad in $\text{cpmBq}^{-1} \text{ } ^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$

11. Berechnung der Nachweisgrenze

Nach RiPhyKo [52] (anwendbar, da Blindprobenmessungen mit Impulszahlen ≥ 10 vorliegen):

$$NWG = \frac{K}{\eta_{chem} \cdot m_{Ca}} \cdot \left[t_{1-\alpha,f} + 1,6 \cdot \sqrt{1 + \frac{t_{1-\alpha,f}^2}{2f}} \right] \cdot \sqrt{\frac{s_0^2}{n_b} + \frac{s_b^2}{n_0}} \quad (\text{E.10})$$

mit den Beziehungen

$$s_0^2 = \frac{1}{n_0 - 1} \cdot \sum_{i=1}^{n_0} (R_{0,i} - R_0)^2 \quad (\text{E.11})$$

$$s_b^2 = \frac{1}{n_b - 1} \cdot \sum_{i=1}^{n_b} (R_{b,i} - R_b)^2 \quad (\text{E.12})$$

$$f = n_0 + n_b - 2 \quad (\text{E.13})$$

$$K = \frac{1}{\eta_{phys,Korr} \cdot Y} \quad (\text{E.14})$$

wobei

K = Kalibrierfaktor in Bqcpm^{-1}

m_{Ca} = Masse an Ca in der eingesetzten Elfenbeinasche in g

f = Freiheitsgrad der Studentverteilung

$t_{1-\alpha,f}$ = Tabellenwert der Studentverteilung mit $\alpha = 0,05$

n_0 = Anzahl der Nulleffektmessungen

n_b = Anzahl der Analysenproben

R_0 = arithmetisches Mittel der Zählraten $R_{0,i}$ der n_0 Nulleffekte in cpm

R_b = arithmetisches Mittel der Zählraten $R_{b,i}$ der n_b Analysenproben in cpm

s_i^2 = Varianz

Y = Emissionswahrscheinlichkeit, die Emissionswahrscheinlichkeiten für ^{90}Sr und

^{90}Y betragen $1 \text{ (Bq}\cdot\text{s)}^{-1}$.

Die Nulleffekte werden 5040 min im Meßmodus beta gemessen, als Messgut dienen Stahlschälchen mit Filter.

12. Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt in Abhängigkeit der Sr-Trägermasse.

Der Nulleffekt von insgesamt 5 Stahlschälchen wird 1000 min lang im Meßmodus beta gemessen.

Anschließend werden in diese 5 Stahlschälchen jeweils 0,5 g einer zertifizierten ^{90}Sr -Lösung und 1 mL Sr-Trägerlösung, hergestellt aus $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und bidest. Wasser zu 0 mg/mL, 20 mg/mL, 30 mg/mL, 40 mg/mL und 50 mg/mL, mithilfe einer Eppendorfpipette gegeben.

Die Lösung in den Stahlschälchen läßt man auf einem Sandbad langsam bis zur Trockene eindampfen (Leistungsstufe max. 20%) und mißt nach dem Abkühlen 150 min lang im Meßmodus beta.

Berechnung des phys. Wirkungsgrades des ^{90}Sr (^{90}Y):

$$\eta_{phys,Kal} = \frac{R_i}{A_i \cdot Y \cdot \eta_{chem}} \quad (\text{E.15})$$

$$\Delta\eta_{phys,Kal} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A_i}{A_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R_i}{R_i}\right)^2} \quad (\text{E.16})$$

mit R_i = nulleffektsbereinigte Nettozählrate in cps

A_i = Aktivität im Stahlschälchen i in Bq

Y = Emissionswahrscheinlichkeit, hier $1 \text{ (Bq}\cdot\text{s)}^{-1}$

$\eta_{chem} = 1$

Anschließend trägt man den phys. Wirkungsgrad gegen die Sr-Trägermasse auf und legt eine Trendlinie (Typ: Polynom 2. Grades) durch die Punkte.

Mithilfe der resultierenden Kalibrierfunktion kann nun der phys. Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Sr-Trägermasse bzw. chem. Ausbeute bestimmt werden.

13. Aufschluß für die ICP-OES-Messung

Um sicherzugehen, daß die gezählten Counts ausschließlich vom $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ herrühren, wird der SrSO_4 -Niederschlag mittels ICP-OES-Messung auf Kalium untersucht.

Für den Aufschluß wiegt man $20,0 \text{ mg} \pm 1,5 \text{ mg}$ SrSO_4 -Niederschlag in ein Teflongefäß ein (nicht mit Handschuhen arbeiten, elektrostatische Aufladung des Teflongefäßes) und versetzt ihn mit $6,0 \text{ mL} \pm 0,2 \text{ mL}$ 37%iger HCl und mit $2,0 \text{ mL} \pm 0,2 \text{ mL}$ 65%iger HNO_3 . Danach gibt man einen Rührfisch dazu und deckt mit einem Uhrglas ab. Unter Kochen und Rühren läßt man nun aufschließen, bis die

gelborange Färbung verblasst. Anschließend läßt man noch ca. 10 min lang bei ausgeschalteter Heizplatte rühren und läßt schließlich vollständig abkühlen. Die Aufschlußlösung wird in einen 50 mL-Meßkolben quantitativ überführt und mit bidest. Wasser zur Eichmarke aufgefüllt. Nach gutem Schütteln wird über einen 0,45 μm -Filter in eine Kautexflasche filtriert. Diese Lösung kann nun mittels optischer Emissionsspektrometrie auf Kalium ($\lambda = 766,491 \text{ nm}$ (SIM)) geprüft werden.

Anhang F.

Verwendete Chemikalien und Geräte

Chemikalie	Kennzeichnung und Hersteller
Aceton	Aceton, p.a., Merck KGaA
Ammoniaklösung	Ammoniaklösung, p.a., 25 %, Merck KGaA
Ammoniumacetat	Ammoniumacetat, p.a., Merck KGaA
Bismutnitrat-Pentahydrat	Bismut(III)-nitrat-Pentahydrat, 98%, Alfa Aesar GmbH & Co KG
Bleinitrat	Blei(II)-nitrat, p. a., Merck KGaA
Bromwasserstoffsäure	Bromwasserstoffsäure, p.a., 62%, Fluka
Calcium-Küvettentest	Calcium-Küvettentest, Merck KGaA
Chelex®	Chelex®100 Resin, 100-200 mesh, Bio-Rad Laboratories
Chloroform	Chloroform, p.a., Acros Organics
Chromosorb	Chromosorb®W/AW-DMCS, Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Dimethylglyoxim	Dimethylglyoxim, p.a., Merck KGaA
Dowex®1X8	Dowex®1X8, 100-200 mesh, analytical grade, Serva GmbH
Dowex®50WX8	Dowex®50WX8, 200-400 mesh, pract., Serva GmbH
Ethanol	Ethanol, p.a., Carl Roth GmbH + Co. KG
Essigsäure	Essigsäure (Eisessig), 100%, p.a., Merck KGaA
Kaliumperoxodisulfat	Kaliumperoxodisulfat, p.a., Merck KGaA
LSC-Cocktail	Quicksafe A, Zinsser Analytic
Milchsäure	DL-Milchsäure, purum, ~90%, Fluka
Mischnuklidlösung	Referenz-Lösung des Typs QCYB41, Zeichnung VZ-1719-002 Strahler-Nr. SV 735, Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH gesamte Aktivitätskonzentration der enthaltenen Nuklide: $8,39 \cdot 10^4$ Bq/g, Referenzdatum: 01.10.2010 Kalibrierung durch den Deutschen Kalibrierdienst
Natriumchromat	Natriumchromat, wasserfrei, Merck KGaA
Natriumtartrat	di-Natriumtartrat-Dihydrat, p.a., Merck KGaA
Natriumhydroxidplättchen	Natriumhydroxid, Plättchen zur Analyse, Merck KGaA
Nickel-Standardlösung	Nickel(II)-nitrat in Salpetersäure 0,5 mol/L c = 1000 mg/L, E. Merck

^{210}Pb -Standardlösung	Radioaktive Standardlösung des Nuklids ^{210}Pb verdünnt auf eine Aktivitätskonzentration von 27,21 Bq/g Referenzdatum: 10.02.2010
Salpetersäure	Salpetersäure 65%, p.a., Merck KGaA
Salzsäure	Salzsäure 32%, p.a., Merck KGaA
Salzsäure	Salzsäure rauchend 37%, p.a., Merck KGaA
Schwefelsäure	Schwefelsäure, 95 - 97%, p.a., Merck KGaA
^{90}Sr -Stammlösung	Referenz-Lösung der Nummer S2/6/120 verdünnt auf eine Aktivitätskonzentration von 193 Bq/g Referenzdatum: 01.06.2002 <i>Angaben laut AEA Technology</i>
Strontiumchlorid-Hexahydrat	Strontiumchlorid-Hexahydrat, p.a., Merck KGaA
Toluol	Toluol, p.a., Merck KGaA
Triöctylamin	Triöctylamin, puriss., Fluka
Triöctylphosphinoxid	Triöctylphosphinoxid, zur Synthese, Merck Schuchardt OHG
Wasserstoffperoxid	Wasserstoffperoxid 30%, p.a., Merck KGaA
Weinsäure	L(+)-Weinsäure, p.a., Merck KGaA

Gerät

Typ und Hersteller

Atomabsorptionsspektrometer	novaAA 350, Analyk Jena AG Monochromator: optimierter Czerny-Turner-Monochromator mit ebenem Hologitter
β -counter	berthold LB 770-2, 10 channel low-level counter Berthold Technologies GmbH&Co. KG
β -Spektrometer	Quantulus 1220, LKB Wallac
γ -Spektrometer: GEM 3	Detektormaterial: Reinstgermanium Detektorgeometrie: koaxial Dotierung: p-type Kristalldurchmesser: 54,7 mm, Tiefe: 53,2 mm EG&G Ortec
Emissionsspektrometer	Spectroflame, Spectro Analytical Instruments GmbH
Filterpapier	Whatman [®] 40, Schleicher&Schuell
Muffelofen	Thermicon T [®] , Heraeus
Sandbad	Leistung: 4000 Watt, Harry Gestigkeit GmbH
Spektrometer für Calcium-Küvettestest	Spectroquant [®] Nova 60, Merck KGaA
Thermostat	Haake C50P, Thermo Electron Corporation
Trockenschrank	TV50u, Memmert

Anhang G.

Danksagung

Herrn Dr. Robert Schupfner danke ich aufrichtig für die Bereitstellung des Themas, für die wertvollen Diskussionen und die fachlichen Gespräche, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Herrn Prof. Dr. Otto Wolfbeis erweise ich meinen herzlichen Dank für die Erstellung des Erstgutachtens und die zügige kritische Durchsicht der Veröffentlichungen.

Herrn Prof. Dr. Joachim Wegener danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer möchte ich für die Bereiterklärung als Drittprüfer danken.

Für die Übernahme des Vorsitzes danke ich Herrn Prof. Dr. Frank-Michael Matysik.

Mein allerherzlichster Dank gilt allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des ZRN-URA-Laboratoriums, Frau Helga Gammel, Frau Gabriele Seibert, Frau Erika Treml, Herrn Matthias Brunnermeier und Herrn Dr. Gerald Haas, für die stete Hilfsbereitschaft, die fachlichen Diskussionen, aber besonders für das hervorragende Arbeitsklima und die freundschaftlichen Stunden auch außerhalb der Arbeitszeit.

Mein herzlicher Dank gilt auch Frau Nicole Guber, die mich lange Zeit als Teamassistentin in verwaltungstechnischen Dingen unterstützte.

Bei meinen ehemaligen Studienkollegen Frau Evelyn Hartmann, Frau Daniela Achatz und Herrn Martin Meier möchte ich mich für die schöne Studienzeit und die kameradschaftlichen Stunden bedanken.

Mein Dank gilt auch Herrn Joachim Rewitzer, der mir bei den ICP-OES-Messungen geholfen hat und in Notfällen immer die benötigten Gerätschaften besorgen oder Informationen beschaffen konnte.

Der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt, sowie der Glasbläserei der Universität Regensburg, insbesondere Herrn Christian Renner für die Zersägung des Elfenbeins, sei herzlich gedankt.

Selbstverständlich auch ein aufrichtiges Dankeschön an die Mitarbeiter der Chemikalienausgabe, vor allem für außerplanmäßige Gasflaschenausgaben.

Dem Bundesamt für Naturschutz danke ich für die Förderung des Projekts aus Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und die Probenbeschaffung. Ein großer Dank auch an die zuständigen CITES-Behörden in Südafrika und Burkina Faso für die Lieferung einiger Proben.

Frau Claudia Denkl und Frau Karin Hornig, Mitarbeiterinnen des Bundesamts für Naturschutz, sei für die Durchsicht der Arbeit im Hinblick auf die rechtlichen Bestimmungen bzgl. des Afrikanischen Elefanten und Antiquitäten, sowie ihren Korrekturen, herzlich gedankt.

Herrn Dr. Richard Kraft, ehemaliger Mitarbeiter der Zoologischen Staatssammlung München, danke ich sehr für die Bereitstellung datierter Elfenbeinproben.

Herrn Rainer Bücking, Elfenbeinschnitzer aus Erlangen und anerkannter Sachverständiger des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit für das Sachgebiet „Elfenbeinerzeugnisse“ danke ich ebenso für die Überlassung von Proben aus Elfenbein.

Weiter bedanke ich mich bei meinen Eltern Astrid und Werner Schmied für die finanzielle Unterstützung im Laufe meines Studiums.

Ich danke Frau Helga Gammel und Frau Anita Prichta für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ebenso danke ich meinem Freund Klaus Prichta für die Anfertigung der Skizzen und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Anhang H.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Stefanie Schmied