

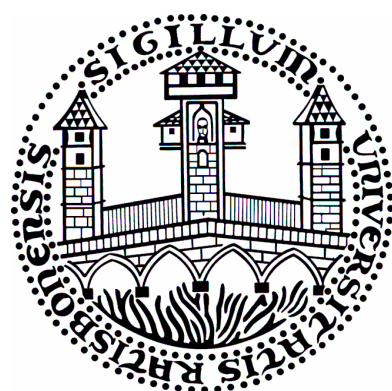
# **Bestimmung des Verhältnisses von $^{228}\text{Th}$ zu $^{228}\text{Ra}$ in menschlichen Knochen zur Datierung des postmortalen Intervalls**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrads der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg



vorgelegt von

**Robert Kandlbinder**

Regensburg, im März 2010

Diese Doktorarbeit entstand in der Zeit vom März 2007 bis zum März 2010 am Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik der Universität Regensburg.

Die Arbeit wurde angeleitet von Dr. R. Schupfner.

Promotionsgesuch eingereicht am: 15.03.2010

Kolloquiumstermin: 27.04.2010

Prüfungsausschuss: Vorsitzender: Prof. Werner Kunz

Erstgutachter: Prof. Otto S. Wolfbeis

Zweitgutachter: Prof. Rainer Winter

Drittprüfer: Prof. Frank-Michael Matysik

**So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig,  
man muss sie für fertig erklären,  
wenn man nach Zeit und Umständen  
das mögliche getan hat.**

*Italienische Reise, 1787*

**Johann Wolfgang von Goethe**

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Das postmortale Intervall.....	1
1.2 Thorium .....	2
1.3 Radium .....	3
1.4 Die Zusammensetzung des menschlichen Knochengewebes .....	5
1.5 Grundlagen der Datierung des postmortalen Intervalls durch das Verhältnis von $^{228}\text{Th}$ zu $^{228}\text{Ra}$ .....	6
1.5.1 Voraussetzungen.....	6
1.5.2 Funktioneller Zusammenhang .....	8
1.5.3 Verhältnis von $^{228}\text{Th}$ zu $^{228}\text{Ra}$ zum Zeitpunkt des Todes .....	12
1.5.4 Praktikabler Gültigkeitsbereich (2 Monate bis 10 Jahre) .....	13
1.5.5 Thorium im menschlichen Organismus.....	14
1.6 Wahl der Analysen- und Messmethode von $^{232}\text{Th}$ , $^{230}\text{Th}$ , $^{228}\text{Th}$ und $^{228}\text{Ra}$ ..	16
1.6.1 Radium .....	16
1.6.2 Thorium .....	19
1.7 Zielsetzung dieser Forschungsarbeit .....	20
1.8 Referenzen .....	21
<b>2 Bestimmung von Thorium und Radium im menschlichen Knochengewebe .....</b>	<b>27</b>
2.1 Einleitung .....	27
2.2 Probennahme .....	27
2.3 Probenaufschluss .....	28
2.4 Analysenmethode zur gekoppelten Bestimmung von Radium und Thorium .....	28
2.4.1 Herstellung der Chromatographiesäulen .....	28
2.4.1.1 <i>TOPO-Säule</i> .....	28
2.4.1.2 <i>TEVA-Säule</i> .....	29
2.4.2 Elektrolysezelle .....	29
2.4.3 Analysenvorschrift .....	31
2.5 $\alpha$ -Spektrometrie von $^{228}\text{Th}$ , $^{230}\text{Th}$ und $^{232}\text{Th}$ .....	35
2.5.1 Detektoren .....	36

2.5.2	Isotopenverdünnungsanalyse.....	36
2.5.3	Festlegung des ROIs .....	37
2.5.4	Nachweis- und Erkennungsgrenze .....	38
2.6	$\gamma$ -Spektrometrie von $^{228}\text{Ra}$ über $^{228}\text{Ac}$ .....	39
2.6.1	Detektor .....	39
2.6.2	Spektrenauswertung .....	39
2.7	Technische Daten .....	41
2.8	Diskussion .....	42
2.9	Referenzen .....	43
<b>3</b>	<b>Qualitätssicherung.....</b>	<b>44</b>
3.1	Einleitung .....	44
3.2	Bestimmungsunsicherheiten.....	44
3.3	Nulleffekt.....	45
3.4	Blindwert .....	46
3.4.1	Einleitung .....	46
3.4.2	Reagenzienblindwert .....	47
3.4.3	Probenblindwert .....	50
3.5	Kalibrierung der Messgeräte .....	51
3.5.1	$\alpha$ -Spektrometrie.....	51
3.5.2	$\gamma$ -Spektrometrie.....	52
3.6	Diskussion .....	52
3.7	Referenzen .....	53
<b>4</b>	<b>Experimentelle Verifizierung der Grundlagen zur Bestimmung des PMIs.....</b>	<b>54</b>
4.1	Bestimmung des Verhältnisses von $^{228}\text{Th}$ zu $^{228}\text{Ra}$ bei Eintritt des Todes ( $\xi'(0)$ ) .....	54
4.1.1	Einleitung .....	54
4.1.2	Ergebnisse und Diskussion .....	55
4.1.2.1	Bestimmung der spezifischen Aktivität von $^{228}\text{Ra}$ ( $a(^{228}\text{Ra})$ )....	55
4.1.2.2	Bestimmung der spezifischen Aktivitäten $a(^{228}\text{Th})$ , $a(^{230}\text{Th})$ und $a(^{232}\text{Th})$ .....	56
4.1.2.3	Bestimmung des Verhältnisses von $^{228}\text{Th}$ zu $^{228}\text{Ra}$ zum Zeitpunkt des Todes .....	58

4.2	Gehalt an Thorium im menschlichen Oberschenkelknochen .....	62
4.2.1	Einleitung .....	62
4.2.2	Ergebnisse und Diskussion .....	63
4.2.2.1	Altersabhängigkeit.....	66
4.2.2.2	Massenabhängigkeit .....	67
4.2.2.3	Aufwachsen von $^{228}\text{Th}$ im menschlichem Knochen durch den radioaktiven Zerfall von $^{228}\text{Ra}$ .....	69
4.3	Referenzen .....	70
<b>5</b>	<b>Optimierung der Bestimmung von Radium in menschlicher Knochenasche .....</b>	<b>72</b>
5.1	Einleitung .....	72
5.2	Herstellung des Referenzmaterials .....	73
5.3	Aufreinigung des Bariumträgers .....	74
5.3.1	Arbeitsvorschrift.....	74
5.3.2	Kontrolle des Aufreinigungserfolges.....	75
5.4	Kopräzipitation von Radium mit Bariumsulfat .....	77
5.4.1	Bestimmung der physikalischen Wirkungsgrade ( $\eta_{\text{phys}}$ ) .....	77
5.4.1.1	$\eta_{\text{phys}}$ der Gammalinen von $^{228}\text{Ra}(^{228}\text{Ac})$ .....	77
5.4.1.2	$\eta_{\text{phys}}$ der Gammalinen von $^{133}\text{Ba}$ .....	78
5.4.2	Mitfällungsversuche mit dem hergestellten Referenzmaterial .....	78
5.4.2.1	Arbeitsvorschrift.....	78
5.4.2.2	Bestimmung der chemischen Ausbeute und Wiederfindungsrate .....	79
5.4.2.3	Dekontaminationsfaktoren.....	81
5.5	Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden.....	82
5.6	Technische Daten .....	84
5.7	Diskussion .....	85
5.8	Referenzen .....	88
<b>6</b>	<b>Experimente zur Anreicherung von Thorium.....</b>	<b>90</b>
6.1	Einleitung .....	90
6.2	Kopräzipitation .....	90
6.2.1	Phosphatmitfällung.....	91
6.2.2	Fluoridmitfällung.....	92
6.2.3	Iodatmitfällung .....	93

6.3	Ionenaustauscherchromatographie .....	94
6.3.1	Anionentauscher .....	94
6.3.2	Kationentauscher .....	95
6.4	Flüssig-Flüssig-Extraktion .....	96
6.5	Upscaling der Extraktionschromatographie .....	97
6.6	Technische Daten .....	100
6.7	Diskussion .....	101
6.8	Referenzen .....	104
<b>7</b>	<b>Leistungsfähigkeit der Methode zur Bestimmung des PMIs.....</b>	<b>106</b>
7.1	Einleitung .....	106
7.2	Erkennung von kontaminiertem Probenmaterial.....	106
7.3	Auswirkungen der Methodenweiterentwicklung auf die Genauigkeit.....	111
7.3.1	Einleitung .....	111
7.3.2	Auswirkungen der Radiumoptimierung auf die Genauigkeit der Methode unter Beibehaltung von $\alpha(^{228}\text{Th})$ .....	111
7.3.3	Gegenüberstellung der ursprünglichen und der weiterentwickelten Bestimmungsmethode für Thorium hinsichtlich der Genauigkeit ....	114
7.4	Richtigkeit der analytisch bestimmten forensischen Liegezeit .....	116
7.5	Diskussion über Leistungsfähigkeit, Einsatzmöglichkeiten und Aussichten der erarbeiteten Methode zur Bestimmung des PMIs.....	118
7.6	Referenzen .....	122
<b>8</b>	<b>Alternative Bestimmung der forensischen Liegezeit .....</b>	<b>123</b>
8.1	Einleitung .....	123
8.2	Ergebnisse und Diskussion.....	123
8.3	Technische Daten .....	126
8.4	Referenzen .....	126
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>128</b>
<b>10</b>	<b>Publikationen .....</b>	<b>131</b>
<b>Danksagung.....</b>		<b>133</b>

<b>Anhang: Herleitungen .....</b>	<b>135</b>
<b>Anhang: Probenverzeichnis .....</b>	<b>141</b>

# 1 Einleitung

Die Möglichkeit durch die Bestimmung des Verhältnisses von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  in den Knochen von menschlichen Leichen die forensische Liegezeit zu ermitteln, ist von großem Interesse für die forensische Medizin. Die der Arbeit zugrunde liegende Idee stellt eine Ergänzung und Erweiterung der bisherigen, meistens auf empirischen Annahmen beruhenden Methoden dar. Bis dato stehen lediglich für ein relativ kurzes Zeitfenster nach dem Tode Methoden zur Verfügung, die eine ausreichend zuverlässige Einordnung der Liegezeit zulassen. Die Etablierung validierter Verfahren zur Liegezeitschätzung an Skelettfunden ist von großer Bedeutung.<sup>1</sup>

## 1.1 Das postmortale Intervall

Das postmortale Intervall (PMI) beschreibt den vorübergegangenen Zeitraum seit Eintritt des Todes einer Person. Im Rahmen der rechtsmedizinischen Praxis spricht man häufig auch von Todeszeitbestimmung oder forensischer Liegezeitbestimmung.

Das postmortale Intervall von menschlichen Knochenüberresten ist immer noch eine sehr schwierige und häufig auftretende Fragestellung in der Rechtsmedizin. Definierte Schlussfolgerungen auf die Todeszeit können bislang nur aus Kriterien bzw. Messwerten der frühen Leichenveränderung (supravitale, elektrische und mechanische Erregbarkeit der Skelettmuskulatur, pharmakologische Erregbarkeit der Iris, Leichenabkühlung, Rigor mortis, Livores) gezogen werden.<sup>2</sup> Fast alle postmortalen Parameter werden durch mehrere Faktoren beeinflusst, darunter die Umgebungstemperatur als wichtigster Faktor.<sup>3</sup> Die klassischen rechtsmedizinischen Methoden sind in der Regel nach 48 bis 72 Stunden nicht mehr anwendbar. Die Auswertung entomologischer Spuren (forensische Insektenkunde) kann in den ersten Wochen nach Todeseintritt eine auf den Tag genaue Berechnung der Mindestliegezeit der Leiche ermöglichen. Längere Zeiträume lassen sich anhand der Analyse des Artenspektrums an der Leiche eingrenzen.<sup>4</sup> Jedoch muss bei dieser Methode eine Reihe von Faktoren, wie z.B. Außentemperatur und Lagerungsbedingungen (z.B. Luftabschluss, Einhüllung), berücksichtigt werden.<sup>5</sup> Von forensischem Interesse ist die Liegezeitbestimmung bis zu 75 Jahre nach Eintritt des Todes. Die Taphonomie (Fossilisationslehre) sowie radiochemische Systeme sind mögliche Methoden, die diese Zeitspanne abdecken können.

Die Fossilisationslehre ist jedoch abhängig von der Verwesung innerhalb der physikalischen Umgebung, sodass die Bestimmung des PMIs nicht ganz unproblematisch ist.<sup>6,7</sup>

Verschiedene radiochemische Ansätze wurden bereits in wissenschaftlichen Arbeiten kontrovers diskutiert. Die Radiocarbonmethode ( $^{14}\text{C}$ ) erweist sich als wertvolles Hilfsmittel für die Altersbestimmung von archäologischem Probenmaterial, welches älter als 50 Jahre ist. Aufgrund der Kernwaffenversuche zwischen 1945 und 1979 erhöhte sich das Verhältnis  $^{14}\text{C}$  zu  $^{12}\text{C}$ , sodass eine Abschätzung des PMIs für Materialien auf Zeiträume vor 1950 und nach 1950 getroffen werden kann. Detaillierte  $^{14}\text{C}$ -Fallstudien von Taylor et al.<sup>8</sup> unterstützten in diesem Zusammenhang forensische Untersuchungen. Nach dem gleichen Prinzip (Kernwaffenfallout) und somit für die gleichen Zeiträume kann das PMI durch die Bestimmung der spezifischen Aktivität von  $^{90}\text{Sr}$  abgeschätzt werden.<sup>9</sup> Eine genauere Feststellung des PMIs mittels  $^{90}\text{Sr}$  ist aufgrund von Konzentrationsschwankungen nicht möglich.<sup>8</sup> Swift et al. diskutierten die Messung des Gleichgewichts zwischen den Radioisotopen  $^{210}\text{Po}$  und  $^{210}\text{Pb}$ . Hierbei haben die Ernährung oder äußere Einflüsse keine Auswirkung auf die Todeszeitbestimmung, da  $^{210}\text{Pb}$  kein natürliches Radionuklid ist. Nachteile dieser Methode liegen im Individuellen, von Polonium unabhängigen, Bleimetabolismus, Effekte der Diagenesis sowie das kosten- und zeitintensive Verfahren.<sup>10</sup> Unbeachtet blieb auch ein möglicher Einfluss des Zerfalls von Radon auf die Bestimmung des Poloniumgehalts. Derzeit gibt es keinerlei Anzeichen dafür, dass diese Methode ( $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ ) Anwendung bei forensischen Untersuchungen findet.

## 1.2 Thorium

Thoriumverbindungen sind in der Umwelt weit verbreitet und kommen in der Luft, in Nahrungsmitteln, in Gewässern und in der Erdkruste vor. Der Mensch nimmt Thoriumisotope hauptsächlich über die Inhalation und in geringen Mengen mit der Nahrung auf. Eingeatmete Thoriumverbindungen werden jedoch nahezu vollständig innerhalb von wenigen Minuten wieder ausgeatmet. Thoriumisotope, die noch in der Lunge verblieben sind, verlassen größtenteils den Körper über die menschlichen Ausscheidungswege. Geringste Mengen gelangen in den Blutkreislauf bzw. lagern sich langfristig in die Lungen ein. Nahezu vollständig werden Thoriumverbindungen nach

Ingestion über den Verdauungstrakt ausgeschieden. Untersuchungen an Tieren zeigten, dass Thoriumverbindungen auch durch die Haut perforieren können.<sup>11,12</sup>

Aufgrund der starken Immobilisierung des im Boden vorhandenen Thoriums kommen Thoriumisotope in äußerst geringen Konzentrationen in Pflanzen, Tierprodukten und Gewässern und folglich in der Nahrung vor. Das Bundesamt für Strahlenschutz ermittelte durchschnittlich in den untersuchten Nahrungsmitteln spezifische Aktivitäten von 1 mBq/kg Feuchtmasse (FM) für  $^{232}\text{Th}$  und  $^{230}\text{Th}$  sowie 9 mBq/kg für  $^{228}\text{Th}$ .<sup>13,14</sup> Der Bericht des wissenschaftlichen Ausschusses der Vereinten Nationen zur Untersuchung der Auswirkungen der atomaren Strahlung (UNSCEAR) beziffert die Aktivitätskonzentration von  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Th}$  in der Atemluft jeweils auf 1  $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$ .<sup>15</sup> Daraus lässt sich für Erwachsene eine jährliche Zufuhr dieser drei Thoriumnuklide von je 0,01 Bq/a berechnen.<sup>16</sup>

Einen Überblick über die spezifische Aktivität von Thoriumisotopen in menschlichen Knochen fassten Tandon et al.<sup>17</sup> zusammen. Die durchschnittlichen spezifischen Aktivitäten lagen bei 50 mBq/kg FM für  $^{228}\text{Th}$ , 28 mBq/kg FM für  $^{230}\text{Th}$  und 9 mBq/kg FM im Fall von  $^{232}\text{Th}$ . Wrenn et al. stellten Untersuchungen zur Verteilung der eingelagerten Thoriumisotope im menschlichen Gewebe an. Zwischen 11 % und 27 % der Gesamtaktivität von  $^{232}\text{Th}$  bzw.  $^{230}\text{Th}$  wurden im menschlichen Körper in den Lungen nachgewiesen. Im Skelettgerüst variiert der Anteil im Bereich von 55 % – 70 %. Eine etwas andere Verteilung weist dagegen  $^{228}\text{Th}$  auf. Circa 80 % der gesamten Aktivität befinden sich im Skelettgerüst, wohingegen nur 5 % in den Lungen vorkommen. Höchste spezifische Aktivitäten von Thoriumisotopen konnten in den Lymphknoten, der Lunge und im Skelett nachgewiesen werden.<sup>18</sup> Ähnliche Befunde lieferten Untersuchungen der internationalen Strahlenschutzkommission (ICRP).<sup>19</sup>

### 1.3 Radium

Radium ist eines der seltensten natürlichen Elemente und wurde 1898 von Marie und Pierre Curie entdeckt. Verwendung fanden Radiumverbindungen zunächst als Medikamente (z.B. in der Krebstherapie) bzw. als Leuchtmittelbestandteil (Kosmetika, Ziffernblätter). Die schädliche Wirkung von Radiumverbindungen wurde in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts entdeckt, als zahlreiche Ziffernblattmalerinnen an Zungen- und Lippentumoren erkrankten und verstarben. In dieser Zeitspanne wurden auch die

ersten Radiumbäder errichtet. Radiumisotope lassen sich jedoch in diesen Heilbädern nur in Spuren nachweisen. Die heilende Wirkung ist dabei auf die hohe Konzentration des Radongases in der Luft und im Wasser zurückzuführen. In akuten Fällen der Bechterewschen Krankheit, einer rheumatischen Erkrankung, wird  $^{224}\text{RaCl}_2$  zur Therapie auch heute noch eingesetzt.<sup>20,21</sup>

Als natürliche Radionuklide gelangen Radiumverbindungen über die Nahrung in den menschlichen Organismus. Sie lagern sich, sofern sie nicht ausgeschieden werden, fast ausschließlich in das Skelett sowie in frischen Gewebsverkalkungen ein, da Radium chemisch eng mit Kalzium verwandt ist und ebenfalls zu den „Knochen suchenden“ Substanzen zählt.<sup>22</sup> Auskunft über die Verteilung und Biokinetik von Radium im menschlichen Körper gibt die ICRP 67.<sup>23</sup> Dafür wurden die Ergebnisse von Versuchen mit  $^{226}\text{Ra}$ -injizierten Beagles als auch von Autopsiemessungen von kurzzeitig exponierten Personen, sowie die natürlichen Konzentrationen von  $^{226}\text{Ra}$  bei erwachsenen Personen ausgewertet. Diese Schätzwerte beruhen auf Mittelwerten von Mischproben mehrerer Individuen. Für Erwachsene kommt man zu folgenden Modelldaten: Es befinden sich bis 6 % des natürlichen  $^{226}\text{Ra}$  auch in den Weichteilen.<sup>16</sup> Das Bundesamt für Strahlenschutz beziffert die Aufnahme von  $^{228}\text{Ra}$  durch die Nahrung auf 20 mBq/kg (Babynahrung) bzw. 32 mBq/kg (Kinder- und Erwachsenennahrung). Damit zählt  $^{228}\text{Ra}$  zu den natürlichen Radionukliden mit den höchsten ermittelten spezifischen Aktivitäten in der menschlichen Nahrung. Im Bericht der UNSCEAR wird die Aktivitätskonzentration von  $^{228}\text{Ra}$  in der Luft der von  $^{232}\text{Th}$  gleichgesetzt und beträgt ebenfalls 1  $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$  Atemluft. Daraus resultiert eine jährliche Zufuhr von 20 Bq/a durch  $^{228}\text{Ra}$ . Der Beitrag durch Inhalation ist dabei vernachlässigbar.<sup>15,16</sup>

Es gibt nur sehr begrenzte Daten über Radium (insbesondere für  $^{228}\text{Ra}$ ) im menschlichen Gewebe. Muth et al.<sup>24</sup> berichten über Analyseergebnisse von  $^{226}\text{Ra}$  in fötalem und erwachsenem Gewebe. Die spezifischen Aktivitäten von  $^{226}\text{Ra}$  im Knochengewebe waren beim Fötus ungefähr mit denen von erwachsenen Personen vergleichbar und betragen ca. 480 mBq/kg Knochengewebe. Zwar sind für  $^{228}\text{Ra}$  keine Werte in fötalem Gewebe bekannt, es wird aber angenommen, dass die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  der von  $^{226}\text{Ra}$  entspricht. Schlenker et al.<sup>25</sup> berichten von einem Fall, bei dem eine Radiummalerin im Alter von 26 Jahren am Tag der Geburt ihres Kindes verstorben war. Sie übte diesen Beruf, ab ihrem 16. Lebensjahr, fünf bis sieben Jahre lang aus. Messungen des Radiumgehalts bei der Mutter und beim Fötus ergaben, dass ca. 0,12 % des Radiumgehalts im Gewebe der Mutter auch beim entwickelten Fötus

akkumuliert worden waren. Davon befand sich etwa die Hälfte im Skelett des Fötus. Im Bericht BEIR IV<sup>26</sup> wird die durchschnittliche spezifische Aktivität von <sup>228</sup>Ra bei Erwachsenen auf 90 mBq/kg Knochengewebe bzw. auf 4 mBq/kg Weichteilgewebe beziffert. Schließt man aus den Ergebnissen für <sup>226</sup>Ra von Muth et al.<sup>24</sup> auf <sup>228</sup>Ra, so ergibt sich eine spezifische Aktivität von 500 mBq/kg. Die UNSCEAR<sup>15</sup> berichtet von einer spezifischen Aktivität von <sup>228</sup>Ra im Knochen von 300 – 400 mBq/kg Feuchtmasse. Abschließend ist festzuhalten, dass die spezifische Aktivität (10 mBq/kg – 400 mBq/kg) für <sup>228</sup>Ra im menschlichen Knochengewebe stark streut.<sup>16</sup>

## ***1.4 Die Zusammensetzung des menschlichen Knochengewebes<sup>16</sup>***

Die Knochensubstanz besteht zu etwa  $\frac{1}{3}$  aus organischer Matrix und zu  $\frac{2}{3}$  aus anorganischen Salzen.<sup>27,28</sup> Bei der Knochenbildung wird als organische Matrix das so genannte Osteoid synthetisiert, welches als Vorform des knöchernen Gewebes einem Mineralisationsprozess unterworfen ist.<sup>29</sup> Diese Grundsubstanz besteht aus verschiedenen Proteinen, Kohlenwasserstoffen, Lipiden sowie weiteren Substanzen. Der Hauptanteil des organischen Materials wird durch Kollagen gebildet, wobei der Anteil des Kollagens am trockenen, fettfreien und festen Knochengewebe altersabhängig ist.<sup>30</sup> Der anorganische Anteil des Knochens besteht hauptsächlich aus submikroskopischen Mineralieneinlagerungen in Form von Kalziumphosphat und dessen vielfältigen Modifikationen, angefangen bei einer Lösung von Ca<sup>2+</sup> und P<sub>i</sub> bis hin zum festem Hydroxylapatit ([Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]). Es treten auch jüngere, erst kürzlich kalzifizierte Strukturen wie das vorherrschende Dikalziumphosphatdihydrat ([Ca(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O]), amorphem Kalziumphosphat ([Ca<sub>9</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>var]), möglicherweise Octakalziumphosphate ([Ca<sub>4</sub>H(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]) und weiteren gereiften Strukturen auf.<sup>31</sup> Die berichteten prozentualen Gewichtsanteile von Kalzium (Erwachsene: 37,5 %, Säuglinge und Kinder: 36,5 %) und Phosphor (Erwachsene: 16,5 %; Säuglinge und Kinder 18 %) sind bemerkenswert konsistent und etwas geringer als die theoretisch zu erwartenden Werte für Hydroxylapatit.<sup>27</sup> Die elementare Zusammensetzung des hydratisierten kortikalen Knochens nach Woodard<sup>32</sup> ist in **Tabelle 1.1** dargestellt. Der Knochen enthält zudem noch K, Fe, Mn und Zn.

**Tabelle 1.1** Elementzusammensetzung des hydratisierten kortikalen Knochens

% Massenanteil an Gesamtmasse										
Alter [a]	Anzahl	C	Ca	H	Mg	N	Na	O	P	S
<b>2 – 5</b>	4	15,7	20,1	4,0	0,2	4,5	0	45,4	10,1	0
<b>6 – 13</b>	10	15,8	20,9	3,9	0,2	4,4	0	45,0	9,8	0
<b>20 – 74</b>	24	15,5	22,5	3,4	0,2	4,2	0,1	43,5	10,3	0,3

## 1.5 Grundlagen der Datierung des postmortalen Intervalls durch das Verhältnis von $^{228}\text{Th}$ zu $^{228}\text{Ra}$

### 1.5.1 Voraussetzungen

$^{232}\text{Th}$ , ein Alphastrahler, ist ein natürlich vorkommendes Radionuklid und das Mutternuklid der Thoriumreihe. Es zerfällt über  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Ac}$  unter Auftreten von Beta- und Gammastrahlung zu  $^{228}\text{Th}$ , ebenfalls ein Alphastrahler. Nachweisbar sind die Radionuklide der Thoriumzerfallsreihe in einer Vielzahl von Lebensmitteln und im Trinkwasser. Die spezifischen Aktivitäten von  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  in Nahrungsmitteln sind sehr gering und steigen in der Reihe  $^{232}\text{Th} \approx ^{228}\text{Th} < ^{228}\text{Ra}$  infolge der starken Immobilisation von Thorium im Erdboden an. Während Thorium hauptsächlich durch Inhalation in den Körper gelangt, wird  $^{228}\text{Ra}$  dagegen fast ausschließlich über die Ernährung inkorporiert. Schupfner<sup>33</sup> beziffert den geometrisch gemittelten Transferkoeffizienten von  $^{232}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  von essbaren Pflanzen auf circa 0,01. Zur Bestimmung des Todeszeitpunkts lässt sich ein funktionaler Zusammenhang zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  in Abhängigkeit des postmortalen Intervalls berechnen. Es muss jedoch vorausgesetzt werden, dass das Verhältnis der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt des Todes altersspezifisch als bekannt angesehen werden kann. Die Grundlage für diese Annahme liefern zum einen Modellberechnungen und zum anderen wenige experimentelle Daten, die mit weiteren experimentellen Daten erhärtet werden müssen. Fundamental ist auch die Fragestellung, inwieweit  $^{232}\text{Th}$  als Mutternuklid der Zerfallsreihe die Datierung beeinflusst. Ferner muss eine postmortale Kontamination sicher festgestellt bzw. ausgeschlossen werden können.

Die Bestimmung des Verhältnisses der Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  findet bereits Anwendung als Datierungsmethode für Pflanzen und Tiere.<sup>34,35,36</sup> Dabei wird

$^{228}\text{Ra}$  in einer löslichen Verbindung verabreicht und lagert sich in kalziumreiches Gewebe ein. Durch den radioaktiven Zerfall von  $^{228}\text{Ra}$  wird  $^{228}\text{Th}$  gebildet. Das jeweilige altersspezifische Verhältnis gibt dann Aufschluss über die Wachstumsvorgänge in den untersuchten Pflanzen und Tieren. Es werden zwei Versuchsanordnungen diskutiert – mit und ohne chronische Anreicherung von  $^{228}\text{Ra}$ .

Auch der menschliche Organismus dürfte einer chronischen Akkumulierung von  $^{228}\text{Ra}$  durch die Nahrungsaufnahme, aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Radium zu Kalzium, ausgesetzt sein. Inwieweit dies auch auf Thoriumisotope zutrifft, muss aufgrund der geringen Datendichte kontrovers diskutiert werden. Es muss gewährleistet sein, dass eine Akkumulierung von  $^{232}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Th}$  im Knochengewebe unterbleibt bzw. dadurch das Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  nicht signifikant verändert wird. In diesem Zusammenhang liefern die Untersuchungen von Ibrahim und Simon<sup>37</sup> einen außerordentlich wertvollen Beitrag. Aus einem Krematorium analysierten sie die Asche von vier menschlichen Leichen hinsichtlich der Aktivitätskonzentration von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$ . Die Ergebnisse aus dieser Studie liefern ein durchschnittliches Verhältnis von 0,46 zum Analysenzeitpunkt. Das Alter der untersuchten Aschenproben bewegte sich zwischen fünf und sechs Jahren. Über das Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  zum Todeszeitpunkt lässt sich keine Aussage treffen, da die Studien zum Zwecke der Abschätzung der Strahlenbelastung durch natürliche Radionuklide angefertigt worden sind und deshalb nicht den hohen Ansprüchen der Ultraspurenanalytik genügen. Es lässt sich jedoch daraus folgern, dass die Akkumulierung von  $^{228}\text{Ra}$  in menschlichen Knochen gegenüber den beiden zuvor genannten Thoriumisotopen hinreichend stark dominiert.

Eine weitere Forderung an das Datierungssystem muss sein, dass  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  einem nahezu identischen Metabolismus unterliegen. Idealerweise verweilen beide Radioisotope immobilisiert im Knochengewebe.

Die Zunahme von  $^{228}\text{Ra}$  im menschlichen Organismus ist mit Eintritt des Todes beendet, da die Zufuhr über die Nahrung bzw. die Atemluft ausbleibt. Zusätzlich muss aber als weiteres Qualitätskriterium gefordert werden können, dass eine Kontamination der Leiche mit  $^{232}\text{Th}$  während der Liegezeit unterbleibt bzw. eine Kontamination sicher nachgewiesen wird und nach Möglichkeit vor der Analyse dekontaminiert werden kann. Eine Verschmutzung durch Bodenmaterial würde das PMI verfälschen, da typischerweise im Boden radioaktives Gleichgewicht zwischen den Isotopen  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  vorherrscht.

### 1.5.2 Funktioneller Zusammenhang

Schupfner<sup>16</sup> leitete einen funktionellen Zusammenhang (8) zwischen der Aktivität von <sup>228</sup>Th und <sup>228</sup>Ra mit Hilfe der Formeln (1) – (7) wie folgt her:

1. Die zeitliche Änderung der Anzahl der zum Zeitpunkt  $t$  noch vorhandener Kerne der vorliegenden Radionuklide wird durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_{i-1} \cdot N_{i-1} - \lambda_i \cdot N_i \quad (1)$$

wobei  $\lambda_i$  die nuklidspezifischen radioaktiven Zerfallskonstante und  $N_i$  die jeweilige Anzahl der noch vorhandenen Kerne wiedergeben.

2. Daraus ergibt sich für die Elemente einer fortlaufenden Zerfallsreihe mit  $n$ -unterschiedlichen Radionukliden folgendes gekoppeltes, lineares Differentialgleichungssystem:

$$N_n(t) = \sum C_{ni} \cdot e^{-\lambda_i \cdot t}; (i = 1, 2, 3, \dots, m; n = n) \quad (2)$$

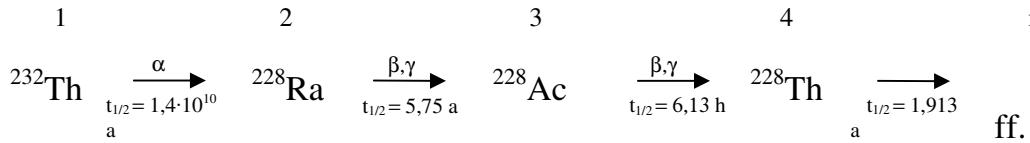
3. Die Aktivität  $A_i(t)$  sowie die Terme aus (2) lassen sich wie folgt berechnen:

$$A_i(t) = \lambda_i \cdot N_i \quad (3)$$

$$C_{ni} = C_{n-1,k} \cdot \frac{\lambda_{n-1}}{\lambda_i - \lambda_{n-1}} \quad (4)$$

$$N_n(0) = C_{n1} + C_{n2} + C_{n3} + C_{n4} + \dots + C_{ni} \quad (5)$$

4. Zum Lösen des zeitabhängigen Differentialgleichungssystems (2) wurde der Zeitpunkt  $t = 0$  als Todeszeitpunkt definiert. Somit beschreibt  $N_n(0)$  nicht nur die Anfangsbedingungen, sondern auch die einzelnen vorliegenden Radionuklide <sup>232</sup>Th ( $i = 1$ ), <sup>228</sup>Ra ( $i = 2$ ), <sup>228</sup>Ac ( $i = 3$ ) und <sup>228</sup>Th ( $i = 4$ ) zum Zeitpunkt des Todes.



**Abbildung 1.1** Schematische Darstellung der Zerfallsreihe von  $^{232}\text{Th}$

5. Aufgrund auftretender Messunsicherheiten können durch Näherungen folgende Vereinfachungen gemacht werden:

- a)  $e^{-\lambda_1 \cdot t} \approx 1$
- b)  $\lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_2$
- c)  $\lambda_3 - \lambda_1 \approx \lambda_3$
- d)  $\frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_2} \approx 1 \rightarrow A_3(t) = A_2(t)$  (im Bereich von  $t = 0,5 - 10$  Jahre)
- e)  $A_3(0) = A_2(0)$

6. Alle Vereinfachungen ergeben einen kumulativen Fehler von weniger als 0,02 %. Dieser ist gegenüber den sich ergebenen Messunsicherheiten vernachlässigbar. Durch Lösen des oben beschriebenen Differentialgleichungssystems erhält man unter Einbeziehung der Vereinfachungen (a - e) folgende Gleichungen:

$$A_1(t) = A_1(0) \tag{6a}$$

$$A_2(t) = A_1(0) + [A_2(0) - A_1(0)] \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} \tag{6b}$$

$$A_3(t) = A_2(t) \tag{6c}$$

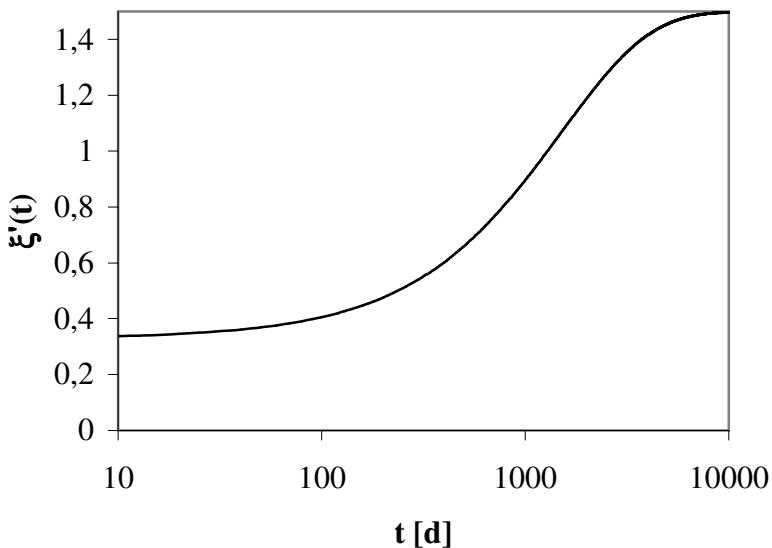
$$\begin{aligned} A_4(t) = A_1(0) &+ [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + \\ &+ \{A_4(0) - A_1(0) - [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}\} \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t} \end{aligned} \tag{6d}$$

7.  $A_1(t)$ ,  $A_2(t)$  und  $A_4(t)$  können nach Wahl einer geeigneten Analysenmethode experimentell bestimmt werden. Zur Todeszeitbestimmung führt Schupfner<sup>16</sup> die Hilfsgröße der reduzierten Aktivität  $A_i'(t)$  ein. Dabei verringert sich die Aktivität von

$^{228}\text{Th}$  als auch von  $^{228}\text{Ra}$  um  $A_1(0)$ , der Aktivität von  $^{232}\text{Th}$ . Das Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  berechnet sich dann wie folgt:

$$\xi'(t) = \frac{A'_4(t)}{A'_2(t)} \quad \text{und} \quad \xi'(0) = \frac{A'_4(0)}{A'_2(0)} \quad (7\mathbf{a})$$

$$\xi'(t) = \xi'(0) \cdot e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot t} + \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot [1 - e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot t}] \quad (7\mathbf{b})$$



**Abbildung 1.2** Modellplot von  $\xi'(t)$  gegen die Zeit mit frei gewähltem  $\xi'(0) = 0,33$

8. Nach Eliminierung von  $\xi'(0)$  durch Bestimmung von  $\xi'(t)$  zu zwei verschiedenen Zeitpunkten ist es nicht mehr möglich, den Todeszeitpunkt zu ermitteln. Unter der Bedingung, dass  $\xi'(0)$  als bekannt angesehen werden kann, lässt sich der Todeszeitpunkt jedoch wie folgt berechnen:

$$t_{\text{Tod}} = t_M + \frac{1}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot \ln \frac{\xi'(t) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}}{\xi'(0) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}} \quad (8)$$

mit dem Messzeitpunkt  $t_M$  und den Todeszeitpunkt  $t_{\text{Tod}}$ .

Die Messgröße  $A_2(t)$  kann hingegen durch die Messung von  $A_4(t)$  zu zwei verschiedenen Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$  eliminiert werden:

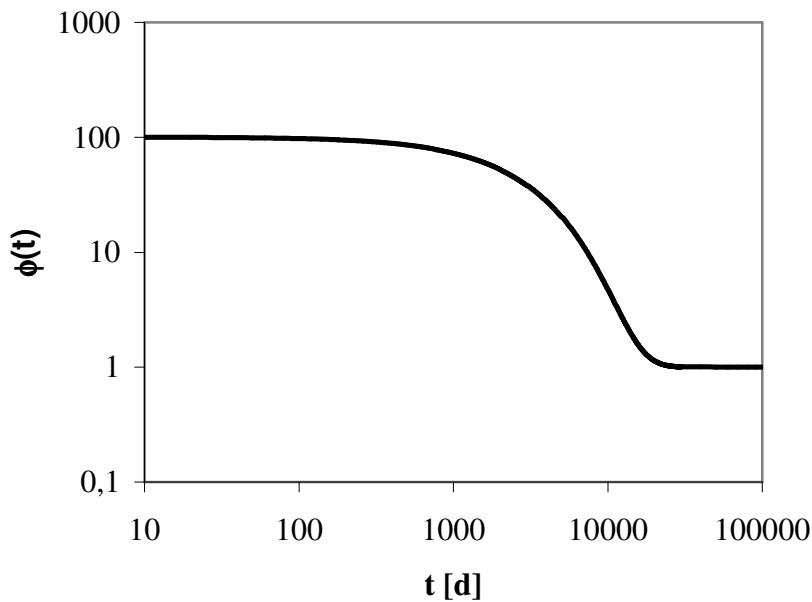
$$A'_4(t_1) = A'_4(0) \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t_1} + A'_2(0) \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot \{ e^{-\lambda_2 \cdot t_1} - e^{-\lambda_4 \cdot t_1} \} \quad (9a)$$

$$A'_2(0) = \frac{A'_4(t_2) - A'_4(0) \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t_2}}{\frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot (e^{-\lambda_2 \cdot t_2} - e^{-\lambda_4 \cdot t_2})} \quad (9b)$$

$$A'_2(t_1) = \frac{A'_4(t_2) - A'_4(0) \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t_2}}{\frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot (e^{-\lambda_2 \cdot t_2} - e^{-\lambda_4 \cdot t_2})} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_1} \quad (9c)$$

Daraus resultiert eine alternative Methode zur Datierung des postmortalen Intervalls, bei der nur noch  $A'(^{228}\text{Th})$  zu zwei geeigneten Zeitpunkten bestimmt werden muss.

Bei der Funktion  $\xi'(t)$  handelt es sich um keine streng monoton steigende Kurve, sodass für die eindeutige zeitliche Zuordnung eines Messwerts noch eine zweite Funktion  $\phi(t)$  benötigt wird.  $\phi(t)$  wird als das Verhältnis der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  zu  $^{232}\text{Th}$  definiert. Diese Funktion ist streng monoton fallend und erlaubt somit im Zusammenwirken mit  $\xi'(t)$  eine eindeutige zeitliche Zuordnung (vgl. **Abbildung 1.3**). Für die Werte  $\xi'(t) \geq 1$  und  $\phi(t) \gg 10$  lässt sich eindeutig der nähere Todeszeitpunkt zuordnen. Analog dazu lässt sich bei  $\xi'(t) \geq 1$  und  $\phi(t) \ll 10$  der fernere Todeszeitpunkt festlegen.<sup>16</sup>

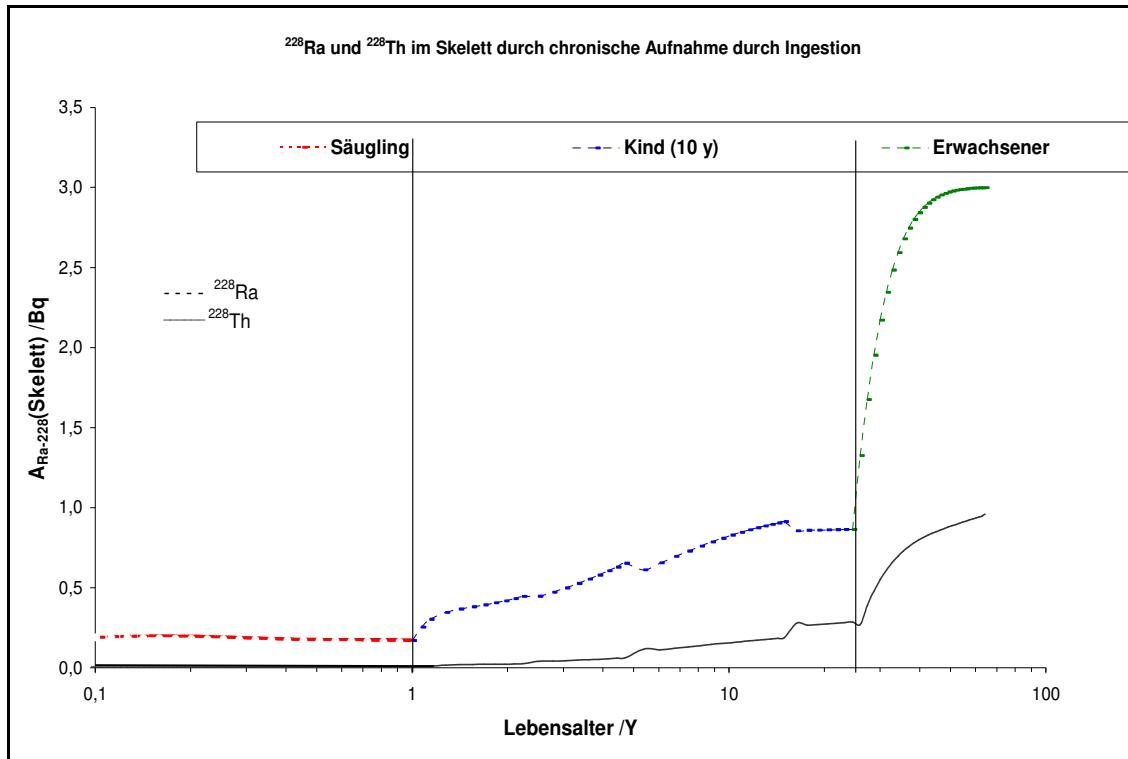


**Abbildung 1.3** Hilfsgröße  $\phi(t)$  mit  $A(^{232}\text{Th}) = A(^{228}\text{Ra}) \cdot 0,01$ ;  $\phi(t) = \frac{A^{228}\text{Ra}}{A^{232}\text{Th}}$

### 1.5.3 Verhältnis von $^{228}\text{Th}$ zu $^{228}\text{Ra}$ zum Zeitpunkt des Todes

Zur Datierung des postmortalen Intervalls durch die Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  ist es notwendig, die Relation dieser beiden Radionuklide bei Eintritt des Todes als bekannt vorauszusetzen. Durch die Entwicklung eines Modells lassen sich die Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  im menschlichen Knochengewebe zum Zeitpunkt des Todes und in Abhängigkeit des Lebensalters beschreiben.

Aus den UNSCEAR Reporten von 1988<sup>38</sup> und 1993<sup>15</sup> entnahm Schupfner<sup>16</sup> die Daten der chronischen Aufnahme von Thorium bzw. Radium. Er entwickelte daraus ein Modell für die chronische Aufnahme von  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  im menschlichen Skelett in Abhängigkeit des Lebensalters (**Abbildung 1.4**). Nach diesem Modell ist das Verhältnis der Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  im Alter von 1 bis 25 Jahren zwischen 0,065 und 0,33. Ab dem 25. Lebensjahr verbleibt dieser Wert auf einem konstanten Niveau von 0,33.



**Abbildung 1.4**  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  im Skelett durch chronische Ingestion<sup>16</sup>

Es sind nur sehr wenige experimentelle Daten über die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  verfügbar, die das oben entwickelte Modell belegen könnten. Aus den Ergebnissen von Ibrahim und Simon<sup>37</sup> über den Gehalt von natürlichen Radionukliden in menschlicher Knochenasche lässt sich ein Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  von 0,46 nach 5-jähriger Liegezeit berechnen. Analysen von Wirbeltieren resultieren in einem Verhältnis bei Eintritt des Todes von 0,36 (Rinder<sup>39</sup>) bzw. 0,27 (Rehkitzen<sup>40</sup>). Die recherchierten spezifischen Aktivitäten in Knochen streuen im Bereich von 0,01 bis 0,4 mBq  $^{228}\text{Ra} / \text{g Knochen (Feuchtmasse)}$ <sup>15,38,41</sup> und zwischen 0,01 und 0,08 mBq  $^{228}\text{Th} / \text{g Knochen (Feuchtmasse)}$ <sup>15,26,38</sup>. Die Umrechnung von Aschenmasse auf Feuchtmasse erfolgte anhand der mittleren Skelettmasse<sup>27</sup> entsprechend der ICRP Pub. 70.

#### 1.5.4 Praktikabler Gültigkeitsbereich (2 Monate bis 10 Jahre)<sup>16</sup>

Der nutzbare Gültigkeitsbereich wird begrenzt durch die maximale Nachweisgrenze des Detektorsystems. Wird bei der Aktivitätsmessung die Nachweisgrenze des Detektors unterschritten, lässt sich kein gesicherter Wert für den Todeszeitpunkt mehr angeben. Ebenso ist es unabdingbar, dass das Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  genügend genau bestimmt und eindeutig einer Todeszeit zugeordnet werden kann. Unabhängig von

Messunsicherheiten kann aus dem Zeitgesetz des radioaktiven Zerfalls der Gültigkeitsbereich für die Todeszeitbestimmung abgeschätzt werden.

Die untere Grenze ist gegeben durch die Methode zur Bestimmung von  $^{228}\text{Ra}$ . Die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  wird  $\gamma$ -spektrometrisch über das Tochternuklid  $^{228}\text{Ac}$  ermittelt. Anwendbar ist diese Methode, sobald sich  $^{228}\text{Ac}$  im radioaktiven Gleichgewicht mit  $^{228}\text{Ra}$  befindet, welches sich nach ungefähr 10 Halbwertszeiten ( $\sim 2,6$  d) einpendelt. Das minimale postmortale Intervall wird jedoch durch die Nachweisgrenze für das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  weiter eingeschränkt, sodass Liegezeiten unter zwei Monaten nicht getrennt erkannt werden können. Die obere Grenze ist gegeben durch die Differenz der Zerfallskonstanten von  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$ . Bei Zeiträumen von mehr als fünf Halbwertszeiten ( $\approx 10$  Jahre) nach Eintritt des Todes, ist die Veränderung des Verhältnisses von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  nicht mehr hinreichend, um eine gesicherte Aussage über den Todeszeitpunkt treffen zu können.

### 1.5.5 Thorium im menschlichem Organismus

Wrenn et al.<sup>42</sup> stellten diesbezüglich Untersuchungen über die Verteilung von inkorporiertem Thorium im menschlichen Gewebe an. 11 % bis 27 % der gefundenen Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  und  $^{230}\text{Th}$  konnte in der Lunge und 55 % bis 70 % im Knochenskelett nachgewiesen werden. Eine etwas andere Verteilung weist hingegen die Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  auf, die sich zu ca. 80 % im Skelett und zu 5 % in der Lunge befindet. Im 69. Bericht<sup>19</sup> der *International Commission of Radiological Protection* (ICRP) wird eine ähnliche Verteilung von Thorium im Menschen angegeben. Circa 70 % der Aktivität an Thorium wurde im Skelett nachgewiesen. Viele weitere Untersuchungen implizieren, dass das Skelett der Haupteinlagerungsort von Thorium bei Personen ist, die vorwiegend einer Inhalation von Thorium durch umgebungsbedingte Quellen ausgesetzt sind.<sup>18,43,44,45,46,47,48,49,50,51</sup> Harley und Fisenne gehen davon aus, dass Thorium eine lange Verweilzeit im Körper besitzt und sich auf der Oberfläche der Knochen ablagert.<sup>17,52</sup> Im Hinblick auf die Konzentration von Thorium im Körper wird von den höchsten spezifischen Aktivitäten in den Lymphknoten, den Lungen und im Skelett berichtet.<sup>18</sup>

Es lassen sich jedoch auch andere Befunde in der Fachliteratur finden. Das bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) lies die innere Strahlenexposition beim

berufsbedingten Umgang mit thoriumhaltigem Material untersuchen.<sup>53,54</sup> Als entscheidendes Merkmal für eine innere Exposition wurde hierbei das Verhältnis der Thoriumisotope im menschlichen Exkret herangezogen. Dabei geht man von einer gesicherten Strahlenexposition aus, wenn das Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{232}\text{Th}$  kleiner als eins ist. Lediglich bei zwei von fünf Probanden konnten im Fall von Stuhlausscheidungen Hinweise auf eine Inkorporation gefunden werden. Die Urinanalysen waren hingegen unauffällig, was zu der Schlussfolgerung führte, dass die verwendeten biokinetischen Modelle unzureichend sind oder aufgrund von Schutzvorkehrungen besonders wenig Thorium inkorporiert worden ist. Die Zuverlässigkeit der Analytik wurde anhand von Paranüssen nachgewiesen. Der Verzehr von Paranüssen resultierte in einem dramatischen Anstieg von ausgeschiedenem  $^{228}\text{Th}$ . Paranüsse reichern Radiumisotope signifikant an, nicht jedoch Thoriumisotope. Durch den Zerfall von  $^{228}\text{Ra}$  nimmt auch die Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  in Paranüssen zu.

Eine Literaturübersicht der spezifischen Aktivitäten der Thoriumisotope in menschlichen Knochen geben Tandon et al.<sup>17</sup> wieder. Das Verhältnis der gemittelten spezifischen Aktivitäten von  $^{232}\text{Th} : ^{230}\text{Th} : ^{228}\text{Th}$  wurde mit 1 : 2 : 5 bestimmt. Dieser Befund lässt nur die Vermutung zu, dass  $^{228}\text{Th}$  signifikant durch den Zerfall von  $^{228}\text{Ra}$  aufgewachsen ist. Im Allgemeinen<sup>15</sup> geht man jedoch davon aus, dass  $^{232}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Th}$  gleichermaßen aufgenommen werden. Da in der Natur gewöhnlich radioaktives Gleichgewicht zwischen den beiden Thoriumisotopen vorliegt, würde man deshalb auch im menschlichen Körper radioaktives Gleichgewicht erwarten.

Weitere Informationen über das Verhalten von Thorium im menschlichen Organismus liefern medizinische Untersuchungen. Eine Studie<sup>55</sup> beschäftigt sich intensiv mit den Auswirkungen von Thorotrast. Thorotrast ist eine Suspension radioaktiver  $\text{ThO}_2$ -Partikel und wurde früher als Röntgenkontrastmittel eingesetzt. Die Untersuchungen zeigten, dass zwar kein Patient, der mit Thorotrast behandelt wurde, an Knochenkrebs erkrankte, jedoch wurden bei vielen von ihnen Leukämie, Leber-, Lungen- oder Hirntumore manifestiert.

Jee et al.<sup>56</sup> analysierten nach der Applikation von Thorotrast die Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  im menschlichen Knochengewebe. Es konnte gezeigt werden, dass sich nach 17 Tagen ca. 1,9 % der verabreichten  $^{232}\text{Th}$ -Dosis im Skelett angereichert hatten. Dies wurde durch das im radioaktiven Gleichgewicht stehende  $^{228}\text{Th}$  bestimmt. Bei einem weiteren Patienten konnte 19 Jahre nach der Behandlung mit Thorotrast ca. 2,9 % des injizierten  $^{232}\text{Th}$  nachgewiesen werden.

Weitere gesicherte Erkenntnisse über die Biokinetik von Thorium im menschlichen Körper sind nicht verfügbar. Die vorliegenden Befunde erlauben eine Hinterfragung, ob Thoriumisotope überhaupt in den menschlichen Knochen eingelagert werden. Das unterschiedliche Verhältnis der Thoriumisotope in der Lunge bzw. den Knochen, als auch die angeführten Modellberechnungen (vgl. **Abbildung 1.2** und **Abbildung 1.4**) lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  im Skelett aus dem Zerfall von  $^{228}\text{Ra}$  resultiert und  $^{232}\text{Th}$  keine signifikanten Auswirkung auf das Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  hat. In diesem Fall könnte  $^{232}\text{Th}$  sogar als Merkmal für das Vorliegen einer von außen und postmortal erfolgten Kontamination, z.B. durch Erdboden, dienen.

## **1.6 Wahl der Analysen- und Messmethode von $^{232}\text{Th}$ , $^{230}\text{Th}$ , $^{228}\text{Th}$ und $^{228}\text{Ra}$**

Als wichtige Aspekte bei der Wahl der Analysen- und Messmethode sind die verfügbare Probenmenge, die Nachweiskraft des Detektors, die Richtigkeit der Methode als auch die schnelle und preiswerte Durchführbarkeit anzusehen. Zunächst muss das Probenmaterial (menschlicher Knochen) jedoch der Analytik zugänglich gemacht werden. Geißler<sup>57</sup> untersuchte die Aktivitätsbestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  in Knochenasche und beschreibt dabei die Überführung der Knochen in Knochenasche durch Veraschung in einem Muffelofen. Des Weiteren wäre es aufgrund der zu erwartenden geringen Probenmenge sinnvoll, wenn man die Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  und der Thoriumisotope in einer kombinierten Analyse durchführen könnte.

Godoy<sup>58</sup> entwickelte unter anderem auch für Thorium- und Radiumisotope eine interessante Multinuklidanalyse. Zunächst werden die Thoriumisotope mittels Extraktionschromatographie abgetrennt. Radiumisotope werden dabei nicht zurückgehalten und können im Eluat mittels Mitfällungsreaktion, z.B. mit Barium als Trägerelement, als schwerlösliche Radiumsalze gefällt werden. Durch selektive Elektrodeposition wird im nächsten Schritt Thorium von weiteren Aktinoiden, insbesondere Uran, abgetrennt und  $\alpha$ -spektrometrisch gemessen.

### **1.6.1 Radium**

Godoy bestimmt die Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  mittels  $\alpha/\beta$ -Low-Level-Durchflusszähler. Die Nachweigrenze (NWG) ist dabei abhängig von der Anwesenheit von  $^{226}\text{Ra}$  und beträgt

im günstigsten Fall 3 mBq, bei 100 g analysiertem Probenmaterial entsprechend 0,03 mBq/g. Santos et al.<sup>59</sup> ermittelten mit dieser Methode eine Nachweisgrenze von 90 mBq. Neben <sup>226</sup>Ra bereitet auch die Anwesenheit von Thorium und Uran Probleme und führt zu unterschiedlichen Auswerteverfahren, wodurch diese Messmethode nicht dem Anspruch genügt, gesicherte richtige Ergebnisse zu liefern. Alternativ schlägt Godoy die Bestimmung der Aktivität von <sup>228</sup>Ra mittels  $\gamma$ -Spektrometrie vor, da <sup>228</sup>Ra auch einige Gammalinen besitzt. Der Vorteil der  $\gamma$ -Spektrometrie liegt in ihrer Selektivität und ihrer diskreten Energieauflösung. Im Rahmen der Aktivitätsbestimmung von <sup>228</sup>Ra im Trinkwasser, bedient man sich auch der  $\beta$ -Spektrometrie mittels Cherenkov-Counting und Liquid Szintillations Counting (LSC) des Tochternuklids <sup>228</sup>Ac mit einer NWG von 15 Bq.<sup>60,61</sup> Die Bestimmung der spezifischen Aktivität erfolgt bei Geißler<sup>57</sup> zum einen durch die direkte Messung der Knochenasche mittels  $\gamma$ -Spektrometrie. Für die Auswertung der Messergebnisse wurden jedoch nicht die Gammalinen von <sup>228</sup>Ra verwendet, sondern die Gammalinen des Tochternuklids <sup>228</sup>Ac. Auf diese Weise wurde eine durchschnittliche NWG von circa 50 mBq realisiert. Zum anderen wurde <sup>228</sup>Ra nach chromatographischer Abtrennung mittels LSC bestimmt. Dabei wurde eine Nachweisgrenze von ca. 7 mBq erreicht. Die Probenmenge ist bei dieser Methode jedoch limitiert auf 10 g Knochenasche, sodass die untersuchten Methoden als gleichwertig im Hinblick auf die Nachweiskraft beurteilt werden können.

Die spezifische Aktivität von <sup>228</sup>Ra wurde zunächst „direkt“  $\gamma$ -spektrometrisch bestimmt. Neben der hohen Selektivität hat die Anwendung der  $\gamma$ -spektrometrischen Bestimmung auch den Vorteil, dass es sich um eine „nicht-zerstörerische“ Messmethode handelt, d.h. die Probe wird bei der Analyse nicht zerstört und steht noch für weitere Analysen zur Verfügung.

**Tabelle 1.2** Strahlungsarten und Emissionswahrscheinlichkeiten<sup>62</sup> von <sup>228</sup>Ra

Zerfallsart	Zerfallsenergie (keV)	Emissionswahrscheinlichkeit
$\beta^-$	45,99	100 %
$\gamma$	6,28	$1,4 \cdot 10^{-6} \%$
	6,67	$3,1 \cdot 10^{-5} \%$
	13,52	1,55 %
	26,40	0,014 %

Die Emissionswahrscheinlichkeiten von  $^{228}\text{Ra}$  sind nur sehr gering (vgl. **Tabelle 1.2**), sodass durch die direkte Auswertung der Gammalinen von  $^{228}\text{Ra}$  die benötigten Nachweisgrenzen nicht erreicht werden.  $^{228}\text{Ra}$  zerfällt in das kurzlebige Tochternuklid  $^{228}\text{Ac}$ . Zwischen den beiden Radionukliden liegt für gewöhnlich radioaktives Gleichgewicht vor. Wird  $^{228}\text{Ac}$  von  $^{228}\text{Ra}$  abgetrennt, stellt sich bereits nach ca. drei Tagen erneut radioaktives Gleichgewicht ein.  $^{228}\text{Ac}$  besitzt zahlreiche Gammazerfallsenergien. In **Tabelle 1.3** werden daher nur drei ausgewählte Gammaenergien mit hohen Emissionswahrscheinlichkeiten aufgeführt. Die Gammalinen dieser Zerfallsenergien werden auch im Folgenden für die Auswertung der Gammaspektren verwendet.  $^{228}\text{Ra}$  kann also direkt in Knochenasche, aber auch indirekt über das Tochternuklid  $^{228}\text{Ac}$  mit Hilfe der  $\gamma$ -Spektrometrie bestimmt werden.

**Tabelle 1.3** Strahlungsarten und Emissionswahrscheinlichkeiten<sup>37</sup> von  $^{228}\text{Ac}$

Zerfallsart	Zerfallsenergie (keV)	Emissionswahrscheinlichkeit
$\beta^-$	1200 2100	100 %
$\gamma$	338,20	11,4 %
	911,20	27,7 %
	968,97	16,6 %

Zwar ist die  $\gamma$ -Spektrometrie sehr selektiv, aber der energetisch höhere Gammazerfall von  $^{40}\text{K}$  (1461 keV) bewirkt eine Erhöhung des Backgrounds niederenergetischer Gammalinen, wie auch der von  $^{228}\text{Ac}$ . Daraus resultiert ein Anstieg des Compton-Kontinuums und infolgedessen eine Erhöhung der Bestimmungsunsicherheit und Nachweisgrenze. Durch die Anwendung der Multinuklidanalyse nach Godoy<sup>58</sup> würde man  $^{40}\text{K}$  größtenteils bei der Mitfällung von Radium mithilfe von  $\text{BaSO}_4$  abtrennen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass das in der großvolumigen Asche enthaltene Radium auf einen Filter abgeschieden, und dadurch die Messgeometrie der  $\gamma$ -Spektrometrie verbessert wird. Es muss allerdings gewährleistet sein, dass das verwendete Mitfällungsreagenz ( $\text{BaCl}_2$ ) frei von Radium ist.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde die direkte Messung von Radium in Knochenasche durch die Kopräzipitation von Radium mit Bariumsulfat und anschließender  $\gamma$ -spektrometrischer Messung des Filterpräparats von  $(\text{Ba},\text{Ra})\text{SO}_4$

ersetzt. Dadurch lassen sich die Vorteile der Mitfällung (Abtrennung des Analyten von der Matrix, geringes Probenvolumen) mit den Vorteilen der  $\gamma$ -Spektrometrie (hohe Selektivität, sehr gute Nachweisgrenzen) verbinden.

### 1.6.2 Thorium

Bei den natürlich vorkommenden Thoriumisotopen  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Th}$  handelt es sich um Alphastrahler. Nach Abtrennung der Thoriumisotope aus der Matrix lassen sich zeitgleich alle drei Radionuklide bestimmen. Unabdingbar für die Bestimmung des PMIs sind jedoch nur  $^{228}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$ .  $^{230}\text{Th}$  kann als mögliches Merkmal bezüglich einer Kontamination herangezogen werden, weil es der natürlichen Uranzerfallsreihe entstammt.

Die nachweisstärkste Methode für  $^{232}\text{Th}$  ist die ICP-MS (Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma). Igarashi et al.<sup>63</sup> analysierten Thorium in biologischen Proben. Für die Bestimmung von  $^{232}\text{Th}$  werden nur geringste Mengen an Probenmaterial in der Größenordnung von 100 – 300 mg benötigt. Damit kann eine NWG von etwa 1 pg realisiert werden. Dies entspricht im Fall von  $^{232}\text{Th}$  einer nachweisbaren Aktivität von 4 nBq, jedoch verursacht der verwendete Tracer einen Blindwert von 210 pg (0,8  $\mu\text{Bq}$ ). Aufgrund der im Vergleich zu  $^{232}\text{Th}$  kürzeren Halbwertszeit (vgl. **Abbildung 1.1**) von  $^{228}\text{Th}$  lässt sich  $^{228}\text{Th}$  mit dieser Methode nicht im Ultraspurenbereich nachweisen ( $\text{NWG} \approx 30 \text{ Bq}$ ). Mit der  $\alpha$ -Spektrometrie kann  $^{228}\text{Th}$  hingegen mit einer NWG von 0,2 mBq bestimmt werden. Neben der Bestimmung von  $^{228}\text{Th}$  im Ultraspurenbereich können bei der  $\alpha$ -Spektrometrie auch  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  gleichzeitig detektiert werden. Die Nachweiskraft entspricht in etwa der von Ibrahim und Simon<sup>37</sup> bestimmten spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  unter Anwendung der  $\gamma$ -Spektrometrie durch Messung des Gammazerfalls der Folgezerfallsprodukte  $^{212}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Tl}$ . Mit dieser Messmethode kann eine Nachweisgrenze von 1,1 mBq<sup>37</sup> erreicht werden. Jedoch muss die Genauigkeit dieser Bestimmung hinterfragt werden, da als Zwischenprodukt das sehr kurzlebige  $^{222}\text{Rn}$  (Halbwertszeit: 38 s) entsteht. Radon ist ein flüchtiges Gas und könnte vor dem weiteren Zerfall aus der Messkammer entweichen.

Die  $\alpha$ -Spektrometrie ist im Fall von  $^{228}\text{Th}$  die präziseste und genaueste Methode mit der niedrigsten Nachweisgrenze. Für  $^{232}\text{Th}$  liefert diese Messmethode ebenso hinreichend niedrige Nachweisgrenzen, sodass keine zusätzliche Bestimmung notwendig ist. Die Abtrennung der Thoriumisotope von der Matrix, mittels

Extraktionschromatographie<sup>58</sup>, wurde bereits von Kluge<sup>64</sup> weiterentwickelt. Die Aufreinigung der Thoriumisotope von Aktinoiden nach der Extraktionschromatographie erfolgt dabei mit Hilfe einer zweiten chromatographischen Extraktion. Ein Messpräparat wird danach mittels Elektrodeposition hergestellt.

## **1.7 Zielsetzung dieser Forschungsarbeit**

Derzeit gibt es keine verlässliche Methode das postmortale Intervall von Leichen zwischen 30 Tagen und 50 Jahren zu bestimmen. Die Aufklärung von Knochenfunden ist eine immer wieder auftretende Fragestellung in der Rechtsmedizin. Gelegentlich bedarf es aber auch eines Nachweises zur Unterscheidung von zeitlich differenzierbaren Tötungsdelikten. In der vorliegenden Arbeit soll erörtert werden, ob sich das Nuklidverhältnis zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  eignet, um Todeszeitpunkte zwischen 6 Monaten und 10 Jahren zuverlässig zu bestimmen. Bereits etabliert hat sich das Verfahren als potentielles Datierungssystem bei Pflanzen und Tieren. Bei der Datierung des postmortalen Intervalls ist es jedoch von Nöten, eine hinreichend präzise, richtige und nachweisstarke Methode zur Bestimmung der Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  im menschlichen Knochengewebe zu entwickeln.

Als Ausgangspunkt steht zum einen die Thorumanalytik nach Kluge zur Verfügung, zum anderen die „direkte“,  $\gamma$ -spektrometrische Bestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  ( $^{228}\text{Ac}$ ) in Knochenasche. Außerdem zeigte bereits Schupfner rechnerisch auf, dass eine Liegezeitbestimmung menschlicher Knochenüberreste anhand des Verhältnisses von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  möglich ist, wenn dieses Verhältnis zum Todeszeitpunkt alterspezifisch als bekannt vorausgesetzt werden kann. Dies ist der Fall, wenn  $^{228}\text{Ra}$  permanent zugeführt wird und der Einbau von  $^{228}\text{Ra}$  in das Knochenskelett deutlich höher ist als die Einlagerung von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$ . Infolgedessen stellt sich ab circa dem 25. Lebensjahr ein Sättigungswert und damit konstantes Verhältnis zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  ein.

Das Hauptaugenmerk ist daher zunächst auf die experimentelle Bestätigung der Theorie gerichtet. Durch die Analyse einer ausreichend großen Anzahl von Knochenproben, mit bekanntem Alter der Verstorbenen, sowie einem taggenau dokumentierten Todeszeitpunkt, lässt sich so das Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt des Ablebens in Abhängigkeit des Alters ermitteln.

Aufgrund der zu erwartenden Begrenzung der Verfügbarkeit der Probenmenge bei forensischen Fällen muss im Folgenden die Analytik überarbeitet und hinsichtlich der Selektivität und Nachweiskraft optimiert werden, sodass auch geringe Mengen an Analysenmaterial bearbeitet werden können. Hierbei kann eine Kopplung der Analytik von  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  einen entscheidenden Vorteil bringen. Durch geeignetes Referenzmaterial bzw. weiteres Probenmaterial mit bekannten Parametern soll eine Validierung der optimierten Methode erbracht werden. Hierbei sollten auch Alternativmethoden in Betracht gezogen werden.

Entscheidend für die Anwendbarkeit der Methode wird es sein, ob eine mögliche Verunreinigung mit den Analyten, wie sie bei Leichenfunden auftreten kann, sicher festgestellt wird. Anhand von geeignetem Probenmaterial müssen hier Kriterien für das Vorliegen einer Kontamination formuliert werden. Abschließend soll eine Beschreibung und Beurteilung der Leistungsfähigkeit sowie der Einsatzmöglichkeit dieser Methode zur Datierung des postmortalen Intervalls gegeben werden.

## 1.8 **Referenzen**

- [1] Picht, E., Hintze, P.: *Entscheidung zum gestellten DFG-Antrag*, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg (2009).
- [2] Henßge, C.: Rechtsmedizin, **12**, 112 (2002).
- [3] Henßge, C., Madea, B.: Forensic Sci. Int., **165**, 182 (2007).
- [4] Amend, J., Zehner, R., Bratzke, H.-J.: Dtsch. Arztebl., **51-52**, A3382 (2003).
- [5] Gerhardt, F., Burkhardt, F.: Forensische Entomotoxikologie als Beweis von *Tötungsdelikten*, Seminarfacharbeit, Goetheschule Ilmennau (2006).
- [6] Niess, C., Amend, J., Krettek, R., Zehner, R.: Rechtsmedizin, **11**, 64 (2001).
- [7] Verhoff, M.A., Kreutz, K., Ramsthaler, F., Schiwy-Bochat, K.-H.: Dtsch. Arztebl., **12**, A-782 (2006).
- [8] Swift, B., Lauder, I., Black, S., Norris, J.: Forensic Sci. Int., **117**, 73 (2001).

- [9] Neis, P., Hille, R., Paschke, M., Pilwat, G., Schnabel, A., Niess, C., Bratzke, H.: *Forensic Sci. Int.*, **99**, 47 (1999).
- [10] Swift, B.: *Forensic Sci. Int.*, **98**, 119 (1998).
- [11] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): *Toxicological profile for thorium*, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta (1990).
- [12] US Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/radiation/radionuclides/thorium.html>, (Zugriff am 12.10.2009).
- [13] Bundesamt für Strahlenschutz, <http://www.bfs.de/de/ion/nahrungsmittel/nahrung.html>, (Zugriff am 12.10.2009).
- [14] Bundesgesetzblatt 2001, Teil I, Nr.38, S.1808 – 1809, 2001.
- [15] UNSCEAR, *United Nation Scientific Committees on Effect of Atomic Radiation, Sources and effects of ionizing radiation*, UNSCEAR Report 1993, New York, (1993), 66.
- [16] Schupfner R., *Bestimmung des Liegezeitraumes durch Analyse von  $^{228}Th$ ,  $^{232}Th$  und  $^{228}Ra$  im Knochengewebe*, unveröffentlichtes Manuskript, Universität Regensburg (2006).
- [17] Tandon, L., Iyengar, G.V., Parr, R.M.: *Appl. Radiat. Isot.*, **49**, 903 (1998).
- [18] Glover, S.E., Traub, R.J., Grimm, C.A., Filby, R.H.: *Radiat. Prot. Dosim.*, **97**, 153 (2001).
- [19] Smith, H.: ICRP Publication 69, *Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 3 Ingestion Dose Coefficients*, 25, Pergamon Press, Oxford, (1995), 39.
- [20] Wikipedia, Radium, <http://de.wikipedia.org/wiki/Radium>, (Zugriff am 12.10.2009).

- [21] Zhang, Z., Siegert, J., Maywald, U., Kirch, W.: Med. Klin., **7**, 540 (2007).
- [22] Lemmel, E.-M.: Bechterew-Brief, **80**, 10 (2000).
- [23] Smith, H.: Annals of ICRP, ICRP Publication 67, *Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 2 Ingestion Dose Coefficients*, 23, Pergamon Press, Oxford, (1993), 85.
- [24] Muth, H.: Health Phys., **2**, 239 (1960).
- [25] Schlenker, R., Keane, A., Holtzmann, R.: Health Phys., **42**, 671 (1972).
- [26] Ellett, W.: *Health Risks of Radon and Other Internally Deposited alpha-emitters*, BEIR IV, National Academy Press, Washington, (1988), 245.
- [27] Leggett, R.: Annals of ICRP, ICRP Publication 70, *Basic Anatomical and Physiological Data for use in Radiological Protection: The Skeleton*, 25, Pergamon Press, Oxford, (1995), 8.
- [28] Quelch, K. J., Melick, R. A., Bingham, P. J., Mercuri, S. M.: Arch. Oral Biol., **8**, 665 (1983).
- [29] Triffitt, J.T.: *Fundamental and clinical bone physiology*, J. B. Lippincott Company, Philadelphia, (1980), 45.
- [30] Dickerson, J.W.: Biochem. J., **82**, 56 (1962).
- [31] Neumann, W.F.: *Fundamental and clinical bone physiology*, J. B. Lippincott C Company, Philadelphia, (1980), 83.
- [32] Woodard, H.Q.: Health Phys., **8**, 513 (1962).
- [33] Schupfner, R.: *Untersuchungen zum Boden-Pflanzen-Transfer natürlicher Radionuklide in einem Gebiet mit erhöhtem Thoriumgehalt des Bodens*, Dissertation, Universität Regensburg (1992).
- [34] Reyes, A.O., Moore, W.S., Stakes, D.S.: Earth Planet Sc. Lett., **131**, 99 (1995).

- [35] Reyss, J.L., Schmidt, S., Latrouite, D., Floris, S.: Appl. Radiat. Isotopes, **47**, 1049 (1996).
- [36] Chao, J. H., Niu, H., Chiu, C. Y., Lin, C.: Appl. Radiat. Isotopes, **65**, 641 (2007).
- [37] Ibrahim, S.A., Simon, S.L.: J. Radioanal. Nucl. Ch., **2**, 483 (2000).
- [38] UNSCEAR, *United Nation Scientific Committees on Effect of Atomic Radiation, Sources, effects and risks of ionizing radiation*, UNSCEAR Report 1988, New York, (1988), 59.
- [39] Haas, G., Schupfner, R., Müller A.: J. Radioanal. Nucl. Ch., **194**, 269 (1995).
- [40] Haas, G.: Bestimmung des Transfers natürlicher und künstlicher Radionuklide von Futterpflanzen zu Nutz- und Wildtieren, Diplomarbeit, Universität Regensburg, (1992).
- [41] van Kaick, G., Karaoglu, A., Kellerer, A.: *Health Effects of Internally Deposited Radionuclides: Emphasis on Ra and Th*, World Scientific Publishing, Singapore, (1995), 171.
- [42] Wrenn, M.E., Singh, N.P., Cohen, N., Ibrahim, S.A., Saccomanno, G.: *Thorium in Human Tissues*. NUREG/CR-1227 (1981).
- [43] Edgington, D.N.: J. Radioanal. Nucl. Chem., **18**, 11 (1967).
- [44] Lucas, H.F., Eddington, D.N., Markun, F.: Health Phys., **73**, 739 (1970).
- [45] Singh, N.P., Wrenn, M.E., Ibrahim, S.A.: Health Phys., **44**, 469 (1983).
- [46] Singh, N.P., Lewis, L.L. and Wrenn, M.E. Metals in Bones: *Uranium, Thorium and Plutonium in Bones from the General Population of the United States*, MTP Press, Lancaster (1985).
- [47] Singh, N.P., Zimmerman, C.J., Taylor, G.N., Wrenn, M.E.: Health Phys., **54**, 293 (1988).
- [48] Ibrahim, S.A., Wrenn, M.E., Singh, N.P., Cohen, N.: Health Phys., **44**, 213 (1983).

- [49] Sunta, C.M., Dang, H.S., Jaiswall, D.D.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **115**, 149 (1987).
- [50] Jaiswall, D.D., Dang, H.S., Sunta, C.M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **88**, 225 (1985).
- [51] Takizawa, Y., Qingmei, H., Hisamatsu, S., Abe, T.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **226**, 191 (1997).
- [52] Harley, N.H., Fisenne, I.M.: *Health Phys.*, **44**, 213 (1990).
- [53] Sternad T., Kratzel U., Hellmann H., *Abschlussbericht zum Untersuchungsvorhaben: Innere Strahlenexposition beim berufsbedingten Umgang mit thoriumhaltigem Material*, Landesamt für Umweltschutz, (2000).
- [54] Schupfner, R., Haas, G., Kratzel, U.: *Strahlenschutzpraxis* (**1**), 2003.
- [55] Andersson, M., Storm, H.: *J. Natl. Cancer Inst.*, **84**, 1318 (1992).
- [56] Jee, W., Dockum, N., Mical, R., Arnold, J., Looney, W.: *Annals of the New York Academy of Sciences*, **145**, 660 (1967).
- [57] Geißler, V.: *Analysenmethode zur Bestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  in Knochenasche*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, (2007).
- [58] Godoy, J.M.: Entwicklung einer Analysenmethode für die Bestimmung von U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226, Pb-210 und Po-210 und ihre Anwendung auf Umweltproben, KFK Bericht 3502, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, (1983).
- [59] Santos, E.E., Lauria, D.C., Amaral, E.C.S., Rochedo, E.R.: *J. Environ. Radioactivity*, **62**, 75 (2002).
- [60] Aleissa, K.A., Almasoud, F.I., Islam, M.S., L'Annunziata, M.F.: *Appl. Radiat. Isotopes*, **66**, 1954 (2008).
- [61] Maxwell, S.L.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **270**, 651 (2006).

- [62] National Nuclear Data Center, decay radiation  $^{228}\text{Ra}$ ,  
<http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/decaysearchdirect.jsp?nuc=228RA&unc=nds>,  
Zugriff am 11.11.2009.
- [63] Igarashi, Y., Shiraishi, K., Takaku, Y., Masuda, K., Seki, R., Yamamoto, M.:  
Anal. Sci., 8, 475 (1992).
- [64] Kluge, S.: *Messung von Thorium mit Hilfe der alphaspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse nach extraktionschromatographischer Abtrennung von der Probenmatrix*, Dissertation, Universität Regensburg, (1997).

## 2 Bestimmung von Thorium und Radium im menschlichen Knochengewebe

### 2.1 Einleitung

Untersucht wurden die menschlichen Überreste von 38 Personen, im Alter von zwei Tagen bis 102 Jahren. In 14 Fällen verübten die Verstorbenen Suizid und 11 Personen kamen bei Unfällen ums Leben. Eine natürliche bzw. ungeklärte Todesursache lag in neun Fällen vor. Die Probennahme wurde bei 29 Personen umgehend (innerhalb weniger Tage) nach dem Ableben bzw. bei fünf Personen unmittelbar nach deren Auffindung (bis zu 30 Jahre nach Eintritt des Todes) durchgeführt. Von drei der Verstorbenen wurde das Probenmaterial erst nach derer Exhumierung entnommen. Eine Kontamination durch äußere Einwirkungen, wie z.B. Kontakt mit Boden oder Staubflug, kann nur in den Fällen der umgehenden Autopsie nach Eintritt des Todes ausgeschlossen werden.

### 2.2 Probennahme

Im Rahmen von forensischen Autopsien am *Institut für Rechtsmedizin der Ludwig-Maximilians-Universität München* wurden den verstorbenen Personen Gewebeproben vom Oberschenkelknochen während der Autopsie entnommen. Unmittelbar nach der Explantation wurde mit Hilfe eines Skalpells und einer Plastikpinzette das Weichgewebe vom Knochen abgelöst. Anschließend wurden die Knochenproben, mittels einer Bandsäge, in 10 cm große Fragmente zerteilt und bei – 8 °C aufbewahrt. Der Transport zum *Institut der analytischen Chemie, Chemo- und Biosensorik der Universität Regensburg* erfolgte chargenweise in Styroporbehältern. Bis zur Weiterverwendung wurden die Präparate sofort wieder bei – 8 °C eingefroren. In 33 von 38 Fällen ist der Todeszeitpunkt exakt bekannt. Die forensischen Liegezeiten der untersuchten Proben variieren zwischen einigen Tagen und 30 Jahren vor Durchführung der Probennahme.

### **2.3 Probenaufschluss**

Die gefrorene Knochenprobe wird komplett in eine Quarzschale überführt und ca. 12 h bei 650 °C in einem Muffelofen verascht. Bei dieser Prozedur bleiben die Knochenreste in ihrer Form größtenteils erhalten und werden nach Überführung in einen Edelstahlbecher, mit Hilfe eines Edelstahlpistills, zertrümmert und fein zermahlen.

Die entstandene Knochenasche wird in die Quarzschale zurücktransferiert. Der benutzte Edelstahlbecher, sowie die Edelstahlstange, werden mit konzentrierter (konz.) HNO<sub>3</sub> nachgewaschen. Die Waschlösung sowie weitere konz. HNO<sub>3</sub> werden anschließend zur Durchtränkung der Knochenasche verwendet. Auf dem Sandbad im Digestorium wird die Asche zur Trockene gebracht und ein weiteres Mal für 12 h bei 650 °C im Muffelofen verbrannt.

Nach der zweiten Veraschung wird das Knochenmaterial erneut pulverisiert, unter Verwendung eines Edelstahlbechers und eines Edelstahlpistills. Der Edelstahlbecher und der Edelstahlpistill werden mit konz. HCl nachgewaschen und die Waschlösung sowie weitere konz. HCl zur Knochenasche gegeben, bis diese mit der Säure vollständig gesättigt ist. Die Asche wird auf dem Sandbad im Abzug zur Trockene gebracht und im Muffelofen bei 650 °C für 12 h durchgeglüht. Die Asche wird nochmals fein zermahlen und steht dann für die Analyse bzw. Messung zur Verfügung.

### **2.4 Analysenmethode zur gekoppelten Bestimmung von Radium und Thorium**

Zur Bestimmung der Aktivitäten der Thoriumisotope wird im Wesentlichen die von Kluge<sup>1</sup> optimierte Methode angewandt und beschrieben.

#### **2.4.1 Herstellung der Chromatographiesäulen**

##### **2.4.1.1 TOPO-Säule**

Zu 25 g des Feststoffs Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) werden 25 g Toluol hinzugefügt und mit Aceton auf 100 Milliliter (mL) verdünnt. Unter Rühren löst sich TOPO vollständig auf und wird in einen 1 Liter (L) Rundkolben überführt, in welchem 50 g Chromosorb-W/AW-DMCS (silanisiertes Kieselgur) vorgelegt ist. Der

Reaktionsansatz wird für eine Stunde unter zu Hilfenahme einer Schüttelmaschine fortwährend durchmischt. Im Anschluss daran werden organische Lösungsmittel bei ca. 100 °C abgedampft. Das Säulenmaterial wird jeweils aufeinander folgend mit 200 mL 1 M HNO<sub>3</sub> und 200 mL bidestilliertem (bidest.) Wasser eine Stunde gekocht. Die Waschlösung wird jeweils abdekantiert und verworfen. Zur Aufbewahrung wird das nun einsatzbereite Säulenmaterial mit 200 mL 3 M HNO<sub>3</sub> aufgeschlämmt und in einen 500 mL Kautexbehälter überführt. Mit dem hergestellten TOPO/Toluol-Chromosorb W/AW DMCS Material lassen sich in etwa 50 Polypropylensäulen (6 mL) packen. Die gefüllte Polypropylensäule (PP-Säule) wird im Folgenden TOPO-Säule genannt.

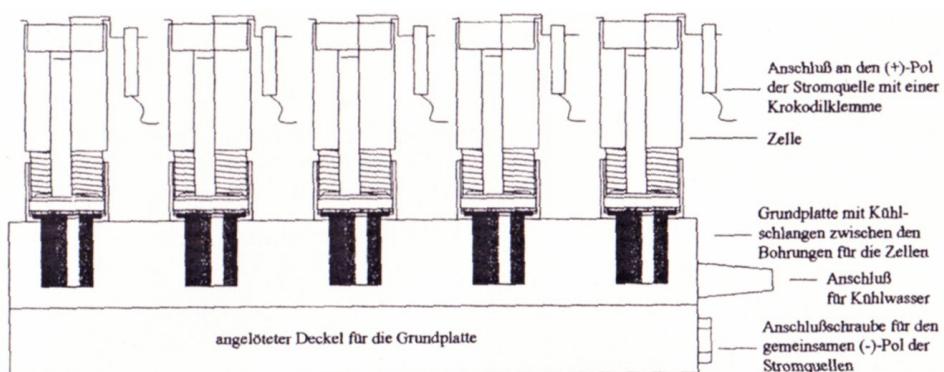
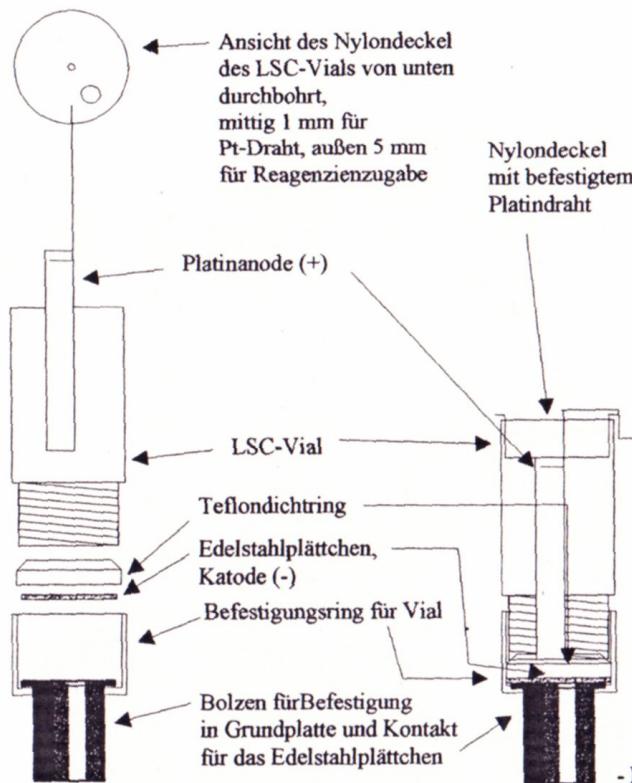
Zunächst wird die 6 mL PP-Säule mit einer 13 mm Polyethylenfritte (PE-Fritte) (20 µm Porenweite, rauе Seite nach oben zeigend) unten verschlossen. Das aufgeschlämpte Säulenmaterial wird bis zu einer Füllhöhe von 1,6 cm in die PP-Säule überführt und abschließend mit einer zweiten 13 mm PE-Fritte (raue Seiten ebenfalls nach oben zeigend) unter leichtem Andrücken mit Hilfe einer umgedrehten 5 mL Pipettenspitze, verschlossen. Die TOPO-Säule wird immer unmittelbar vor der Verwendung präpariert.

#### **2.4.1.2 TEVA-Säule**

Die 3 mL PP-Säule wird mit einer 9 mm PE-Fritte unten verschlossen (raue Seite zeigt nach oben) und mit 150 mg TEVA gefüllt und mit bidest. Wasser bis zum oberen Rand aufgeschlämmt. Nachdem das Säulenmaterial vollständig abgesunken ist, suspendiert man erneut mit einer Pipette. Nun lässt man das Säulenmaterial absitzen und verschließt die Säule mit einer weiteren PE-Fritte (raue Seite noch oben zeigend). Die obere Fritte wird mit einer Rührfischangel leicht auf das Säulenbett gedrückt.

#### **2.4.2 Elektrolysezelle**

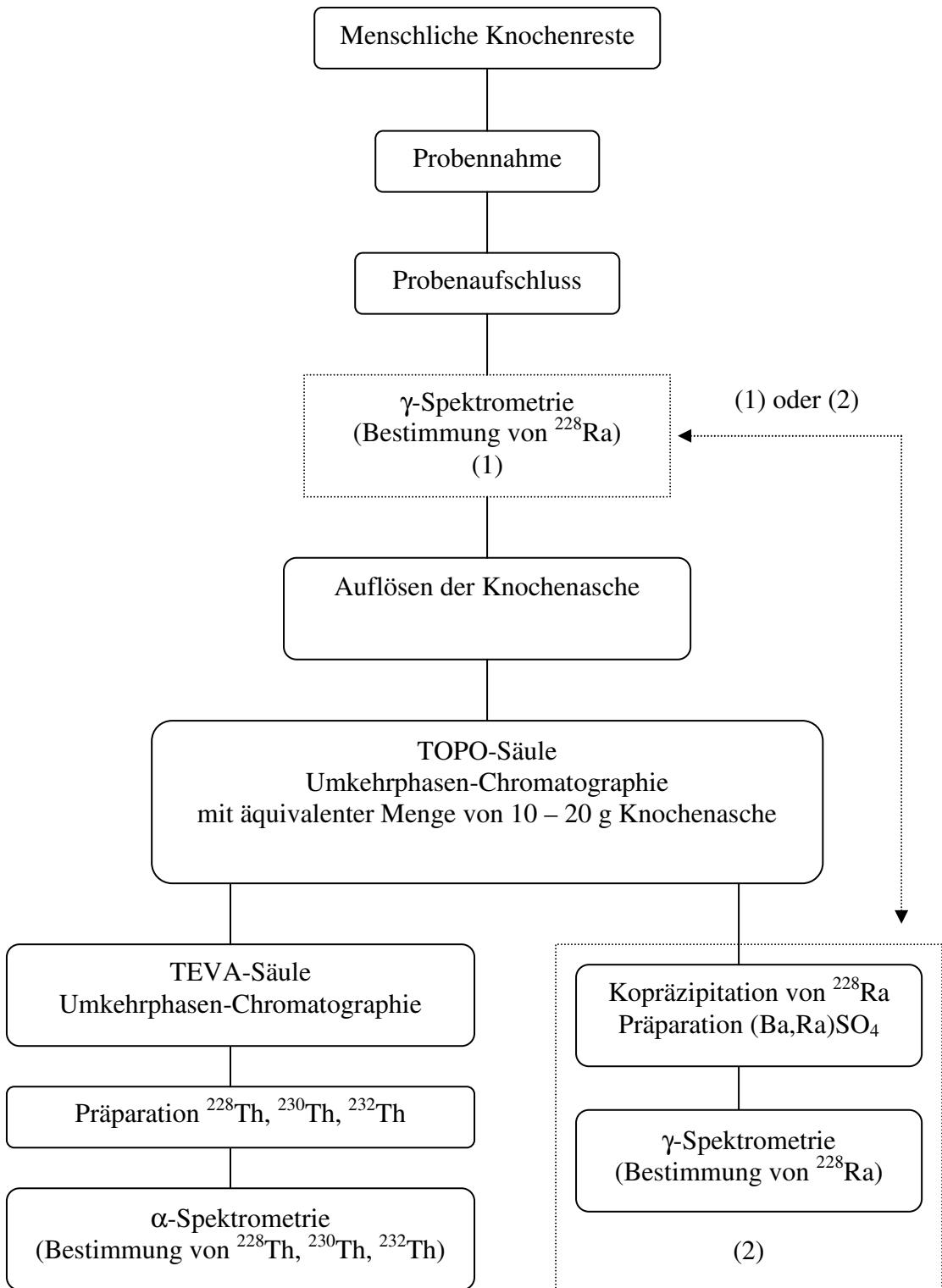
Als Elektrolysezellen fungieren die in der Flüssigszintillationsspektrometrie (LSC) verwendeten Kunststoffgefäß (LSC-Vials). Ein Edelstahlplättchen dient als Kathode und befindet sich im Inneren einer Metallhülse mit Schraubwindung auf einem Kontaktbolzen. Der Boden der LSC-Vials wird abgeschnitten und umgekehrt auf die Kathode geschraubt. Zur Abdichtung wird ein passgenauer Teflonring eingelegt. Der Schraubdeckel des LSC-Vials wird zweifach durchbohrt und umgekehrt als Deckel auf



**Abbildung 2.1** Schematische Zeichnung des verwendeten Elektrolysesystems<sup>1</sup>

das abgeschnittene LSC-Vial gesetzt. Die Bestandteile des Kunststoffgefäßes sind Einmalprodukte. Der Dichtungsring und der Platindraht werden nach jedem Elektrolysevorgang in konz. HNO<sub>3</sub> gekocht und mit bidest. Wasser nachgespült. Anschließend wird ein weiteres Mal mit Ethanol nachgereinigt. Auch die Metallhülse und der Bolzen werden mit einer halbkonzentrierten Salzsäure vor und nach jeder Verwendung gespült und mit bidest. Wasser nachgereinigt.

### 2.4.3 Analysenvorschrift



**Abbildung 2.2** Analysenschema der gekoppelten Bestimmung von Radium und Thorium mit Methode (1) oder (2)

In der aufgeschlossenen menschlichen Knochenprobe wurde zunächst  $\gamma$ -spektrometrisch die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  bestimmt (vgl. **Abbildung 2.2 Methode (1)**). Nach Abschluss der experimentellen Bestimmung von  $\xi'(0)$  wurde die Bestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  optimiert, indem Radium durch Kopräzipitation mit  $\text{BaSO}_4$  abgetrennt wurde. Die  $\gamma$ -spektrometrische Bestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  erfolgte dann erst nach der kompletten Auflösung der Knochenasche in 3 M  $\text{HNO}_3$ , Abtrennung von  $^{228}\text{Th}$  in einem Aliquot der Aufschlusslösung sowie Rückführung der entnommenen Probenlösung und Kopräzipitation als  $(\text{Ba},\text{Ra})\text{SO}_4$  (vgl. **Abbildung 2.2 Methode (2)**).

Im Folgenden wird die Analysenmethode (2) beschrieben:

*Schritt 1:*

Die komplett vorliegende Knochenasche aus dem Probenaufschluss wird in ein Teflongefäß überführt und in 3 M  $\text{HNO}_3$  unter Kochen gelöst. Mindestens 15 g Knochenasche lösen sich in 100 mL 3 M  $\text{HNO}_3$ . Zur Bestimmung der Ausbeute werden 3 Bq  $^{133}\text{Ba}$  als Tracer zugesetzt, sowie 11 mL gereinigte Bariumchloridlösung (0,2 M) als Mitfällungsreagenz. Nach Ermittlung der Gesamtmasse wird ein Aliquot von umgerechnet 10 – 20 g Knochenasche entnommen.

*Schritt 2:*

Die Aliquotlösung wird auf eine Konzentration von 1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  durch Zugabe von Aluminiumnitrat gebracht. Des Weiteren werden ca. 0,03 Bq  $^{229}\text{Th}$  oder  $^{227}\text{Ac}(^{227}\text{Th})$  als Ausbeutetracer hinzugefügt.

*Schritt 3:*

Die TOPO-Säule wird auf einer Plattform verschraubten Teflonnadel mit integriertem Absperrhahn aufgesetzt und mit 2 mal 5 mL 1 M  $\text{HNO}_3$  gespült. Als Reservoir wird eine 20 mL Spritze verwendet, die über einen Säulenadapter mit der TOPO-Säule verbunden ist. Die Spülösung, das Eluat und die Waschlösung werden direkt mit der restlichen Probenlösung in dem Teflongefäß mit der restlichen Aufschlusslösung gesammelt.

*Schritt 4:*

Die Lösung wird nun nach und nach in das Reservoir der TOPO-Säule pipettiert. Dabei ist sicherzustellen, dass genügend Flüssigkeit über der Fritte in der TOPO-Säule steht, damit diese nicht trocken läuft. Die Fließgeschwindigkeit beträgt maximal 10 mL/min und kann mit Hilfe des Teflonhahns reguliert werden.

*Schritt 5:*

Die Säule, die Wände der Säule, das Zusatzreservoir sowie der Säulenadapter werden mit 20 mL 1 M HNO<sub>3</sub>, aufgeteilt in 4 Waschschritten, mit jeweils 5 mL sorgfältig nachgespült. Jede Waschfraktion muss die Säule vollständig durchlaufen. Nach der ersten Fraktion werden das Zusatzreservoir und der Säulenadapter abgenommen. Die Fließgeschwindigkeit verbleibt unverändert bei maximal 10 mL/min. Alkali- und Erdalkalimetalle werden von der Säule nicht zurückgehalten, dagegen werden Th, U, Pu, Po, Pa und Zr extrahiert.

*Schritt 6:*

Die auf der Säule befindlichen Thoriumisotope werden mit 10 mL 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in zwei 5 mL große Portionen in ein 20 mL LSC-Vial eluiert. Die Fließgeschwindigkeit beträgt etwa 1 mL/min. Zu dieser Lösung werden 4 g Aluminiumnitrat zur Einstellung der Nitratkonzentration und 50 mg Ascorbinsäure zur Reduktion von Fe- und Pu-Spuren gegeben. Durch Ansaugen und Ausblasen mit einer Einmalpasteurpipette werden die Substanzen vollständig gelöst.

*Schritt 7:*

Die vorbereitete TEVA-Säule wird auf einer Plattform verschraubten Tefloneinheit mit integriertem Absperrhahn aufgesetzt und mit 2,5 mL 3 M HNO<sub>3</sub> zweimal gespült. Der Durchlauf der Säule wird in einem 500 mL Plastikbecher aufgefangen.

*Schritt 8:*

Jeweils 2,5 mL Eluat aus *Schritt 6* werden portionsweise auf die Säule aufgebracht. Die Fließgeschwindigkeit beträgt maximal 2 mL/min. Die Thoriumisotope sowie Po<sup>4+</sup> und andere 4-wertige Aktinoide werden von der Säule extrahiert.

*Schritt 9:*

Mit einer Fließgeschwindigkeit von maximal 1 mL/min wird die TEVA-Säule in 2,5 mL Portionen mit 3 M HNO<sub>3</sub> nochmals gespült. Dabei werden Reste von Uran entfernt. Die Waschlösungen lässt man jeweils komplett durchlaufen.

*Schritt 10:*

Die Thoriumisotope werden mit 2 mL 9 M HCl in einen 25 mL Teflonbecher mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 mL/min eluiert. Andere 4-wertige Ionen werden unter diesen Bedingungen zurückgehalten. Zum Eluat werden anschließend 2 mL konz. HNO<sub>3</sub> zugegeben und zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird dreimal mit jeweils 3 Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) und 3 Tropfen konz. HNO<sub>3</sub> nassverascht. Dabei werden die von der Säule abgetragenen Spuren des organischen Extraktionsmittels zerstört.

*Schritt 11:*

Zur Überführung des Thoriums in einen Sulfatkomplex werden 300 µL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum nassveraschten Rückstand im Teflonbecher sowie 1 Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) pipettiert. Die Aufschlusslösung erhitzt man solange, bis sich weiße Dämpfe bilden. Danach lässt man die Lösung vollständig abkühlen. Anschließend verdünnt man die Analytlösung mit 5 mL bidest. Wasser. Mittels Mischindikator 5 wird der pH-Wert der Lösung auf 2,5 eingestellt. Dazu gibt man 4 Tropfen Mischindikator 5 zur Lösung und fügt solange konz. Ammoniaklösung hinzu bis die Farbe von violett nach hellgrün wechselt. Danach tropft man solange 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu bis sich die Lösung wieder violett färbt. Ein weiterer Tropfen Schwefelsäure stellt den pH auf 2,5 ein. Die Lösung wird in die Elektrolysezelle, ein präpariertes LSC-Vial, überführt und zweimal mit 2,5 mL bidest. Wasser nachgespült.

*Schritt 12:*

Die Elektrolysezelle wird mit einem zweifach durchbohrten Deckel des als Zelle verwendeten LSC-Vials verschlossen. Die Platinanode wurde bereits zuvor durch eines der beiden Löcher eingeführt, wobei ein Platindraht nach außen ragt, an dem der Pluspol der Stromquelle mit Hilfe einer Krokodilklemme angeschlossen wird. Der Minuspol wird an die Basisplatte der Elektrolysestation angeklemmt. Es wird ein konstanter Stromfluss von 0,5 A eingestellt. Die Dauer der elektrolytischen Abscheidung beträgt zwei Stunden. Thorium wird elektrolytisch als Th(OH)<sub>4</sub>

abgeschieden. An der Kathode werden Hydroxidionen durch die Zersetzung des Wassers gebildet.

*Schritt 13:*

Nach 2 Stunden wird 1 mL konz. Ammoniaklösung durch das zweite Loch im Deckel der Elektrolysezelle gegeben. Es wird noch eine Minute weiterelektrolysiert und dann am Pluspol abgeklemmt. Die Zelle wird entleert, mit 2 mL Wasser nachgespült und dann auseinander geschraubt. Nach dem Abnehmen des Kathodenplättchens wird zweimal mit 2 mL Wasser und dann 2 mL Aceton das Plättchen gespült. Das fertige  $\alpha$ -Dünnschichtpräparat lässt man an der Luft trocknen und kann schließlich in einem  $\alpha$ -Spektrometer vermessen werden.

*Schritt 14:*

Die komplette Aufschlusslösung, die aus der restlichen Aufschlusslösung sowie dem thoriumextrahierten Aliquot besteht, wurde in *Schritt 5* vereinigt und wird nun unter Röhren zum Sieden gebracht. Die Zugabe von 7 g konz.  $H_2SO_4$  pro 1000 g Aufschlusslösung lässt Radium, zusammen mit Barium und Calcium, als Sulfat ausfallen. Zur Vervollständigung der Fällung lässt man 30 min weiterröhren und bringt anschließend die Probenlösung ohne zu röhren auf Raumtemperatur.

*Schritt 15:*

Die Probenlösung wird mit einer *Satorius*-Absaugvorrichtung filtriert ( $\varnothing$  70 mm, Porengröße: 4 – 7  $\mu m$ ) und mit 300 mL 3 M  $HNO_3$  / 1 mM  $H_2SO_4$  portionsweise nachgewaschen, bis nur noch ein geringfügiger Niederschlag auf dem Filter zu sehen ist. Der Filter wird in einer Petrischale ( $\varnothing$  55 mm) mittig im Deckel platziert und mit dem Boden der Petrischale abgedeckt. Radium kann nun  $\gamma$ -spektrometrisch bestimmt werden.

## 2.5 $\alpha$ -Spektrometrie von $^{228}Th$ , $^{230}Th$ und $^{232}Th$

Die Grundlagen<sup>2</sup> der Alphastrahlung werden detailliert in „*Einführung in die Kernchemie*“ beschrieben.

### 2.5.1 Detektoren

Bei der  $\alpha$ -Spektrometrie werden die von der Messprobe emittierten Alphateilchen mittels eines Teilchendetektors energiespezifisch gemessen. In der vorliegenden Arbeit werden dazu ionenimplantierte Silizium-Halbleiterdetektoren verwendet. In dem genutzten *Octête* Spektrometer befinden sich 8 Messplätze, die bei Raumtemperatur und einem Unterdruck von 2 – 5 mbar betrieben werden. Der Unterdruck wird angelegt um die Schwächung der Alphaenergie auf dem Weg zum Detektor zu verringern. Der detektierbare Energiebereich von 3 – 12 MeV wird bei diesem Detektorsystem auf 1024 Kanäle (0 – 1023) visualisiert.

### 2.5.2 Isotopenverdünnungsanalyse<sup>2</sup>

Durch die Anwendung der Isotopenverdünnungsanalyse zur Aktivitätsbestimmung ist es nicht erforderlich, den Analyten quantitativ abzutrennen. Die chemische Ausbeute liefert somit lediglich Informationen über die Qualität der Abtrennung des Analyten aus seiner Matrix und wird wie folgt berechnet:

$$\eta_{\text{ch}} = \frac{R_{Tr}}{A_{Tr} \cdot t_l \cdot \eta_{\text{phys}} \cdot y_{Tr}}$$

mit der Zählrate des Tracers  $R_{Tr}$  im Summationsbereich, der zugegebenen Traceraktivität  $A_{Tr}$ , der tatsächlichen Messzeit  $t_l$ , dem physikalischen Wirkungsgrad der verwendeten Messgeometrie  $\eta_{\text{phys}}$  und der Emissionswahrscheinlichkeit  $y_{Tr}$  des Tracernuklids im Summationsbereich.

Für die Richtigkeit der Ergebnisse dieser Methode ist es entscheidend, dass der benutzte Ausbeutetracer homogen in der Probe verteilt werden kann und im gleichen chemischen Zustand wie der Analyt vorliegt. Ebenso muss gefordert werden, dass der eingesetzte Ausbeutetracer eine ausreichende Reinheit aufweist. Im Rahmen von Blindwertanalysen wurde festgestellt, dass die Belastung der  $^{229}\text{Th}$ -haltigen Lösung mit  $^{228}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  geringer ist als mit der  $^{227}\text{Ac}(^{227}\text{Th})$ -haltigen Tracerlösung. Die Reinheit des Ausbeutetracers ist in beiden Fällen ausreichend. Die Aktivität eines Radionuklides lässt sich durch folgende Gleichung (10) bestimmen:

$$A_i = \frac{y_{Tr,i} \cdot \sum_{i=k}^n N_i}{y_i \cdot \sum_{i=k}^n N_{Tr,i}} \cdot A_{Tr} \quad (10)$$

mit der Aktivität des gesuchten Nuklides  $A_i$ , der Aktivität des zugegebenen Tracers  $A_{Tr}$ , der Emissionswahrscheinlichkeit des Tracers im Summationsbereich (ROI)  $y_{Tr,i}$ , der Emissionswahrscheinlichkeit  $y_i$  des betrachteten Nuklid im ROI, die Gesamtheit  $\sum_{i=k}^n N_i$  der Nettoimpulse  $N_i$  des gesuchten Isotops im gewählten ROI, wobei  $k$  der Beginn und  $n$  das Ende des ROIs ist, und  $\sum_{i=k}^n N_{Tr,i}$  die Gesamtheit der Nettoimpulse  $N_{Tr,i}$

des Tracerisotops im gewählten ROI darstellt.

Diese Aktivitätsbestimmung gilt nur unter der Bedingung, dass der physikalische Wirkungsgrad des Detektors unabhängig von der Energie der detektierten  $\alpha$ -Teilchen ist. Bei den verwendeten Detektoren ist diese Voraussetzung erfüllt.

### 2.5.3 Festlegung des ROIs<sup>3</sup>

In der Regel verwendet man zur Festlegung des ROIs die Halbwertsbreite (FWHM) des Ausbeutetracers. Ausgehend vom Maximum des Tracerpeaks, ergibt sich die Halbwertsbreite aus der Anzahl der Kanäle, die die Bedingung  $R_{Tr,i} > \frac{R_{Tr,i,max}}{2}$ , mit der höchsten Impulsrate des Tracerpeaks  $R_{Tr,i,max}$ , in Richtung höherer und niedrigerer Energie erfüllen, sowie einschließlich dem Kanal niedrigerer Energie, der diese Bedingung gerade nicht mehr erfüllt.

Unter Berücksichtigung des „Peaktailings“ in niederenergetischer Richtung, das aufgrund von Energieverlusten durch Selbstabsorption und unterschiedliche Weglänge zustande kommt, ergibt sich unter Verwendung der Halbwertsbreite die untere Kanalnummer des ROIs, wenn man vom Kanal mit der höchsten Zählrate die doppelte Halbwertsbreite abzieht. Die obere Kanalnummer des ROIs errechnet sich durch Summation der um den Wert 1 erniedrigten Halbwertsbreite mit der Kanalnummer des Peakmaximums.

Bei der Verwendung des Tracers  $^{229}\text{Th}$  ist aufgrund des großen Energiebereichs der emittierten  $\alpha$ -Teilchen eine abweichende Ermittlung des ROIs notwendig. Das ROI von  $^{229}\text{Th}$  überschneidet sich mit dessen von  $^{230}\text{Th}$ . Das Intensitätsminimum zwischen den beiden Peaks wird als untere Kanalnummer des ROIs von  $^{229}\text{Th}$  definiert, die um den Wert 1 erniedrigte untere Kanalnummer von  $^{229}\text{Th}$  wird als obere Kanalnummer des ROIs von  $^{230}\text{Th}$  festgelegt. Eine Korrektur durch Anpassung der Peaks von  $^{229}\text{Th}$  und  $^{230}\text{Th}$ , so genanntes Peakfitting, ist in der Regel wegen der geringen Aktivität von  $^{230}\text{Th}$  nicht erforderlich.

#### 2.5.4 Nachweis- und Erkennungsgrenze<sup>4</sup>

Die Nachweisgrenze (NWG) dient der Prüfung, ob eine Messeinrichtung für einen Messzweck überhaupt geeignet ist. Die Nachweisgrenze für ein bestimmtes Radionuklid ist derjenige Wert der Messgröße (z.B. spezifische Aktivität), welcher unter Verwendung statistischer Kenngrößen berechnet wird. Im Folgenden werden die Richtlinien<sup>4</sup> für kerntechnische Anlagen (Sicherheitstechnische Regeln KTA) unter der Bedingung angewandt, dass in jedem Summationsbereich mindestens 10 Impulse vorliegen:

$$\text{NWG} = f \cdot k_N \cdot S \quad (11)$$

mit

$$S = \sqrt{\frac{\sum R_0(E_\alpha)}{t_0} \cdot (1 + \frac{t_0}{t_m})} \quad \text{und} \quad f = \frac{A_{Tr} \cdot y_{Tr}}{N_{Tr} \cdot y_i} \cdot \frac{1}{m} \quad \text{und} \quad k_N = 4,645$$

wobei  $f$  der Kalibrierungsfaktor ist,  $k_N$  den Faktor für die statistische Sicherheit (Vertrauensniveau) wiedergibt,  $t_m$  der Probenmesszeit [s] und  $t_0$  der Messzeit [s] des Nulleffekts entspricht,  $m$  die Masse [g] der Probe und  $\sum R_0(E_\alpha)$  die Nulleffektzählrate [Impulse/s] im ROI beschreibt.

Die Erkennungsgrenze dient zur Beurteilung, ob bei einer Aktivitätsmessung ein Beitrag des untersuchten Mediums vorliegt, oder ob lediglich der Nulleffekt gemessen wurde.

$$EKG = f \cdot k_E \cdot S \quad (12)$$

mit

$$k_E = 3$$

## 2.6 $\gamma$ -Spektrometrie von $^{228}\text{Ra}$ über $^{228}\text{Ac}$

Die Grundlagen<sup>2</sup> der Gammastrahlung werden detailliert in „Einführung in die Kernchemie“ beschrieben.

### 2.6.1 Detektor

Zur  $\gamma$ -spektrometrischen Bestimmung der Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  wurde ein Reinstgermaniumdetektor vom Typ GEM80P4 eingesetzt. Aufgrund des größeren Durchmessers des Detektorkristalls sind empfindlichere Messungen als bei den üblicherweise benutzten Standarddetektoren möglich. Im Gegensatz zu dem bei Alphadetektoren verwendeten Siliziumdetektor ist die Bandlücke beim Germaniumdetektor kleiner. Raumtemperatur reicht allerdings bereits aus, um Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband zu heben. Daher muss der Detektor ständig mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Zudem benötigt es einer 10 cm dicken Bleiabschirmung zur Unterdrückung der Umgebungsgammastrahlung. Der genutzte Detektionsbereich erstreckt sich von 40 keV bis 2 MeV.

### 2.6.2 Spektrenauswertung

Die Gammazerfallsenergien von  $^{228}\text{Ra}$  eignen sich nicht zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  in Knochenasche (vgl. **Kapitel 1.6**). Anhand von drei ausgewählten Gammazerfallsenergien (338,32 keV / 911,20 keV / 969,97 keV) des Tochternuklids  $^{228}\text{Ac}$ , lässt sich hingegen die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  empfindlich genug in Knochenasche determinieren. Zur Kopräzipitation von Radium mit Barium wird zusätzlich der Ausbeutetracer  $^{133}\text{Ba}$  eingesetzt. Zur spezifischen

Aktivitätsbestimmung von  $^{133}\text{Ba}$  werden folgende Gammazerfallsenergien verwendet:  
81,00 keV / 302,85 keV / 356,01 keV / 383,85 keV.

**Tabelle 2.1** Strahlungsarten und Emissionswahrscheinlichkeiten<sup>5</sup> von  $^{133}\text{Ba}$

Zerfallsart	Zerfallsenergie (keV)	Emissionswahrscheinlichkeit
$\gamma$	81,00	34,1 %
	302,85	18,3 %
	356,01	62,1 %
	383,85	8,94 %

Während die ROIs der Gammazerfallsenergien von  $^{133}\text{Ba}$  mit der automatischen Peakerkennung der verwendeten Software (*GammaVision*) festgelegt wurden, müssen die Summationsbereiche für  $^{228}\text{Ac}$  individuell bestimmt werden. Aufgrund des ungünstigen Signals zum Rausch-Verhältnis werden Untergrundschwankungen im Spektrum von der Software nicht ausreichend genau berücksichtigt. Durch die Auswertung von drei Gammalinen lassen sich jedoch grobe Auswertefehler vermeiden, sodass genauere Messungen erzielt werden können. Der Messzeitpunkt wird zugleich als Bezugszeitpunkt der bestimmten Aktivitäten festgelegt. Die jeweiligen spezifischen Aktivitäten berechnen sich wie folgt:

$$a(E_i) = \frac{R(E_i)}{\eta_{phys}(E_i) \cdot \eta_{chem} \cdot y(E_i) \cdot m} \quad (13)$$

mit

$$R(E_i) = R'(E_i) - R_0(E_i)$$

wobei  $\eta_{chem}(E_i)$  die chemische Ausbeute der Kopräzipitation ist,  $m$  die verwendete Masse der Knochenasche [g] wiedergibt,  $y(E_i)$  die jeweilige Emissionswahrscheinlichkeit ist,  $R(E_i)$  die Nulleffekt bereinigte Zählrate beschreibt,  $R_0(E_i)$  die Nulleffektzählrate abbildet,  $R'(E_i)$  die Bruttozählrate und  $\eta_{phys}(E_i)$  den physikalischen Wirkungsgrad darstellt.

$\eta_{phys}(E_i)$  muss dabei jeweils durch Kalibrierung des Systems energie- und nuklidspezifisch ermittelt werden.

## 2.7 Technische Daten

Die Verbrennung der Proben wurde in 1 L bzw. 3 L Quarzschalen von *Saint Gobain Quarz* ([www.quartz.saint-gobain.com](http://www.quartz.saint-gobain.com)) in Muffelöfen (ULM 800, MR 260 E) der Marke *Heraeus* durchgeführt.

Folgende verwendete Chemikalien vom Reinheitsgrad „zur Analyse“ wurden von der Firma *Merck* ([www.merck-chemicals.de](http://www.merck-chemicals.de)) bezogen: Salzsäure (32 %), Salpetersäure (65 %), Schwefelsäure (95 – 97 %), Ammoniak (25 %), Wasserstoffperoxid (30 %), Tri-n-octylphosphinoxid,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Aceton, Toluol, L-Ascorbinsäure und Mischindikator 5. Alle Verdünnungen und Lösungen wurden mit bidest. Wasser selbst hergestellt.

Die komplette Absaugvorrichtung wurde von der Firma *Satorius* ([www.sartorius.de](http://www.sartorius.de)) erworben. Die bei der Filtration verwendeten Filter der Sorte 595 von der Firma *Schleicher&Schnell* haben einen Durchmesser von 70 mm, sind durchlässig für Partikel < 4 – 7  $\mu\text{m}$  und wurden bei der Firma *VWR* ([www.vwr.com](http://www.vwr.com)) erworben.

Die Ausbeutetracer  $^{227}\text{Ac}$  und  $^{229}\text{Th}$  stammen aus dem Bestand der Universität Regensburg und sind der Universität Regensburg vom Kernforschungszentrum Karlsruhe überlassen worden. Die angegebenen Aktivitäten wurden  $\gamma$ -spektrometrisch bzw.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -spektrometrisch bestätigt. Die  $^{133}\text{Ba}$ -Tracerlösung (S3/31/105) wurde von *GE Healthcare/QSA Global* ([www.gehealthcare.com](http://www.gehealthcare.com)) bezogen und besitzt eine zertifizierte, spezifische Aktivität von  $(47210 \pm 1227)$  Bq/g Lösung. Ein Aliquot wurde entnommen und auf eine spezifische Aktivität von  $(2,310 \pm 0,083)$  Bq/g verdünnt. Bezugszeitpunkt ist jeweils der 01.03.2008. Die berechnete Aktivität des Aliquots wurde  $\gamma$ -spektrometrisch bestätigt.

Das silanierte Kieselgur Chromosorb W/AW DMCS (60 – 80 mesh) stammt von der Firma *Fluka* ([www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)). TEVA resin (Partikelgröße 100 – 150  $\mu\text{m}$ ) wurde von der Firma *Triskem* ([www.triskem-international.com](http://www.triskem-international.com)) bezogen. PE-Säulen ( $\varnothing$  9 und 13 mm), Säulenadapter, Absperrhähne, Fritten ( $\varnothing$  9 und 13 mm) sowie die Plattform VacMaster-10 sind von der Firma *Biotage* ([www.biotage.com](http://www.biotage.com)).

Thorium wurde in einem Octête-Spektrometer (Octête Plus) mit 8 Alphakammern und ionenimplantierten Siliziumdetektoren (U-037-1200-AS) der Firma *Ortec* ([www.ortec-online.com](http://www.ortec-online.com)) nachgewiesen. Radium wurde  $\gamma$ -spektrometrisch mit einem koaxialen Reinstgermaniumdetektor (GEM80P4) in Kombination mit einem digitalen

$\gamma$ -Spektrometer (DSPEC) der Marke *Ortec* bestimmt. Um den Gammendetektor befindet sich eine 10 cm starke Bleiabschirmung. Der Gammendetektor wird zudem mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

## 2.8 Diskussion

Bei der Bestimmung der Thoriumisotope und  $^{228}\text{Ra}$  im menschlichen Knochengewebe ist darauf zu achten, dass die Probe nicht mit dem Analyten kontaminiert wird. Sämtliche für die Analyse verwendeten Behältnisse bestehen deshalb aus Plastik oder Teflon, um eine Kontamination durch Glaswaren zu vermeiden. Häufig sind die Zuschlagstoffe von Glas mit den Analyten Radium bzw. Thorium vergesellschaftet. Auf die Verwendung einer Achatmühle wurde verzichtet, da die Gefahr besteht, dass  $^{232}\text{Th}$  und seine Zerfallsprodukte, die in Spuren im natürlichen Achat vorkommen, die Probe verunreinigen. Die Zerkleinerung und Zermahlung der Knochen wird deshalb unter Verwendung eines Edelstahlpistills und Edelstahlbechers von Hand durchgeführt. Ein weiterer kritischer Punkt ist der Einsatz eines Muffelofens, da die Isolierung aus thoriumhaltigem Schamott besteht. In zahlreichen Blindversuchen konnte jedoch keine offensichtliche Kontamination durch den Gebrauch des Muffelofens nachgewiesen werden.

Beim Probenaufschluss wird ein kombiniertes thermisches und nasschemisches Aufschlussverfahren angewandt. Während beim thermischen Aufschluss große Mengen organischen Materials entfernt werden können, bewirkt die Verwendung von Salpetersäure die Freisetzung und Zerstörung von immobilisierten, organischen Restbestandteilen. Die Abhängigkeit der Thoriumanalyse von der Nitratkonzentration erfordert die Behandlung der Knochenasche mit Salzsäure zur Entfernung der Nitraten.

Thorium liegt in 3 M  $\text{HNO}_3$  in einem neutralen Nitratkomplex  $[\text{Th}^{4+}(\text{NO}_3^-)_4]$  vor. Durch Zugabe von Aluminiumnitrat wird die starke Komplexbildung mit Phosphat- und Fluoridionen abgefangen.<sup>1</sup>

Die Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Analysen ist ein weiterer wichtiger Aspekt bei der vorgestellten Methode. Dazu bedarf es einer homogenen Verteilung der Analyten im Probenmaterial. Die Homogenität der Probe kann bei der direkten Messung der Knochenasche (vgl. **Abbildung 2.2** (1)) nicht gewährleistet werden. Ebenso verhält es sich bei der Teilentnahme von 20 g Probenmaterial zur Durchführung der Thoriumbestimmung. Durch das Auflösen der gesamten Knochenasche sollte eine

optimale Vermischung der Analyten erreicht werden. Allerdings besteht hierbei auch die Gefahr, dass mögliche Schwebstoffe inhomogen verteilt in der Lösung vorliegen. Bei der Mitfällung von Radium an Bariumsulfat ist der potentielle Einfluss einer inhomogenen Verteilung minimal, da die geometrischen Unterschiede beim Filterpräparat sehr gering sind.

## 2.9 Referenzen

- [1] Kluge, S.: *Messung von Thorium mit Hilfe der alphaspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse nach extraktionschromatographischer Abtrennung von der Probenmatrix*, Dissertation, Universität Regensburg, (1997).
- [2] Lieser, K.H., *Einführung in die Kernchemie*, 3.Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1991).
- [3] Höcher, H.: Untersuchungen zur Anwendbarkeit der  $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ -Datierungs-methode bei fossilem Holz, Dissertation, Universität Regensburg, (1997)
- [4] Kerntechnischer Ausschuss (KTA): *KTA 1504 Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit Wasser*, Fassung 11, Kerntechnischer Ausschuss (KTA), Salzgitter (2007).
- [5] National Nuclear Data Center, decay radiation  $^{133}\text{Ba}$ ,  
<http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/> decaysearchdirect.jsp?nuc=228RA&unc=nds,  
Zugriff am 27.11.2009.

## 3 Qualitätssicherung

### 3.1 Einleitung

Generell unterliegen Messergebnisse systematischen, zufälligen (statistischen) sowie groben Fehlern. Um systematische Abweichungen durch die chemische Analyse weitestgehend zu vermeiden, wurden Ausbeutetracer verwendet. Zur Qualitätssicherung der genutzten Messgeräte wurden zahlreiche und aufwendige Nulleffekt- und Blindwertmessungen sowie ständige Kalibrierungsmessungen mit Standardpräparaten durchgeführt.

Systematische Fehler können jedoch trotzdem noch bei der Auswertung der Messspektren durch eine fehlerhafte Festlegung der ROIs auftreten. Geringe Aktivitäten, Peak tailing oder auch eine, durch Störsignale hervorgerufene Erhöhung der Zählrate sind ursächlich dafür. Durch die Messung des statistischen radioaktiven Zerfalls tritt kumulativ zum systematischen Fehler noch der statistische Fehler hinzu. Als Maß des statistischen Fehlers wird die Bestimmungsunsicherheit der Messgröße angegeben.

### 3.2 Bestimmungsunsicherheiten

Die Genauigkeit des Analysenergebnisses ist dabei abhängig von der Richtigkeit der Aktivität des verwendeten Tracers  $A_{Tr}$ , der Zahl der Tracerimpulse  $N_{Tr}$ , der Zahl der Impulse des gesuchten Nuklides  $N$ , der Bestimmung der physikalischen Wirkungsgrade  $\eta_{phys}$  und der Untergrundzählrate  $N_0$  bzw. von der Genauigkeit der Einwaage und des Blindwerts.<sup>1</sup> Ebenso tragen die Unsicherheit der Halbwertszeiten sowie die Verwendung der Näherungen bei der Herleitung der Gleichung zur Bestimmung des PMIs (vgl. Gleichung (8), Kapitel 1.5.2) bei. Auch hat die Bestimmung von  $\xi'(0)$  einen erheblichen Einfluss auf die Ermittlung des Todeszeitpunktes, da das Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  bei Eintritt des Todes als bekannt vorausgesetzt werden muss. Eine nicht erkannte Kontamination der Knochenprobe mit  $^{232}\text{Th}$  würde das Analysenergebnis aufgrund des radioaktiven Gleichgewichts mit  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  ebenfalls deutlich verfälschen. Mit Einbeziehung von Untergrundkorrekturen berechnet sich die absolute Messunsicherheit der gemessenen spezifischen Aktivität wie folgt:

$$\sigma_A = A \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\eta_{phys}}}{\eta_{phys}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_{Tr}}}{N_{Tr}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_{Tr}}}{A_{Tr}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{\sigma_{N_{Brutto}}^2 + \sigma_{N_0}^2}}{N_{Brutto}}\right)^2} \quad (14)$$

Unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers liegt der Messwert mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit in diesem Erwartungsbereich. Multipliziert man die absolute Messunsicherheit  $\sigma_A$  mit dem Faktor  $t$ , so lässt sich der Erwartungsbereich erweitern. Je höher die Wahrscheinlichkeit für Messwerte im Erwartungsbereich sein soll, desto breiter muss dieser gewählt werden. In der vorliegenden Arbeit werden sämtliche Bestimmungsunsicherheiten mit der einfachen Streubreite  $1\sigma$  ( $t = 1$ ) angegeben, wodurch ein Vertrauensniveau von 68,3 % erreicht wird.

### 3.3 Nulleffekt

Der Nulleffekt beschreibt die stets vorhandene Hintergrundstrahlung, die ein Detektorsystem wahrnimmt. Nulleffektmessungen tragen zur Qualitätssicherheit der Analytik bei.

Bei der  $\alpha$ -Spektrometrie kommt der Nulleffektbeitrag im Wesentlichen durch die starke Kontamination der Messkammer und des Detektors mit den Rückstoßkernen (Tochternukliden) der im Präparat enthaltenen Nuklide zustande. Die Tochternuklide von  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$  und  $^{229}\text{Th}$  verursachen eine ständige Hintergrundstrahlung und klingen erst nach vier bis sechs Wochen ab. Es ist deshalb erforderlich vor jeder Messung die Nulleffektrate mit etwa derselben Messzeit wie die der Probe zu bestimmen. In der Regel wurden die vier zur Verfügung stehenden  $\alpha$ -Messkammern stets entweder mit einer Messprobe oder einer Nulleffektmessung betrieben. Für jede Probe wurde ein individueller Nulleffekt gemessen und zur Bestimmung der Aktivitäten verwendet.

Im Fall der  $\gamma$ -Spektrometrie ist der messbare Nulleffekt dem Detektorsystem anzulasten und stammt größtenteils von der notwendigen Bleiabschirmung, aber auch vom Germaniumkristall selbst. Ein weiterer Beitrag röhrt von den Radionukliden in der Raumluft und der Umgebungsstrahlung her, die nicht abgeschirmt werden konnte. Insbesondere die im Detektorraum befindliche Raumluft unterliegt einer gewissen Schwankungsbreite, weswegen es erforderlich ist in zeitlichen Abständen Nulleffektmessungen durchzuführen (**Tabelle 3.1**). Der daraus resultierende, mit der

Messunsicherheit gewichtete Mittelwert ( $\bar{x}$ ) dieser Nulleffektmessungen wird zur Aktivitätsbestimmung der Proben verwendet.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i \cdot \frac{1}{\sigma_i^2}}{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}} \text{ mit dem Messwert } x_i \text{ und der Messunsicherheit } \sigma_i \quad (15)$$

**Tabelle 3.1** Untergrundzählrate  $R_0$  in Impulsen pro Sekunde (cps) innerhalb der ROIs der Gammaenergien von  $^{228}\text{Ac}$

Nr.	$R_0(^{228}\text{Ac})$ (338,32 keV) $\pm 1\sigma$ [cps]	$R_0(^{228}\text{Ac})$ (911,20 keV) $\pm 1\sigma$ [cps]	$R_0(^{228}\text{Ac})$ (968,97 keV) $\pm 1\sigma$ [cps]
NE 1	1,44E-03 $\pm$ 0,29E-03	1,72E-03 $\pm$ 0,21E-03	0,62E-03 $\pm$ 0,19E-03
NE 2	1,39E-03 $\pm$ 0,25E-03	1,74E-03 $\pm$ 0,18E-03	1,01E-03 $\pm$ 0,15E-03
NE 3	1,25E-03 $\pm$ 0,14E-03	1,37E-03 $\pm$ 0,10E-03	1,00E-03 $\pm$ 0,09E-03
NE 4	1,04E-03 $\pm$ 0,26E-03	1,42E-03 $\pm$ 0,20E-03	1,05E-03 $\pm$ 0,18E-03
NE 5	1,53E-03 $\pm$ 0,29E-03	1,62E-03 $\pm$ 0,29E-03	0,85E-03 $\pm$ 0,20E-03
NE 6	1,04E-03 $\pm$ 0,19E-03	1,80E-03 $\pm$ 0,14E-03	0,67E-03 $\pm$ 0,18E-03
NE 7	1,18E-03 $\pm$ 0,24E-03	1,78E-03 $\pm$ 0,17E-03	0,97E-03 $\pm$ 0,16E-03
NE 8	1,71E-03 $\pm$ 0,48E-03	2,06E-03 $\pm$ 0,34E-03	1,21E-03 $\pm$ 0,31E-03
NE 9	0,88E-03 $\pm$ 0,50E-03	2,10E-03 $\pm$ 0,34E-03	1,12E-03 $\pm$ 0,34E-03
NE 10	0,91E-03 $\pm$ 0,35E-03	1,93E-03 $\pm$ 0,24E-03	1,13E-03 $\pm$ 0,22E-03
NE 11	1,20E-03 $\pm$ 0,18E-03	1,76E-03 $\pm$ 0,13E-03	0,80E-03 $\pm$ 0,12E-03
NE 12	1,04E-03 $\pm$ 0,37E-03	2,07E-03 $\pm$ 0,26E-03	0,74E-03 $\pm$ 0,25E-03
NE 13	1,14E-03 $\pm$ 0,16E-03	1,71E-03 $\pm$ 0,11E-03	0,85E-03 $\pm$ 0,11E-03
$\bar{x}$ (gewichtet)	1,25E-03 $\pm$ 0,22E-03	1,72E-03 $\pm$ 0,16E-03	0,95E-03 $\pm$ 0,15E-03

## 3.4 Blindwert

### 3.4.1 Einleitung

Der Blindwert setzt sich aus mehreren Faktoren bei der Bestimmung der Analyten zusammen. Einen Beitrag liefert der Nulleffekt des Detektorsystems. Ein weiterer Anteil kommt durch die bei der Analyse verwendeten Reagenzien zustande. Ferner kann die Probenmatrix Einfluss auf die Messung nehmen. Idealerweise bestimmt man sämtliche Faktoren des Blindwertes gleichzeitig durch Anwendung der Analysenvorschrift auf eine Analyt-freie Probe und darauf folgender Messung im Detektor-

system. Im Fall der radioanalytischen Bestimmung von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  ist dies nicht möglich. Es konnte kein Probenmaterial bezogen werden, bei dem Radiumfreiheit zugesichert werden konnte, bedingt durch die Vergesellschaftung von Radium mit Kalzium. Außerdem können die Alphakammern einen individuellen Nulleffekt besitzen, der von der zuletzt gemessenen Probe abhängig ist, sodass kein gemittelter Nulleffekt erstellt werden kann.

Im Bezug auf die  $\gamma$ -Spektrometrie wurden deshalb sämtliche für die Bestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  notwendigen Reagenzien einzeln  $\gamma$ -spektrometrisch untersucht. Daraus resultierte schließlich die Erkenntnis, dass im Rahmen der Schwankungsbreite des Nulleffekts kein zusätzlicher Beitrag der Reagenzien zum Blindwert nachgewiesen werden konnte. Ein möglicher Einfluss durch die Verbrennung der Knochenprobe blieb hierbei außen vor bzw. kann anhand des Blindwerts für  $^{232}\text{Th}$  nachgewiesen werden, weil davon ausgegangen werden kann, dass  $^{228}\text{Ra}$  im natürlichen Gleichgewicht mit  $^{232}\text{Th}$  steht.

### 3.4.2 Reagenzienblindwert

Reagenzienblindwerte wurden für  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  bestimmt. Anstelle des Knochengewebes wurden 250 mL bidest. Wasser verwendet, zur Trockene gebracht und nach derselben Analysenvorschrift wie für Knochengewebe (vgl. 2.4) behandelt, mit Ausnahme der Pulverisierung, die beim Reagenzienblindwert mangels Knochenmaterial wegfällt.

Als Ausbeutentracer wurde zunächst  $^{227}\text{Ac}(\text{ $^{227}\text{Th}$ )$  eingesetzt. Zur Reduzierung des Blindwerts für die Isotope  $^{228}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  wurde der Einfluss der Lösungsmittel, der Säulenharze, der verwendeten Chemikalien (Ascorbinsäure und Aluminiumnitrat) durch Verdopplung der in Anspruch genommenen Reagenzien untersucht. Des Weiteren wurde die Bedeutung des Ausbeutentracers analysiert, indem kein Ausbeutentracer (bei einer angenommenen Ausbeute von 50 %) bzw.  $^{229}\text{Th}$  als Ausbeutentracer hinzugefügt wurde. Im Rahmen dieser Versuchsreihe stellte sich heraus, dass der Blindwert verbessert werden kann, indem man  $^{229}\text{Th}$  anstelle des Ausbeutentracer  $^{227}\text{Ac}$  verwendet. Neben dem Blindwert verbesserte sich auch die Streubreite des Blindwerts. Aus allen Blindwerten der jeweiligen Thoriumisotope mit einem Messwert der größer als die Nachweisgrenze ist, wurde ein mit der Messunsicherheit gemittelter Mittelwert (vgl. Formel (15), Kapitel 3.3) gebildet. Sämtliche Blindwerte sind individuell mit der jeweiligen Nulleffektzählrate korrigiert worden.

**Tabelle 3.2** Reagenzienblindwerte mit  $^{227}\text{Ac}$ ( $^{227}\text{Th}$ )

Probe	$A(^{232}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	$A(^{230}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	$A(^{228}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	Messzeit [s]
BW 1	$0,20 \pm 0,05$	$0,98 \pm 0,09$	$0,29 \pm 0,08$	411530
BW 2	$0,25 \pm 0,05$	$0,81 \pm 0,08$	$0,51 \pm 0,08$	506198
BW 3	$< 0,10^*$	$0,20 \pm 0,04$	$0,84 \pm 0,11$	582348
BW 4	$0,40 \pm 0,07$	$1,31 \pm 0,12$	$1,12 \pm 0,16$	604082
BW 5	$0,56 \pm 0,09$	$0,86 \pm 0,12$	$0,66 \pm 0,15$	493837
BW 6	$0,41 \pm 0,07$	$0,77 \pm 0,10$	$0,83 \pm 0,12$	495053
BW 7	$0,45 \pm 0,08$	$0,99 \pm 0,12$	$1,12 \pm 0,16$	531276
BW 8	$< 0,21^*$	$0,62 \pm 0,13$	$0,96 \pm 0,20$	500001
BW 9	$0,27 \pm 0,08$	$0,86 \pm 0,11$	$0,74 \pm 0,14$	503315
BW 10	$0,49 \pm 0,09$	$1,03 \pm 0,13$	$1,12 \pm 0,17$	578405
BW 11	$0,41 \pm 0,07$	$0,76 \pm 0,09$	$1,43 \pm 0,14$	579756
BW 12	$0,43 \pm 0,09$	$0,75 \pm 0,09$	$0,99 \pm 0,14$	581113
BW 13	$0,57 \pm 0,11$	$1,22 \pm 0,17$	$0,60 \pm 0,21$	575286
BW 14	$0,45 \pm 0,12$	$0,81 \pm 0,16$	$< 0,64^*$	576952
BW 15	$0,45 \pm 0,11$	$0,84 \pm 0,16$	$0,81 \pm 0,27$	578548
$\bar{x}$ (gewichtet)	$0,36 \pm 0,11$	$0,65 \pm 0,26$	$0,75 \pm 0,30$	

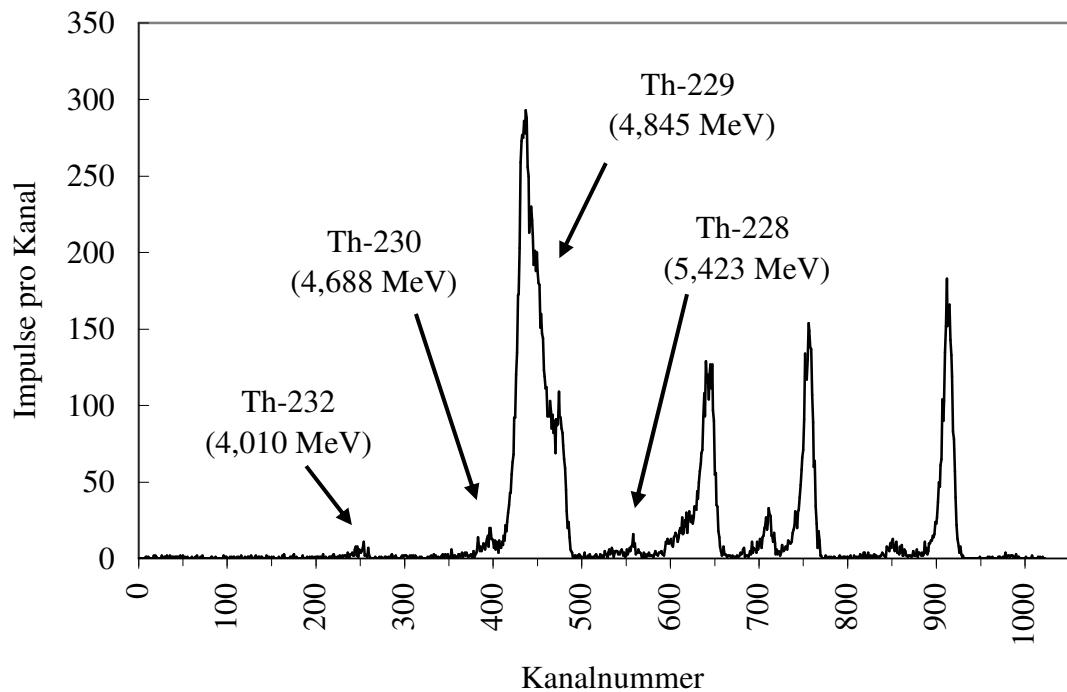
\*Blindwert < Nachweisgrenze (NWG), Bestimmungsunsicherheit nicht berechnet

**Tabelle 3.3** Reagenzienblindwerte mit  $^{229}\text{Th}$ 

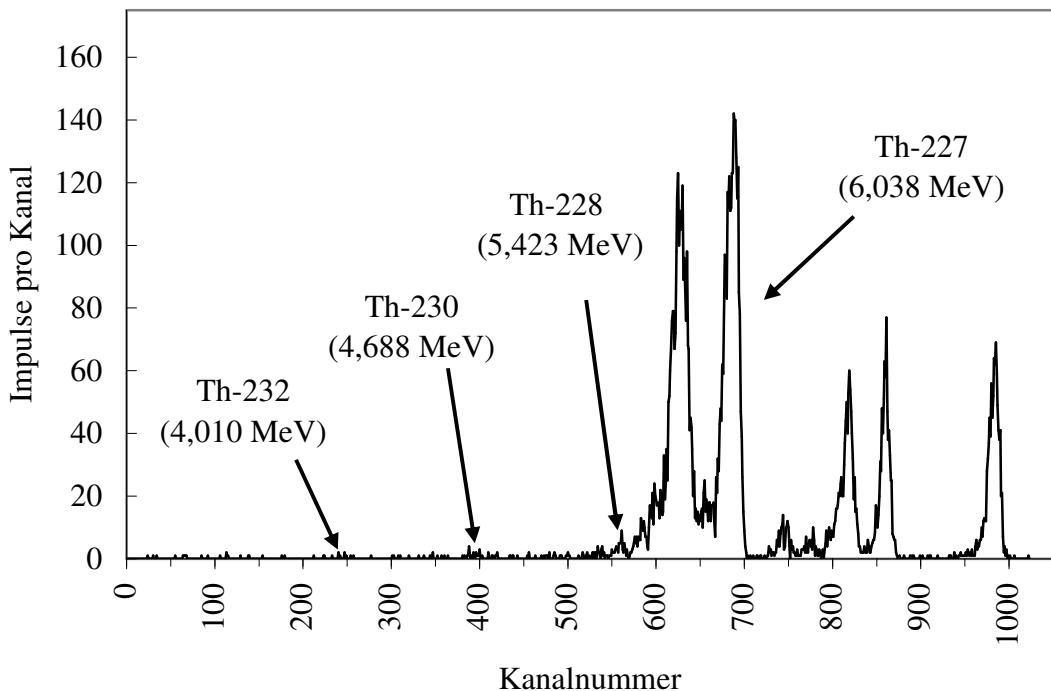
Probe	$A(^{232}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	$A(^{230}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	$A(^{228}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	Messzeit [s]
BW 16	$0,20 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,06$	$0,23 \pm 0,07$	2227103
BW 17	$0,26 \pm 0,04$	$0,78 \pm 0,05$	$0,31 \pm 0,05$	2220955
BW 18	$0,28 \pm 0,04$	$0,75 \pm 0,06$	$0,58 \pm 0,08$	2219539
BW 19	$0,32 \pm 0,04$	$0,55 \pm 0,05$	$0,51 \pm 0,06$	1451168
$\bar{x}$ (gewichtet)	$0,24 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,20$	$0,38 \pm 0,16$	

**Tabelle 3.4** Übersicht der gemittelten Blindwerte in Abhängigkeit des verwendeten Ausbeutetracers

Tracer	BW	$A(^{232}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	$A(^{230}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	$A(^{228}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	Anzahl der Blindwerte
Ac-227	1 – 15	$0,36 \pm 0,11$	$0,65 \pm 0,26$	$0,75 \pm 0,30$	15
Th-229	16 – 19	$0,24 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,20$	$0,38 \pm 0,16$	4



**Abbildung 3.1** Exemplarisches Blindwertspektrum; verwendeter Tracer:  $^{229}\text{Th}$ , Messzeit ( $t_L$ ) = 2 220 955 s (~ 26 Tage)



**Abbildung 3.2** Exemplarisches Blindwertspektrum; verwendeter Tracer:  $^{227}\text{Ac}(\text{Th})$ , Messzeit ( $t_L$ ) = 582 348 s (~ 7 Tage)

### 3.4.3 Probenblindwert

Ein außergewöhnlicher Knochenfund konnte die Richtigkeit der bisherigen Reagenzienblindwerte bestätigen. Im Sommer 1980 verübte ein 69-jähriger Mann Selbstmord in einem Waldgebiet. Der Selbstmörder hatte sich im Gipfel eines 11 m hohen Baumes selbst festgebunden und dann erschossen. Die Leiche des Mannes verblieb dort unbemerkt rund 29 Jahre.<sup>2</sup> Unter der Annahme, dass die Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  im menschlichen Knochen vernachlässigbar gering ist und weder Radium noch Thorium durch äußere Einflüsse eingetragen oder ausgetragen wurden, ist die Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt des Leichenfundes auf ca. 3 % der Aktivität zum Zeitpunkt des Todes abgeklungen. 3 % der ursprünglichen Aktivität sind jedoch nicht vom Nulleffekt bzw. dem Blindwert des Systems unterscheidbar. Des Weiteren hat sich nach 29 Jahren radioaktives Gleichgewicht zwischen  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  eingestellt, sodass die Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  mit der Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  gleichzusetzen ist.

**Tabelle 3.5** Vergleich des Reagenzienblindwertes mit einer Analyt-freien Realprobe

Probenbezeichnung	Probe	A( $^{232}\text{Th}$ ) $\pm 1\sigma$ [mBq/An.]	A( $^{230}\text{Th}$ ) $\pm 1\sigma$ [mBq/An.]	A( $^{228}\text{Th}$ ) $\pm 1\sigma$ [mBq/An.]	A( $^{228}\text{Ra}$ ) $\pm 1\sigma$ [mBq/An.]
GS 667/09	A	$0,22 \pm 0,07$	$0,72 \pm 0,09$	$0,38 \pm 0,11$	$\approx \text{NWG}$
GS 667/09	B	$0,19 \pm 0,06$	$0,76 \pm 0,10$	$0,26 \pm 0,12$	n.b.
Reagenzienblindwert	$\bar{x}$	$0,24 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,20$	$0,38 \pm 0,16$	n.b.

An. = Analyse; n.b. = nicht bestimmt; NWG = 12,3 mBq/An.

Der Vergleich der Analysenergebnisse des Knochenfundes, unter Verwendung des Tracers  $^{229}\text{Th}$ , mit den ermittelten Reagenzienblindwerten für Thoriumisotope zeigt, dass beide Messreihen im Rahmen der Messunsicherheit übereinstimmen. Die bestimmte Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  liegt im Schwankungsbereich des Nulleffekts. Infolgedessen unterliegt dieser Wert einer hohen Bestimmungsunsicherheit und kann als Blindwert für  $^{228}\text{Ra}$  nicht verwendet werden. Zur Aktivitätsbestimmung von Thorium wurden jeweils 10 g Knochenasche eingesetzt, wobei einmal ein Aliquot aus der gesamten aufgelösten Knochenasche entnommen und einmal direkt 10 g Knochenasche für die Analyse verwendet wurden. Zur Bestimmung der Aktivität von Radium wurden 150 g Knochenasche aufgelöst und Radium an Bariumsulfat mitgefällt.

### 3.5 Kalibrierung der Messgeräte

Bei der Kalibrierung von Messgeräten zur spektrometrischen Bestimmung der Radioaktivität, muss man zwischen der Energiekalibrierung und der Kalibrierung des physikalischen Wirkungsgrades bzw. der physikalischen Wirkungsgrade der einzelnen Gammalinen unterscheiden. Sowohl bei der  $\alpha$ -Spektrometrie als auch bei der  $\gamma$ -Spektrometrie wurde aus Gründen der Qualitätssicherung vor jeder Messung eine Energiekalibrierung durchgeführt. Die Bestimmung des physikalischen Wirkungsgrades bzw. der physikalischen Wirkungsgrade erfolgt in der Regel einmalig mit Hilfe eines Kalibrierpräparats bekannter Aktivität. Gibt es Anhaltspunkte, dass sich die Effizienz des Detektors geändert hat, muss eine erneute Bestimmung erfolgen.

#### 3.5.1 $\alpha$ -Spektrometrie

Zur Energiekalibrierung wird ein Kalibrierpräparat mit den Radionukliden  $^{238}\text{Pu}$  (5,16 MeV),  $^{241}\text{Am}$  (5,49 MeV) und  $^{244}\text{Cu}$  (5,81 MeV) verwendet. Von diesen Radionukliden verbleiben keine langlebigen Rückstoßkerne in der Messkammer, sodass sich die Energiekalibrierung nicht nachteilig auf die darauf folgenden Messungen auswirkt. Das Peakmaximum jedes Radionuklids wird mit der Software des Messprogramms den oben angegebenen Energien zugeordnet, sodass eine nach der energieaufgelöste Zuordnung der Signale auf die jeweiligen Kanäle erfolgen kann. Die Messzeit der Kalibrierung beträgt ca. 30 Minuten.

Für die Bestimmung des physikalischen Wirkungsgrades steht ein Kalibrierpräparat mit dem Radionuklid  $^{243}\text{Am}$  zur Verfügung. Bei der  $\alpha$ -Spektrometrie tritt nur eine geringe, vernachlässigbare Abhängigkeit des physikalischen Wirkungsgrades von der Energie auf, sodass anhand eines Radionuklids, und damit einer beliebigen Zerfallsenergie, der physikalische Wirkungsgrad ( $\eta_{\text{phys}}$ ) bestimmt werden kann. Jedoch ist  $\eta_{\text{phys}}$  abhängig vom gewählten Abstand des Präparats zum Detektor.  $\eta_{\text{phys}}$  wurde für den Abstand der „Schiene 2“ ermittelt und bei allen weiteren Messungen beibehalten.  $\eta_{\text{phys}}$  berechnet sich aus dem Quotienten der gemessenen Aktivität durch die bekannte Aktivität von  $(5,6 \pm 0,1)$  Bq des Kalibrierpräparats (Bezugsdatum: 15.10.1999).

### 3.5.2 $\gamma$ -Spektrometrie

Mittels eines  $^{137}\text{Cs}$ -Kalibrierstiftes (661,61 keV) wird die Funktionstüchtigkeit des  $\gamma$ -Detektorsystems überprüft. Neben der Zuordnung des Peakmaximums zur nuklidspezifischen Zerfallsenergie können auch Veränderungen bei der Energieauflösung anhand der Peakhalbhöhenbreite (FWHM) erkannt werden.

Der physikalische Wirkungsgrad ist bei der  $\gamma$ -Spektrometrie sowohl abstands-, als auch energieabhängig. In der Regel werden Messgefäße mit verschiedenen Volumina verwendet, sodass keine abstandsbasierte Kalibrierung, sondern eine messgefäß- und volumenabhängige Kalibrierung durchgeführt wird. Die unterschiedlichen Abstände zum Detektor, bedingt durch unterschiedliche Messgefäße und deren Füllstände, lassen sich auf diese Weise komplett erfassen. Für die direkte  $\gamma$ -spektrometrische Bestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  in menschlicher Knochenasche wurde von Schupfner bereits eine Spezialkalibrierung unter Berücksichtigung sämtlicher Befüllungen mit einer  $^{232}\text{Th}_{\text{sec}}$ -Standardlösung in einer 250 mL PE-Dose mit Schraubdeckel durchgeführt.

## 3.6 Diskussion

Die Berechnung der Bestimmungsunsicherheit kann vereinfacht werden, da die Beiträge aus den radiometrischen Bestimmungen von Radium (Schwankung des Nulleffekts) und Thorium (Schwankung des Blindwerts) dominieren. Somit können die Beträge aus der Wägung der Knochenasche und die Ungenauigkeit der Halbwertszeiten und Aktivitäten der Tracer mit einer gesamten Bestimmungsunsicherheit von unter 1 % vernachlässigt werden. Hohe Bestimmungsunsicherheiten, wie sie bei den hier durchgeführten Messungen auftreten, haben einen großen Einfluss auf die Qualität der Messergebnisse. Verbesserungen der Bestimmungsunsicherheiten durch neue Anreicherungsmethoden sind nur eingeschränkt möglich, wenn sie größtenteils vom Nulleffekt bzw. von Blindeffekten resultieren.

Der Nulleffekt bei der  $\gamma$ -Spektrometrie ergibt sich aus dem verwendeten System und kann durch einfache Korrekturmaßnahmen nicht verbessert werden. Es besteht jedoch die Möglichkeit, das Prinzip der Zählmethode zu verändern. Anstelle des Messmodus der Koinzidenz könnte man den Modus der Antikoinzidenz anwenden. Hierzu sind jedoch apparative Umbauten notwendig, deren Kosten sich im Bereich einer halben Million Euro belaufen würden, und deshalb ohne eine gesonderte finanzielle

Förderung nicht realisierbar sind. Auch der Nulleffekt der  $\alpha$ -Spektrometrie könnte prinzipiell durch apparative Umbauten minimiert werden, z.B. durch das Aufkleben einer Alphastrahlung-durchlässigen Schutzfolie oder das Anlegen einer negativen Spannung an den Probenhalter des Dünnschichtpräparats. Beide Maßnahmen haben jedoch eine Verschlechterung der Auflösung zufolge und führen zu keiner geringeren Bestimmungsunsicherheit.

Die Gewinnung von Blindwerten ist bei der Bestimmung von niedrigen Aktivitäten unerlässlich. Da eine thorium- und radiumfreie Probenmatrix nicht erhältlich war, wurden Reagenzienblindwerte für die untersuchten Proben angefertigt. Anhand des sehr alten, kontaminationsfreien Knochenfundes aus Landshut, konnte gezeigt werden, dass die erstellten Reagenzienblindwerte mit dem Probenblindwert ziemlich genau übereinstimmen. Für die Radiumanalyse konnte kein Blindwert ermittelt werden. Sowohl der Probenblindwert, als auch die untersuchten Reagenzien, konnten nicht vom Nulleffekt und dessen Schwankungen unterschieden werden. Folglich können Radiummesswerte keiner Blindwertkorrektur unterzogen werden. Der hier tolerierte Messfehler findet aber Berücksichtigung in der Schwankungsbreite des Nulleffekts. Die Analyse des 29 Jahre alten Knochenfundes verdeutlicht auch, dass zur Gewinnung von Probenblindwerten nicht zwingend Thorium- und Radium-freies Knochenmaterial benötigt wird. Möglicherweise eignet sich sogar die Asche von vor 1976 geschossenes Elfenbein, um zu einem Probenblindwert für Radium zu gelangen. Die Zusammensetzung von Elfenbein ist der Zusammensetzung des menschlichen Knochens prinzipiell sehr ähnlich. Vermutlich werden dafür 0,5 – 1 kg Elfenbein benötigt.

### **3.7 Referenzen**

- [1] Kluge, S.: *Messung von Thorium mit Hilfe der alphaspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse nach extraktionschromatographischer Abtrennung von der Probenmatrix*, Dissertation, Universität Regensburg, (1997).
- [2] Die Abendzeitung, <http://www.abendzeitung.de/bayern/97267>, Zugriff am 21.12.2009

## 4 Experimentelle Verifizierung der Grundlagen zur Bestimmung des PMIs

### 4.1 Bestimmung des Verhältnisses von $^{228}\text{Th}$ zu $^{228}\text{Ra}$ bei Eintritt des Todes ( $\xi'(0)$ )

#### 4.1.1 Einleitung

Zwischen dem PMI und den spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt der Messung lässt sich ein Zusammenhang nur in Abhängigkeit des Verhältnisses von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt des Todes herstellen. Modellabschätzungen haben aber gezeigt, dass sich ab einem Lebensalter von 20 Jahren ein konstantes Verhältnis zwischen den spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  einstellt. Da sich die Methode auf diese Voraussetzung stützt, ist der experimentelle Nachweis unerlässlich.

Dazu wurden die spezifischen Aktivitäten der Radionuklide  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  und  $^{230}\text{Th}$  im Knochenmaterial von 13 verstorbenen Personen bestimmt. Bei allen Todesfällen ist der Todeszeitpunkt exakt bekannt und variiert zwischen einem Tag und zwei Jahren vor der durchgeführten Probennahme. Auf die Proben wurde die ursprüngliche Methode angewandt, die sich von der weiterentwickelten Analysenmethode (vgl. **Kapitel 2**) nur geringfügig unterscheidet, da die ursprüngliche Methode erst nach der Bestimmung von  $\xi'(0)$  verfeinert wurde. Abweichend zur modifizierten Methode wurde die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  direkt in der Knochenasche  $\gamma$ -spektrometrisch gemessen (vgl. Analysenvorschrift **2.4.3**, Methode **(1)**). Die Bestimmung der Thoriumisotope erfolgte unabhängig von der Bestimmung von  $^{228}\text{Ra}$ , indem jeweils 10 g Knochenasche entnommen, in 100 mL Lösungsmittelgemisch (3 M  $\text{HNO}_3$  / 1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) aufgelöst, 0,03 Bq  $^{227}\text{Ac}$  zugesetzt und anschließend nach den Schritten 3 – 13 der Analysenvorschrift **2.4.3** analysiert wurden.

## 4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1.2.1 Bestimmung der spezifischen Aktivität von $^{228}\text{Ra}$ ( $a(^{228}\text{Ra})$ )

Die Berechnung der spezifischen Aktivität erfolgte auf der Grundlage der mit der Messunsicherheit gewichteten Mittelwerte (vgl. Gleichung (15), **Kapitel 3.3**) der drei zur Auswertung verwendeten Gammalinen des Tochternuklids  $^{228}\text{Ac}$  (338,32 keV / 911,16 keV / 969,11 keV). Die Messzeit variierte zwischen 600000 s und 1.300000 s. Alle Messwerte liegen signifikant über den jeweiligen Nachweisgrenzen.

**Tabelle 4.1** Spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  in menschlicher Knochenasche zum Zeitpunkt des Todes\* auf der Basis des Aschengewichtes (AW).

Nr.	Probenbezeichnung	Aschengewicht [g]	$a(^{228}\text{Ra}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Messzeit [s]
1	GS 0951/06	242,14	$0,53 \pm 0,22$	662518,3
2	GS 1065/06	236,09	$0,32 \pm 0,23$	851682,9
3	GS 1157/06	316,30	$0,89 \pm 0,40$	680226,3
4	GS 1452/06	303,19	$0,27 \pm 0,25$	1.226469,4
5	GS 1488/06	227,83	$0,37 \pm 0,26$	1.380330,8
6	GS 2308/06	198,22	$0,35 \pm 0,15$	858384,0
7	GS 0095/07	217,30	$0,42 \pm 0,24$	768906,6
8	GS 0337/07	310,25	$0,28 \pm 0,13$	1.312353,1
9	GS 0514/07	180,18	$0,34 \pm 0,19$	873764,6
10	GS 3659/07	214,94	$0,31 \pm 0,24$	1.184910,2
11	GS 14267/07	169,34	$0,61 \pm 0,44$	775265,4
12	GS 14967/07	218,53	$0,77 \pm 0,40$	1.196645,8
13	GS 16110/07	79,31	$1,04 \pm 0,65$	1.204063,2

\*Maximaler Korrekturfaktor aufgrund der Rückdatierung: 1,31

Die ermittelten spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  weisen eine gute Übereinstimmung mit den gefundenen Literaturdaten<sup>1,2,3</sup> auf. Zum Vergleich mit den zumeist auf Feuchtmasse Bezug nehmenden Literaturangaben, wurden die spezifischen Aktivitätswerte auf die Basis von Aschenmasse umgerechnet, indem die auf Feuchtmasse basierenden Werte mit einem Umrechnungsfaktor von 0,36<sup>4</sup> multipliziert wurden.

Die Bestimmungsunsicherheit der ermittelten spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  bewegen sich zwischen 42 % und 92 % und ist hauptsächlich durch Matrixeffekte und einer ungünstigen Geometrie bedingt. Die auftretenden Matrixeffekte bewirken dabei eine deutliche Erhöhung des Untergrunds als auch des Compton-Kontinuums. Das vorliegende Compton-Kontinuum kann durch eine Abtrennung von  $^{40}\text{K}$  aus der Probe

verringert werden. Es ist jedoch erheblich vorteilhafter  $^{228}\text{Ra}$  quantitativ vom Großteil der Matrix abzutrennen, um auch den Untergrund zu reduzieren und zusätzlich eine günstigere Filter-Geometrie realisieren zu können. Durch diese Maßnahme kann die Bestimmungsunsicherheit signifikant verbessert werden. Gleichermaßen hat die gesamte detektierbare Aktivität einen maßgeblichen Einfluss auf die Bestimmungsunsicherheit. Wenn auch aus ethischen Gründen eine Minimierung des verwendeten Knochenmaterials angestrebt werden sollte, ist dennoch zur Verkleinerung der Bestimmungsunsicherheit eine möglichst hohe Menge an Knochenmaterial notwendig.

Die Knochenproben könnten möglicherweise mit  $^{228}\text{Ra}$  bei der Verbrennung im Muffelofen durch den Abrieb des thoriumhaltigen Schamotts sowie mit thoriumhaltigen Aerosolpartikeln aus der ungefilterten Raumluft kontaminiert worden sein. Eine signifikante Kontamination mit  $^{228}\text{Ra}$  dürfte aber nicht auftreten, würde aber auf jeden Fall bei der parallelen Bestimmung des im radioaktiven Gleichgewicht stehenden Mutternuklid  $^{232}\text{Th}$  anhand einer erhöhten Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  erkannt werden. Ein Kriterium zur Erkennung einer Kontaminierung mit Radium-angereichertem Material, wie z.B. Glas oder Paranüsse, wurde hingegen nicht untersucht. Während die Aktivität von  $^{226}\text{Ra}$  prinzipiell dazu herangezogen werden könnte, ist die angewandte  $\gamma$ -Spektrometrie dafür aber zu unempfindlich.

#### 4.1.2.2 Bestimmung der spezifischen Aktivitäten $a(^{228}\text{Th})$ , $a(^{230}\text{Th})$ und $a(^{232}\text{Th})$

Unter Verwendung von  $^{227}\text{Ac}$  als Ausbeutetracer wurden die spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Th}$  nach radiochemischer Aufreinigung  $\alpha$ -spektrometrisch bestimmt. Die chemischen Ausbeuten der Analysen variieren zwischen 40 % und 60 % und wurden über das mit  $^{227}\text{Ac}$  im radioaktiven Gleichgewicht stehende  $^{227}\text{Th}$  berechnet. Die chemische Ausbeute hängt im Wesentlichen von der zugrunde liegenden Matrix ab. Anzunehmen ist, dass diese Matrixeffekte von nicht gelösten und nicht sichtbaren Schwebstoffen herrühren, die Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit und die Poredurchlässigkeit des Säulenmaterials haben und möglicherweise eine Adsorptionsaffinität auf die Analyten ausüben könnten.

Während sich die Messwerte der Thoriumisotope  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  mit wenigen Ausnahmen vom Blindwert nicht unterscheiden lassen, wurden die spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  mit dem in **Tabelle 3.2** angegebenen gemittelten Blindwert von

0,075 mBq/g (entspricht 0,75 mBq/Analyse) korrigiert.  $^{232}\text{Th}$  und  $^{230}\text{Th}$  eignen sich deshalb als Merkmal für die Erkennung einer Kontamination durch äußere Quellen.

Die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  zum Zeitpunkt des Todes kann im Gegensatz zu  $^{228}\text{Ra}$  nicht unabhängig berechnet werden, sondern nur unter Berücksichtigung von einer zweiten fehlerbehafteten Messgröße, der von  $a(^{228}\text{Ra})$ , weshalb die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  zum Zeitpunkt der Messung angegeben ist.

**Tabelle 4.2** Spezifische Aktivitäten der natürlichen Thoriumisotope in menschlicher Knochenasche zum Zeitpunkt der Messung auf der Basis der Aschenmasse (AW).

Nr.	Proben-bezeichnung	$a(^{232}\text{Th})$ $\pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a(^{230}\text{Th})$ $\pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a(^{228}\text{Th})^*$ $\pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$\psi$	Messzeit [s]
1	GS 0951/06	$0,023 \pm 0,005$	$0,086 \pm 0,008$	$0,30 \pm 0,11$	13,1	519381
2	GS 1065/06	$0,036 \pm 0,007$	$0,050 \pm 0,009$	$0,16 \pm 0,11$	4,4	603060
3	GS 1157/06	$0,035 \pm 0,007$	$0,082 \pm 0,008$	$0,70 \pm 0,15$	20,1	617200
4	GS 1452/06	$0,025 \pm 0,005$	$0,078 \pm 0,009$	$0,15 \pm 0,11$	5,8	672450
5	GS 1488/06	$0,046 \pm 0,013$	$0,212 \pm 0,016$	$0,30 \pm 0,12$	6,5	497494
6	GS 2308/06	$0,020 \pm 0,005$	$0,075 \pm 0,005$	$0,14 \pm 0,11$	7,2	606779
7	GS 0095/07	$0,032 \pm 0,007$	$0,094 \pm 0,013$	$0,26 \pm 0,12$	8,0	505939
8	GS 0337/07	$0,054 \pm 0,009$	$0,108 \pm 0,012$	$0,15 \pm 0,11$	2,7	508747
9	GS 0514/07	$0,037 \pm 0,006$	$0,120 \pm 0,011$	$0,19 \pm 0,11$	5,0	507221
10	GS 3659/07	$0,059 \pm 0,015$	$0,217 \pm 0,029$	$0,19 \pm 0,16$	3,2	604261
11	GS 14267/07	$0,032 \pm 0,012$	$0,113 \pm 0,019$	$0,32 \pm 0,15$	10,1	519063
12	GS 14967/07	$0,022 \pm 0,007$	$0,074 \pm 0,011$	$0,31 \pm 0,13$	14,0	605253
13	GS 16110/07	$0,026 \pm 0,007$	$0,079 \pm 0,010$	$0,41 \pm 0,13$	15,7	603672

$$* \text{mit Blindwertkorrektur, } \psi = \frac{a(^{228}\text{Th})}{a(^{232}\text{Th})}$$

Bei den spezifischen Aktivitäten von  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  zum Zeitpunkt des Todes bzw. der Messung ergeben sich keine signifikanten Unterschiede durch den radioaktiven Zerfall aufgrund der sehr langen Halbwertszeiten der beteiligten Radioisotope. Die Messunsicherheit von  $a(^{228}\text{Th})$  beträgt im Durchschnitt 7 %. Nach Korrektur des Messwertes mit dem Blindwert resultiert daraus eine Bestimmungsunsicherheit von durchschnittlich 50 %.

Die Literaturwerte<sup>1,2</sup> der spezifischen Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  schwanken zwischen 0,00002 mBq und 0,04 mBq pro Gramm Knochenasche und belaufen sich auf durchschnittlich 0,01 mBq  $^{232}\text{Th}/\text{g}$  Knochenasche. In der Literatur<sup>1,2</sup> findet man Werte zwischen 0,04 mBq und 0,3 mBq pro Gramm Knochenasche für die spezifische

Aktivität von  $^{228}\text{Th}$ . Daraus ergibt sich eine durchschnittliche spezifische Aktivität von 0,2 mBq  $^{228}\text{Th}/\text{g}$  Knochenasche. Diese berichteten Werte stimmen überein mit den gemittelten Durchschnittswerten aus **Tabelle 4.2** von 0,02 mBq  $^{232}\text{Th}/\text{g}$  Knochenasche und 0,3 mBq  $^{228}\text{Th}/\text{g}$  Knochenasche.

Die  $\alpha$ -Spektrometrie besitzt die höchste Nachweiskraft zur Aktivitätsbestimmung von  $^{228}\text{Th}$  und erlaubt zudem die gleichzeitige Messung der Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  und  $^{230}\text{Th}$ . Die Aktivitäten der beiden zuletzt genannten Thoriumisotope liegen im Bereich der Blindwerte dieser Nuklide und können deshalb als Hinweis auf das Vorliegen einer Kontamination der Knochenprobe fungieren. Durch die Blindwertkorrektur der Messdaten im Fall von  $^{228}\text{Th}$  kann angenommen werden, dass sämtliche Aktivitätsbeiträge, die nicht von der Knochenprobe stammen, rechnerisch korrigiert werden konnten. Aufgrund dieser notwendigen Blindwertkorrektur ergibt sich jedoch eine Bestimmungsunsicherheit von durchschnittlich 50 %. Dieser signifikante Einfluss der Blindwertkorrektur kann durch die Erhöhung des verwendeten Analysenmaterials bzw. durch die Verringerung des Blindwertes und seiner Messunsicherheit reduziert werden.

#### 4.1.2.3 Bestimmung des Verhältnisses von $^{228}\text{Th}$ zu $^{228}\text{Ra}$ zum Zeitpunkt des Todes

Auf der Grundlage von den vorliegenden Modellen schlägt Schupfner<sup>5</sup> ein Verhältnis der reduzierten Aktivitäten zum Zeitpunkt des Todes ( $A_0(^{228}\text{Th})$  zu  $A'_0(^{228}\text{Ra})$ ) von kleiner 0,06 bei Säuglingen, zwischen 0,03 und 0,33 für Verstorbene im Alter zwischen 1 Jahr und 25 Jahren und ein Verhältnis  $\xi'(0)$  von ungefähr 0,33 ab dem 25. Lebensjahr vor.

Löst man die Gleichung (7b) (**Kapitel 1.5.2**) nach  $\xi'(0)$  auf, so erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\xi'(0) = \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot \frac{\xi'(t) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot [1 - e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot t}]}{e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot t}} \quad (16)$$

wobei  $t$  den bekannten Zeitraum zwischen dem Eintritt des Todes und dem Zeitpunkt der Messung wiedergibt,  $\lambda_4$  die Zerfallskonstante von  $^{228}\text{Th}$  ( $\lambda_4 = 9,927 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ ) und  $\lambda_2$  die Zerfallskonstante von  $^{228}\text{Ra}$  ( $\lambda_2 = 3,303 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ ) ist und  $\xi'(t)$  das Verhältnis der

spezifischen reduzierten Aktivitäten zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt der Messung bezeichnet.

Die in **Tabelle 4.3** ermittelten Werte von  $\xi'(0)$  wurden nach Gleichung (16) anhand der in **Tabelle 4.1** und **Tabelle 4.2** aufgeführten spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  bzw.  $^{228}\text{Th}$  berechnet. Zur Anwendung von Gleichung (16) ist es notwendig, die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  zum Messzeitpunkt der Thoriumbestimmung zu kennen. Bei der Berechnung von  $a(^{228}\text{Ra})$  unter Verwendung des radioaktiven Zerfallsgesetzes kann der Beitrag des Zerfalls von  $^{232}\text{Th}$  vernachlässigt werden. Zudem wurden die spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  jeweils um die spezifische Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  reduziert.

**Tabelle 4.3** Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt des Todes ( $\xi'(0)$ )

Nr.	Probenbezeichnung	Geschlecht	Todesalter [a]	Todestag	$\xi'(0) \pm 1\sigma$
1	GS 0951/06	m	23	01.06.2006	$0,39 \pm 0,22$
2	GS 1065/06	w	27	16.06.2006	$0,12 \pm 0,12$
3	GS 1157/06	m	42	01.07.2006	$0,72 \pm 0,36$
4	GS 1452/06	m	20	16.08.2006	$0,33 \pm 0,40$
5	GS 1488/06	m	51	29.07.2005	$0,75 \pm 0,60$
6	GS 2308/06	m	47	26.12.2006	$0,28 \pm 0,25$
7	GS 0095/07	m	28	30.12.2006	$0,42 \pm 0,31$
8	GS 0337/07	m	35	04.01.2007	$0,19 \pm 0,17$
9	GS 0514/07	w	33	07.01.2007	$0,30 \pm 0,24$
10	GS 3659/07	m	20	27.02.2007	$0,44 \pm 0,51$
11	GS 14267/07	m	31	12.08.2007	$0,41 \pm 0,35$
12	GS 14967/07	m	21	25.08.2007	$0,32 \pm 0,21$
13	GS 16110/07	w	14	15.09.2007	$0,32 \pm 0,23$

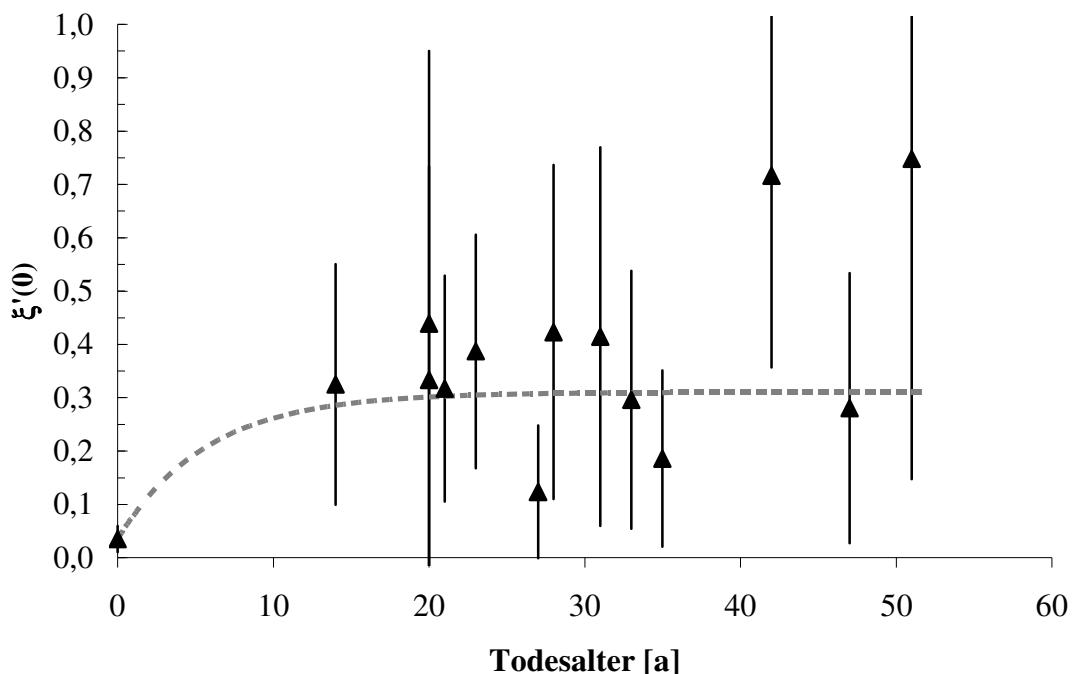
Die berechneten Verhältnisse  $\xi'(0)$  der reduzierten spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt des Todes erstrecken sich von 0,12 bis 0,75. Das mit den Bestimmungsunsicherheiten gewichtete mittlere Verhältnis beträgt 0,28 und weist eine gute Übereinstimmung mit dem anhand von Modellen berechneten Wert von 0,33 auf. Die Bestimmungsunsicherheit von  $\xi'(0)$  beträgt im Mittel 83 %. Hierzu gibt es bis dato noch kaum äquivalente Daten aus anderen wissenschaftlichen Arbeiten. Zum Zweck der Abschätzung einer Strahlenbelastung durch natürliche Radionuklide wurden Aschen aus Krematorien von Ibrahim und Simon<sup>6</sup> untersucht und genügen den hohen Ansprüchen der Ultraspurenanalytik deshalb nicht, sodass aus deren Resultat von 0,46 für  $\xi'(t)$  keine

Rückschlüsse gezogen werden können (vgl. **Kapitel 1.5.1**). Analysen von Wirbeltieren liefern Werte für  $\xi'(0)$  von 0,36 bei Rindern<sup>7</sup> bzw. 0,27 bei Rehkitzen<sup>8</sup>.

In **Abbildung 4.1** sind die ermittelten Werte von  $\xi'(0)$  in Abhängigkeit des Lebensalters aufgetragen. Im Altersbereich von der Geburt bis zum 14. Lebensjahr liegen keine Messdaten vor. Zur Veranschaulichung der Messwerte wurde unter Verwendung der von Schupfner<sup>5</sup> vorgeschlagenen Wertebereiche für  $\xi'(0)$  ein gefitteter Kurvenverlauf eingezeichnet. Ausgehend von einem Verhältnis für Säuglinge von 0,035 zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  zum Todeszeitpunkt, berechnet sich der weitere Kurvenverlauf des Plots wie folgt:

$$\xi'(0) = \xi'(\text{t} \rightarrow \infty) \cdot (1 - e^{-\alpha t}) + \xi'(\text{t}_B) \quad (17)$$

mit  $\xi'(\text{t}_B) = 0,035$ ,  $\xi'(\text{t} \rightarrow \infty) = 0,28$  und  $\alpha = 0,173 \text{ a}^{-1}$ .



**Abbildung 4.1** Verhältnis  $\xi'(0)$  in Abhängigkeit des Todesalters

Aufgrund der hohen Bestimmungsunsicherheit der spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  (42 % – 92 %) und  $^{228}\text{Th}$  (durchschnittlich 50 %) ergibt sich auch für den experimentell ermittelten Wert von  $\xi'(0)$  eine hohe Bestimmungsunsicherheit von 83 %. Daraus lässt

sich lediglich ableiten, dass der experimentelle Wert von  $\xi'(0)$  den Modellwert nicht widerlegt. Ferner kann ausgesagt werden, dass im menschlichen Knochen kein radioaktives Gleichgewicht zwischen  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  zum Zeitpunkt des Todes vorliegt. Für einen sichereren Wert von  $\xi'(0)$  müssen zum einen die Bestimmungsunsicherheiten der spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  deutlich reduziert werden, zum anderen auch gewisse Anforderungen an das Knochenmaterial gestellt werden. So eignet sich z.B. nur Knochenmaterial dessen forensische Liegezeit deutlich unter 1,5 Jahren beträgt, da sich eine Abweichung vom tatsächlichen Wert von  $\xi'(t)$  exponentiell fortpflanzt und somit den Wert von  $\xi'(0)$  immer mehr verfälscht (vgl. Gleichung (16)). Des Weiteren werden zur Bestimmung von  $\xi'(0)$  keine Proben berücksichtigt, deren spezifischen Aktivitäten  $0,25 \text{ mBq } ^{228}\text{Ra/g Knochenasche}$  unterschreiten.

Die Bestimmungsunsicherheiten der spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  konnten durch die Verwendung des Ausbeutetracers  $^{229}\text{Th}$  anstelle von  $^{227}\text{Ac} (^{227}\text{Th})$  sowie durch Kopräzipitation von Radium mit Bariumsulfat signifikant bei Berücksichtigung der entsprechenden Rahmenanforderungen hinsichtlich der Probenmenge und der gesamten Aktivität im Probenmaterial (vgl. **Kapitel 5**) reduziert werden. Unter Beachtung dieser Kriterien konnten weitere Daten gewonnen werden (**Tabelle 4.4**). Die Bestimmungsunsicherheit bei dieser Messreihe beträgt durchschnittlich 39 % und das mit den Bestimmungsunsicherheiten gewichtete Verhältnis zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  0,34. Unter Einbeziehung der Daten aus **Tabelle 4.3** ergibt sich folglich ein mit der Bestimmungsunsicherheit gewichteter Mittelwert von  $\xi'(0)$  von 0,32 bei einer durchschnittlichen Bestimmungsunsicherheit von 59 %.

**Tabelle 4.4** Weitere Werte von  $\xi'(0)$  nach optimierter Radiumbestimmung und Verwendung des Ausbeutetracers  $^{229}\text{Th}$  bei der Bestimmung von  $^{228}\text{Th}$

Proben-bezeichnung	Geschlecht	Todesalter [a]	Todestag	$\xi'(0) \pm 1\sigma$
GS 8389/07	m	79	23.04.2007	$0,18 \pm 0,13$
GS 1655/08	m	37	08.08.2008	$0,33 \pm 0,06$
GS 18102/07	m	29	10.10.2006	$0,41 \pm 0,15$
GS 18256/07	m	40	14.10.2007	$0,75 \pm 0,22$
$\bar{x}$				$0,34 \pm 0,24$

Durch die Optimierung der anfänglich verwendeten Methode und den gesetzten Rahmenbedingungen konnte damit die Bestimmungsunsicherheit von  $\xi'(0)$  von 83 % auf 39 % reduziert werden. Die Streubreite der einzelnen Werte lässt sich durch systematische und zufällige Fehler erklären. Geringe Gesamtaktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  in den jeweiligen Knochenproben führen zu systematischen Fehlern, da unvermeidbare Abweichungen vom gemittelten Nulleffekt bei diesen Proben zu einem deutlichen Fehler bei der Bestimmung der spezifischen Aktivität führen. In 20 g Knochenasche, die maximal mit der erarbeiteten Methode zur Aktivitätsbestimmung von  $^{228}\text{Th}$  verwendet werden können, befinden sich durchschnittlich 0,2 fg  $^{228}\text{Th}$ . Daher muss damit gerechnet werden, dass ungelöste, jedoch für das Auge nicht sichtbare, Knochenpartikel einen messbaren Einfluss auf die Bestimmung der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  haben. Aufgrund der Vielzahl an experimentell gewonnenen Daten kann der Modellwert von  $\xi'(0)$  bei Personen ab dem 25. Lebensjahr als bestätigt betrachtet werden, und wird deshalb bei allen weiteren Berechnungen des PMIs als bekannte Konstante eingesetzt.

## 4.2 *Gehalt an Thorium im menschlichen Oberschenkelknochen*

### 4.2.1 Einleitung

Wie bereits in **Kapitel 1.5.5** näher ausgeführt wurde, gibt es widersprüchliche Erkenntnisse hinsichtlich der Biokinetik von Thoriumverbindungen im menschlichen Körper.

Für die Bestimmung des postmortalen Intervalls ist es jedoch von entscheidender Bedeutung, dass der Zerfall von  $^{232}\text{Th}$  im menschlichen Knochen vernachlässigbar ist. Es muss daher sichergestellt werden können, dass  $^{232}\text{Th}$  nicht oder nur in vernachlässigbar geringen Mengen in menschlichen Knochen auftritt und somit die gefundene Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  nahezu vollständig aus dem radioaktiven Zerfall des „Knochensuchers“  $^{228}\text{Ra}$  stammen muss. Werden Thoriumisotope aus der Nahrung bzw. Atemluft signifikant im menschlichen Oberschenkelknochen akkumuliert, sollte die gefundene Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  zudem einer Altersabhängigkeit unterworfen sein, da zu Lebzeiten aufgrund der äußerst langen Halbwertszeit kein signifikanter Zerfall von  $^{232}\text{Th}$  stattfindet. Folglich würde  $^{232}\text{Th}$  mit steigendem Lebensalter zunehmend mehr im

Knochen angereichert werden, sofern Thorium nicht zuvor verstoffwechselt wird. Eine Metabolisierung von Thorium wird aber aufgrund der starken Immobilität im Boden als unwahrscheinlich erachtet. Als weiteres Kriterium für den Ausschluss einer Akkumulierung von Thorium im Knochen, kann das Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  genutzt werden. Geht man von einer chronischen Akkumulierung von  $^{228}\text{Ra}$  in den menschlichen Knochen aus, so wächst  $^{228}\text{Th}$  infolge des radioaktiven Zerfalls von  $^{228}\text{Ra}$  auf. Wird  $^{232}\text{Th}$  signifikant in den Knochen abgelagert, so verschiebt sich das Verhältnis in Richtung des radioaktiven Gleichgewichts. Dies kann anhand von einfachen Modellrechnungen mit  $^{228}\text{Ra}$  überprüft werden.

#### 4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Analysen der Knochenproben auf  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  wurden im Verlauf dieser Arbeit kontinuierlich durchgeführt und weiterentwickelt. Während für die Probennummer 1 – 13 noch  $^{227}\text{Ac}(\text{ $^{227}\text{Th}$ )$  als Ausbeutentracer verwendet wurde, kam  $^{229}\text{Th}$  ab der Probennummer 14 als Ausbeutentracer zum Einsatz. Bei den Proben mit den Nummern 29 – 37 wurde die entwickelte, gekoppelte Analysenmethode angewandt (vgl. **Kapitel 2.4**). Die größten Veränderungen der Analysenmethode für Thoriumisotope wurden bei diesem letzten Weiterentwicklungsschritt vorgenommen. Die komplett verfügbare Knochenasche wird in Lösung gebracht und mit  $^{133}\text{Ba}$  als Ausbeutentracer für  $^{228}\text{Ra}$  sowie stabilem Barium als Trägersubstanz für die Kopräzipitation von Radium versehen. Aus dieser Aufschlusslösung wird dann ein Aliquot entnommen und  $^{229}\text{Th}$  als Ausbeutentracer zugegeben.

In **Tabelle 4.5**, **Tabelle 4.6** und **Tabelle 4.7** sind die angegebenen Werte mit den individuellen Nulleffekten korrigiert, nicht aber mit dem Blindwert, weil die spezifischen Aktivitäten von  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  häufig um bzw. unter dem gemittelten Blindwert liegen. Folglich hätte eine Blindwertkorrektur einen Informationsverlust zur Folge, da die Blindwert-korrigierten Messdaten mit „kleiner Nachweisgrenze“ anzugeben wären.

**Tabelle 4.5** Spezifische Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  bezogen auf die Aschenmasse (AW) zum Zeitpunkt der Analyse

Nr.	Proben-Bezeichnung	$a(^{232}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a(^{230}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a(^{228}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Todesalter [a]
1	GS 0951/06	$0,023 \pm 0,005$	$0,086 \pm 0,008$	$0,38 \pm 0,02$	23
2	GS 1065/06	$0,036 \pm 0,007$	$0,050 \pm 0,009$	$0,23 \pm 0,02$	27
3	GS 1157/06	$0,035 \pm 0,007$	$0,082 \pm 0,008$	$0,59 \pm 0,02$	42
4	GS 1452/06	$0,025 \pm 0,005$	$0,078 \pm 0,009$	$0,22 \pm 0,02$	20
5	GS 1488/06	$0,046 \pm 0,013$	$0,212 \pm 0,016$	$0,30 \pm 0,02$	51
6	GS 2308/06	$0,020 \pm 0,005$	$0,075 \pm 0,005$	$0,23 \pm 0,02$	47
7	GS 0095/07	$0,032 \pm 0,007$	$0,094 \pm 0,013$	$0,25 \pm 0,02$	28
8	GS 0337/07	$0,054 \pm 0,009$	$0,108 \pm 0,012$	$0,17 \pm 0,01$	35
9	GS 0514/07	$0,037 \pm 0,006$	$0,120 \pm 0,011$	$0,20 \pm 0,01$	33
10	GS 3659/07	$0,059 \pm 0,015$	$0,217 \pm 0,029$	$0,20 \pm 0,03$	20
11	GS 14267/07	$0,032 \pm 0,012$	$0,113 \pm 0,019$	$0,30 \pm 0,03$	31
12	GS 14967/07	$0,022 \pm 0,007$	$0,074 \pm 0,011$	$0,29 \pm 0,02$	21
13	GS 16110/07	$0,026 \pm 0,007$	$0,079 \pm 0,010$	$0,37 \pm 0,02$	14
	Mittelwert	$0,034 \pm 0,012$	$0,107 \pm 0,051$	$0,27 \pm 0,15$	

Werte sind nicht Blindwert-korrigiert; jeweils 10 g Knochenasche pro Analyse verwendet

**Tabelle 4.6** Spezifische Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  bezogen auf die Aschenmasse (AW) zum Zeitpunkt der Analyse

Nr.	Proben-Bezeichnung	$a(^{232}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a(^{230}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a(^{228}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Todesalter [a]
14	GS 8389/07	$0,048 \pm 0,006$	$0,109 \pm 0,009$	$0,25 \pm 0,02$	79
15	GS 1655/08	$0,021 \pm 0,007$	$0,057 \pm 0,008$	$0,18 \pm 0,02$	37
16	GS 18102/07	$0,017 \pm 0,008$	$0,074 \pm 0,012$	$0,23 \pm 0,02$	29
17	GS 18256/07	$0,019 \pm 0,005$	$0,065 \pm 0,009$	$0,39 \pm 0,02$	40
18	<sup>a</sup> 2/5 285 83w	$0,096 \pm 0,008$	$0,085 \pm 0,008$	$0,90 \pm 0,04$	83
19	GS 1249/08	$0,032 \pm 0,006$	$0,062 \pm 0,009$	$0,11 \pm 0,02$	54
20	<sup>b</sup> GS 128/09	$0,035 \pm 0,008$	$0,085 \pm 0,011$	$0,14 \pm 0,02$	76
21	<sup>a</sup> BF 060921	$0,438 \pm 0,023$	$0,434 \pm 0,022$	$0,61 \pm 0,03$	77
22	GS 1787/08	$0,016 \pm 0,013$	$0,123 \pm 0,023$	$0,07 \pm 0,02$	65
23	GS 19498/07	$0,007 \pm 0,005$	$0,081 \pm 0,011$	$0,23 \pm 0,02$	30
24	GS 16808/07	$0,025 \pm 0,006$	$0,077 \pm 0,010$	$0,21 \pm 0,02$	37
25	GS 1727/08	$0,025 \pm 0,006$	$0,105 \pm 0,012$	$0,22 \pm 0,02$	102
26	GS 16802/07	$0,035 \pm 0,010$	$0,070 \pm 0,015$	$0,08 \pm 0,02$	39
27	GS 17251/07	$0,017 \pm 0,007$	$0,069 \pm 0,011$	$0,25 \pm 0,02$	15
28	<sup>a</sup> UW 041130	$0,199 \pm 0,017$	$0,279 \pm 0,021$	$0,43 \pm 0,03$	76
	Mittelwert	$0,025 \pm 0,011$	$0,082 \pm 0,021$	$0,20 \pm 0,09$	

Werte sind nicht-Blindwert korrigiert; jeweils 10 g Knochenasche pro Analyse verwendet; <sup>a</sup>exhumiert;

<sup>b</sup>Moarleiche

Unter den Knochenproben befinden sich auch exhumierte (<sup>a</sup>) menschliche Überreste. Eine Kontamination durch umgebenden Erdboden kann nicht ausgeschlossen werden. Vielmehr muss sogar von einer Kontamination ausgegangen werden, da die gemessenen spezifischen Aktivitäten aller Thoriumisotope leicht bis stark erhöht sind. Proben, bei denen eine Kontamination angenommen wird, fließen nicht in die Berechnungen der jeweiligen Mittelwerte ein. Insbesondere wird auch die Probe GS 667/09 nicht bei der Mittelwertbildung der spezifischen Aktivität von <sup>228</sup>Th berücksichtigt, da aufgrund der Liegezeit die Aktivität von <sup>228</sup>Th nahezu vollständig abgeklungen ist. Auch bei der Probe GS 817/09 (Nr. 37) liegen bei allen Thoriumisotopen erhöhte spezifische Aktivitäten vor, sodass von einer Kontamination der Probe während der Analyse auszugehen ist, da es keine anderen Anhaltspunkte für das Vorliegen einer Kontamination gibt. 34 der 38 untersuchten Knochenproben streuen im Rahmen der Mess- und Bestimmungsunsicherheit um den gemittelten Blindwert. Bei drei der verbliebenen vier Proben muss aufgrund der Probenherkunft davon ausgegangen werden, dass die Proben kontaminiert worden sind.

**Tabelle 4.7** Spezifische Aktivitäten von <sup>228</sup>Th, <sup>230</sup>Th und <sup>232</sup>Th bezogen auf die Aschenmasse (AW) zum Zeitpunkt der Analyse

Nr.	Proben-bezeichnung	$a(^{232}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a(^{230}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a(^{228}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Todesalter [a]	Masse [g]
29	<sup>f</sup> L208/06	< 0,008	$0,026 \pm 0,003$	$0,11 \pm 0,01$	<sup>v</sup> unbek.	20,43
30	<sup>f</sup> L209/06	< 0,040	$0,037 \pm 0,010$	$0,14 \pm 0,02$	<sup>v</sup> unbek.	25,79
31	<sup>f</sup> L210/06	$0,007 \pm 0,002$	$0,019 \pm 0,003$	$0,06 \pm 0,01$	<sup>v</sup> unbek.	26,98
32	<sup>f</sup> GS 667/09	$0,021 \pm 0,005$	$0,074 \pm 0,007$	$0,03 \pm 0,01$	69	10,02
33	GS 777/09	< 0,010	$0,036 \pm 0,004$	$0,21 \pm 0,01$	46	20,46
34	GS 902/09	< 0,015	$0,037 \pm 0,006$	$0,18 \pm 0,01$	51	20,47
35	GS 920/09	< 0,015	$0,030 \pm 0,006$	$0,14 \pm 0,01$	39	20,23
36	GS 742/09	$0,024 \pm 0,004$	$0,049 \pm 0,006$	$0,11 \pm 0,01$	53	19,95
37	<sup>k</sup> GS 817/09	$0,138 \pm 0,009$	$0,094 \pm 0,007$	$0,19 \pm 0,01$	65	20,03
	Mittelwert	$0,019 \pm 0,011$	$0,039 \pm 0,017$	$0,14 \pm 0,05$		

Werte sind nicht Blindwert-korrigiert; <sup>f</sup>Leichenfund; <sup>k</sup>Kontaminierung wird vermutet; <sup>v</sup>Säuglingsalter wird angenommen

Die ermittelten spezifischen Aktivitäten von <sup>232</sup>Th bei den Knochenanalysen 1 – 28 (**Tabelle 4.5** und **Tabelle 4.6**) sind nahezu identisch mit den gemittelten Blindwerten (**Tabelle 4.8**). Auch weisen die gemessenen spezifischen Aktivitäten von <sup>230</sup>Th der Proben 1 – 28 eine gute Übereinstimmung mit den gemittelten Blindwerten auf. Ein

signifikanter Eintrag von  $^{232}\text{Th}$  und damit auch  $^{228}\text{Th}$  ist nicht zu erkennen. Bei den Analysen der Proben 29 – 31 und 33 – 37 (**Tabelle 4.7**) wurde eine mit ca. 20 g Aschenmasse äquivalente Menge Aufschlusslösung entnommen und analysiert. Ausgehend von der Annahme, dass Thorium nach Inkorporation nicht signifikant in den Knochen abgelagert wird, hat sich die mittlere spezifische Aktivität von  $^{230}\text{Th}$  folgerichtig fast halbiert. Im Fall von  $^{232}\text{Th}$  lässt sich dieser Effekt nicht beobachten, da bei fünf der sieben in den Mittelwert eingehenden Proben die Nachweisgrenzen unterschritten wurden.

**Tabelle 4.8** Gemittelter Blindwert in Abhängigkeit vom verwendeten Ausbeutetracer

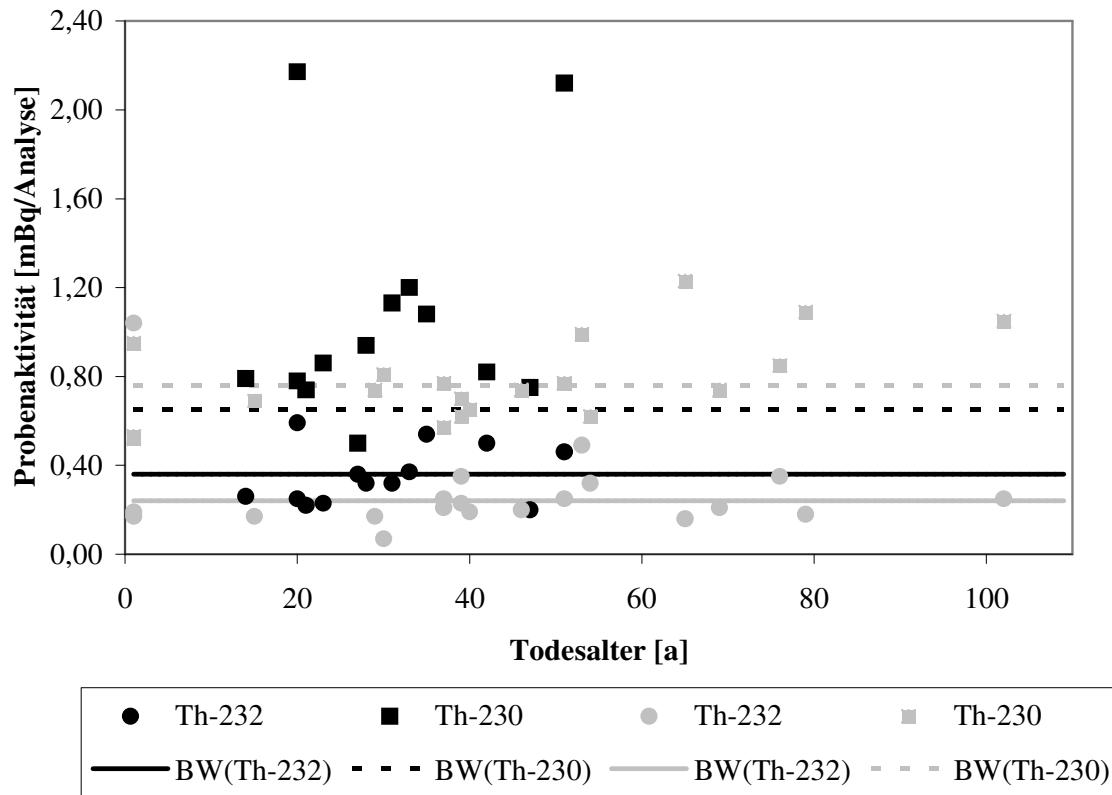
Tracer	bei den Probennr.	$a(^{232}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	$a(^{230}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	$a(^{228}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	Anzahl der Proben
Ac-227	1 – 14	$0,36 \pm 0,11$	$0,65 \pm 0,26$	$0,75 \pm 0,30$	15
Th-229	15 – 37	$0,24 \pm 0,04$	$0,76 \pm 0,06$	$0,38 \pm 0,09$	4

Die spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  aller Proben liegen deutlich über den ermittelten Blindwerten, da sich  $^{228}\text{Th}$  durch den radioaktiven Zerfall von eingelagertem  $^{228}\text{Ra}$  im Knochen aufbaut. Die Abnahme der mittleren spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  infolge von geringen Beiträgen des Blindwerts durch den Wechsel des Ausbeutetracers und höherer Analysenmengen ist schlüssig, könnte jedoch auch auf eine radiumärmere Ernährung zurückzuführen sein.

#### 4.2.2.1 Altersabhängigkeit

Lagert sich Thorium signifikant in das menschliche Skelett ein, so würden sich auch  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  kontinuierlich anreichern, da aufgrund ihrer Zerfallskonstanten über den Zeitraum eines Menschenlebens kein signifikantes Abklingen erfolgen würde.  $^{228}\text{Th}$  bleibt bei diesen Betrachtungen außen vor, da davon auszugehen ist, dass  $^{228}\text{Th}$  im Knochen überwiegend durch den radioaktiven Zerfall von eingelagertem  $^{228}\text{Ra}$  entsteht.

Die Auftragung der Probenaktivität gegen das Todesalter führt zu keiner ersichtlichen Altersabhängigkeit der Messgrößen  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  (**Abbildung 4.2**). Die jeweiligen Aktivitäten der beiden untersuchten Thoriumisotope müssen hinsichtlich unterschiedlich langer postmortaler Intervalle aufgrund ihrer langen Halbwertszeiten nicht zerfallskorrigiert werden.



**Abbildung 4.2** Aktivitäten der Blindwerte (BW) gegen Probenwerte von  $^{230/232}\text{Th}$

Die nicht Blindwert-korrigierten Messdaten der Aktivitäten von  $^{232}\text{Th}$  und  $^{230}\text{Th}$  unterscheiden sich lediglich im Rahmen der statistischen Messunsicherheit bzw. der Bestimmungsunsicherheit. Es muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass eine Altersabhängigkeit aufgrund des vorliegenden Blindwertes und seinen Schwankungen nicht erkannt werden kann.

#### 4.2.2.2 Massenabhängigkeit

Li et al.<sup>9</sup> entwickelten ein Modell zur Bestimmung der Exposition von natürlichem, radioaktiven Thorium im menschlichen Körper durch Ingestion. Für einen 50-jährigen, 70 kg schweren Mann wurde eine derzeitige Gesamtkörperaktivität von 19 mBq berechnet. Dies entspricht 0,005 mBq/g Asche unter der Annahme, dass 5 % der Körpermasse nach der Verbrennung als Asche zurückbleiben. Geht man von einer maximalen Inkorporation von  $^{232}\text{Th}$  aus, ergibt sich eine Gesamtkörperaktivität von 168 mBq bzw. 0,048 mBq/g Asche. Nach den Berechnungen dieses Modells sollte demzufolge eine Ablagerung in den menschlichen Knochen bei verstorbenen Personen im Alter von über 50 Jahren nachweisbar sein.

Im Rahmen der Verfeinerungsversuche der Thoriumanalytik wurden Experimente mit unterschiedlichen Analysenmengen zwischen 40 – 100 g Knochenasche durchgeführt. Die Abtrennung der Thoriumisotope von der Matrix unterscheidet sich von der in **Kapitel 2.4** beschriebenen Methode insofern, als dass sämtliche Schritte zur Radiumbestimmung weggelassen worden sind. Ferner wurde kein Aluminiumnitrat zugegeben. Stattdessen wurde eine nochmalige Extraktionschromatographie mit einer weiteren TOPO-Säule unmittelbar nach der ersten TOPO-Extraktion durchgeführt. Die Elutionsvolumina wurden dabei nicht verändert.

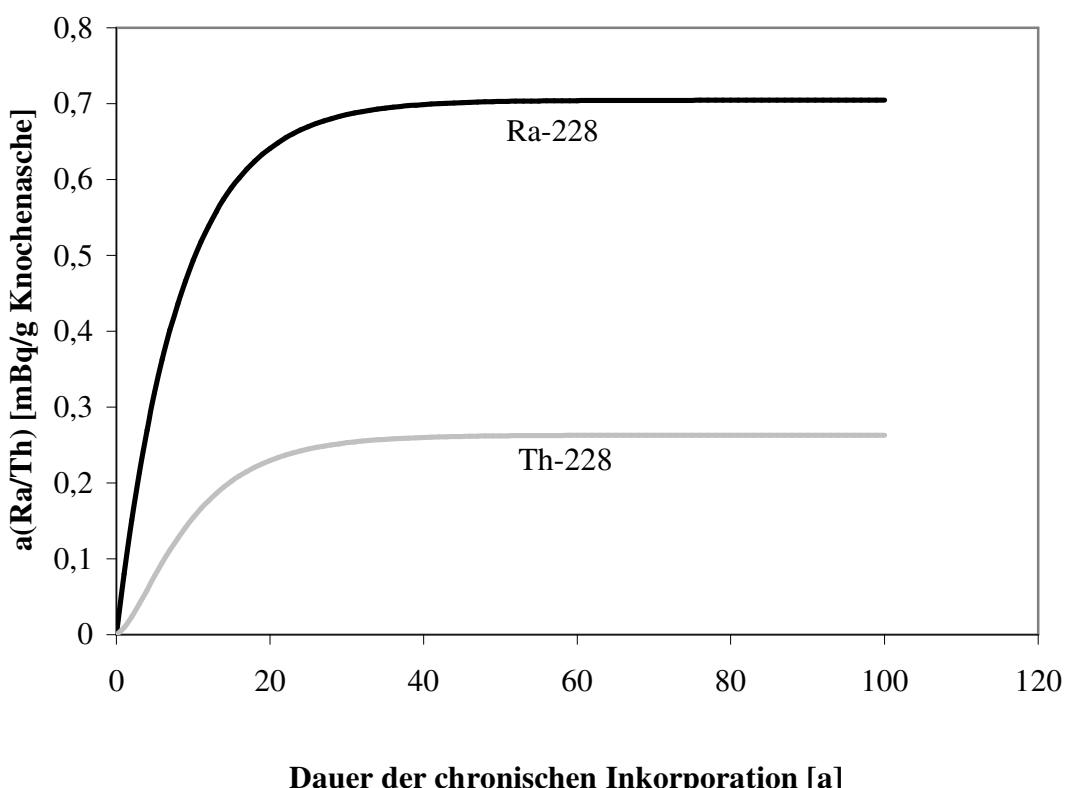
**Tabelle 4.9** Spezifische Aktivitäten von  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  bezogen auf die Aschenmasse (AW) zum Zeitpunkt der Analyse

Nr.	Proben-Bezeichnung	$a(^{232}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a(^{230}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Ausbeute [%]	Masse [g]	Alter [a]
4	GS 1452/06	< 0,017	$0,020 \pm 0,005$	11,2	59,9	20
7	GS 0095/07	< 0,008	$0,019 \pm 0,003$	14,0	100,7	28
11	GS 14267/07	< 0,009	$0,022 \pm 0,003$	23,1	48,8	31
12	GS 14967/07	< 0,007	$0,011 \pm 0,002$	27,6	90,1	21
13	GS 16110/07	< 0,019	< 0,022	7,5	70,3	14
15	GS 1655/08	< 0,031	< 0,032	5,7	49,7	37
16	GS 18102/07	< 0,052	< 0,048	3,1	53,5	29
19	GS 1249/08	< 0,028	< 0,039	13,8	41,7	54

Die untersuchten Knochenproben der Verstorbenen hatten ein durchschnittliches Todesalter von 30 Jahren, sodass die Modellberechnungen nur eingeschränkt verwendet werden können. Es wird daher angenommen, dass sich bis zum 30. Lebensjahr erst die Hälfte der berechneten Aktivität angereichert hat. Alle Messwerte von  $a(^{232}\text{Th})$  und die Hälfte der Messwerte von  $a(^{230}\text{Th})$  liegen unter der Nachweigrenze, was auf niedrige Ausbeuten im Bereich von 4 % – 30 % zurückzuführen ist. Aus den Modellberechnen ergibt sich ein theoretischer spezifischer Aktivitätsbeitrag zwischen 0,0025 mBq/g und 0,024 mBq/g Asche durch die Einlagerung von Thorium. Im Falle eines Beitrags von 0,0025 mBq/g Asche wird ein massenabhängiger Beitrag von der Schwankung des Blindwerts überdeckt. Es lässt sich weder eine Abhängigkeit noch eine Unabhängigkeit der spezifischen Aktivität von  $^{230}\text{Th}$  bzw.  $^{232}\text{Th}$  in menschlichen Knochen von der eingesetzten Analysenmasse nachweisen. Damit ist jedoch die Bedingung erfüllt, dass der radioaktive Zerfall von  $^{232}\text{Th}$  im menschlichen Knochen eine vernachlässigbare Rolle für das Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  spielt.

#### 4.2.2.3 Aufwachsen von $^{228}\text{Th}$ im menschlichem Knochen durch den radioaktiven Zerfall von $^{228}\text{Ra}$

Im Gegensatz zu  $^{232}\text{Th}$  und  $^{230}\text{Th}$  wird  $^{228}\text{Th}$  nachweislich im menschlichen Knochengewebe eingelagert. Die komplette, im Knochen gefundene Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  lässt sich durch den radioaktiven Zerfall von im Knochen akkumulierten  $^{228}\text{Ra}$  erklären. Anhand eines vereinfachten, von Thorium unabhängigen Modells, lässt sich das experimentell bestimmte Verhältnis von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt des Todes im Knochen einer erwachsenen Person von ca. 0,32 reproduzieren. Es wird ebenso, wie im UNSCEAR Report<sup>1</sup> von 1993, von einer jährlichen Inkorporation von 20 Bq  $^{228}\text{Ra}$  ausgegangen. Des Weiteren wird mit einer Transferrate vom Blutkreislauf ins Knochengewebe von  $0,01^{10}$  kalkuliert. Um das Modell nicht unnötig zu verkomplizieren, wird auf eine Unterscheidung zwischen Kindern und Erwachsenen verzichtet. Im Übrigen wird nicht von einer Vorbelastung mit  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  ausgegangen.



**Abbildung 4.3** Vereinfachtes, thoriumunabhängiges Modell zur Abschätzung des Aufwachsens von  $^{228}\text{Th}$  durch den Zerfall von  $^{228}\text{Ra}$

Anhand des vereinfachten Modells lässt sich zeigen, dass bereits nach 10 Jahren einer chronischen Inkorporation das Verhältnis zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  0,30 beträgt. Nach 30 Jahren der chronischen Aufnahme pendelt sich das Verhältnis bei 0,37 ein. Im Rahmen der Vereinfachungen und der Bestimmungsunsicherheit von  $\xi'(0)$  weist das vereinfachte Modell eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Verhältnis auf. Im Falle eines signifikanten Beitrags durch die Aufnahme von Thorium aus der Nahrung bzw. Atemluft und einer anschließenden Einlagerung in den Knochen müsste der Wert von  $\xi'(0)$  näher am radioaktiven Gleichgewicht sein, d.h. zum Wert 1 konvergieren. Eine signifikante Anreicherung von  $^{228}\text{Th}$  im Knochen aus der Nahrung bzw. Atemluft und damit maßgeblichen Beeinflussung des Verhältnisses zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  kann somit ausgeschlossen werden.

### 4.3 Referenzen

- [1] UNSCEAR, *United Nation Scientific Committees on Effect of Atomic Radiation, Sources and effects of ionizing radiation*, UNSCEAR Report 1993, New York, (1993), 66.
- [2] UNSCEAR, *United Nation Scientific Committees on Effect of Atomic Radiation, Sources, effects and risks of ionizing radiation*, UNSCEAR Report 1988, New York, (1988), 59.
- [3] Ellett, W.: *Health Risks of Radon and Other Internally Deposited alpha-emitters*, BEIR IV, National Academy Press, Washington, (1988), 245.
- [4] Aurand, K., Bücker, H., Hug, O., Jacobi, W., Kaul, A., Muth, H., Pohlit, W., Stahlhofen, W.: *Die natürliche Strahlenexposition des Menschen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1974), 84.
- [5] Schupfner R., *Bestimmung des Liegezeitraumes durch Analyse von  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  im Knochengewebe*, unveröffentlichtes Manuskript, Universität Regensburg (2006).

- [6] Ibrahim, S.A., Simon, S.L.: J. Radioanal. Nucl. Ch., **2**, 483 (2000).
- [7] Haas, G., Schupfner, R., Müller A.: J. Radioanal. Nucl. Ch., **194**, 269 (1995).
- [8] Haas, G.: *Bestimmung des Transfers natürlicher und künstlicher Radionuklide von Futterpflanzen zu Nutz- und Wildtieren*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, (1992).
- [9] Li, W.B., Wahl, W., Oeh, U., Höllriegl, V., Roth, P.: Radiat. Prot. Dosim., **125**, 500 (2007).
- [10] Smith, H.: ICRP Publication 67, *Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 2 Ingestion Dose Coefficients*, 23, Pergamon Press, Oxford, (1993), 85.

## 5 Optimierung der Bestimmung von Radium in menschlicher Knochenasche

### 5.1 Einleitung

Nützt man die Vorteile der direkten  $\gamma$ -Spektrometrie, führt das in den Knochen vorhandene  $^{40}\text{K}$  zu höheren Messunsicherheiten der Gammalinen unterhalb von rund 1461 keV und gestiegenen Nachweisgrenzen infolge der Compton-Streuung von  $^{40}\text{K}^1$ . Messunsicherheit und Nachweisgrenze können durch Reduzierung des Compton-Kontinuums verbessert werden. Mathematische Subtraktionsverfahren<sup>1</sup> sowie Abtrennung des Radiums von der Aschenmatrix sind dazu entsprechende Möglichkeiten.

Es sind zahlreiche Methoden für die Bestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  in Wasser bzw. natürlichen Gewässern beschrieben worden, wie die Adsorption auf einer Radiumdisk<sup>2</sup>, die Adsorption an  $\text{MnO}_2^{2,3}$ , die Verwendung von Kationenaustauscherharzen<sup>4</sup>, Anwendung von Lösungsmittelextraktionen<sup>5</sup> oder die Kopräzipitation mit Barium<sup>6</sup>- bzw. Bleisalzen<sup>7</sup>. In Anwesenheit hoher  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen misslingen jedoch Adsorptions- und Ionenaustauschermethoden. Die Techniken der Lösungsmittelextraktion sowie die Kopräzipitation sind dagegen geeignete Methoden zur Abtrennung von Radium von der Aschenmatrix. Kudrayavskii und Rakhimova<sup>8</sup> untersuchten die Kopräzipitation von Radium aus salzhaltigen Lösungen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) mit Bariumsulfat. Dabei wurden in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  chemische Ausbeuten von circa 50 % realisiert.

Da Radium in Bariumsalzen in Spuren vorkommen kann, ist es aber unbedingt erforderlich, das Bariumträgersalz vor dem Gebrauch zur Mitfällung chromatographisch<sup>9,10</sup> aufzureinigen, um das Einschleppen von Radium durch Zugabe des Bariumträgers zu vermeiden. Aus Gründen des Strahlenschutzes, sollte auf die Verwendung von Radiumtracer zur Ausbeutenbestimmung bei der Mitfällung verzichtet werden. Stattdessen wurde  $^{133}\text{Ba}$  verwendet, da es chemisch ein ähnliches Verhalten wie Radium zeigt. Die Eignung von  $^{133}\text{Ba}$  als Ausbeutentracer wird in Vorversuchen überprüft, in denen Schweineknochenasche mit Paranussasche vermischt wurde. Paranussasche wird der Schweineknochenasche hinzugefügt, weil Paranüsse eine natürliche Quelle der natürlich vorkommenden Radiumisotope  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{226}\text{Ra}^{11}$  sind. Die Aktivitäten beider Radiumnuklide werden  $\gamma$ -spektrometrisch in der aufgelösten

Aschenmischung bestimmt. Somit kann sowohl mit  $^{226}\text{Ra}$  als auch mit  $^{133}\text{Ba}$  die chemische Ausbeute von  $^{228}\text{Ra}$  bestimmt werden und Wiederfindungsraten berechnet werden.

## 5.2 Herstellung des Referenzmaterials

Zur Überprüfung der Übertragung der chemischen Ausbeuten von  $^{133}\text{Ba}$  auf  $^{228}\text{Ra}$  wurde die Asche von Schweineknochen genutzt, da das menschliche Probenmaterial auf die Bestimmung des PMIs limitiert ist. Die spezifische Aktivität von Radium in Schweineknochen ist vergleichbar niedrig wie die in menschlicher Knochenasche. Deshalb wurde die Asche von Paranüssen als natürliche Quelle von  $^{226}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Ra}$  der Schweineknochenasche zugesetzt, sodass eine genaue Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von  $^{226}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Ra}$  unter Einhaltung von kurzen Messzeiten möglich war.

Dazu werden 4 kg Schweineknochen (vom örtlichen Metzger bezogen) und 5 kg Paranüsse (vom Obsthändler bezogen) nacheinander nach dem in **Kapitel 2.3** beschriebenen Probenaufschluss zu Aschenpulver verarbeitet. Die Aschenrückstände der Schweineknochen und der Paranüsse werden in einen speziell angefertigten 5 L Teflontank überführt und mit 4 L Salpetersäure (3 M) in Lösung gebracht. Zur Homogenisierung wird die Lösung für 4 h unter ständigem Rühren und unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wird anschließend auf Raumtemperatur gebracht und filtriert (Porenweite: 2,5  $\mu\text{m}$ ). Nach 24 h wird die Lösung nochmals filtriert (2,5  $\mu\text{m}$ ).

Zur Sicherstellung der Homogenität der hergestellten Lösung wurden 8 Aliquote zu je 150 g Lösung entnommen, in einem 250 mL Weithalskautexbehälter überführt und  $\gamma$ -spektrometrisch gemessen. Die Standardabweichung dieser Messreihe betrug 4 % für die Gammaenergien von  $^{228}\text{Ra}(\text{ $^{228}\text{Ac}}$ )$  bei 911,20 keV und 968,97 keV sowie 8 % für die Gammaenergie von  $^{226}\text{Ra}$  bei 186,21 keV. Im Rahmen der üblichen Messunsicherheiten kann die Lösung als homogen erachtet werden. Die mit allen acht Aliquots vereinigte Stammlösung wird im Folgenden als Referenzlösung bezeichnet. Die spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  ( $15,7 \pm 0,3$ ) mBq/g Lösung und  $^{226}\text{Ra}$  ( $1,4 \pm 0,04$ ) mBq/g Lösung wurden  $\gamma$ -spektrometrisch unter Verwendung einer 2 L Ringschale in einer Aliquotlösung von 2 L (ca. 3 kg) bestimmt. Die Referenzlösung wurde zur Aufbewahrung in einen 5 L Plastikkanister überführt.

### 5.3 Aufreinigung des Bariumträgers

Zur Entfernung etwaiger Spuren von Radium im Bariumträgersalz wurde zunächst kommerziell verfügbares Bariumchlorid chromatographisch<sup>9,10</sup> aufgereinigt. Die chromatographische Aufreinigung von Bariumchlorid erfolgte, unter Zuhilfenahme einer doppelwandig beheizbaren Chromatographiesäule aus Glas, im Wesentlichen nach der von Geißler<sup>9</sup> entwickelten Methode. Das benutzte Chromatographiesystem ist regenerierbar und kann bis zu zehnmal wieder verwendet werden. Die Schritte 1 – 3 müssen nur durchgeführt werden, wenn ein neues Austauscherharz verwendet wird. Es wurden insgesamt 20 g BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O mit nachfolgender Vorschrift gereinigt.

#### 5.3.1 Arbeitsvorschrift<sup>9</sup>

##### Säulenbereitung

- 1) Die Arbeitstemperatur der chromatographischen Aufreinigung beträgt 84 °C. Alle Lösungen die auf die Säule aufgebracht werden, wurden auf diese Temperatur zuvor eingestellt.
- 2) Mittels eines Thermostaten wird die Säule auf 84 °C aufgeheizt und mit 100 mL 6 M HCl befüllt.
- 3) 120 g Harz (Dowex50 WX8) werden in 150 mL temperierter 6 M HCl aufgeschlämmt und in die Säule überführt.
- 4) Sobald sich das Harz abgesetzt hat, spült man mit 6 M HCl nach, bis das Eluat farblos erscheint.
- 5) Unmittelbar vor jeder Verwendung der Säule wird das Harz mit 250 mL temperierter 1,5 M Milchsäure gespült.

##### Chromatographische Aufreinigung von Bariumchlorid

- 6) 5 g BaCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O werden mit einer Mischung aus 75 mL 1,5 M Milchsäure und 25 mL 6 M HCl aufgelöst, und auf die vorbereitete Säule aufgetragen. Mit einer Fließgeschwindigkeit von 2,5 g/min dringt die Bariumchloridlösung in das Harz ein.
- 7) Wenn die komplette Lösung in das Harz eingedrungen ist, wird bei gleich bleibendem Fluss mit einer neutralen (pH = 7), 1,5 M Ammoniumlactatlösung eluiert.

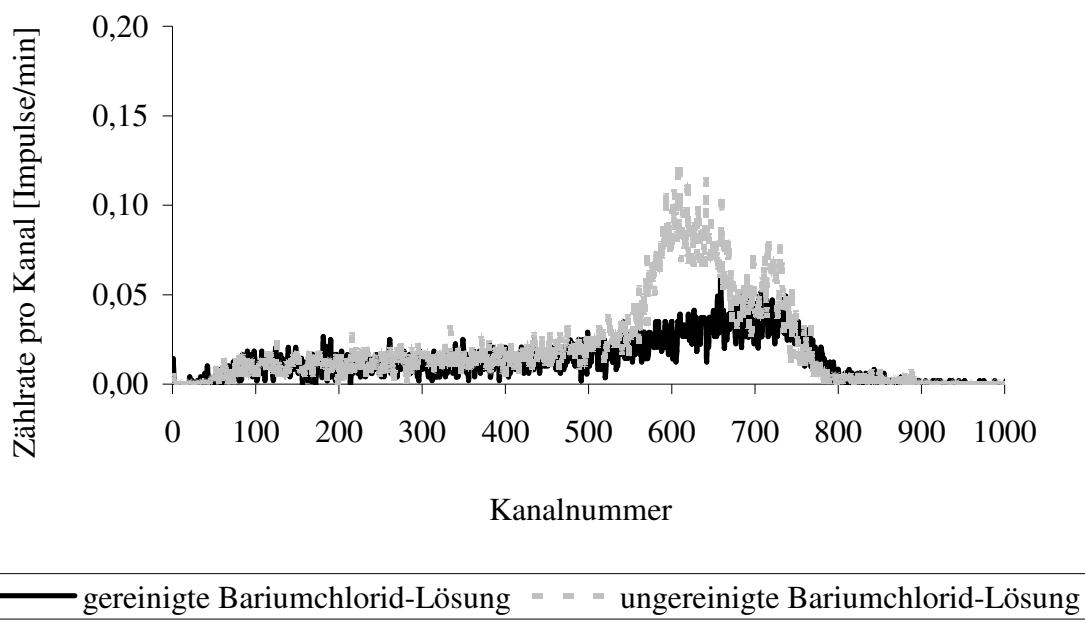
- 8) Das Eluat kann solange verworfen werden, bis  $\text{Ba}^{2+}$  positiv nachgewiesen wurde. Ab einem Elutionsvolumen von 400 mL wird in 25 mL - Abständen auf die Elution von  $\text{Ba}^{2+}$  überprüft, indem ein paar Tropfen Eluat zu einer halbkonzentrierten Schwefelsäure zugetropft werden.  $\text{Ba}^{2+}$  wird durch die Bildung eines weißlichen Niederschlags angezeigt.
- 9) Das ab jetzt folgende Eluat wird in 100 mL Fraktionen solange gesammelt, bis die Überprüfung auf  $\text{Ba}^{2+}$  nach jeder weiteren Fraktion negativ verläuft. Die zuletzt gesammelte Fraktion wird dann ebenfalls verworfen.
- 10) Die einzelnen Fraktionen werden anschließend wieder vereinigt und mit 25 %iger Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 11 eingestellt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Barium mit gesättigter  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung quantitativ gefällt.
- 11) Der erhaltene  $\text{BaCO}_3$ -Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und zusammen mit dem Filter in einer Quarzschale für ca. 4 h bei 650 °C im Muffelofen verascht.
- 12) Zuletzt wird der erkaltete  $\text{BaCO}_3$ -Niederschlag ausgewogen, mit 2 M HCl aufgelöst und mit bidest. Wasser auf eine Konzentration von 0,2 mol  $\text{Ba}^{2+}$ /L Lösung verdünnt.

#### *Regenerierung der Säule*

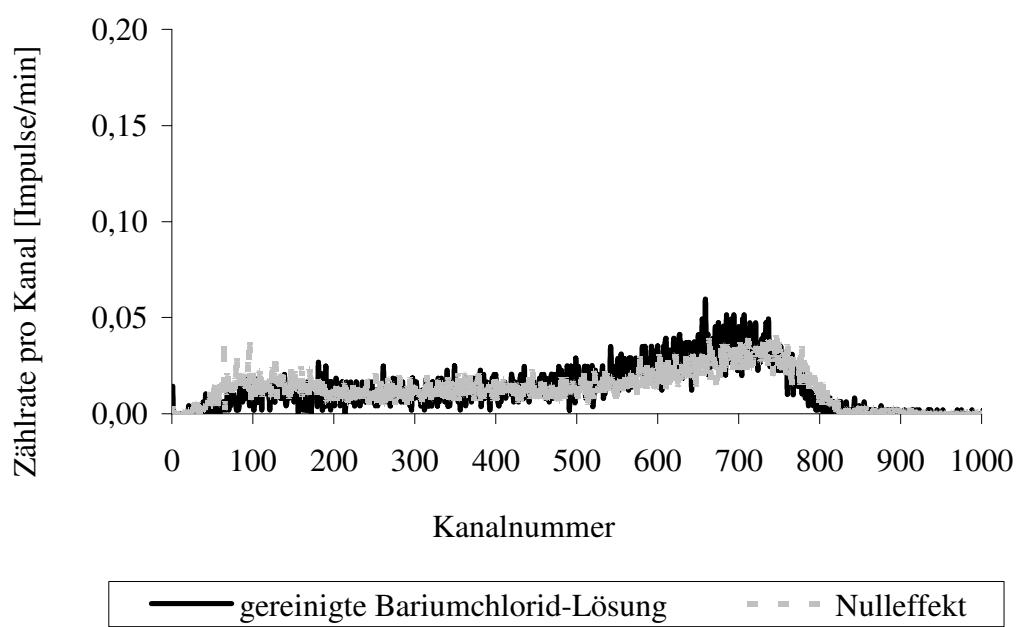
- 13) Die Säule wird mit ca. 500 mL, 84 °C heißer, 6 M HCl gespült und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Zur Aufbewahrung verbleibt ein 10 cm hoher Überstand der 6 M HCl über dem Säulenbett.

### **5.3.2 Kontrolle des Aufreinigungserfolges**

Die Reinheit des Bariumträgers wurde zum einen mit der  $\gamma$ -Spektrometrie und zum anderen mit der Flüssigszintillationsspektroskopie (LSC) überprüft. Zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  mittels  $\gamma$ -Spektrometrie wurde die komplette Trägerlösung in einem kalibriertem Messgefäß gemessen. Die dabei ermittelte spezifische Aktivität liegt jedoch unterhalb der Nachweisgrenze von 0,17 mBq/g. Die Reinheit der Lösung kann daher nicht gewährleistet werden.



**Abbildung 5.1** Vergleich einer gereinigten BaCl<sub>2</sub>-Lösung mit einer nicht gereinigten BaCl<sub>2</sub>-Lösung mittels LSC vom Typ Quantulus



**Abbildung 5.2** Vergleich einer gereinigten BaCl<sub>2</sub>-Lösung mit der Nulleffektzählrate mittels LSC vom Typ Quantulus

Zur Überprüfung der Trägerreinheit mit Hilfe der LSC wurden 6 mL der gereinigten 0,2 M Bariumchloridlösung und 6 mL einer nicht gereinigten 0,2 M Bariumchloridlösung in je ein 20 mL LSC-Vial überführt, mit 14 mL Szintillationscocktail (QSA) aufgefüllt, geschüttelt und anschließend im LSC-Spektrometer gemessen. Die Messzeit betrug jeweils 500 min. Der Vergleich der zugehörigen Spektren (**Abbildung 5.1**) zeigt eine erhöhte Zählrate bei der nicht gereinigten BaCl<sub>2</sub>-Lösung im Bereich der Kanäle 500 – 800 (höher energetische Beta- und Alphastrahler). Der spektroskopische Vergleich der gereinigten BaCl<sub>2</sub>-Lösung mit der Nulleffektzählerate erbringt den Nachweis einer hinreichend guten Aufreinigung des Bariumträgersalzes.

## 5.4 Kopräzipitation von Radium mit Bariumsulfat

Durch die Kopräzipitation von Radium mit Bariumsulfat sollen die Nachweiskraft und die Bestimmungsunsicherheit der  $\gamma$ -spektrometrischen Bestimmung von <sup>228</sup>Ra in menschlicher Knochenasche verbessert werden. Dafür erforderlich sind die Verbesserung der Messgeometrie, sowie die quantitative Abtrennung vom Störnuklid <sup>40</sup>K (sog. Dekontamination). Die Zweckmäßigkeit der Mitfällung wird anhand der hergestellten Referenzlösung überprüft. Die abgeänderte Geometrie bedarf einer erneuten Bestimmung der physikalischen Wirkungsgrade des Detektorsystems.

### 5.4.1 Bestimmung der physikalischen Wirkungsgrade ( $\eta_{\text{phys}}$ )

#### 5.4.1.1 $\eta_{\text{phys}}$ der Gammalinien von <sup>228</sup>Ra(<sup>228</sup>Ac)

Zur Bestimmung der physikalischen Wirkungsgrade der Gammalinien (338,32 keV / 911,20 keV / 968,97 keV) von <sup>228</sup>Ra(<sup>228</sup>Ac) wurde eine Thoriumnitratlösung mit bekannter Aktivität verwendet. Die Thoriumnitratlösung wird auf einen passgenauen Filter ( $\varnothing$  5,5 cm, *Whatman*), welcher sich bereits in der Petrischale (Messobjekt) befindet, getropfelt, bis der komplette Filter mit Flüssigkeit benetzt ist. Unter geringer Wärmezufuhr wird der Filter in der Petrischale getrocknet. Dieser Vorgang wurde zehnmal wiederholt, bis der Filter mit der gewünschten Gesamtaktivität von 47,98 Bq <sup>232</sup>Th<sub>sec</sub> beschickt ist. Ausbeuteverluste werden ausgeschlossen, sodass nun durch  $\gamma$ -spektrometrische Messung dieses Kalibrierpräparats mit bekannter

Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  bzw.  $^{228}\text{Ac}$  die physikalischen Wirkungsgrade der einzelnen Gammalinen bestimmt werden konnten.

#### **5.4.1.2 $\eta_{\text{phys}}$ der Gammalinen von $^{133}\text{Ba}$**

Die physikalischen Wirkungsgrade der Gammalinen von  $^{133}\text{Ba}$  ( $81,00 \text{ keV} / 302,85 \text{ keV} / 356,01 \text{ keV} / 383,85 \text{ keV}$ ) werden mit Hilfe einer zertifizierten  $^{133}\text{Ba}$ -Bariumchloridlösung bestimmt. Es wurde eine einmalige Beschickung mit  $5,2 \text{ Bq } ^{133}\text{Ba}$  vorgenommen, da diese Aktivität bereits gut detektierbar ist. Außerdem ist die Verwendung einer Aktivität von ca.  $3 \text{ Bq } ^{133}\text{Ba}$  für die Mitfällung vorgesehen. Der beschickte Filter ( $\varnothing 5,5 \text{ cm}$ , *Whatman*) wird unter leichter Erwärmung in der Messpetrischale getrocknet und kann anschließend  $\gamma$ -spektrometrisch gemessen werden. Ausbeuteverluste bei der Beschickung werden wieder ausgeschlossen, sodass die physikalischen Wirkungsgrade der einzelnen Gammalinen ermittelt werden konnten.

#### **5.4.2 Mitfällungsversuche mit dem hergestellten Referenzmaterial**

Um neben der Ausbeute der Mitfällung auch den Faktor der Dekontaminierung von  $^{40}\text{K}$  zu bestimmen, wird im Folgenden eine Mischnuklidlösung verwendet, die neben weiteren Nukliden sowohl  $^{133}\text{Ba}$  als auch  $^{40}\text{K}$  enthält.

##### **5.4.2.1 Arbeitsvorschrift**

- 1)  $300 \text{ g}$  Referenzlösung ( $\rho = 1,5 \text{ kg/l}$ ) wird mit  $3 \text{ M}$  Salpetersäure auf ein Volumen von  $1 \text{ L}$  verdünnt.
- 2) Zur verdünnten Referenzlösung werden  $12 \text{ mL}$  der gereinigten Bariumchloridträgerlösung sowie eine  $3 \text{ Bq}$   $^{133}\text{Ba}$  äquivalente Menge der Mischnuklidlösung hinzugefügt.
- 3) Die Lösung wird auf ca.  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Anschließend werden zwischen  $3 \text{ g}$  und  $9 \text{ g}$  konzentrierte Schwefelsäure unter ständigem Rühren zugetropft. Radium fällt zusammen mit Barium als Sulfat aus. Die Lösung wird für weitere  $30 \text{ min}$  ohne Hitzezufuhr gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.
- 4) Der  $(\text{Ba},\text{Ra})\text{SO}_4$ -Niederschlag wird abfiltriert ( $2,5 \mu\text{m}$ ;  $\varnothing 70 \text{ mm}$ ) und mit dem Filtrat nachgewaschen.

- 5) Der Filter mit dem Niederschlag wird mittig in einer Messpetrischale positioniert und drei Tage zur Alterung aufbewahrt, damit sich das radioaktive Gleichgewicht zwischen  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Ac}$  ( $t_{1/2} = 6,13 \text{ h}$ ) einstellen kann.

#### 5.4.2.2 Bestimmung der chemischen Ausbeute und Wiederfindungsrate

Die Aktivitäten von  $^{226}\text{Ra}$  (186,21 keV),  $^{133}\text{Ba}$  (356,01 keV) sowie von  $^{228}\text{Ra}$  (338,32 keV / 911,20 keV / 968,97 keV) wurden  $\gamma$ -spektrometrisch nach Alterung des hergestellten Filterpräparats und Kopräzipitation mit  $\text{BaSO}_4$  bestimmt. Die chemischen Ausbeuten der internen Standards lassen sich wie folgt berechnen:

$$\eta_{\text{chem}}(i) = \frac{A(i)}{A_0(i)}$$

mit der chemischen Ausbeute  $\eta_{\text{chem}}$  des Nuklids  $i$ , der eingesetzten Aktivität  $A_0(i)$  der jeweiligen Nuklide sowie der ermittelten Aktivität  $A(i)$  des jeweiligen Nuklids.

Die eingesetzte Aktivität von  $^{226}\text{Ra}$  berechnet sich aus der spezifischen Aktivität in der unverdünnten Referenzlösung ( $1,40 \pm 0,04$  mBq/g Lösung und der Masse der verwendeten Referenzlösung. Daraus ergibt sich für die Wiederfindungsrate (WF) von  $^{228}\text{Ra}$  folgende Gleichung:

$$\text{WF} = \frac{a(^{228}\text{Ra})}{a_0(^{228}\text{Ra}) \cdot \eta_{\text{chem}}(i)}$$

wobei  $a(^{228}\text{Ra})$  die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  nach der Mitfällung ist,  $a_0(^{228}\text{Ra})$  die bereits ermittelte spezifische Aktivität ( $15,7 \pm 0,3$  mBq/g Lösung in der unverdünnten Referenzlösung wiedergibt und  $\eta_{\text{chem}}(i)$  die mit  $^{133}\text{Ba}$  sowie  $^{226}\text{Ra}$  bestimmte chemische Ausbeute ist.

**Tabelle 5.1** Überblick über die chemischen Ausbeuten der internen Standards und die damit erzielten Wiederfindungsraten (WF) von  $^{228}\text{Ra}$ 

Nr.	Ausbeute von $^{133}\text{Ba}$ [%]	Ausbeute von $^{226}\text{Ra}$ [%]	WF mit $^{133}\text{Ba}$ [%]	WF mit $^{226}\text{Ra}$ [%]	Zugabe von konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ [mL]
1		98,3		101,5	9,20
2	85,4	90,9	97,0	91,2	5,00
3	94,6	97,2	100,1	97,4	7,35
4	82,4	79,4	94,7	91,2	3,79
5	94,4	91,9	88,2	90,6	8,85
6	83,1	85,4	94,8	92,3	5,74
7	86,6	92,6	102,4	93,0	5,79
8	92,8	104,4	101,5	90,2	7,04
$\bar{x}$	<b>88,5</b>	<b>91,3</b>	<b>97,0</b>	<b>92,4</b>	
$\pm \text{S.D.}$	<b>4,9</b>	<b>7,4</b>	<b>4,6</b>	<b>2,3</b>	

S.D.: relative Standardabweichung

Mit der hergestellten Referenzlösung konnten acht Mitfällungen durchgeführt werden, davon sieben Kopräzipitationen wie oben beschrieben. Auf der Basis der sieben bzw. acht Filterpräparate beträgt die mittlere chemische Ausbeute von  $^{133}\text{Ba}$  ca. 89 % und die von  $^{226}\text{Ra}$  etwa 91 %. Die Kopräzipitation erfolgt damit nahezu quantitativ. Die erzielten chemischen Ausbeuten stehen im Einklang zu den jeweiligen Löslichkeitsprodukten der Salze ( $\text{BaSO}_4 = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$ ,  $\text{RaSO}_4 = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$ , jeweils bezogen auf 20 °C warmes Wasser).<sup>12</sup> Mit einer fast quantitativen Mitfällung ist eines der Kriterien für eine erfolgreiche Verbesserung der Radiumbestimmung erfüllt.

Die Menge der zugegebenen konzentrierten Schwefelsäure darf nicht zu gering gewählt werden, wie anhand der **Tabelle 5.1** abzulesen ist. Zugaben von 7 g und mehr führten zu den höchsten erzielten Ausbeuten. Dies entspricht einer theoretischen Sulfatkonzentration von etwa 70 mM in der verdünnten Referenzlösung und einem zwei- bis dreifachen Sulfatüberschuss in Bezug auf den zugefügten Bariumträger. Höhere Zufuhren von Schwefelsäure bewirken hingegen eine Ausfällung von  $\text{CaSO}_4$  und damit größere Niederschlagsmengen, verbunden mit einer ungünstigeren Messgeometrie. Die Niederschlagsmenge bei den mit Referenzlösung hergestellten Filterpräparaten variierte zwischen 1,0 g und 1,5 g. Eine merkliche Verschlechterung der Messeffizienz konnte in diesem Rahmen nicht festgestellt werden.

Entgegen den Erwartungen berechnet sich eine genauere mittlere Wiederfindung von  $^{228}\text{Ra}$  mit der chemischen Ausbeute von  $^{133}\text{Ba}$  als mit der chemischen Ausbeute von

$^{226}\text{Ra}$ . Der Grund dafür dürfte die Überschätzung der chemischen Ausbeute von  $^{226}\text{Ra}$  infolge üblicher Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung niedriger Gammaenergien sein. Eine systematische Abhängigkeit der Wiederfindungsrate von der chemischen Ausbeute konnte nicht registriert werden.

Das chemische Verhalten von Barium ist dem von Radium sehr ähnlich. Es zeigte sich, dass die mit  $^{133}\text{Ba}$  bestimmte chemische Ausbeute nahezu identisch mit der von  $^{226}\text{Ra}$  ist. Damit erweist sich  $^{133}\text{Ba}$  als Ausbeutetracer für die Kopräzipitation von  $^{228}\text{Ra}$  mit  $\text{BaSO}_4$  ebenfalls als geeignet. Infolgedessen wird Barium als Ausbeutetracer bei der Anwendung auf Knochenasche auch aus Gründen der leichteren Verfügbarkeit, geringeren Dosiskoeffizienten und der hohen Reinheit verwendet.

#### 5.4.2.3 Dekontaminationsfaktoren

Neben der Verbesserung der Messgeometrie soll die Mitfällung von Radium auch eine Abtrennung von Störnukliden (Dekontamination), insbesondere von  $^{40}\text{K}$ , bezwecken. Ein Maß für den Erfolg dieser Abtrennung geben die so genannten Dekontaminationsfaktoren (DF) wieder und beziehen sich immer auf die Abtrennung vom Analyten. Zusätzlich zum wichtigen DF für  $^{40}\text{K}$  wurden auch die DFs von weiteren Elementen bestimmt, um weitere Informationen über die Qualität der Abtrennung zu erhalten.

$$\text{DF} = \frac{A_i(0) \cdot \eta_{\text{chem}}}{A_i(R)}$$

wobei  $i$  das jeweilige Nuklid benennt,  $A_i(0)$  die zugefügte Aktivität des jeweiligen Nuklids wiedergibt,  $A_i(R)$  die gemessene Aktivität des jeweiligen Nuklids ist und  $\eta_{\text{chem}}$  die berechnete chemische Ausbeute auf der Basis von  $^{133}\text{Ba}$  beschreibt.

Die jeweils eingesetzten Aktivitäten betrugen in etwa 3 Bq bei  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{57}\text{Co}$  und  $^{139}\text{Ce}$ , ca. 6 Bq bei  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{54}\text{Mn}$ , rund 15 Bq bei  $^{65}\text{Zn}$  und  $^{88}\text{Y}$  sowie ungefähr 75 Bq bei  $^{40}\text{K}$ . Durch die Kopräzipitation von  $^{228}\text{Ra}$  mit  $\text{BaSO}_4$  werden ca. 98 % des Störnuklids  $^{40}\text{K}$  abgetrennt, wodurch das Compton-Kontinuum signifikant reduziert wird. Dadurch sollten sich auch die Nachweigrenze und die Bestimmungsunsicherheit bei der Bestimmung der Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  verbessern. Die berechneten

Dekontaminationsfaktoren implizieren eine hinreichend hohe Selektivität der Mitfällung für Barium und Radium.

**Tabelle 5.2** Dekontaminationsfaktoren verschiedener Nuklide nach der Abtrennung von Radium von der Probenmatrix mittels Mitfällung

Nr.	Co-57	Ce-139	Cs-137	Mn-54	Zn-65	Y-88	K-40
2	> 31	75	356	53	> 294	215	54
3	> 30	34	146	46	> 319	232	50
4	> 28	67	271	55	> 285	338	52
5	> 30	22	384	60	> 267	335	75
6	> 25	45	229	46	> 283	285	64
7	> 33	31	494	41	> 245	206	72
8	> 25	31	504	56	> 208	140	74
$\bar{x}$	<b>&gt; 29</b>	<b>44</b>	<b>341</b>	<b>51</b>	<b>&gt; 272</b>	<b>250</b>	<b>63</b>

## 5.5 Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden

Anhand der Referenzlösung konnte bereits gezeigt werden, dass alle Kriterien erfüllt wurden, die erforderlich sind, um eine Verbesserung der Radiumbestimmung nach erfolgter Abtrennung von Radium durch Mitfällung zu erzielen. Dabei wurden genügend hohe Ausbeuten erreicht. Die Messgeometrie verbesserte sich durch eine deutliche Reduzierung des Probenvolumens. Eine Einschleppung von Radium durch den Bariumträger kann nach erfolgter Aufreinigung ausgeschlossen werden. Das Störnuklid  $^{40}\text{K}$  wurde zu 98 % abgetrennt und auch die Wiederfindungsrate, unter Berücksichtigung der Ausbeute, ist mit 97 % als hervorragend einzustufen.

In drei menschlichen Knochenproben wurde die Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  direkt, d.h. durch  $\gamma$ -spektrometrische Messung der Knochenasche, bzw. nach Mitfällung von Radium an  $\text{BaSO}_4$  in der aufgelösten menschlichen Knochenasche bestimmt. Dabei wurde untersucht, ob sich die Nachweiskraft und die Bestimmungsunsicherheit auch bei diesem Material verbessert haben. Die Knochenproben wurden nach der in **Kapitel 2.4** beschriebenen Analysenmethode bearbeitet. Nach erfolgtem Probenaufschluss wurde zunächst eine direkte  $\gamma$ -spektrometrische Aktivitätsbestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  in der Knochenasche durchgeführt (**Tabelle 5.3**). Im Anschluss an die Messung wurde die gesamte Knochenasche aufgelöst und nach der Methodenvorschrift fortgefahrene.

**Tabelle 5.3** Direkte  $\gamma$ -spektrometrische Bestimmung der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  in menschlicher Knochenasche

Probe	$a(^{228}\text{Ra})$ [mBq/g AW] $\pm$ S.D.	rel. S.D.	NWG [mBq/g]	AW [g]	$a(^{40}\text{K})$ [mBq/g AW] $\pm$ S.D.	t [d]
<b>GS 18256/07</b>	$0,36 \pm 0,20$	55%	0,19	250,92	$72 \pm 1$	6,93
<b>GS 18102/07</b>	$0,30 \pm 0,20$	67%	0,17	313,82	$48 \pm 1$	7,02
<b>GS 1655/08</b>	$0,38 \pm 0,19$	49%	0,15	357,44	$50 \pm 1$	7,07

AW: Aschenmasse; rel. S.D.: relative Standardabweichung; NWG: Nachweisgrenze;  $a(^M\text{X})$ : spezifische Aktivität des Nuklids X mit der Molekülmasse M; t = Messzeit

Durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure fiel bei der Knochenaschenlösung deutlich mehr Niederschlag aus als bei der verdünnten Referenzlösung. Die vermehrte Niederschlagsbildung hat eine signifikante Abweichung der Filtergeometrie zur Folge und ist auf die Ausfällung von  $\text{CaSO}_4$  zurückzuführen. Sie führt zu einer theoretischen Reduzierung der chemischen Ausbeute aufgrund von tatsächlich geringerer physikalischer Wirkungsgrade. Zur Reduzierung des Niederschlagsvolumens, erwies es sich als günstig, mit möglichst wenig heißer Waschlösung (3 M  $\text{HNO}_3$  / 1 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) nachzuwaschen, bis annähernd das Präzipitat in Filtergeometrie vorliegt.

Mittels der Kopräzipitation gelang es, Radium aus der voluminösen Knochenasche abzutrennen und in wenigen Gramm Niederschlag auf einen Filter abzuscheiden. Die deutliche Reduzierung der Probenmasse führt zu einer optimalen Messgeometrie. Infolgedessen verbesserte sich auch die Nachweisgrenze bei den untersuchten Knochenproben um einen Faktor 2,5 – 3.  $^{40}\text{K}$  konnte ebenfalls nahezu vollständig durch die Anwendung der Bariumumfällung entfernt werden (Dekontaminationsfaktor: 70 – 175). Entsprechend konnte die Messunsicherheit ebenfalls um einen Faktor 2 – 3 und damit auch die Bestimmungsunsicherheit signifikant verringert werden. Die Richtigkeit der bestimmten spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  ist durch die Kopräzipitation nicht beeinträchtigt. Die mit diesen beiden Analysenmethoden bestimmten spezifischen Aktivitäten unterscheiden sich lediglich im Rahmen der Messunsicherheiten.

**Tabelle 5.4**  $\gamma$ -spektrometrische Bestimmung der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  in menschlicher Knochenasche nach Abtrennung von  $^{40}\text{K}$  durch Mitfällung

Proben-bezeichnung	$a(^{228}\text{Ra})^4 \pm \text{S.D.}$	rel. S.D.	NWG <sup>4</sup>	AW [g]	$a(^{40}\text{K})^4$	$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} [\text{g}]$	$\eta_{\text{chem}} (^{133}\text{Ba})$	t [d]
<b>GS 18256/07</b>	0,38 ± 0,11	28%	0,06 (0,05) <sup>3</sup>	200,04	< 0,4	5,14 g (1,1g)*	100% <sup>1</sup> (101%)	6,93
<b>GS 18102/07</b>	0,31 ± 0,10	34%	0,07 (0,06) <sup>3</sup>	250,22	0,6 ± 0,3	8,03 g (5,3g)*	70% <sup>2</sup>	7,02
<b>GS 1655/08</b>	0,44 ± 0,07	18%	0,06 (0,05) <sup>3</sup>	302,16	0,7 ± 0,3	4,59 g (3,1g)*	99%	7,07

<sup>1</sup> zusätzlich mit 3 M HNO<sub>3</sub> / 1 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gespült, Ausbeute auf 100% gesetzt<sup>2</sup> Niederschlagsmasse > 5 g, kein zusätzlicher Waschschnitt<sup>3</sup> Massen korrigiert<sup>4</sup> in mBq/g Aschenmasse

\* resultierende Niederschlagsmenge nach zusätzlichem Waschschnitt

AW = Aschenmasse; t = Messzeit

## 5.6 Technische Daten

Sofern bei der Durchführung auf die bereits beschriebene Analysendurchführung in **Kapitel 2** verwiesen wurde, sind auch alle notwendigen technischen Daten dem dazugehörigen **Kapitel 2.7** zu entnehmen.

Des Weiteren wurden folgende verwendete Chemikalien vom Reinheitsgrad „zur Analyse“ von der Firma *Merck* ([www.merck-chemicals.de](http://www.merck-chemicals.de)) bezogen: Salzsäure (32 %), Ammoniak (25 %) und BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Eine 90 % reine DL-Milchsäure wurde bei der Firma *Fluka* ([www.sigmaldrich.com](http://www.sigmaldrich.com)) erworben. Von der Firma *Applichem* ([www.applichem.de](http://www.applichem.de)) wurde lebensmittelreines Ammoniumcarbonat beschafft. Alle Verdünnungen und Lösungen wurden mit bidest. Wasser selbst hergestellt.

Die bei der Bestimmung der physikalischen Wirkungsgrade verwendeten passgenauen Filter der Sorte 42 von der Firma *Whatman* haben einen Durchmesser von 55 mm und sind durchlässig für Partikel < 2,5 µm. Die als Messobjekt verwendeten PE-Petrischalen besitzen ebenfalls einen Durchmesser von 55 mm und wurden ebenfalls von der Firma *VWR* ([www.vwr.com](http://www.vwr.com)) bezogen.

Die Thoriumnitratlösung stammt aus dem Bestand der Universität Regensburg und wurde der Universität Regensburg von der LfU überlassen. Radioaktives Gleichgewicht zwischen  $^{232}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Th}$  wurde  $\alpha$ -spektrometrisch festgestellt. Die Aktivität von  $^{232}\text{Th}_{\text{sec}}$  wurde  $\gamma$ -spektrometrisch bestimmt. Die Mischnuklidlösung (QCYB41) wurde von *GE Healthcare/QSA Global* ([www.gehealthcare.com](http://www.gehealthcare.com)) bezogen. Die Aktivitäten der einzelnen Radionuklide wurden durch den deutschen Kalibrierdienst (DKB) zertifiziert. Ein Aliquot wurde entnommen und weiter verdünnt. Ausbeuteverluste werden ausgeschlossen. Bezugszeitpunkt der Lösung ist der 01.01.2008. Die berechnete Aktivität des Aliquots wurde  $\gamma$ -spektrometrisch bestätigt.

Das Harz Dowex 50 WX8 (200 – 400 mesh) stammt von der Firma *Serva* ([www.serva.de](http://www.serva.de)). Die bei der Aufreinigung des Bariumträgers verwendete Glassäule ist doppelwandig mit einer Gesamtlänge von 45 cm und teilt sich in eine Säulenlänge von 30 cm sowie einen Reservoirbehälter von 15 cm Höhe auf. Der Innendurchmesser der Säule beträgt 3 cm, der Außendurchmesser 5 cm. Der Reservoirbehälter besitzt einen Außendurchmesser von 11 cm und einen um etwa 2 cm geringeren Innendurchmesser. Die Glassäule wurde in der Glaswerkstatt der Universität Regensburg, der 5 L Teflonbehälter, dessen minimaler Durchmesser 15 cm beträgt, wurde in der mechanischen Werkstatt der Universität Regensburg angefertigt.

Radium wurde  $\gamma$ -spektrometrisch mit einem koaxialen Reinstgermaniumdetektor (GEM80P4) in Kombination mit einem digitalen Gammaspektrometer (DSPEC) der Marke Ortec bestimmt. Um den Detektor befindet sich eine 10 cm starke Bleiabschirmung. Der Detektor wird zudem mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

## 5.7 Diskussion

Die Mitfällung von Spurenelementen an Trägersalzen ist als Anreicherungsmethode bereits lange etabliert. Für die Anreicherung von Radium durch Kopräzipitation mit  $\text{BaSO}_4$  wird im Allgemeinen jedoch ein Bariumträger zugesetzt, der potentiell auch Radium enthält, und damit die Ultraspurenanalytik von Radium im menschlichen Knochen verfälschen würde. Ohne die Gewährleistung, dass der hinzugefügte Bariumträger frei von Radium ist, würde die Kopräzipitation von Radium mit  $\text{BaSO}_4$  nicht anwendbar sein.  $^{133}\text{Ba}$  hingegen ist ein künstliches Radionuklid, sodass eine Einschleppung mit dem Ausbeutetracer ausgeschlossen ist. Zur Aufreinigung des Trägersalzes wurde die chromatographische Methode nach Geißler<sup>9</sup> angewandt. Mittels

Flüssigszintillationsspektroskopie konnte aufgezeigt werden, dass das verwendete kommerzielle Bariumsalz durch die durchgeführte Chromatographie aufgereinigt werden konnte. Das gereinigte Bariumsalz weist nur noch marginale Unterschiede zur gemessenen Nulleffektzählrate auf, welche im Wesentlichen dem zugefügten Szintillationscocktail angelastet werden können. Mit der  $\gamma$ -spektrometrischen Betrachtung des gereinigten Bariumsalzes gelingt es aufzuzeigen, dass bei 100 g Knochenasche und unter Verwendung von 12 g Trägerlösung die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  um maximal 0,02 mBq/g Knochenasche verfälscht wird und damit vernachlässigbar ist.

Neben dem Ausschluss einer Einschleppung von  $^{228}\text{Ra}$  durch das Trägersalz kann auch eine Kontamination durch das Auflösen der Knochenasche in 3 M  $\text{HNO}_3$  ausgeschlossen werden (vgl. **Kapitel 3.4**). Ein weiteres wichtiges Kriterium ist, dass die Anreicherungsmethode nahezu quantitativ abläuft. Zur Überprüfung der chemischen Ausbeute der Bariummitfällung wurde ein dem menschlichen Knochen ähnliches Referenzmaterial hergestellt, das größtenteils aus veraschten Schweineknochen besteht. Aus Gründen der besseren Detektierbarkeit wurde der Knochenasche zusätzliche natürliche Radioaktivität in Form von veraschten Paranüssen zugesetzt, die in hohem Maße Radium anreichern. Der Zusatz von natürlicher Radioaktivität erfordert keine gesonderte Abfallentsorgung und ist aus ökonomischen Gründen zu bevorzugen. Zertifizierte Referenzknochenasche oder vergleichbares Material können weltweit nicht erworben werden. Die Experimente mit dem selbst herstellten Referenzmaterial lieferten chemische Ausbeuten von 88 % mit  $^{133}\text{Ba}$  bzw. 90 % mit  $^{226}\text{Ra}$ . Werden nur die Präzipitate betrachtet, bei denen eine ausreichende Menge von Schwefelsäure bei der Mitfällung zugegeben wurde, so beträgt die Ausbeute rund 95 %. Damit verläuft die Mitfällung mit Bariumsulfat nahezu quantitativ.

Im Rahmen der Herstellung der Referenzlösung konnte auch eine homogene Verteilung von  $^{228}\text{Ra}$  in der Lösung aufgezeigt werden. Die durchgeführten Homogenitätstests erbrachten dafür einen hinreichend genauen Nachweis. Bei der nach dem Probenaufschluss vorliegenden Knochenasche kann hingegen nicht von einer homogenen Verteilung von  $^{228}\text{Ra}$  ohne weitere Überprüfungen ausgegangen werden.

Ferner wurden mit Hilfe der hergestellten Referenzlösung weitere wichtige Kriterien für die Anwendbarkeit der Mitfällung von Radium an Bariumsulfat überprüft, wie die Abtrennung von  $^{40}\text{K}$  (Dekontamination) oder die Wiederfindung von  $^{228}\text{Ra}$ . Mit einem Dekontaminationsfaktor von durchschnittlich 63 wird das Störnuklid  $^{40}\text{K}$  zu 98 %

abgetrennt.  $^{226}\text{Ra}$  ist ein natürliches Radionuklid und eignet sich deshalb nicht als Ausbeutetracer für Knochenproben, da  $^{226}\text{Ra}$  im Knochen bereits enthalten ist. Aus Gründen des Strahlenschutzes ist es ebenfalls ratsam,  $^{226}\text{Ra}$  nicht als Ausbeutetracer einzusetzen. Deshalb wurde  $^{133}\text{Ba}$ , ein künstliches Radionuklid, als Ausbeutetracer untersucht. Die Wiederfindung von  $^{228}\text{Ra}$ , unter Einbeziehung der mit  $^{133}\text{Ba}$  ermittelten chemischen Ausbeute, ist mit 97 % nahezu quantitativ. Entgegen den Erwartungen ist die Wiederfindung von  $^{228}\text{Ra}$  unter Verwendung der chemischen Ausbeute von  $^{133}\text{Ba}$  sogar genauer als mit der chemischen Ausbeute von  $^{226}\text{Ra}$ . Grund dafür dürfte die Ungenauigkeit bei der Kalibrierung niedriger Gammalinen sein. Für die Auswertung der Gammaspektren wurden die physikalischen Wirkungsgrade der spezifischen Gammalinen speziell mit den jeweiligen Radionukliden für die verwendete Messgeometrie des Filters bestimmt. Gewöhnlicherweise benutzt man zur Bestimmung der physikalischen Wirkungsgrade eine Mischnuklidlösung und extrapoliert über das gesamte Energiespektrum.

Unterschiedliche Niederschlagsmengen resultierten aus der Zugabe von Schwefelsäure beim Übertrag der Bariummitfällungsmethode von der Referenzlösung auf Knochenaschenlösung. Dafür dürften die jeweils etwas variierende Zusammensetzung der Knochenproben und damit die unterschiedlichen Salzfrachten verantwortlich sein. Zum Auflösen des zusätzlich mitgefälltem  $\text{CaSO}_4$  erweist es sich als günstig, den Niederschlag mit einer heißen Lösung von 3 M  $\text{HNO}_3$  / 1 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nachzuwaschen. Durch die Behandlung mit dieser Waschlösung geht  $\text{CaSO}_4$  wieder in Lösung, nicht jedoch gefälltes  $(\text{Ba},\text{Ra})\text{SO}_4$ , aufgrund des geringen Zusatzes von Schwefelsäure. Nach diesem Waschschnitt liegt stets die optimale Filtermessgeometrie vor. Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Mitfällung von Radium mit Bariumsulfat ist die Erwärmung der Knochenaschenlösung, da sich in der Wärme kein mikrokristallines  $\text{BaSO}_4$  abscheidet und die darauf folgende Filtration erleichtert wird.

Bei der Gegenüberstellung der direkten  $\gamma$ -spektrometrischen Aktivitätsbestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  und der Aktivitätsbestimmung nach Anreicherung von  $^{228}\text{Ra}$  durch die Bariummitfällung, bestätigten sich die mit der Referenzlösung bereits prognostizierten Verbesserungen bezüglich der Messunsicherheit und Nachweiskraft. Die Nachweisgrenze verbesserte sich bei den analysierten Knochenproben um den Faktor 2,5 – 3, die Messunsicherheit nahm um den Faktor 2 – 3 ab. Bezifferbare Gründe für die optimierte Aktivitätsbestimmung sind die Dekontamination vom Störnuklid  $^{40}\text{K}$  um den Faktor 70 – 175 und die daraus resultierende Abnahme des

Compton-Kontinuums, sowie die Reduzierung der Probenmasse auf wenige Gramm, wodurch eine optimierte Messgeometrie erzielt wird. Wie die Bestimmung der Dekontaminationsfaktoren gezeigt hat, ist die Bariumumfällung selektiv für Radium. Eine weitergehende Anreicherung von  $^{228}\text{Ra}$  ist aufgrund der hohen Selektivität der hochauflösenden  $\gamma$ -Spektrometrie nicht erforderlich.  $^{226}\text{Ra}$  und andere natürlich vorkommende Radionuklide interferieren nicht signifikant die Detektion von  $^{228}\text{Ra}$ .

Eine weitere Verbesserung der Aktivitätsbestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  mit Hilfe der verwendeten  $\gamma$ -Spektrometrie ist ohne aufwendige apparative Umbauten nicht mehr möglich, da dafür die Nulleffektzählrate reduziert werden müsste. Dies wäre durch eine Änderung des Messprinzips von der Koinzidenz- zur Antikoinzidenz-Messung möglich. Der Vorteil der selektiveren Signalverarbeitung ist jedoch zugleich auch ein Nachteil, da weniger Impulse registriert werden. Dies würde wiederum zu noch längeren Messzeiten führen. Beim derzeit verwendeten Detektorsystem tragen zur Nulleffektzählrate die Bleiabschirmung, der Germaniumkristall des Detektors sowie die natürliche Umgebungsstrahlung bei. Könnte man auf eine Bleiabschirmung verzichten, wenn die Umgebungsstrahlung kaum vorhanden wäre, ließen sich noch genauere Messungen realisieren. Sofern eine weitere Aufreinigung der Bariumumfällung gelingt, ist der Einsatz anderer nachweisstärkerer, aber zugleich weniger selektiverer Messmethoden, wie z.B. die  $\beta$ -Spektrometrie oder  $\alpha\beta$ -Counting, eine Alternative zur  $\gamma$ -Spektrometrie und könnte zu noch genaueren Messergebnissen führen.

## 5.8 Referenzen

- [1] Ibrahim, S., Simon, S.: J. Radioanal. Nucl. Chem., **243** (2000) 483.
- [2] Purkl, S., Eisenhauer, A.: J. Radioanal. Nucl. Chem., **256** (2003) 473.
- [3] Nour, S., El-Sharkawy, A., Burnett, W.C., Horwitz, E.P.: Appl. Radiat. Isot., **61** (2004) 1173.
- [4] Jassin, L.: J. Radioanal. Nucl. Chem., **263** (2005) 93.
- [5] Chiarizia, R., Dietz, M., Horwitz, E., Burnett, W., Cable, P.: Separ. Sci. Technol., **34** (1999) 931.

- [6] Hakam, O., Choukri, A., Reyss, J., Lferde, M.: *J. of Environ. Radioact.*, **57** (2001) 175.
- [7] Hall, H.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **264** (2005) 429.
- [8] Kudryavskii, Y., Rajgunivam, I.: *Radiochemistry*, **49** (2007) 541.
- [9] Geißler, V., *Analysenmethode zur Bestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  in Knochenasche*, Universität Regensburg, Diplomarbeit, (2007).
- [10] Milton, G., Grummit, W.: *Can. J. Chem.*, **35** (1957) 541.
- [11] Turner, R.C., Radley, J.M., Mayneord, V.M.: *Health Phys.*, **1** (1958) 268.
- [12] PatenteDE, <http://www.patent-de.com/20070920/DE10116025B4.html>, Zugriff am 14.01.2010

## 6 Experimente zur Anreicherung von Thorium

### 6.1 Einleitung

Die hier angewandte Analysenmethode von Kluge<sup>1</sup> wurde zur Abtrennung von Thorium aus menschlichem Urin entwickelt. Exemplarisch für biologisches Material wurde auch 5 g Referenzknochenasche mit zertifizierten Thoriumaktivitäten in dieser Arbeit erfolgreich untersucht. Größere Mengen an Knochenasche wurden allerdings nicht analysiert. Ein Upscaling auf eine größere Probenmenge wäre jedoch wünschenswert, da der Beitrag des Blindwertes und seine Messunsicherheit sonst die Bestimmungsunsicherheiten der spezifischen Aktivitäten der untersuchten Thoriumnuclide dominiert (vgl. **Kapitel 4.1.2.2**).

Geringe Mengen stark phosphathaltige Substanzen lassen sich nur lösen, wenn gleichzeitig Metallsalze wie  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  zugesetzt werden, welche das Phosphat komplexieren. Die Lösungen werden dadurch viskoser und laufen nur noch langsam durch die Säulen. Beim Chelataustauscher Chelex-100 führt dies zu einer Verschlechterung der Ausbeute, bedingt durch den Wirkmechanismus des Chelataustauschers.<sup>1</sup> Ob es bei dem verwendeten TOPO-Harz ebenfalls zu einer Verringerung der Ausbeute kommt, muss deshalb überprüft werden.

Alternativ zum Upscaling dieser Methode könnten auch andere analytische Trenn- und Anreicherungsmethoden zu höheren Aktivitäten führen und infolgedessen in einer geringeren Bestimmungsunsicherheit resultieren. Prinzipiell bedient man sich zur radiochemischen Analyse von Aktinoiden vier verschiedener Trennmethoden: Flüssig-Flüssig-Extraktion, Kopräzipitation, Ionenaustauscherchromatographie, sowie der Extraktionschromatographie.<sup>1,2</sup>

### 6.2 Kopräzipitation

Thoriumionen bilden schwerlösliche Salze mit Fluoriden, Iodaten, Oxalaten und Phosphaten.<sup>2</sup> Eine erfolgreiche Mitfällung an Phosphaten ist nur dann zu erwarten, wenn das zugegebene Trägersalz zugleich die Funktion von Impfkristallen übernimmt, da bedingt durch das salpetersaure Medium (3 M), Phosphate nur in der undissozierten Form als Phosphorsäure vorliegen. In der Aufschlusslösung der Knochenasche ist jedoch bereits eine sehr hohe Konzentration an Phosphorsäure enthalten, weil

Knochenasche aus Kalziumphosphat und dessen Modifikationen besteht. Eine Kopräzipitation mit Oxalaten ist ausgeschlossen, da im pH-Arbeitsbereich der Oxalatfällung bereits Kalziumphosphat ausfällt. Häufig wird Thorium an Lanthanfluorid mitgefällt. Lanthanverbindungen sind aber nicht ganz unproblematisch, da oft Thorium mitvergesellschaftet ist. Außerdem muss Thorium bei der Kopräzipitation mit Fluoriden gegenüber dem in hoher Konzentration vorliegenden Kalziums konkurrieren. Bei der Mitfällung von Thorium an Iodaten ist zu beachten, dass Zirkoniumsalze aufgrund der Phosphatkonzentration zur Mitfällung nicht eingesetzt werden können, da die Löslichkeit von Zirkoniumphosphat sehr viel geringer ist als die von Zirkoniumiodat. Auch kann auf das mit Iodaten schwerlösliche Hafnium nicht zurückgegriffen werden, da Hafnium häufig mit Thorium vergesellschaftet ist.

### 6.2.1 Phosphatmitfällung

Durch Zugabe von  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  zur aufgelösten Knochenasche soll überprüft werden, ob es zu einem Impfkristall-Effekt durch den entstehenden  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ -Niederschlag kommt und das ebenfalls schwerlösliche  $\text{Th}(\text{PO}_4)_4$  mitgefällt werden kann.

- 1) 50 g Knochenasche (vgl. **Kapitel 2.3**) werden mit ca. 0,5 L  $\text{HNO}_3$  (3 M) in Lösung gebracht und mit  $^{229}\text{Th}$ -Tracerlösung (0,03 Bq) versetzt. Anschließend werden 0,5 g  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  zur Fällung von  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$  hinzugefügt.
- 2) Die Emulsion wird 30 min lang gerührt und portionsweise 5 min lang mit 4000 Umdrehungen pro Minute (UpM) zentrifugiert. Der Überstand wird kumulativ gesammelt. Zum Niederschlag fügt man jeweils die nächste Portion hinzu und zentrifugiert erneut. Vom gesammelten Überstand wird  $\frac{1}{5}$  der Lösung entnommen und nach der Analysenvorschrift **2.4.3** ohne die Schritte für eine Radiummitfällung aufbereitet.
- 3) Der Rückstand wird mit wenig 3 M  $\text{HNO}_3$  gewaschen und mit ca. 20 mL konzentrierter Flusssäure in Lösung gebracht. Es tritt eine leichte Trübung durch unlösliche Fluoride wie  $\text{CaF}_2$  oder  $\text{ThF}_4$  auf.
- 4) Durch Zugabe von 5 mL 3 M  $\text{HNO}_3$  / 1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung wird Aluminiumfluorid zur Trägerung von  $\text{ThF}_4$  ausgefällt. Die löslichen Bestandteile können nach dem Zentrifugieren (4000 UpM, 5 min) verworfen werden. Der Rückstand wird mit 5 mL 1 M  $\text{HNO}_3$  nachgewaschen.

- 5) Der Niederschlag wird mit 20 mL konzentrierter Salpetersäure aufgeschlämmt und zur Trockene eingeengt. Anschließend wird der Rückstand mit 100 mL 3 M HNO<sub>3</sub> / 1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung unter leichter Erwärmung wieder in Lösung gebracht. Die Bestimmung der Aktivität der Thoriumnuklide erfolgt nach der Analysenvorschrift **2.4.3** ohne die Schritte für eine Radiummitfällung.

Auf dem erhaltenen  $\alpha$ -Dünnschichtpräparat konnte  $\alpha$ -spektrometrisch keine Aktivität über der Nachweisgrenze gemessen werden. Die chemische Ausbeute betrug 0 %.

### 6.2.2 Fluoridmitfällung

Das in der Knochenaschenlösung enthaltene Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dient als Trägersubstanz. Durch Zugabe von Flusssäure soll Thorium mit dem schwerlöslichen CaF<sub>2</sub> mitgefällt werden.

- 1) 50 g Knochenasche (vgl. **Kapitel 2.3**) werden mit ca. 0,5 L HNO<sub>3</sub> (3 M) in Lösung gebracht und mit <sup>229</sup>Th-Tracerlösung (0,03 Bq) versetzt. Anschließend werden 10 mL 40 %ige HF zur Fällung von CaF<sub>2</sub> hinzugefügt.
- 2) Die Emulsion wird 30 min lang gerührt und portionsweise zentrifugiert (4000 UpM, 5 min). Der Überstand wird kumulativ gesammelt. Zum Niederschlag gibt man jeweils die nächste Portion hinzu und zentrifugiert erneut. Vom gesammelten Überstand wird  $\frac{1}{5}$  der Lösung entnommen und nach der Analysenvorschrift **2.4.3** ohne die Schritte für eine Radiummitfällung aufbereitet.
- 3) Der Rückstand wird mit wenig 3 M HNO<sub>3</sub> gewaschen, tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure zupipettiert und gekocht, bis weißer Dampf entsteht.
- 4) Durch Zugabe von 100 mL 3 M HNO<sub>3</sub> / 1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung lösen sich alle leichtlöslichen Sulfate. Schwerlösliches CaSO<sub>4</sub> wird durch Zentrifugieren (4000 UpM, 5 min) abgetrennt. In der klaren Lösung wird nach Analysenvorschrift **2.4.3**, ohne Berücksichtigung der Schritte für die Radiumbestimmung, die Aktivitäten der Thoriumisotope bestimmt.

Auf dem erhaltenen  $\alpha$ -Dünnschichtpräparat konnte  $\alpha$ -spektrometrisch keine Aktivität über der Nachweisgrenze gemessen werden. Die chemische Ausbeute betrug 0 %.

### 6.2.3 Iodatmitfällung

Thorium lässt sich aus 6 M HNO<sub>3</sub> zusammen mit Zirkonium als Iodat mitfällen.<sup>34</sup>

- 1) 0,5 L HNO<sub>3</sub> (6 M) werden mit <sup>229</sup>Th-Tracerlösung (0,03 Bq) versetzt. Unter Röhren werden des Weiteren 7 g KIO<sub>3</sub> hinzugefügt.
- 2) Zur Fällung des Iodatniederschlags wird eine Lösung aus 1,7 g ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O und 15 mL 2 M HCl beigemischt.
- 3) Die Emulsion wird 30 min lang gerührt und portionsweise zentrifugiert (4000 UpM, 5 min). Der Überstand wird verworfen. Zum Niederschlag fügt man jeweils die nächste Portion hinzu und zentrifugiert erneut. Das Präzipitat wird anschließend mit konz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / konz. HNO<sub>3</sub> aufgeschlämmt und zum Sieden gebracht. Dadurch wird das Iodat zu Iod reduziert und es entweicht Iod als lilafarbenes Gas.
- 4) Nun wird solange konz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / konz. HNO<sub>3</sub> portionsweise zugegeben, bis kein Iod mehr austritt. Abschließend wird die Lösung zur Trockene eingeengt.
- 5) Der Rückstand wird in 100 mL 3 M HNO<sub>3</sub> / 1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung aufgenommen und die Aktivitäten der Thoriumisotope nach Analysenvorschrift **2.4.3** bestimmt, ohne jedoch die Schritte der Radiumbestimmung zu berücksichtigen.

Auf dem erhaltenen  $\alpha$ -Dünnschichtpräparat konnte  $\alpha$ -spektrometrisch 52 % der Aktivität des zugegebenen Ausbeutetracers gemessen werden.

Diese Methode kann jedoch nicht auf die menschliche Knochenaschenlösung, die in 6 M HNO<sub>3</sub> gelöst wurde, übertragen werden. Aufgrund der anwesenden Phosphationen fällt nicht Zr(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> aus, sondern schwerlösliches Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Deshalb werden 5 mL Silbernitratlösung (1 M) anstelle einer zirkoniumhaltigen Lösung als Trägerreagens verwendet. Silber bildet sowohl in 6 M, als auch in 3 M HNO<sub>3</sub> schwerlösliches Silberiodat.

- 1) 50 g Knochenasche (vgl. **Kapitel 2.3**) werden mit ca. 0,5 L HNO<sub>3</sub> (3 M) in Lösung gebracht und mit <sup>229</sup>Th-Tracerlösung (0,03 Bq) versetzt. Unter Röhren werden des Weiteren 7 g KIO<sub>3</sub> hinzugefügt.
- 2) Zur Fällung des Iodatniederschlags werden 5 mL Silbernitratlösung (1 M) dazugegeben.

- 3) Die Emulsion wird 30 min lang gerührt und portionsweise zentrifugiert (4000 UpM, 5 min). Der Überstand wird kumulativ gesammelt. Zum Niederschlag fügt man jeweils die nächste Portion hinzu und zentrifugiert erneut. Vom gesammelten Überstand wird  $\frac{1}{5}$  der Lösung entnommen und nach der Analysenvorschrift **2.4.3** ohne die Schritte für eine Radiummitfällung analysiert.
- 4) Der Niederschlag wird mit konz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  / konz.  $\text{HNO}_3$  aufgeschlämmt und zum Sieden gebracht. Dadurch wird das Iodat zu Iod reduziert. Neben dem Entweichen von Iod als lilafarbenes Gas, entsteht auch unlösliches gelbliches Silberiodid. Es wird solange konz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  / konz.  $\text{HNO}_3$  portionsweise zugegeben, bis kein Iod mehr entweicht. Abschließend wird die Lösung zur Trockene eingeengt, tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure zupipettiert und gekocht, bis weißer Dampf entsteht.
- 5) Durch Zugabe von 100 mL 3 M  $\text{HNO}_3$  / 1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung lösen sich alle leichtlöslichen Sulfate. Schwerlösliches  $\text{Ag}_2(\text{SO}_4)_2$  wird durch Zentrifugieren (4000 UpM, 5 min) abgetrennt. In der klaren Lösung wird nach Analysenvorschrift **2.4.3**, ohne Berücksichtigung der Schritte für die Radiumbestimmung, die Aktivitäten der Thoriumisotope bestimmt.

Auf dem erhaltenen  $\alpha$ -Dünnschichtpräparat konnte  $\alpha$ -spektrometrisch keine Aktivität über der Nachweisgrenze gemessen werden. Die chemische Ausbeute betrug 0 %.

### **6.3 Ionenaustauscherchromatographie**

Sowohl Kationen- als auch Anionenaustauscher eignen sich prinzipiell für die Abtrennung von Thorium. In wässrigen Lösungen kommt Thorium nur als  $\text{Th}^{4+}$  vor. Durch Zusatz von Nitrat bildet Thorium zunächst den neutralen Nitratkomplex  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Eine weitere Erhöhung der Nitratkonzentration führt zur Bildung des zweifach negativen Nitratkomplexes  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-1,2}$ .

#### **6.3.1 Anionentauscher<sup>5,6,7</sup>**

- 1) 15 g Dowex 1X8 (Anionentauscher) werden in 50 mL 8 M  $\text{HNO}_3$  aufgeschlämmt und für 2 h darin gequellt. Das gequollte Harz wird in eine Glassäule ( $\varnothing$  1,5 cm) mit Fritte (G3) überführt. Wenn sich das Harz abgesetzt hat, schließt man das

Säulenbett mit Glaswolle ab (Schichthöhe: ca. 1 cm). Überflüssiges Lösungsmittel wird abgelassen und die Säule mit einem 50 mL Reservoir erweitert.

- 2) In weiteren 200 mL 8 M HNO<sub>3</sub> werden 50 g Knochenasche aufgelöst und auf die Säule in 50 mL Portionen aufgebracht. Die Fließgeschwindigkeit soll 1 – 2 mL/min betragen und muss je nach Viskosität der Probe durch das Anlegen von Gasdruck eingestellt werden.
- 3) Sobald die komplette Probenlösung durchgelaufen ist, wird mit 100 mL 8 M HNO<sub>3</sub> nachgewaschen (Fließgeschwindigkeit < 10 mL/min).
- 4) Nacheinander wird mit 150 mL 0,5 M HNO<sub>3</sub> und 150 mL 9 M HCl bei einer Fließgeschwindigkeit von maximal 4 mL/min eluiert.
- 5) Die beiden Eluate werden vereinigt und zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in 10 mL 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommen. Anschließend wird nach den Schritten 9 – 13 der Analysenvorschrift **2.4.3** fortgefahren.

Auf dem erhaltenen  $\alpha$ -Dünnschichtpräparat konnte  $\alpha$ -spektrometrisch keine Aktivität über der Nachweisgrenze gemessen werden. Die chemische Ausbeute betrug 0 %.

### 6.3.2 Kationentauscher<sup>5,8</sup>

- 1) 60 g Dowex 50 W X8 (Kationentauscher) werden in 100 mL 3 M HCl aufgeschlämmt und für 2 h gequellt. Das gequollte Harz wird in eine Glassäule ( $\varnothing$  1,5 cm) mit Fritte (G3) überführt. Wenn sich das Harz abgesetzt hat, schließt man das Säulenbett mit Glaswolle ab (Schichthöhe: ca. 1 cm). Überflüssiges Lösungsmittel wird abgelassen und die Säule mit einem 50 mL Reservoir erweitert.
- 2) In weiteren 500 mL 3 M HCl werden 50 g Knochenasche aufgelöst und auf die Säule in 50 mL Portionen aufgetragen. Die Fließgeschwindigkeit soll maximal 2,5 mL/min betragen und muss je nach Viskosität der Probe durch das Anlegen von Gasdruck eingestellt werden.
- 3) Sobald die komplette Probenlösung durchgelaufen ist, wird mit 300 mL 3 M HCl bei gleich bleibender Fließgeschwindigkeit nachgewaschen.
- 4) Nacheinander wird mit 300 mL 1,5 M Ammoniumlactatlösung und 300 mL 9 M HCl bei einer Fließgeschwindigkeit von 2,5 mL/min eluiert.

- 5) Die beiden Eluate werden vereinigt und zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird für 4 h bei 650 °C im Muffelofen verascht und nach Erkalten in 10 mL 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommen. Anschließend wird nach den Schritten 9 – 13 der Analysenvorschrift **2.4.3** fortgefahren.

Auf dem erhaltenen  $\alpha$ -Dünnschichtpräparat konnte  $\alpha$ -spektrometrisch keine Aktivität über der Nachweisgrenze gemessen werden. Die chemische Ausbeute betrug 0 %.

#### **6.4 Flüssig-Flüssig-Extraktion**

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde nach der Messanleitung des Bundesamtes für Umwelt (BMU) zur Bestimmung von Thorium in Lebensmitteln durchgeführt.<sup>9</sup> Genauso wie bei der üblichen Behandlung der Knochenproben werden die Lebensmittel zunächst verascht und dann in verdünnter Salpetersäure aufgenommen. Abweichend vom Probenaufschluss bei Knochen, werden von der Aufschlusslösung der Lebensmittel zunächst andere Radionuklide abgetrennt. Die dabei abfallende thoriumhaltige Lösung wird zur weiteren Bearbeitung eingedampft und dann in 4 M HNO<sub>3</sub> aufgenommen.

- 1) 5,8 g Trioctylphosphinoxid werden in 50 mL Cyclohexan gelöst und nacheinander mit 30 mL 6 M HNO<sub>3</sub> und 30 mL 0,1 M HNO<sub>3</sub> gewaschen.
- 2) Parallel dazu werden 50 g Knochenasche in 0,5 L 3 M HNO<sub>3</sub> in Lösung gebracht. Durch Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung wird ein pH-Wert von 0,9 eingestellt.
- 3) In einem 1 L Schütteltrichter werden die beiden Lösungen dann vereinigt und 20 min geschüttelt.
- 4) Die wässrige, untere Phase wird verworfen. Die organische obere Phase wird dreimal mit 0,1 M HNO<sub>3</sub>, ohne zu schütteln, geschwenkt. Die jeweiligen wässrigen Waschlösungen werden ebenfalls verworfen.
- 5) Die Thorium-Rückextraktion aus der organischen Phase wird mit 3 M Ammoniumcarbonatlösung durchgeführt. Mit jeweils 20 mL Ammoniumcarbonatlösung (3 M) wird neunmal für je 10 min rückextrahiert. Die wässrigen Phasen werden nach der Abtrennung von der organischen Phase kumulativ gesammelt.

- 6) Die vereinigten rückextrahierten Fraktionen werden mit 100 mL Cyclohexan 5 min geschüttelt. Die organische Phase wird verworfen, die wässrige Phase mit 1 mL NaHSO<sub>4</sub>-Lösung (1 M) versetzt und zur Trockene eingedampft.
- 7) Der Rückstand wird mehrmals mit 65 %iger HNO<sub>3</sub> und 30 %iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> befeuchtet und abgeraucht, bis er frei von organischen Bestandteilen ist.
- 8) Der gereinigte Rückstand wird in 10 mL 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommen. Im Weiteren wird nach den Schritten 9 – 13 der Analysenvorschrift **2.4.3** fortgefahren.

Auf dem erhaltenen  $\alpha$ -Dünnschichtpräparat konnte  $\alpha$ -spektrometrisch keine Aktivität über der Nachweisgrenze gemessen werden. Die chemische Ausbeute betrug rund 5 %.

## 6.5 *Upscaling der Extraktionschromatographie*

Die Trennung der Radionuklide basiert bei der Extraktionschromatographie auf der Verteilung der Kationen zwischen organischer und wässriger Phase. Der Extraktant (organische Phase) ist dabei auf der Oberfläche und in den Poren eines inerten Trägermaterials adsorbiert und agiert als stationäre Phase.<sup>10</sup>

**Tabelle 6.1** Anreicherungserfolg der Extraktionschromatographie in Abhängigkeit des Probenvolumens bzw. Probenmenge

Proben-bezeichnung	Proben-menge [g]	aufgelöst in [mL] 3 M HNO <sub>3</sub>	Chemische Ausbeute [%]	erfasste Probenmenge [g] $m_E = m \cdot \eta_{\text{chem}}$
GS 337/07	10	100	51,8	5,18
	20	150	41,2	8,24
	30	200	36,8	11,04
GS 14967/07	10	100	79,6	7,96
	30	200	30,1	9,03
	50	350	9,3	4,65
GS 8389/07	10	100	71,1	7,11
	20	150	57,1	11,42
	25	200	32,7	8,18

$m_E$  = erfasste Probenmenge,  $m$  = eingesetzte Probenmenge,  $\eta_{\text{chem}}$  = chemische Ausbeute

In Abhängigkeit des Probenvolumens bzw. der Probenmenge wurde die chemische Ausbeute der gesamten Analyse zur Herstellung des  $\alpha$ -Dünnsschichtpräparats untersucht. Nachdem die jeweilige Menge Knochenasche in Lösung gebracht worden war, folgten die Schritte 2 – 13 der Analysenvorschrift **2.4.3**, wobei die Waschlösungen sowie das Probeneluat nicht gesammelt, sondern verworfen wurden. Als Tracer wurde bei diesen Proben noch  $^{227}\text{Ac}$ ( $^{227}\text{Th}$ ) zugegeben. Aufgrund der Verteilung der Kationen zwischen organischer und anorganischer Phase ist der Anreicherungserfolg abhängig vom Probenvolumen (**Tabelle 6.1**).

Die rasche Abnahme der chemischen Ausbeute deutet auf einen ungünstigen Verteilungskoeffizienten zwischen organischer und wässriger Phase hin. Im Folgenden wurde geprüft, ob diese Abnahme durch eine Anhebung der Trennstufenhöhe entgegengewirkt werden kann. Die Säulenlänge wurde durch Verwendung einer unmittelbar an die TOPO-Säule nachgeschalteten, zusätzlichen TOPO-Säule erweitert. Die TOPO-Säulen sind hauptsächlich für die Anreicherung von Thorium verantwortlich. Die darauf folgende TEVA-Säule dient im Wesentlichen der Aufreinigung. Zusätzlich wurde noch eine zweite apparative Veränderung vorgenommen. Zum Abschließen des Säulenbetts der ersten TOPO-Säule, wurde Glaswolle anstelle einer Fritte verwendet. Durch die Glaswolle wird das Säulenbett, infolge der darüber stehenden Flüssigkeitssäule, nicht so stark komprimiert, sodass etwaige, sich kumulierende Schwebstoffe, nicht einen Verschluss der Fritte begünstigen können. Die Analysen wurden nach der Analysenvorschrift **2.4.3** durchgeführt mit einer einzigen Ausnahme, dass zur gelösten Knochenasche (3 M HNO<sub>3</sub>) kein Aluminiumnitrat hinzugefügt wurde. Dadurch wird eine zusätzliche Erhöhung der Viskosität der Lösung vermieden.

Die erfasste Probenmenge konnte durch eine Steigerung der Probenmenge auf 50 – 100 g und unter Verwendung einer zweiten TOPO-Säule um den Faktor 2 – 3 verbessert werden (**Tabelle 6.2**). Ein linearer Zusammenhang zwischen verwandelter Probenmenge und erfasster Probenmenge wäre zwar wünschenswert, aber ohne den Einsatz einer zweiten TOPO-Säule bei einer Probenmenge von mehr als 30 g eingesetzter Knochenasche (vgl. **Tabelle 6.1**) nicht zu bewerkstelligen. Ferner scheint Aluminiumnitrat für den Anreicherungserfolg nicht maßgeblich zu sein.

Um die Fließgeschwindigkeit nicht bei beiden Säulen regulieren zu müssen, wurde die oben beschriebene Säulenerweiterung insoweit abgeändert, dass die erste TOPO-Säule direkt auf die zweite TOPO-Säule mittels einem Adapterstück aufgesetzt

wurde und somit die Fließgeschwindigkeit beider Säulen gleichzeitig gesteuert werden kann.

**Tabelle 6.2** Anreicherungserfolg der Extraktionschromatographie in Abhängigkeit des Probenvolumens bzw. der Probenmenge nach der Säulenerweiterung

Proben-bezeichnung	Proben-menge [g]	aufgelöst in [mL] 3 M HNO <sub>3</sub>	Chemische Ausbeute [%]	erfasste Probenmenge [g] $m_E = m \cdot \eta_{chem}$
GS 0095/07	10*	100	61,3	6,13
	100	750	14,0	14,00
GS 14967/07	10*	100	79,6	7,96
	90	650	27,6	24,84
GS 14267/07	10*	100	56,4	5,64
	50	350	23,1	11,55

$m_E$  = erfasste Probenmenge,  $m$  = eingesetzte Probenmenge,  $\eta_{chem}$  = chemische Ausbeute

\* nach oben (Tabelle 6.2) beschriebener, ungekoppelter Methode analysiert

**Tabelle 6.3** Anreicherungserfolg der Extraktionschromatographie in Abhängigkeit des Probenvolumens bzw. Probenmenge nach gekoppelter Säulenerweiterung

Proben-bezeichnung	Proben-Menge [g]	aufgelöst in [mL] 3 M HNO <sub>3</sub>	Chemische Ausbeute [%]	erfasste Probenmenge [g] $m_E = m \cdot \eta_{chem}$
GS 1249/08	40	250	13,8	5,52
GS 1452/06	60	400	11,2	6,72
2/5 285 83w	80	550	18,1	14,48
GS 1655/07	50	350	5,7	2,85
GS 18102/07	50	350	3,1	1,55
GS 16110/07	70	450	7,5	5,25

$m_E$  = erfasste Probenmenge,  $m$  = eingesetzte Probenmenge,  $\eta_{chem}$  = chemische Ausbeute

Die gesteigerten, erfassten Probenmengen der ungekoppelten Säulenerweiterung (**Tabelle 6.2**) konnten nicht reproduziert werden. Die chemischen Ausbeuten verringerten sich ähnlich wie bei den Versuchen mit nur einer zur Anreicherung verwendeten TOPO-Säule. Durch die Verknüpfung der beiden TOPO-Säulen konnte

jedoch eine Reduzierung der Fließgeschwindigkeit in der ersten TOPO-Säule beobachtet werden.

## 6.6 Technische Daten

Die folgenden verwendeten Chemikalien vom Reinheitsgrad „zur Analyse“ wurden von der Firma *Merck* ([www.merck-chemicals.de](http://www.merck-chemicals.de)) bezogen: Salzsäure (32 %), Salpetersäure (65 %), Schwefelsäure (95 – 97 %), Flusssäure (40 %), Ammoniak (25 %), Wasserstoffperoxid (30 %),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$   $\text{NaHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und Tri-n-octylphosphinoxid. Eine 90 % reine DL-Milchsäure wurde bei der Firma *Fluka* ([www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)) erworben. Von der Firma *Applichem* ([www.applichem.de](http://www.applichem.de)) wurde lebensmittelreines Ammoniumcarbonat beschafft. Cyclohexan (99,5 %, p.A.) wurde von der Firma *Acros* ([www.acros.com](http://www.acros.com)) bezogen. Alle Verdünnungen und Lösungen wurden mit bidest. Wasser selbst hergestellt.

Die Ionentauscherharze Dowex 50 WX8 (200 – 400 mesh) und Dowex 1X8 (100 – 200 mesh) stammen von der Firma *Serva* ([www.serva.de](http://www.serva.de)).

Bei der verwendeten Zentrifuge handelt es sich um ein Gerät der Firma *Hermle* ([www.hermle-labortechnik.de](http://www.hermle-labortechnik.de)) vom Typ Z300.

Der Ausbeutetracer  $^{229}\text{Th}$  stammt aus dem Bestand der Universität Regensburg und wurde der Universität Regensburg vom Kernforschungszentrum Karlsruhe überlassen. Die angegebenen Aktivitäten wurden  $\gamma$ -spektrometrisch bzw.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -spektrometrisch bestätigt.

PE-Säulen ( $\varnothing$  9 und 13 mm), Säulenadapter, Absperrhähne, Fritten ( $\varnothing$  9 und 13 mm), sowie die Plattform VacMaster-10 sind von der Firma *Biotage* ([www.biotage.com](http://www.biotage.com)).

Die benutzten Glassäulen mit G3-Fritte (Länge : 20 cm, Innendurchmesser : 1,5 cm) wurden in der Glaswerkstatt der Universität Regensburg angefertigt.

Thorium wurde in einem Octête Spektrometer (Octête Plus) mit 8 Alphakammern und ionenimplantierten Siliziumdetektoren (U-037-1200-AS) der Firma *Ortec* ([www.ortec-online.com](http://www.ortec-online.com)) detektiert.

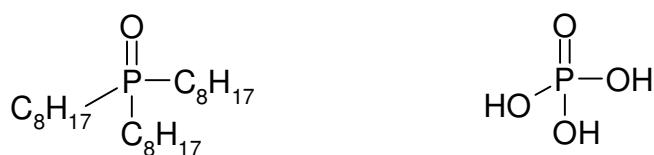
## 6.7 Diskussion

Thoriumionen bilden für gewöhnlich schwerlösliche Salze mit Fluoriden, Iodaten und Phosphaten. Da die jeweiligen Löslichkeitsprodukte in den einschlägigen Tabellenwerken nicht verfügbar waren, wurden Mitfällungsversuche mit den oben genannten Anionen ohne Überprüfung der Plausibilität durchgeführt. Aus keiner der Mitfällungsreaktionen resultierte ein  $\alpha$ -Dünnschichtpräparat auf dem Thorium nachgewiesen werden konnte. Stattdessen konnte Thorium jedoch in der Aufschlusslösung der Knochenasche gefunden werden. Sofern vom Zirkoniumphosphat kein Impfeffekt ausgeht, kann Thorium prinzipiell nicht mitgefällt werden, da bereits Phosphat als undissozierte Phosphorsäure im Überschuss vorliegt. Die Kopräzipitation von Thorium mit Fluoriden wird vom Bundesamt für Umwelt (BMU) zur Anreicherung von Thorium in Abwässern erfolgreich angewandt.<sup>11</sup> Abhängig von der jeweiligen lokalen Wasserhärte, kann von der Anwesenheit von Kalziumionen in diesen Abwasserproben ausgegangen werden. Der Messanleitung des BMUs folgend ist das Löslichkeitsprodukt von  $\text{ThF}_4$  in Abwasser kleiner als das von  $\text{CaF}_2$ . Die Mitfällung von  $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$  in 6 M  $\text{HNO}_3$  zur Abtrennung von anderen Metallen (außer Hf, Zr und Ce) wurde bereits im Lehrbuch *Hollemann/Wiberg*<sup>4</sup> beschrieben. Die Ergebnisse der Mitfällungsversuche implizieren folgende Erkenntnis: Thorium liegt in der Aufschlusslösung der Knochenasche nicht als Nitratkomplex vor, da sogar bei noch höheren Nitratkonzentrationen Thorium als Iodat gefällt werden kann. Die Kopräzipitation von Thorium mit Fluoriden wird normalerweise in salpetersaurem Milieu durchgeführt. Es lässt sich ebenfalls schlussfolgern, dass Thorium in der Aufschlusslösung von Knochenasche nicht als Nitratkomplex vorliegt und somit in der Lösung verbleibt.

Eine Akkumulierung konnte auch mit dem Anionentauscher bzw. dem Kationentauscher nicht erzielt werden. Bei der Verwendung der beiden Ionentauscher handelt es sich um bereits etablierte Anreicherungsverfahren, sodass eine starke Bindung von Thorium auf dem Harz und dadurch ausbleibende Elution ausgeschlossen werden kann. Folglich wird Thorium auf dem jeweiligen Ionentauscher nicht fest genug gebunden und während der Probenauftragung bzw. des Waschschriftenbereits eluiert. Ursachen dafür könnten zum einen konkurrierende Ionen im Überschuss sein, zum anderen wäre auch das Vorliegen eines neutralen Thoriumkomplexes eine plausible Erklärung für die ermittelten Ergebnisse der Ionenaustauscherchromatographie.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion zielt auf eine Anreicherung des Analyten infolge eines vorteilhaften Verteilungskoeffizienten zwischen den beiden Phasen zugunsten des Extraktionsmittels ab. Die Anwendung der etablierten Extraktion auf Knochenasche resultiert in einer chemischen Ausbeute von ungefähr 5 %. Folglich ist Trioctylphosphinoxid als Extraktionsmittel bei der zugrunde liegenden Matrix ungeeignet.

Die Experimente zum Upscaling der Extraktionschromatographie führen aufgrund des gleichen Trennprinzips wie bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion zu ähnlichen Ergebnissen. Bei Steigerung der Probenmenge bzw. des Probenvolumens verringert sich jeweils die chemische Ausbeute (vgl. **Tabelle 6.1**). Größere erfasste Probenmengen (vgl. **Tabelle 6.2**) konnten durch Anhebung der Trennstufenhöhe mittels Verlängerung der Säule unter Beibehaltung von größeren Probenmengen und Probenvolumina erzielt werden. Der Verzicht auf Aluminiumnitrat zur Vermeidung einer erhöhten Viskosität der Probenlösung, hatte keinen erkennbaren Einfluss auf die Abtrennung von Thorium. Geringe chemische Ausbeuten treten auf, wenn die Fließgeschwindigkeit bei der Probenauftragung zu niedrig ist (vgl. **Tabelle 6.3**). Längere Kontaktzeiten der organischen Extraktionsphase und der wässrigen Probenlösung führen vermutlich zu einer exakteren Einstellung des Verteilungsgleichgewichts. Analog zur Flüssig-Flüssig-Extraktion resultieren daraus nur geringe chemische Ausbeuten.



**Abbildung 6.1** Vergleich der Strukturformeln von Trioctylphosphinoxid (links) und Phosphorsäure (rechts)

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse aus den Experimenten zur Anreicherung der Thoriumnuclide gelangt man zu der Schlussfolgerung, dass Thorium von einem Ligand komplexiert werden muss, der die Löslichkeit aller schwerlöslichen Thoriumsalze zur Folge hat. Außerdem bildet dieser Ligand mit Thorium keinen genügend stark geladenen Komplex, der an Ionentauscher bindet und die Affinität von Trioctylphosphinoxid (TOPO) signifikant reduziert. Bei diesem Ligand dürfte es sich um undissozierte Phosphorsäure oder eine ihrer Modifikation handeln, die nach Probenaufschluss in hoher Konzentration vorliegt. Der Grund der stark verringerten

Affinität von TOPO wird deutlich, wenn man die Struktur von TOPO mit der von Phosphorsäure vergleicht (**Abbildung 6.1**). Die funktionelle Sauerstoffgruppe ist bei beiden Molekülen identisch, sodass die vierwertigen Thoriumionen von der Phosphorsäure aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit bevorzugt komplexiert werden sollten. Über die Koordinationsgeometrie kann nur gemutmaßt werden. Neben der zu Mark<sup>12</sup> analogen oktaedrischen Koordination  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)_2$  wären noch weitere neutrale Thoriumkomplexe denkbar, wie z.B.  $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_3)_4 \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)_2$ , da ausschließlich<sup>1</sup> neutrale Metallkomplexe bei der stattfindenden Extraktion mit TOPO, extrahiert werden.

Auch im Monazitsand, dem wichtigsten Ausgangsmaterial zur Gewinnung von reinem Thorium, liegen bis zu 20 % Thorium als Phosphatsalz vor.<sup>4,13</sup> Zur Abtrennung des Thoriums von der Matrix schließt man mit heißer konzentrierter Schwefelsäure auf, löst den Aufschluss in Eiswasser und fällt in der Lösung basische Thorium-Salze durch Zugabe von Ammoniak aus.<sup>4</sup> Überträgt man das Aufschlussverfahren des Monazitsands auf Knochenasche, würde der schwefelsaure Aufschluss große Mengen an schwerlöslichem Kalziumsulfat produzieren. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse<sup>14</sup> bei der analogen Phosphorsäureherstellung aus Fluorapatit, ist anzunehmen, dass das entstandene Kalziumsulfat auch Thorium einlagert. Es entsteht der so genannte Phosphorgips. Gründliches Auswaschen der löslichen Thoriumverbindungen wäre also nicht möglich. Ferner müsste man für eine Kopplung mit der Radiumbestimmung die salpetersaure Aufschlusslösung zunächst einmal eindampfen, um den Rückstand erneut mit Schwefelsäure auskochen zu können.

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der Methode für die Bestimmung der forensischen Liegezeit einer Leiche, werden beim weiteren Vorgehen die Analysen zur Bestimmung der Aktivitäten der Thoriumnuclide mit 20 g gelöster Knochenasche durchgeführt. Dadurch halbiert sich der Einfluss des Blindwertes, wodurch eine Reduzierung der Bestimmungsunsicherheit erzielt wird. Außerdem können 20 g gelöste Knochenasche mit nur einer TOPO-Säule bewerkstelligt werden, sodass Analysenmaterial und Analysenzeit gespart werden können. Etwaige auftretende Fließgeschwindigkeits- und Viskositätsprobleme werden zudem vermieden. Aus den gewonnenen Ergebnissen kann die Erkenntnis gezogen werden, dass die Verwendung von 20 g Knochenasche zu einer soliden Erhöhung der erfassten Probenmenge führt. Die chemische Ausbeute beläuft sich bei der gekoppelten, mit 20 g Knochenasche durchgeföhrten Bestimmung von Thorium im Mittel, auf etwa 50 %.

## 6.8 Referenzen

- [1] Kluge, S.: *Messung von Thorium mit Hilfe der alphaspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse nach extraktionschromatographischer Abtrennung von der Probenmatrix*, Dissertation, Universität Regensburg, (1997).
- [2] Godoy, J. M.: *Entwicklung einer Analysenmethode für die Bestimmung von U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226, Pb-210 und Po-210 und ihre Anwendung auf Umweltproben*, KFK Bericht 3502, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, (1983).
- [3] Strähle, J., Schweda, E.: Jander/Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Hirzel S., Stuttgart, (2006), 16.
- [4] Holleman, A. F., Wiberg, E.: Holleman/Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, (1995), 101.
- [5] Alhassanieh, O., Abdul-Hadi, A., Ghafar, M., Aba. A.: Appl Radiat Isotopes, **51**, 493 (1999).
- [6] Wang, J.-J., Chen, I.-J., Chiu, J-H.: Appl. Radiat. Isotopes, **61**, 299 (2004).
- [7] Huff, E. A.: Anal. Chem., **37**, 533 (1965).
- [8] Geißler, V., *Analysenmethode zur Bestimmung von <sup>228</sup>Ra in Knochenasche*, Universität Regensburg, Diplomarbeit, (2007).
- [9] Bundesamt für Umwelt, Messanleitungen Umweltradioaktivität,  
[http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/strlsch\\_messungen\\_e02.pdf](http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/strlsch_messungen_e02.pdf), Zugriff am 19.01.2010.
- [10] Triskem, Prinzip der Extraktionschromatographie, [http://www.triskem-international.com/de/full\\_Extractionschromatographie.asp](http://www.triskem-international.com/de/full_Extractionschromatographie.asp), Zugriff am 19.01.2010.

- [11] Bundesamt für Umwelt, Messanleitungen Umweltradioaktivität,  
[http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/strlsch\\_messungen\\_h12.pdf](http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/strlsch_messungen_h12.pdf), Zugriff am 20.01.2010.
- [12] Markl, P.: *Methoden der Analyse in der Chemie, Extraktion und Extraktionschromatographie in der anorganischen Analytik*, Hecht et al., Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, (1972), 13.
- [13] Wikipedia, Monazit, <http://de.wikipedia.org/wiki/Monazit>, Zugriff am 20.01.2010.
- [14] Wikipedia, Phosphorgips, <http://de.wikipedia.org/wiki/Phosphorgips>, Zugriff am 20.01.2010.

## 7 Leistungsfähigkeit der Methode zur Bestimmung des PMIs

### 7.1 Einleitung

Alle erforderlichen Voraussetzungen zur Datierung des postmortalen Intervalls mit Hilfe des Verhältnisses der Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  im menschlichen Knochen sind erfüllt und wurden in **Kapitel 4** bestätigt. Die Methode kann nun hinsichtlich ihrer Richtigkeit und Genauigkeit und den damit verbundenen Einsatzmöglichkeiten zur Bestimmung der forensischen Liegezeit untersucht werden.

Die Richtigkeit der Methode hängt im Wesentlichen von der Erkennung einer Kontamination sowie eines Austrags der Analyten ab. Wird eine Kontamination festgestellt, ist es auch von Interesse, inwieweit die dadurch verursachte Verfälschung des Messergebnisses rechnerisch korrigiert werden kann. Die Verwertbarkeit der Analyse hängt aber auch von der Auswertung der erhaltenen Spektren ab. Hohe Bestimmungsunsicherheiten können Ursache von Fehlinterpretationen sein.

Hinsichtlich der Genauigkeit dieser Methode wird eine Abschätzung getroffen, welche Einflüsse die optimierte Radiumbestimmung und die Verkleinerung des Blindwertes von  $^{228}\text{Th}$  auf die resultierenden Bestimmungsunsicherheiten haben.

Des Weiteren wird eine Einschätzung gemacht, inwiefern längere forensische Liegezeiten sich nachteilig auf die Genauigkeit dieser Methode auswirken. Durch den exponentiellen Zerfall von Radium und Thorium, ziehen Abweichungen bei der Bestimmung der jeweiligen Aktivität von längeren postmortalen Intervallen eine größere Fehlerquote bei der Bestimmung des Todeszeitpunktes nach sich, als bei kürzeren postmortalen Zeiträumen. Die jeweiligen gewonnenen Erkenntnisse werden zur Einschätzung der Einsatzmöglichkeiten dieser Methode herangezogen.

### 7.2 Erkennung von kontaminiertem Probenmaterial

Prinzipiell ist der radioaktive Zerfall von  $^{228}\text{Ra}$  zu  $^{228}\text{Th}$  im menschlichen Knochen von äußeren Faktoren, wie z.B. der Temperatur oder der Witterung, nicht beeinflussbar. Es besteht jedoch die Gefahr, dass der Knochen durch Abscheidungen von Staub und Bodenmaterial auf der Knochenoberfläche mit den Analyten kontaminiert wird. Schupfner<sup>1</sup> stellte rechnerisch dar, dass bereits eine Kontamination mit 15 mg Boden

eine fehlerhafte Beurteilung bei der forensischen Liegezeit von fast 40 % zur Folge hat, wenn man vom radioaktiven Gleichgewicht zwischen  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{232}\text{Th}$  ausgeht, welches in der Regel im Boden vorherrscht. Jedoch muss der menschliche Leichnam bereits hochgradig verwest sein, damit der Knochen überhaupt frei von umgebendem Gewebe offen vorliegt und kontaminiert werden kann. Wurde der Körper in einer unverweslichen Umhüllung begraben, sollte eine Kontamination mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit nicht stattfinden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus **Kapitel 4.2** (Gehalt an Thorium im menschlichen Oberschenkelknochen), und den Annahmen und Berechnungen von Schupfner, wird durch die Bestimmung der Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  in exhumierten Knochenstücken beurteilt, inwiefern eine Kontamination durch Boden geschehen ist, und ob diese durch die Bestimmung der Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  erkannt wird. Drei exhumierte Knochenproben (BF 060921, UW 041130 und 2/5 285 83w) standen dafür zur Verfügung und wiesen alle augenscheinlich Verschmutzungen durch Staub bzw. Bodenmaterial auf. Es erfolgte weder eine physikalische durch Abwaschen der Staub- bzw. Bodenpartikel noch eine mechanische Dekontamination durch Abhobeln der vermutlich kontaminierten Oberfläche des Probenmaterials, da das Potential der Analysenmethode hinsichtlich der Erkennung von kontaminiertem Probenmaterial vorrangig beurteilt werden sollte.

**Tabelle 7.1** Vergleich der spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  und  $^{232}\text{Th}$  der untersuchten, exhumierten Knochenproben anhand einer Knochenprobe mit hoher spezifischer Aktivität von  $^{228}\text{Th}$

Proben-bezeichnung	$a(^{232}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a(^{230}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a(^{228}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$\frac{a(^{228}\text{Th})}{a(^{232}\text{Th})}$	Messze it [s]
GS 1157/06	$0,035 \pm 0,007$	$0,082 \pm 0,008$	$0,78 \pm 0,15$	20,1	617200
2/5 285 83w	$0,096 \pm 0,008$	$0,085 \pm 0,008$	$0,90 \pm 0,04$	10,7	514864
<sup>t</sup> BF 060921	$0,438 \pm 0,023$	$0,434 \pm 0,022$	$0,61 \pm 0,03$	1,4	603594
<sup>t</sup> UW 041130	$0,199 \pm 0,017$	$0,279 \pm 0,021$	$0,43 \pm 0,03$	2,2	522160

Messwerte sind nicht Blindwert-korrigiert

**Tabelle 7.2** Übersicht der gemittelten Blindwerte (siehe auch **Tabelle 1.1**)

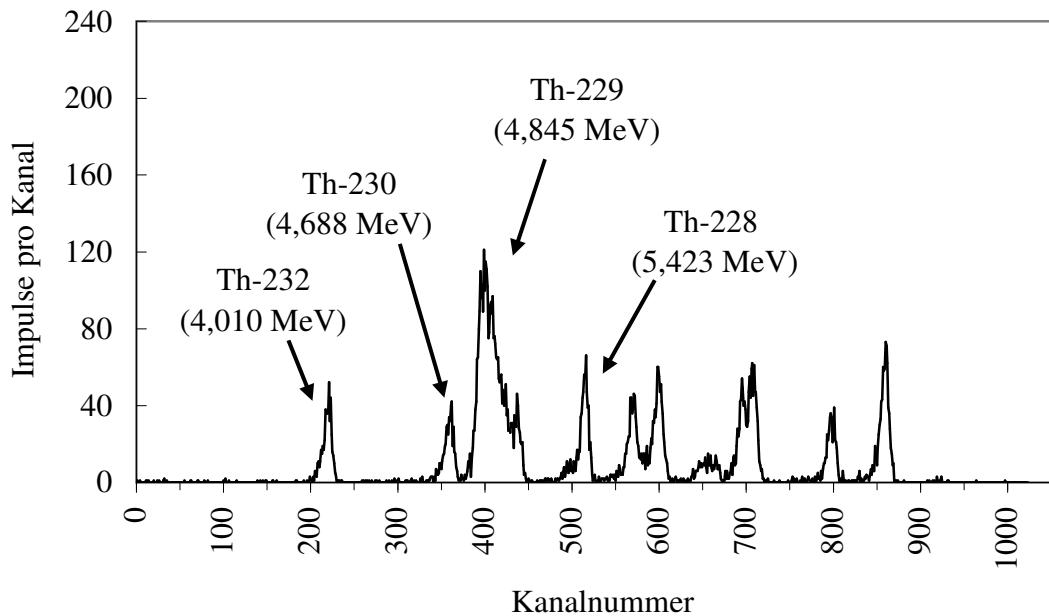
Tracer	BW	$A(^{232}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	$A(^{230}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	$A(^{228}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/Analyse]	Anzahl der Blindwerte
$^{227}\text{Ac}(^{227}\text{Th})$	1–15	$0,36 \pm 0,11$	$0,65 \pm 0,26$	$0,75 \pm 0,30$	15
$^{229}\text{Th}$	16–19	$0,24 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,20$	$0,38 \pm 0,16$	4

Im Vergleich zu den gemittelten Blindwerten und der exemplarischen, nicht aus einer Exhumierung stammenden Probe (GS 1157/06), weisen alle drei exhumierten Proben erhöhte spezifische Aktivitäten von  $^{232}\text{Th}$  auf. Zwei exhumierte Knochenproben (BF 060921, UW 041130) übersteigen sogar um mehr als das Siebenfache den Blindwert (Tracer:  $^{229}\text{Th}$ ), während die dritte Probe den Blindwert (Tracer:  $^{227}\text{Ac}(\text{ }^{227}\text{Th})$ ) nur um weniger als das Dreifache den Blindwert überschreitet. Bei allen drei Proben muss infolgedessen eine Kontamination in Betracht gezogen werden, was aufgrund der Probenherkunft (Erdgrab) auch wahrscheinlich ist.

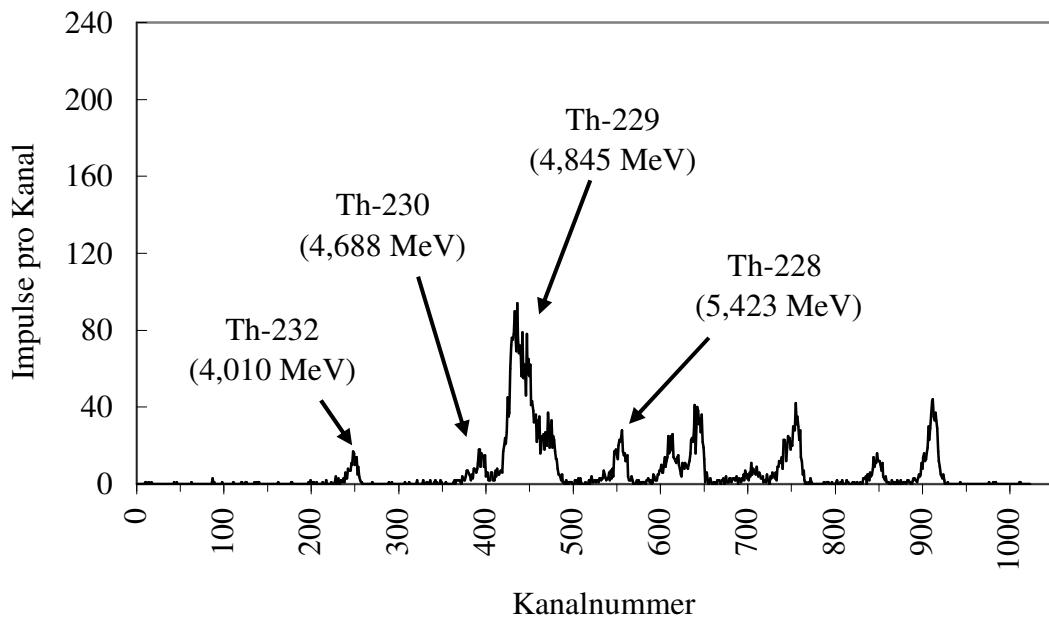
Neben der spezifischen Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  kann aber noch die spezifische Aktivität von  $^{230}\text{Th}$  als zusätzlicher Parameter zur Beurteilung einer Kontamination einbezogen werden. Die spezifischen Aktivitäten von  $^{230}\text{Th}$  in den Knochenproben BF 060921 und UW 041130 übertreffen ebenfalls den Blindwert um mehr als das Dreifache. Die Probe 2/5 285 83w weist hingegen keinen erhöhten Wert für  $a(^{230}\text{Th})$  auf. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die Proben BF 060921 und UW 041130 höchstwahrscheinlich mit Boden verschmutzt wurden, während bei der Probe 2/5 285 83w eine Kontamination nicht sicher festgestellt werden kann.

In Anbetracht der im Bereich des Blindwertes angesiedelten spezifischen Aktivität von  $^{230}\text{Th}$  der Probe 2/5 285 83w, die im Gegensatz zu den beiden anderen Proben BF 060921 und UW 041130 deutlich geringer den Blindwertes von  $^{232}\text{Th}$  überschreitet, und aufgrund der in allen 38 Knochenproben am höchsten vorkommenden spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Th}$ , muss eine erhöhte Aufnahme von Thorium zu Lebzeiten einkalkuliert werden. Im Zweifelsfall wird aber eine Probe immer als kontaminiert eingestuft werden, da eine Kontamination nicht ausgeschlossen werden kann. Bei der Probe 2/5 285 83w übersteigt der richtungweisende Parameter die spezifische Aktivität von  $^{232}\text{Th}$ , um fast dreimal den dazugehörigen Blindwert bzw. die gewöhnlichen Probenwerte.

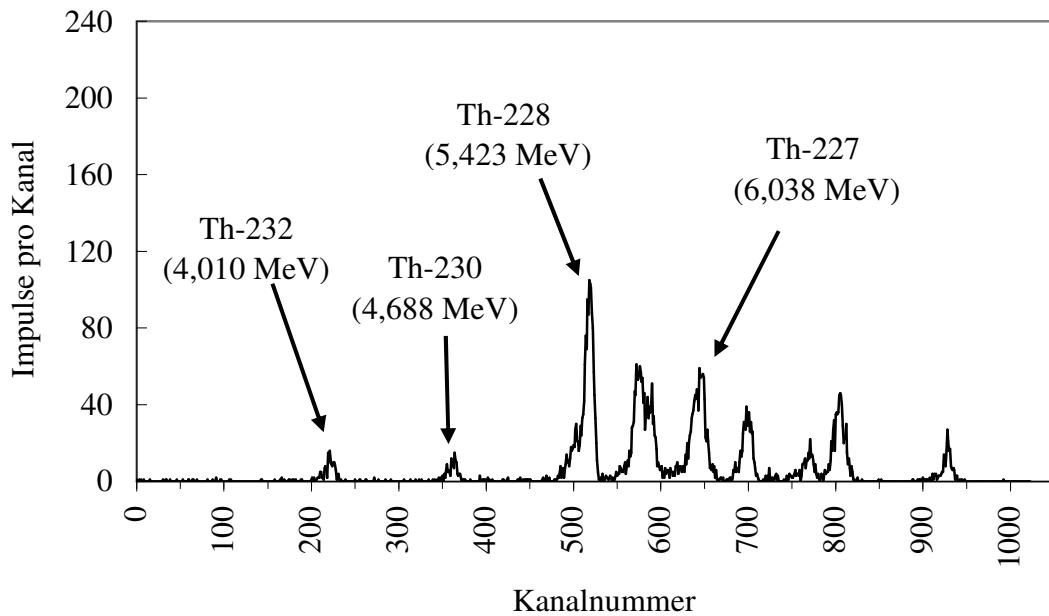
Kriterien zur Erkennung einer thoriumunabhängigen Kontamination mit Radium konnten nicht erarbeitet werden, da die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  sowie von weiteren natürlichen Radiumnukliden in menschlichen Knochen von den Ernährungsgewohnheiten der jeweiligen Personen beeinflusst wird.



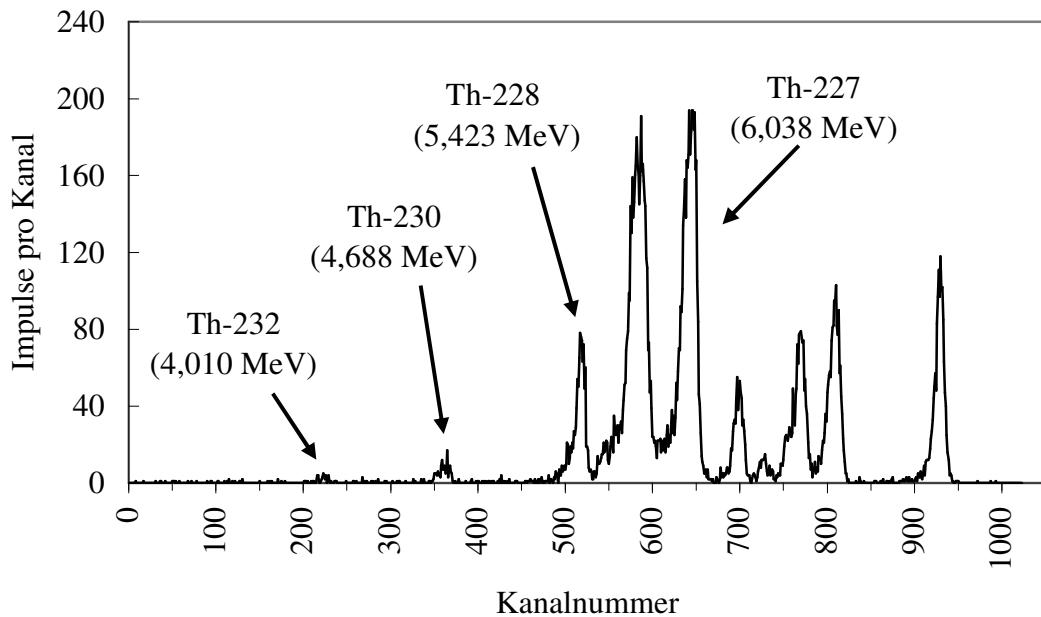
**Abbildung 7.1** Alphaspektrum der Probe BF 060921 (exhumiert); verwendeter Tracer:  $^{229}\text{Th}$ ; Messzeit ( $t_L$ ) = 603 594 s



**Abbildung 7.2** Alphaspektrum der Probe UW 041130 (exhumiert); verwendeter Tracer:  $^{229}\text{Th}$ ; Messzeit ( $t_L$ ) = 522 160 s



**Abbildung 7.3** Alphaspektrum der Probe 2/5 285 83w (exhumiert); verwendeter Tracer:  $^{227}\text{Ac}(\text{Th})$ ; Messzeit ( $t_L$ ) = 514 864 s



**Abbildung 7.4** Alphaspektrum der Probe GS 1157/06 (nicht exhumiert); verwendeter Tracer:  $^{227}\text{Ac}(\text{Th})$ ; Messzeit ( $t_L$ ) = 617 200 s

### 7.3 Auswirkungen der Methodenweiterentwicklung auf die Genauigkeit

#### 7.3.1 Einleitung

Während die ersten Knochenproben nach Methode 1 (vgl. Abbildung 2.2) analysiert wurden, um die Voraussetzungen für die forensische Liegezeitbestimmung zu bestätigen, wurde bei den darauf folgenden Knochenproben das Augenmerk auf die Minimierung der Bestimmungsunsicherheit durch die Weiterentwicklung dieser Methode gerichtet. Die wesentlichen Veränderungen sind dabei die gekoppelte Radium/Thorium-Bestimmung unter Anwendung der Bariummitfällung, die Verwendung von  $^{229}\text{Th}$  als Ausbeutetracer, sowie die Erhöhung der Probenmasse zur Bestimmung der spezifischen Aktivitäten der Thoriumnuklide. Ein zeitnaher Vergleich der unterschiedlich bestimmten spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  ist nicht zwingend erforderlich, da  $^{228}\text{Ra}$  eine genügend lange Halbwertszeit hat. Eine binnen zwei Jahren neu gemessene Aktivität ist um maximal 25 % geringer als bei der Erstmessung. Dagegen muss die Bestimmung von Thorium mit den unterschiedlichen Methoden möglichst ohne zeitliche Verzögerung erfolgen. Eine Rückdatierung kann nur mit Hilfe von komplexen und  $^{228}\text{Ra}$ -abhängigen Berechnungen erfolgen. Statistisch auftretende Abweichungen vom wahren Todeszeitpunkt hätten infolge der Halbwertszeit von  $^{228}\text{Th}$  von knapp zwei Jahren eine deutliche Verfälschung der Rückdatierung zur Folge. Dementsprechend ist der direkte Vergleich von  $\xi'_0$  und der Genauigkeit des bestimmten Todeszeitpunktes nicht sinnvoll. Die Gegenüberstellung des Verhältnisses von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt des Todes, im Fall von  $^{228}\text{Ra}$ , bzw. zum Zeitpunkt der Messung, im Fall von  $^{228}\text{Th}$ , wurde deswegen unter Beibehaltung der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  oder  $^{228}\text{Ra}$  durchgeführt.

#### 7.3.2 Auswirkungen der Radiumoptimierung auf die Genauigkeit der Methode unter Beibehaltung von $a(^{228}\text{Th})$

Anhand von 13 Knochenproben wurde die spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  jeweils mit direkter  $\gamma$ -Spektrometrie und nach erfolgter Bariummitfällung bestimmt. Unter Verwendung des radioaktiven Zerfallsgesetzes und Vernachlässigung des Zerfalls von  $^{232}\text{Th}$  wurden die Aktivitäten jeweils auf das Datum des Ablebens zurückberechnet. Problematisch ist die Entnahme von Knochenasche zwischen den beiden

$\gamma$ -spektrometrischen Messungen zur separaten Bestimmung von Thorium, wenn das vorliegende Radium inhomogen in der Knochenasche verteilt ist.

**Tabelle 7.3** Vergleich der Messwerte von  $a_0(^{228}\text{Ra})$  nach direkter Messung der Knochenasche und nach vorhergehender radiochemischer Mitfällung

Nr.	Proben-bezeichnung	$a_0(^{228}\text{Th}) * \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Direktbestimmung $a_0(^{228}\text{Ra}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Mitfällung $a_0(^{228}\text{Ra}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$t_M - t_D$ [d]
1	GS 0951/06	$0,24 \pm 0,09$	$0,53 \pm 0,22$ (242,14)	$0,38 \pm 0,36$ (111,61)	853
2	GS 1065/06	$0,11 \pm 0,08$	$0,32 \pm 0,23$ (236,09)	$0,23 \pm 0,20$ (150,23)	656
3	GS 1157/06	$0,41 \pm 0,09$	$0,89 \pm 0,40$ (316,30)	$0,72 \pm 0,26$ (169,76)	782
5	GS 1488/06	$0,13 \pm 0,05$	$0,37 \pm 0,26$ (227,83)	$0,47 \pm 0,39$ (118,42)	889
6	GS 2308/06	$0,13 \pm 0,10$	$0,35 \pm 0,15$ (198,22)	$0,16 \pm 0,21$ (170,09)	771
7	GS 0095/07	$0,10 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,24$ (217,30)	$0,34 \pm 0,20$ (170,40)	593
8	GS 0337/07	$0,08 \pm 0,06$	$0,28 \pm 0,13$ (310,25)	$0,31 \pm 0,22$ (175,12)	539
9	GS 0514/07	$0,10 \pm 0,06$	$0,34 \pm 0,19$ (180,18)	$0,35 \pm 0,29$ (130,57)	677
10	GS 3659/07	$0,10 \pm 0,08$	$0,31 \pm 0,24$ (214,94)	$0,41 \pm 0,25$ (175,45)	752
11	GS 14267/07	$0,20 \pm 0,09$	$0,61 \pm 0,44$ (169,34)	$0,35 \pm 0,25$ (150,05)	538
15	GS 1655/08	$0,16 \pm 0,15$	$0,39 \pm 0,21$ (357,44)	$0,46 \pm 0,07$ (302,36)	21
16	GS 18102/07	$0,15 \pm 0,16$	$0,34 \pm 0,23$ (313,87)	$0,35 \pm 0,11$ (250,22)	21
17	GS 18256/07	$0,33 \pm 0,22$	$0,41 \pm 0,22$ (250,92)	$0,44 \pm 0,08$ (200,04)	21

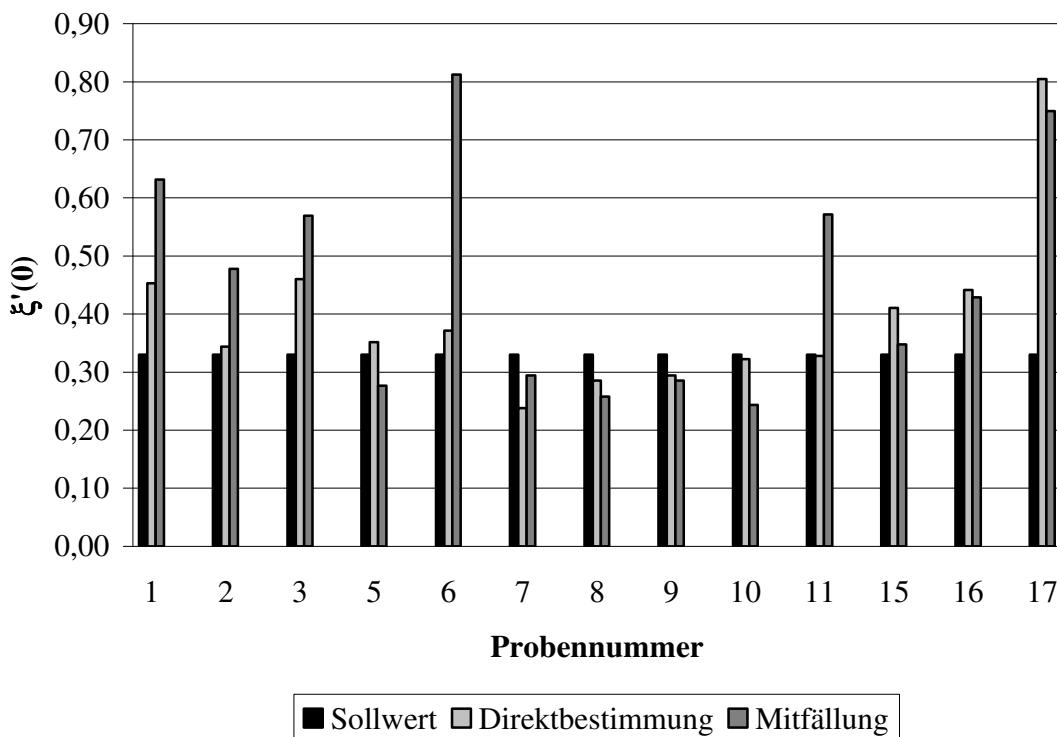
$a_0(^A\text{X})$  = berechnete spezifische Aktivität des Nuklids  $^A\text{X}$  zum Zeitpunkt des Todes;

AW = Aschenmasse;  $t_M$  = Datum der Mitfällung;  $t_D$  = Datum der Direktbestimmung;

\*Blindwert-korrigiert

Im Rahmen der teilweise recht hohen Bestimmungsunsicherheiten führen beide Bestimmungsmethoden für Radium zu deckungsgleichen spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$ . Deutliche Unterschiede von  $a(^{228}\text{Ra})$  weisen die Proben Nr. 6 und Nr. 11 auf. Sie variieren um mehr als 30 %. Sehr gute Übereinstimmungen weisen die zeitlich nah zusammen liegenden Messungen auf. Diese Werte differieren um weniger als 10 %. Die beobachteten Schwankungen können der statistischen Messunsicherheit zugeordnet

werden. Die erhaltenen Bestimmungsunsicherheiten können nicht mit der jeweiligen Bestimmungsunsicherheit der anderen Methode verglichen werden, weil sowohl die Messzeit als auch die eingesetzte Masse sich signifikant unterscheiden, wodurch die Bestimmungsunsicherheit maßgeblich geprägt ist.



**Abbildung 7.5** Vergleich des theoretisch ermittelten Wertes für  $\xi'_0$  von 0,33 mit den jeweils berechneten Werten der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden von Radium ohne Berücksichtigung der Messunsicherheit

Selbst unter Berücksichtigung der hohen Messunsicherheit ist die Präzision der beiden Methoden zur Radiumbestimmungen in ca. 70 % der Fälle hervorragend. Bei den Proben Nr. 1, 3, 6, 11 und 17 treten allerdings massive Defizite in der Genauigkeit auf, sodass hier ein sehr ungenaues postmortales Intervall ermittelt werden würde. Aufgrund der guten Präzision der Messwerte ist es jedoch wahrscheinlich, dass die Ursache der Fehleinschätzung von der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  herrührt.

### 7.3.3 Gegenüberstellung der ursprünglichen und der weiterentwickelten Bestimmungsmethode für Thorium hinsichtlich der Genauigkeit

Analog dem Prüfverfahren zur Beurteilung der Genauigkeit der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden für Radium wurden auch die jeweiligen Bestimmungsmethoden für Thorium bewertet (**Tabelle 7.4** und **Tabelle 7.5**). Aufgrund der signifikanten Auswirkung des exponentiellen Zerfallsgesetzes wurden zum Vergleich die jeweiligen Verhältnisse von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt der Messung herangezogen. Die spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  stammen aus den jeweiligen direkten Radiumbestimmungen und sind auf den Tag der Thoriumbestimmung zurückdatiert. Die Thoriummessreihen unterscheiden sich zum einen durch den Ausbeutetracer und zum anderen durch die separate bzw. die an Radium gekoppelte Bestimmung von Thorium. Bei der ursprünglichen Bestimmungsmethode handelt es sich um eine separate Bestimmung von Thorium (vgl. **Kapitel 2.4.3**) unter Verwendung von  $^{227}\text{Ac}(^{227}\text{Th})$ , während die weiterentwickelte Bestimmungsmethode nach der Analysenvorschrift **2.4.3** durchgeführt und  $^{229}\text{Th}$  als Ausbeutetracer zugegeben wurde. Der theoretische Wert  $\xi^*(t) \text{ theo.}$  berechnet sich, ausgehend vom Wert 0,33 für  $\xi^*(0)$ , analog der Gleichung (7b) (**Kapitel 1.5.2**). Als Kriterium für die Genauigkeit der Bestimmung von Thorium dient die prozentuale Abweichung  $\delta$  des durch Messung bestimmten Verhältnisses von  $\xi^*(t)$  vom erwarteten theoretischen Verhältnis  $\xi^*(t) \text{ theo.}$ .

**Tabelle 7.4** Genauigkeit der ursprünglichen Bestimmungsmethode von Thorium

Nr.	Proben-bezeichnung	$a_t(^{228}\text{Th})^*$ $\pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a_t(^{228}\text{Ra})^\circ$ $\pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$\xi^*(t) \pm 1\sigma$	$\xi^*(t)$ theo.	$\delta$ [%]	$t_T - t_M$ [d]
1	GS 0951/06	$0,30 \pm 0,11$	$0,53 \pm 0,22$	$0,57 \pm 0,25$	0,66	13,5	369
2	GS 1065/06	$0,16 \pm 0,11$	$0,32 \pm 0,23$	$0,50 \pm 0,37$	0,69	27,5	416
3	GS 1157/06	$0,70 \pm 0,15$	$0,89 \pm 0,40$	$0,79 \pm 0,74$	0,61	29,5	314
5	GS 1488/06	$0,30 \pm 0,12$	$0,37 \pm 0,26$	$0,81 \pm 0,57$	0,86	5,8	665
6	GS 2308/06	$0,14 \pm 0,11$	$0,35 \pm 0,15$	$0,40 \pm 0,20$	0,47	14,9	146
7	GS 0095/07	$0,26 \pm 0,12$	$0,42 \pm 0,24$	$0,62 \pm 0,36$	0,66	6,0	376
8	GS 0337/07	$0,15 \pm 0,11$	$0,28 \pm 0,13$	$0,53 \pm 0,41$	0,66	19,6	372
9	GS 0514/07	$0,19 \pm 0,11$	$0,34 \pm 0,19$	$0,56 \pm 0,32$	0,66	15,1	369
10	GS 3659/07	$0,19 \pm 0,16$	$0,31 \pm 0,24$	$0,61 \pm 0,51$	0,51	19,6	188
11	GS 14267/07	$0,32 \pm 0,15$	$0,61 \pm 0,44$	$0,52 \pm 0,31$	0,50	4,0	184

$a_t(^A\text{X})$  = berechnete spezifische Aktivität des Nuklids  $^A\text{X}$  zum Zeitpunkt der Messung;  $t_T$  = Todestag;  $t_M$  = Tag der Messung;  $^\circ$ Bezugsdatum ist das Datum der Thoriumbestimmung;

$$\delta = \frac{\sqrt{(\xi^*(t)_{\text{theo.}} - \xi^*(t))^2}}{\xi^*(t)_{\text{theo.}}} ; \xi^*(t) = \frac{a_t(^{228}\text{Th})}{a_t(^{228}\text{Ra})} ,$$

**Tabelle 7.5** Genauigkeit der neu entwickelten Bestimmungsmethode von Thorium

Nr.	Proben-bezeichnung	$a_t(^{228}\text{Th})^k \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$a_t(^{228}\text{Ra})^\circ \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$\xi^*(t) \pm 1\sigma$	$\xi'(t)$ theo.	$\delta$ [%]	$t_T - t_M$ [d]
1	GS 0951/06	$0,25 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,20$	$0,53 \pm 0,25$	0,98	35,7	1222
2	GS 1065/06	$0,10 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,19$	$0,37 \pm 0,28$	0,94	60,6	1102
3	GS 1157/06	$0,45 \pm 0,09$	$0,80 \pm 0,36$	$0,56 \pm 0,28$	0,93	29,0	1096
5	GS 1488/06	$0,27 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,20$	$0,96 \pm 0,70$	0,97	0,0	1189
6	GS 2308/06	$0,08 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,13$	$0,26 \pm 0,23$	0,86	69,8	917
7	GS 0095/07	$0,26 \pm 0,04$	$0,37 \pm 0,21$	$0,70 \pm 0,44$	0,71	0,0	593
8	GS 0337/07	$0,18 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,07$	$1,20 \pm 0,64$	0,86	39,5	911
9	GS 0514/07	$0,21 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,11$	$1,05 \pm 0,59$	0,91	15,3	908
10	GS 3659/07	$0,22 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,22$	$0,76 \pm 0,60$	0,87	12,6	940
11	GS 14267/07	$0,21 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,30$	$0,50 \pm 0,19$	0,77	35,1	722

$a_t(^A\text{X})$  = berechnete spezifische Aktivität des Nuklids  ${}^A\text{X}$  zum Zeitpunkt der Messung;  $t_T$  = Todestag;  $t_M$  = Tag der Messung; <sup>k</sup>Blindwert-korrigiert; <sup>o</sup>Bezugsdatum ist das Datum der Thoriumbestimmung;

$$\xi^*(t) = \frac{a_t(^{228}\text{Th})}{a_t(^{228}\text{Ra})}; \delta = \frac{\sqrt{(\xi^*(t)_{\text{theo.}} - \xi^*(t))^2}}{\xi^*(t)_{\text{theo.}}}$$

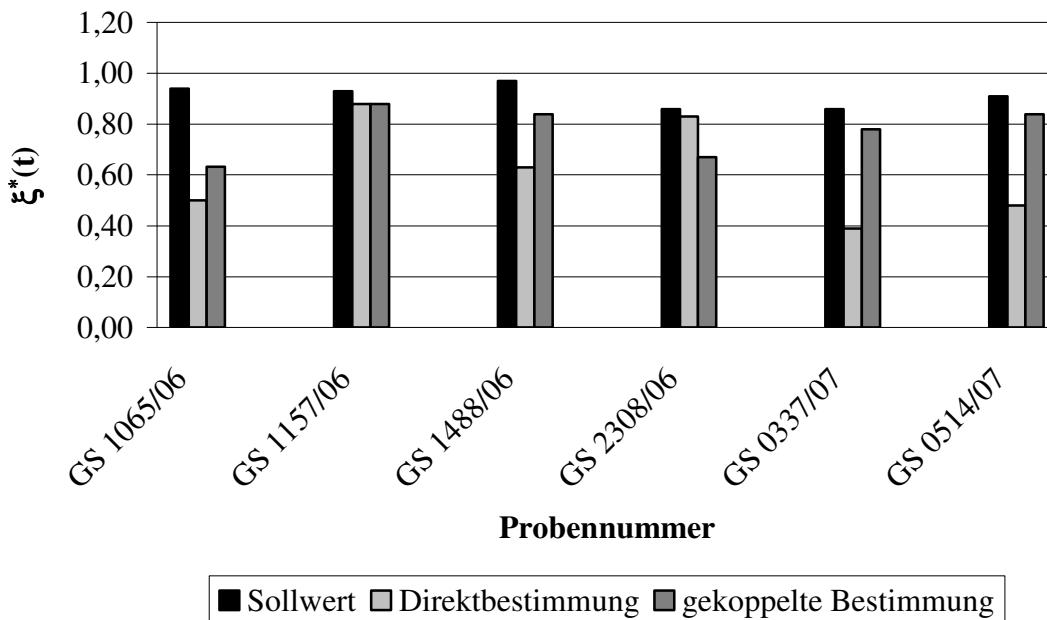
Der Vergleich der prozentualen Abweichungen vom theoretisch berechneten Verhältnis führt zu einer uneinheitlichen Aussagekraft, da die Ergebnisse keiner der beiden Methoden präziser den Erwartungswert  $\xi^*(t)$  theo. treffen als die andere. Bei kürzeren forensischen Liegezeiten ist die Streuung der Abweichungen jedoch meistens geringer, was erneut dem exponentiellen Faktor zuzuschreiben ist. Zur Gegenüberstellung der unterschiedlichen Methoden müssen folglich beide Methoden zeitnah bzw. parallel durchgeführt und verglichen werden. Infolgedessen wurde auch eine dazu zeitnahe spezifische Aktivität von  ${}^{228}\text{Ra}$  ermittelt.

**Tabelle 7.6** Zeitnahe Bestimmung von Thorium mit den jeweiligen Methoden

Proben-bezeichnung	Koppelung $a_t(^{228}\text{Th})^k \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Direktbestimmung $a_t(^{228}\text{Th})^k \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Mitfällung $a_t(^{228}\text{Ra})^\circ \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$t_p - t_s$ [d]
GS 1065/06	$0,10 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,14$	1102
GS 1157/06	$0,45 \pm 0,09$	$0,45 \pm 0,09$	$0,51 \pm 0,18$	1096
GS 1488/06	$0,27 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,04$	$0,32 \pm 0,27$	1189
GS 2308/06	$0,08 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,16$	917
GS 0337/07	$0,18 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,16$	911
GS 0514/07	$0,21 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,21$	908

$a_t(^A\text{X})$  = berechnete spezifische Aktivität des Nuklids  ${}^A\text{X}$  zum Zeitpunkt der Messung;

<sup>k</sup>Blindwert-korrigiert;  $t_p - t_s$  = Zeitraum zwischen den jeweiligen Bestimmungen; AW = Aschenmasse

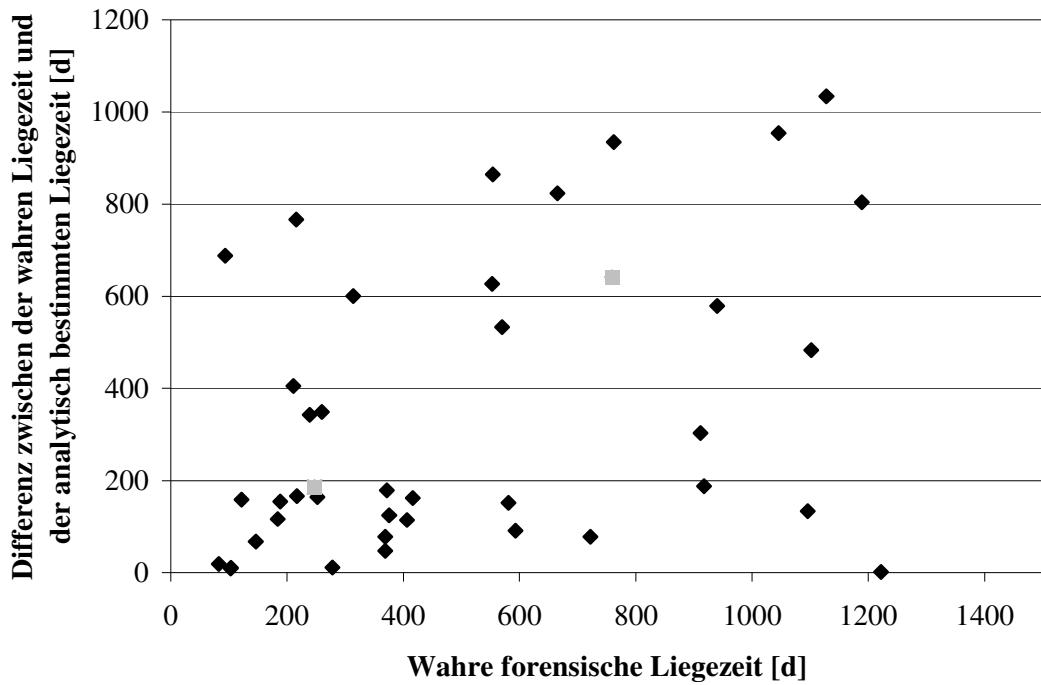


**Abbildung 7.6** Vergleich des modellierten Wertes für  $\xi^*(t)$  mit der ungekoppelten (direkten) Bestimmung von  $a(^{232}\text{Th})$  und der gekoppelten Bestimmungsmethode ohne Berücksichtigung der Messunsicherheit

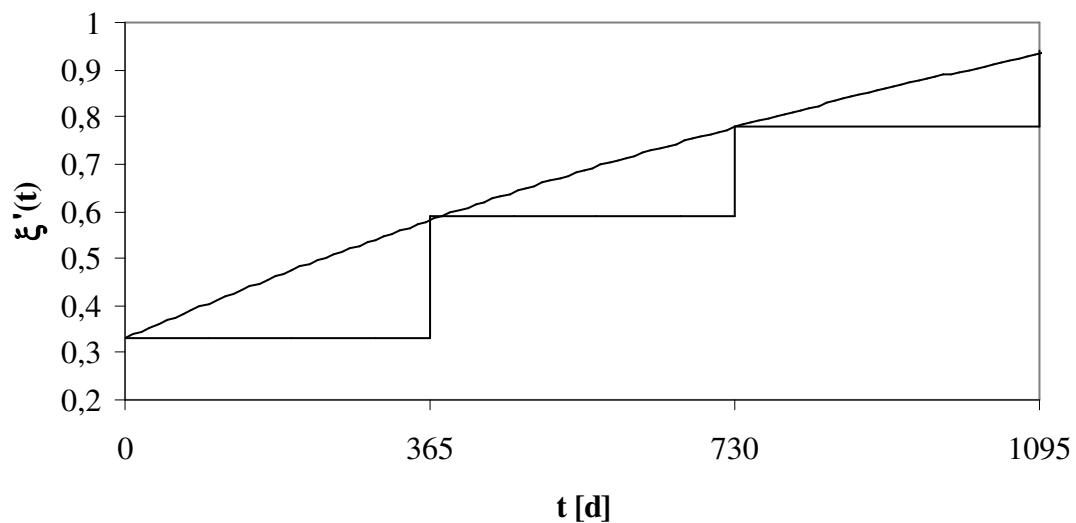
Vergleicht man die direkte Methode, jedoch unter Verwendung von  $^{229}\text{Th}$  als Ausbeutentracer, mit der parallel durchgeföhrten kombinierten Methode, so erweist sich die kombinierte, neu entwickelte Bestimmungsmethode als die Genauere.

#### 7.4 Richtigkeit der analytisch bestimmten forensischen Liegezeit

Mit Hilfe der Gleichung (8) (**Kapitel 1.5.2**) kann nach Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  der Todeszeitpunkt im Gültigkeitsbereich von 0,5 – 10 Jahren berechnet werden. Aus der Differenz zwischen dem berechneten Todeszeitpunkt und dem bekannten, wahren Todeszeitpunkt kann eine Abschätzung erfolgen, mit welcher Genauigkeit der Todeszeitpunkt in Abhängigkeit von der forensischen Liegezeit bestimmt werden kann (**Abbildung 7.7**). Zu diesem Zweck wurden auch zwei als kontaminiert befundene Proben ausgewertet. Sofern gilt, dass  $^{232}\text{Th}$  im radioaktiven Gleichgewicht zu  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  steht, was im Boden gewöhnlich der Fall ist, wird der Beitrag der Kontamination mit Thorium bei der Todeszeitbestimmung unter Verwendung der reduzierten Aktivitätsverhältnisse (vgl. **Kapitel 1.5.2**) automatisch herausgerechnet. Die beiden rechnerisch bereinigten kontaminierten Proben liefern ebenso genaue Todeszeitpunktbestimmungen wie nicht kontaminierte Proben.



**Abbildung 7.7** Differenz des analytisch bestimmten Todeszeitpunkts zum wahren Todeszeitpunkt in Abhängigkeit der forensischen Liegezeit;  
■ rechnerisch bereinigte kontaminierte Proben



**Abbildung 7.8** Änderung des Verhältnisses von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  nach Eintritt des Todes in Abhängigkeit von der forensischen Liegezeit  
 (vergrößerter Ausschnitt aus der **Abbildung 1.2**)

In 22 von 40 Fällen gelingt eine auf bis zu einem halben Jahr genaue richtige Zuordnung des Todeszeitpunkts. Dabei liegt in 16 der 22 Fälle eine forensische Liegezeit von maximal 500 Tagen vor. Bei forensischen Liegzeiten über 500 Tage ist die Todeszeitpunktbestimmung mit einer Differenz zum wahren Todeszeitpunkt von über 200 Tagen in 13 von 19 Fällen sehr genau eingegrenzt worden. Dies steht im Einklang mit den rechnerischen Veränderungen des anfänglichen Verhältnisses von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  bei Eintritt des Todes. Während sich im ersten Jahr nach dem Tode das Verhältnis um ca. 80 % verändert, beträgt die Veränderung im zweiten Jahr 32 % und im dritten Jahr nur noch 19 % (**Abbildung 7.8**).

## 7.5 Diskussion über Leistungsfähigkeit, Einsatzmöglichkeiten und Aussichten der erarbeiteten Methode zur Bestimmung des PMIs

Die erarbeitete Methode erlaubt es, erhöhte spezifische Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  sicher festzustellen, die höchstwahrscheinlich aus einer Kontamination während der Probenlagerung (im Erdgrab) resultieren. Genauso können auch Einschleppungen von  $^{228}\text{Th}$  während der Probenaufbereitung bzw. der Analyse eindeutig nachgewiesen werden. Ein verlässliches Kriterium für das Vorliegen einer Kontamination ist eine vom Blindwert deutlich abweichende spezifische Aktivität von  $^{232}\text{Th}$ . Die spezifische Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  im Knochen konnte dagegen mit der angewandten Messtechnik nicht verifiziert werden, sodass eine signifikant erhöhte spezifische Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  als sicheres Merkmal für eine vorhandene Kontamination gewertet werden kann. Kennzeichen, die eine thoriumunabhängige Kontamination der Knochenprobe mit  $^{228}\text{Ra}$  anzeigen, können mit dieser Methode nicht erfasst werden. Nach heutigem Kenntnisstand ist die Einlagerung von Radium in den menschlichen Knochen auch von den Essgewohnheiten des Verstorbenen abhängig, sodass eine erhöhte spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  keinen Rückschluss auf das Vorliegen einer Kontamination mit  $^{228}\text{Ra}$  zulassen. Eine umgebungsbedingte, alleinige Kontamination mit  $^{228}\text{Ra}$  durch Bodenmaterial, kommt gewöhnlich nicht vor. Etwaige Einschleppungen aus dem Probenaufschluss bzw. der Analyse dürften angesichts der hohen verwendeten Knochenaschenmassen keinen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis haben. Deshalb gilt es als gewährleistet, dass kontaminiertes Probenmaterial, welches ansonsten eine Fehlinterpretation der forensischen Liegezeit nach sich ziehen würde,

sicher mit der entwickelten Bestimmungsmethode erkannt wird. Die Möglichkeit einer umgebungsbedingten Kontamination der menschlichen Knochen ist nur dann gegeben, wenn der menschliche Leichnam schon weitestgehend verwest und dem Bodenmaterial oder Staub direkt ausgesetzt war. Damit ist die entwickelte Methode prinzipiell nicht von Umgebungs faktoren abhängig. Für die wenigen Fälle, in denen eine Kontamination des Probenmaterials mit den Analyten auftritt, konnten aus Mangel an exhumiertem Knochenmaterial keine mechanischen Dekontaminationswege untersucht werden. Die rechnerische Korrektur zweier kontaminierten Proben resultierte in ebenso genauen Bestimmungen des Todeszeitpunktes wie bei kontaminationsfreien Proben. Weitergehende Untersuchungen sind dagegen erforderlich, um belastbare Schlussfolgerungen ziehen zu können. Auswaschungen des Analyten aus dem Knochengewebe dürften aufgrund der geringen Löslichkeit des Knochens unwahrscheinlich sein.

Validierte Referenzmethoden zur Bestimmung der einzelnen Messgrößen sind nicht vorhanden. Ebenso konnte kein validiertes Referenzmaterial (knochenähnliches Material, bei dem die beinhaltete Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  zertifiziert wurde) beschafft werden. Die Beurteilung der Genauigkeit der angewandten Analysenmethoden kann somit nur anhand des bekannten Todeszeitpunkts erfolgen. Die Bestimmung des postmortalen Intervalls und damit der Rückschluss auf den Todeszeitpunkt ist jedoch von den beiden Messgrößen  $a(^{228}\text{Ra})$  und  $a(^{228}\text{Th})$  abhängig, sodass eine unabhängige Bewertung der Genauigkeit der dazugehörigen Bestimmungsmethoden nicht möglich ist. Die Abschätzung der Genauigkeit mittels direkter Bestimmungsmethode von  $^{228}\text{Ra}$  und nach radiochemischer Abtrennung von  $^{228}\text{Ra}$  durch Bariummitfällung erfolgte deswegen unter Beibehaltung der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  zum Zeitpunkt des Todes, während die korrespondierende spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  sowohl direkt als auch nach radiochemischer Anreicherung durch Bariummitfällung bestimmt wurde.

Ungünstig wirkten sich dabei die unterschiedlichen Rahmenbedingungen sowie unterschiedlich lange forensische Liegezeiten aus. Während für die Direktbestimmung die komplette Aschenmasse verwendet werden konnte, musste für die Mitfällung auf Knochenasche verzichtet werden, welches für Optimierungsversuche und die Thoriumbestimmung eingesetzt wurde. Dieser Umstand hat prinzipiell keine Auswirkungen auf die jeweiligen Analysenergebnisse, wenn von einer homogenen Verteilung der Analyten in der Knochenasche ausgegangen werden kann. Die

unterschiedlich langen forensischen Liegezeiten, bedingt durch die Lagerung der Knochenasche und späteren erneuten Analyse, haben hingegen einen Einfluss auf die jeweiligen Analysenergebnisse, da Abweichungen bei der Rückdatierung aufgrund des radioaktiven Zerfalls exponentiell mit einfließen und längere Liegezeiten zu größeren Abweichungen bei der Bestimmung der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt des Todes führen. Dieser Zusammenhang wurde anhand dreier Proben bestätigt, bei denen eine zeitnahe Bestimmung der beiden unterschiedlichen Bestimmungsmethoden erfolgte. Bei den zeitnah bestimmten spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Ra}$  konnte mit der Mitfällungsmethode eine höhere Genauigkeit erzielt werden als mit der Direktbestimmung, während bei den zeitlich entfernteren Bestimmungen die Erstbestimmung (Direktbestimmung) in neun von zehn Fällen genauere Resultate lieferte als die Zweitbestimmung (Mitfällung). Angesichts der unmittelbar durchgeführten Zweifachbestimmungen kann auch von einer Reproduzierbarkeit der Radiumbestimmung ausgegangen werden. Aber auch die weiteren untersuchten Proben weisen auf eine Reproduzierbarkeit der Analysen hin. Als Gründe für etwaige signifikante Abweichungen, die sich in hohen Bestimmungsunsicherheiten widerspiegeln, können die Schwankung des Nulleffekts und Fehler in der Interpretation der Spektren angeführt werden. Durch die Optimierung der Radiumbestimmung infolge der vorhergehenden Bariummitfällung konnte die Bestimmungsunsicherheit bereits signifikant reduziert werden. Eine weitere Verbesserung bei der Genauigkeit der Bestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  könnte nur durch apparative Umbauten bzw. andere Messtechniken realisierbar sein. Sofern günstige Rahmenbedingungen, wie eine hohe Probenmasse und keine zu geringe spezifische Aktivität vorliegen, kann die optimierte Bestimmung der spezifischen Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  im menschlichen Knochen mit akzeptablen Bestimmungsunsicherheiten von maximal 30 % bereits erfolgreich genutzt werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet der Methode könnte die Analyse von wässrigen Lösungen mit hoher Salzfracht darstellen, bei denen herkömmliche Anreicherungsmethoden, wie z.B. die Ionenaustauscherchromatographie, nicht einsetzbar sind.

Der wesentliche Unterschied zwischen der ursprünglichen Methode zur Bestimmung von Thorium und der weiterentwickelten Methode liegt in der Kopplung an die Radiumbestimmung und die dadurch bedingte veränderte Probenverarbeitung. Zunächst wird die komplette Knochenasche aufgelöst und anschließend ein Aliquot zur Thoriumbestimmung verwendet. Bei der ursprünglichen Methode wurde zuerst ein

Aliquot der Knochenasche entnommen und dann erst aufgelöst. Die Knochenasche wurde zwar vorab durchmischt, jedoch kann nicht zwangsläufig von einer homogenen Verteilung des Analyten ausgegangen werden, wie sie in der aufgeschlossenen Knochenaschenlösung vorliegen dürfte. Die Gegenüberstellung der Genauigkeit beider Bestimmungsmethoden wurde anhand des Verhältnisses von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  zum Zeitpunkt der Messung bewertet und resultierte in einem uneinheitlichen Ergebnis. Die Streuung der Abweichung vom theoretisch berechneten Wert des Verhältnisses ist zwar bei der ursprünglichen Bestimmungsmethode geringer, aber auch diese Methode ist nur in fünf von zehn Fällen genauer als die kombinierte Bestimmungsmethode. Dieser Befund lässt sich in Zusammenhang mit unterschiedlich langen postmortalen Intervallen, bedingt durch die zeitlich unterschiedlichen Analysen, bringen. Aus diesem Grund wurde eine parallele Zweifachbestimmung von Thorium mit der ursprünglichen und der gekoppelten Methode durchgeführt. Hierbei erwies sich die gekoppelte Methode in fünf von sechs Fällen als die Genauere. Bei der Bestimmung von Thorium konnte der Blindwert und die Probenmenge weiterentwickelt werden. Des Weiteren konnte die Kopplung der Thoriumanalytik an die Radiumanalytik realisiert werden. Neben der Verwendung zur Bestimmung des postmortalen Intervalls kann die Methode der Thoriumbestimmung auch zur Altersabschätzung von knochenähnlichem Material, wie z.B. Elfenbein, genutzt werden. Dies ist deshalb möglich, weil der Beweis geführt werden konnte, dass  $^{232}\text{Th}$  sich nicht in signifikanten Mengen im Knochen einlagert.

Mit Hilfe der erarbeiteten Methode wurden die Kenngrößen  $a(^{228}\text{Th})$ ,  $a(^{228}\text{Ra})$  und  $a(^{232}\text{Th})$  bestimmt, aus denen dann der Todeszeitpunkt berechnet werden konnte. Der berechnete Todeszeitpunkt wurde abschließend mit dem wahren Todeszeitpunkt verglichen. In 16 von 22 Fällen weicht der berechnete Todeszeitpunkt vom tatsächlichen Todeszeitpunkt um weniger als ein halbes Jahr ab, wenn das postmortale Intervall weniger als 500 Tage beträgt. Die Genauigkeit der Bestimmung nimmt infolge der geringen Veränderung des Verhältnisses zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  bei forensischen Liegezeiten über 500 Tage deutlich ab. Ohne die Weiterentwicklung der erarbeiteten gekoppelten Analysenmethode ist die Verwendung dieser Methode zur Datierung des postmortalen Intervalls nur eingeschränkt möglich. Knochenproben von Erwachsenen können auf forensische Liegezeiten über 1,5 Jahre, und auf unter 1,5 Jahre in den meisten Fällen sicher datiert werden. Bei PMIs unter 1,5 Jahre vermag die Methode den Todeszeitpunkt sogar zusätzlich auf etwa ein halbes Jahr genau zu bestimmen.

Die Datierung des Todeszeitpunkts mit Hilfe des Verhältnisses zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  besitzt jedoch ein großes Potential, wenn es gelingt, die Bestimmungsunsicherheiten bei der Radium- und Thoriumbestimmung deutlich zu reduzieren. Außerdem ist die Methode nahezu unempfindlich gegenüber äußeren Einflüssen und nicht von der Herkunft oder den Ernährungsgewohnheiten der verstorbenen Person abhängig. Während sich bei der Radiumbestimmung bereits Wege abzeichnen, wie noch niedrigere Bestimmungsunsicherheiten realisierbar sein könnten, gibt es bei der Thoriumbestimmung noch keine Ansatzpunkte, wie Thorium aus der komplexen, thoriumphilen Matrix abgetrennt und angereichert werden kann.

## 7.6 Referenzen

- [1] Schupfner R., *Bestimmung des Liegezeitraumes durch Analyse von  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra im Knochengewebe}$* , unveröffentlichtes Manuskript, Universität Regensburg (2006).

## 8 Alternative Bestimmung der forensischen Liegezeit

### 8.1 Einleitung

Oftmals stehen zur Bestimmung des postmortalen Intervalls nur geringe Mengen an Knochenproben zur Verfügung. Dies ist insbesondere bei verstorbenen Säuglingen der Fall, sodass die zu bestimmende Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  in der kompletten Knochenprobe weit unter den erreichbaren Nachweisgrenzen liegt und kein Verhältnis zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  bestimmt werden kann. Von der bisherigen Bestimmungsmethode konnte jedoch eine alternative Bestimmungsmethode abgeleitet werden, die das Verhältnis der Radionuklide  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  nutzt. Die vormals benötigte, reduzierte Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  kann durch eine zeitlich versetzte zweite Bestimmung von  $^{228}\text{Th}$  eliminiert werden (vgl. Gleichung (9a) – (9c), Kapitel 1.5.2). Damit eine mögliche Änderung der spezifischen Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  (vgl. Abbildung 1.2) erkannt werden kann, sollte die Zeitspanne zwischen den jeweiligen Bestimmungen mindestens ein halbes Jahr betragen. Bei vier Knochenproben von Säuglingen wurde die forensische Liegezeit mit Hilfe der alternativen Bestimmungsmethode ermittelt, da nur Probenmaterial von weniger als 30 g Knochenasche zur Verfügung stand. Bei der einzigen Probe mit bekanntem Todeszeitpunkt standen sogar nur knapp 3 g Aschenmasse zur Verfügung.

### 8.2 Ergebnisse und Diskussion

Bei drei der vier Proben wurde 10 g Knochenasche für die Erstbestimmung, durchgeführt von Frau Treml, verwendet. Analog der Analysenvorschrift für die ungekoppelte Methode zur Bestimmung von Thorium (vgl. Kapitel 6.5) wurde ein  $\alpha$ -Dünnschichtpräparat angefertigt. Die Zweitbestimmung erfolgte knapp 3 Jahre später. Mit dem noch zur Verfügung stehenden Knochenmaterial wurde unter Verwendung des Ausbeutetracers  $^{229}\text{Th}$  ein Messpräparat hergestellt. Die analytische Vorgehensweise entsprach ebenfalls der Analysenvorschrift in Kapitel 6.5 für die ungekoppelte Methode, mit Ausnahme des verwendeten Ausbeutetracers. Die vierte Probe musste speziell behandelt werden. Die Erstbestimmung erfolgte absolut identisch nach der Analysenvorschrift 2.4.3. Vom erhaltenen Radiumpräparat wurde  $\gamma$ -spektrometrisch die Ausbeute der Mitfällung bestimmt und anschließend für die Zweitbestimmung aufbewahrt. Nach ca. 9 Monaten wurde das Radiumpräparat im Muffelofen über Nacht

bei 650 °C verascht und der Rückstand in 100 mL 3 M HNO<sub>3</sub> / 1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung eine Stunde lang gekocht. Zur rechnerischen Aufstockung der Probenmasse auf 10 g wurden 7 g der Probe GS 667/09 zugegeben, in der aufgrund der langen Liegezeit von knapp 30 Jahren keine Aktivität von <sup>228</sup>Th nachgewiesen werden konnte. Anderweitig hätte man aufgrund der Blindwertkorrektur keine spezifische Aktivität über der Nachweisgrenze ermitteln können. Mit zwei Abänderungen wurde die Probe nach den Schritten 3 bis 13 gemäß der Analysenvorschrift **2.4.3** weiterbehandelt: auf die obere Fritte der TOPO-Säule wurde zusätzlich Glaswolle mit einer Schichthöhe von 1 cm gebracht, um eine Verstopfung der Fritte durch unlösliches Bariumsulfat zu vermeiden. Außerdem wurden die ansonsten benötigte, eluierte Probenlösung und Waschlösung nicht gesammelt.

Der Todestag berechnet sich nach Gleichung (8), die wie folgt lautet:

$$t_{\text{Tod}} = t_M + \frac{1}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot \ln \frac{\xi'(t) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}}{\xi'(0) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}} \quad \text{mit } \xi'(t) = \frac{A'_4(t_1)}{A'_2(t_1)} \quad (\text{Gleichung (7a)})$$

und

$$A'_2(t_1) = \frac{\frac{A'_4(t_2) - A'_4(0) \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t_2}}{\lambda_4} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_1}}{\frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot (e^{-\lambda_2 \cdot t_2} - e^{-\lambda_4 \cdot t_2})} \quad (\text{Gleichung (9c)})$$

wobei  $t_2$  die Zeitspanne zwischen der ersten und der zweiten Messung wiedergibt und  $t_1$  den Wert 0 annimmt. Für  $\xi'(0)$  wurde der von Schupfner<sup>1</sup> angegebene Wert für Säuglinge von 0,065 eingesetzt.

Bei der Erstbestimmung der Probe GS 134/09 stand jedoch zu wenig Aschenmasse für die Analyse zur Verfügung, sodass lediglich die Erkennungsgrenze angegeben werden konnte. Unter Verwendung der Erkennungsgrenze folgt, dass der Säugling nach dem 02.06.08 verstorben sein musste. Dies steht auch im Einklang mit dem wahren Todestag. Bei den Proben L 208, L 209 und L 210 ist der tatsächliche Todestag unbekannt.

**Tabelle 8.1** Alternative Berechnung des Todestages mit Hilfe zweier zeitlich distanzierter Thoriumbestimmungen

Probenbezeichnung	Erstbestimmung $a_t(^{228}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Zweitbestimmung $a_t(^{228}\text{Th}) \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	berechneter Todestag	Todestag	$t_p - t_s$ [d]
L 208/06	$0,13 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,07$	07.02.2005	unb.	1042
L 209/06	$0,09 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,02$	24.03.2006	unb.	1042
L 210/06	< 0,01 (NWG)	$0,06 \pm 0,01$	> 05.10.2006	unb.	1049
GS 134/09	< 0,64 (NWG)	$0,32 \pm 0,07$	> 02.06.2008	15.01.09	217

$a_t(^{228}\text{Th})$  = ermittelte spezifische Aktivität von  $^{228}\text{Th}$  zum Zeitpunkt der 1. Messung; alle Werte sind mit dem jeweiligen Blindwert korrigiert; unb. = unbekannt; NWG = Nachweisgrenze; > = nach dem;  $t_p - t_s$  = Zeitraum zwischen den jeweiligen Bestimmungen

In einem Gutachten bearbeitete Schupfner<sup>2</sup> bereits die Fragestellung, ob alle drei Säuglinge am gleichen Tag verstorben sein könnten. Schupfner kam zu dem Ergebnis, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass zwei Säuglinge gleichzeitig verstorben sind. Ein gleichzeitiges Ableben aller drei Säuglinge ist aufgrund der Datenlage jedoch nicht möglich.

Die Bestimmung des Todeszeitpunkts mit der alternativen Methode legt dieselbe Schlussfolgerung nahe. Die berechneten Todestage der Proben L 208/06 und L 209/06 unterscheiden sich um 410 Tage. Aufgrund der Unsicherheit bei der Bestimmung von  $^{228}\text{Th}$  kann nicht ausgeschlossen werden, dass zwei der Säuglinge am gleichen Tag verstorben sind. Trotz Beachtung der Messunsicherheit kann der Todestag der Probe L 210/06 nicht mit dem der Proben L 208/06 und L 209/06 zusammenfallen. Der berechnete Todestag der Probe L 210/06 ist nach dem 05.10.2006 anzunehmen, während unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten der Todestag der Proben L 208/06 und L 209/06 vor dem 01.07.2006 eingetreten sein muss. Ein Ableben aller drei Säuglinge ist deswegen ausgeschlossen. Dieses Ergebnis steht im Konsens mit dem Resultat von Schupfner.

Die alternative Bestimmungsmethode zur Datierung des postmortalen Intervalls liefert plausible Ergebnisse bei den untersuchten Knochenproben von Säuglingen. Grundlage dieser Methode ist eine signifikante Veränderung des Verhältnisses von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$ . Daher eignet sich diese alternative Methode hervorragend für die Bestimmung des postmortalen Intervalls von Säuglingen, weil sich bei Säuglingen dieses Verhältnis besonders ausgeprägt nach Eintritt des Todes ändert. Außerdem stehen von Säuglingen oft nur geringe Probenmengen zur Verfügung. Die Änderung des Verhältnisses von  $^{228}\text{Th}$  zu  $^{228}\text{Ra}$  bei Knochenproben von Erwachsenen ist nur gering,

sodass lange Zeitintervalle zwischen den zwei Bestimmungen notwendig sind. Deswegen ist die alternative Bestimmungsmethode vor allem bei Knochen von Säuglingen sinnvoll.

### **8.3 Technische Daten**

Die Veraschung der Proben wurde in 1 L bzw. 3 L Quarzschalen von *Saint Gobain Quarz* ([www.quartz.saint-gobain.com](http://www.quartz.saint-gobain.com)) in Muffelöfen (ULM 800, MR 260 E) der Marke *Heraeus* durchgeführt.

Die folgenden verwendeten Chemikalien vom Reinheitsgrad „zur Analyse“ wurden von der Firma *Merck* ([www.merck-chemicals.de](http://www.merck-chemicals.de)) bezogen: Salzsäure (32 %), Salpetersäure (65 %), Schwefelsäure (95 – 97 %), Ammoniak (25 %),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Wasserstoffperoxid (30 %), und Mischindikator 5. Alle Verdünnungen und Lösungen wurden mit bidest. Wasser selbst hergestellt.

Die Ausbeutetracer  $^{227}\text{Ac}$  und  $^{229}\text{Th}$  stammen aus dem Bestand der Universität Regensburg und wurden der Universität Regensburg vom Kernforschungszentrum Karlsruhe überlassen. Die angegebenen Aktivitäten wurden  $\gamma$ -spektrometrisch bzw.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -spektrometrisch bestätigt.

Das silanisierte Kieselgur Chromosorb W/AW DMCS (60 – 80 mesh) stammt von der Firma *Fluka* ([www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)). TEVA resin (100 – 150  $\mu\text{m}$ ) wurde von der Firma *Triskem* ([www.triskem-international.com](http://www.triskem-international.com)) bezogen. Die PE-Säulen ( $\varnothing$  9 und 13 mm), Säulenadapter, Absperrhähne, Fritten ( $\varnothing$  9 und 13 mm), sowie die Plattform VacMaster-10 sind von der Firma *Biotage* ([www.biotage.com](http://www.biotage.com)).

Thorium wurde in einem Octête Spektrometer (Octête Plus) mit 8 Alphakammern und ionenimplantierten Siliziumdetektoren (U-037-1200-AS) der Firma *Ortec* ([www.ortec-online.com](http://www.ortec-online.com)) detektiert.

### **8.4 Referenzen**

- [1] Schupfner R., *Bestimmung des Liegezeitraumes durch Analyse von  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  im Knochengewebe*, unveröffentlichtes Manuskript, Universität Regensburg (2006).

- [2] Schupfner R., Mündliche Auskunft über den Inhalt eines angefertigten Gutachtes,  
Universität Regensburg (2008).

## 9 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, auf den Grundlagen von mathematischen Modellen ein neues Verfahren zur Bestimmung des Todeszeitpunktes bzw. der forensischen Liegezeit zu entwickeln. Die Methode nützt dazu die natürlichen, im menschlichen Knochengewebe vorkommenden Radionuklide  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$ . Ausgehend von einem altersspezifischen konstanten Verhältnis dieser beiden Radionuklide zum Todeszeitpunkt, können Rückschlüsse aus der Veränderung des konstanten Verhältnisses nach Eintritt des Todes auf den Todeszeitpunkt in einem Zeitfenster zwischen einem halben Jahr und zehn Jahren gezogen werden. Äußere Einflüsse, die zu einer Fehlabschätzung der forensischen Liegezeit führen, werden zum einen zuverlässig erkannt und kommen zum anderen sehr selten vor. Die Aktivität von Thorium in menschlichen Knochen wird nach radiochemischer Abtrennung und Anreicherung mit Hilfe der  $\alpha$ -Spektrometrie ermittelt. Die  $\gamma$ -Spektrometrie wird zur Bestimmung der Aktivität von Radium nach radiochemischer Abtrennung und Akkumulierung eingesetzt.  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  können sowohl separat als auch gekoppelt analysiert werden.

In **Kapitel 2** wird detailliert die Vorgehensweise bei der radiochemischen Analyse von menschlichen Knochen beschrieben.

Das **Kapitel 3** befasst sich mit der Qualitätssicherung der Messungen, zu der neben den Nulleffekten und Reagenzienblindwerten auch die notwendigen Kalibrierungen gehören. Die Berechnungen der Bestimmungsunsicherheiten runden schließlich dieses Kapitel ab.

In **Kapitel 4** werden experimentell die Grundlagen zur Datierung des postmortalen Intervalls verifiziert. Anhand von 17 Knochenproben wurde das Verhältnis der reduzierten Aktivitäten von  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  zum Todeszeitpunkt für Erwachsene bestimmt. Es beträgt im gewichteten Mittel 0,32 und bestätigt somit den auf Modellen basierenden rechnerischen Wert von 0,33. Ein weiterer wichtiger Aspekt zur Bestimmung der forensischen Liegezeit ist der Einfluss von  $^{232}\text{Th}$ . Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass  $^{232}\text{Th}$  nicht signifikant im menschlichen Oberschenkelknochen vorkommt und somit keine Rolle bei der Bestimmung des postmortalen Intervalls spielt. Im Rahmen der Experimente entstand eine weltweit einmalige altersabhängige Übersicht von  $^{228}\text{Th}$  im menschlichen Oberschenkelknochen.

Das **Kapitel 5** beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung der direkten Aktivitätsbestimmung von  $^{228}\text{Ra}$  in menschlicher Knochenasche. Durch die Abtrennung der Matrix konnte eine optimale Messgeometrie realisiert werden. Das Störnuklid  $^{40}\text{K}$  wurde in der selbst hergestellten, homogenen Referenzlösung zu mindestens 98 % abgetrennt. Grundlage dieser Optimierung ist die Bariummitfällung von Radium. Sie kann angewandt werden, da der verwendete Bariumträger chromatographisch aufgereinigt werden konnte und deshalb kein Radium eingeschleppt wird. Außerdem wurde der Beweis geführt, dass sich  $^{133}\text{Ba}$  als Ausbeutetracer eignet. Der Vergleich der ursprünglichen Methode mit der Mitfällungsmethode resultiert in einer Verbesserung der Nachweisgrenze um den Faktor 2,5 – 3 sowie einer Reduzierung der Messunsicherheit um den Faktor 2 – 3.

In **Kapitel 6** werden verschiedene Verfahren zur Anreicherung von Thorium aus einer größeren Menge Knochenasche getestet. Die erfasste Knochenmasse ließ sich weder mit verschiedenen Mitfällungsreaktionen, noch mit ionenchromatographischen Verfahren noch mit der angewandten Flüssig-Flüssig-Extraktion steigern. Ursache für die schlechte Akkumulierung von Thorium aus der Aufschlusslösung der Knochenasche dürfte eine starke Komplexbildung zwischen Thorium und Phosphorsäure sein, die in hohen Konzentrationen in der Aufschlusslösung vorliegt. Mit der bestehenden Abtrennungsmethode gelingt es die erfasste Knochenmasse bis zu einer Äquivalentmenge von etwa 30 g Knochenasche zu erhöhen.

Das **Kapitel 7** befasst sich mit der Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Methode zur Bestimmung des postmortalen Intervalls. Eine Kontamination wird mit Hilfe der spezifischen Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  sicher erkannt. Dies wurde anhand von vier exhumierten Knochenproben bewiesen. Durch die Optimierung der Radiumbestimmung können zwar noch keine absolut genauen Ergebnisse erzielt werden, aber es konnte eine Reduzierung der Bestimmungsunsicherheit erzielt werden, sodass ein engeres Zeitfenster der forensischen Liegezeit angegeben werden kann. Analog dazu konnte auch, durch den Wechsel des verwendeten Ausbeutetracer von  $^{227}\text{Ac}(\text{--}^{227}\text{Th})$  auf  $^{229}\text{Th}$ , sowie durch die Erhöhung der analysierten Knochenasche von 10 auf 20 g, die Bestimmungsunsicherheit bei der Thoriumbestimmung verbessert werden. Die abschließende Betrachtung der berechneten Todeszeitpunkte auf der Grundlage der Messergebnisse dieser Studie erlaubt die zuversichtliche Einschätzung, dass bei relativ geringen forensischen Liegezeiten von unter 500 Tagen, der Todeszeitpunkt zukünftig,

bei bis zu 70 % der Leichenfunde, auf ein halbes Jahr genau bestimmt werden kann. Längere forensische Liegezeiten führen zu größeren Abweichungen.

In **Kapitel 8** wird eine alternative Methode zur Bestimmung des postmortalen Intervalls diskutiert. Die Grundlage dieser Methode ist jedoch ebenfalls die Bestimmung des Verhältnisses zwischen  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  mit den gleichen Voraussetzungen und Bedingungen. Durch eine zweite, mindestens ein halbes Jahr, versetzt durchgeführte Thoriumbestimmung kann auf die Bestimmung der Aktivität von  $^{228}\text{Ra}$  verzichtet werden. Die Überreste von Säuglingen sind für die Anwendung dieser Methode prädestiniert, da sich die Aktivität von Thorium bei ihnen besonders deutlich ändert und häufig nur geringe Mengen an Knochenmaterial zur Verfügung stehen, die eine Radiumbestimmung gar nicht erlauben.

Die neu entwickelte Methode zur Bestimmung der forensischen Liegezeit ist zunächst nur eingeschränkt einsetzbar. Es besteht aber großes Potential, diese Methode als Instrument der Rechtsmedizin zu etablieren, da die Methode ein attraktives Zeitfenster abdeckt, nahezu völlig unabhängig von Einflussfaktoren ist und auftretende Kontaminationen, die zu einer falschen Berechnung des Todeszeitpunktes beitragen könnten, sicher festgestellt werden.

## 10 Publikationen

- (1) Kandlbinder, R., Geißler, V., Schupfner, R., Wolfbeis, O., Zinka, B.: *Analysing of  $^{228}Th$ ,  $^{232}Th$ ,  $^{228}Ra$  in human bone tissues for the purpose of determining the post mortal interval*, J. Radioanal. Nucl. Ch., **1**, 280 (2009)
- (2) Kandlbinder, R., Schupfner, R., Wolfbeis, O. S.: *Determination of  $^{228}Ra$  in human bone ash containing significant quantities of  $^{40}K$  and  $Ca^{2+}$* , J. Radioanal. Nucl. Ch., **1**, 283 (2010)
- (3) Kandlbinder, R., Schupfner, R., Wolfbeis, O. S., Zinka, B.: *A study on thorium levels in human femur bones*, angenommen

## LEBENSLAUF

**Name** Kandlbinder Robert Franz  
**Wohnhaft** 93170 Bernhardswald, Heideweg 9  
Mobil.:0176 / 233 71 550  
e-Mail: robert.kandlbinder@o2online.de  
**Geb. am/in** 08.September 1981 in Regensburg  
**Fam. – Stand** Ledig  
**Bekenntnis** Röm./Kath.  
**Staatsange.** Deutsch

### Schulbildung

09.1988 – 07.1992 Grundschule Bernhardswald  
09.1992 – 07.2001 Regental-Gymnasium Nittenau  
- Allgemeine Hochschulreife -

### Hochschule

10. 2001 – 02.2007 Universität Regensburg  
Studiengang: Diplomchemie  
- Dipl. – Chemiker Univ. -

### Promotion

03.2007 – bis dato Universität  
Promotion  
- Dr. rer. nat. -

### Beruflicher Werdegang

09.2005 – 12.2006 Studentische Hilfskraft  
(Zentrale Analytik HPLC/GC)  
- Universität Regensburg -

02.2007 – 03.2007 Wissenschaftliche Hilfskraft  
(Praktikumsbetreuung)  
- Universität Regensburg -

05.2007 – 12.2009 Wissenschaftlicher Angestellter  
(Radioanalytiker)  
- Universität Regensburg -

## **Danksagung**

Herrn **Prof. Dr. Otto S. Wolfbeis** gilt mein besonderer Dank für die spannende Themenstellung, für das Interesse am Fortgang dieser Arbeit und seine Bereitschaft, das Erstgutachten anzufertigen.

Bei Herrn **Prof. Dr. Rainer Winter** möchte ich mich recht herzlich für die Erstellung des Zweitgutachtens bedanken.

Außerordentlicher Dank gilt Herrn **Dr. Robert Schupfner** für seine sehr engagierte und persönliche Betreuung dieser Arbeit, den hervorragenden Arbeitsbedingungen, das gute und kollegiale Arbeitsklima, die Ermöglichung dieser Arbeit durch die Herleitung der Formeln zur Bestimmung des postmortalen Intervalls und nicht zuletzt für die vielen wertvollen Anregungen sowie der kritischen und genauen Durchsicht meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt auch Frau **Dr. Bettina Zinka** für die erstklassige Probennahme und der stetigen Belieferung mit interessantem Knochenmaterial.

Sehr herzlich möchte ich mich auch bei Herrn **Dr. Gerald Haas** für die Hilfestellung bei den  $\gamma$ -spektrometrischen Aktivitätsbestimmungen der Ausbeutetracer, für wertvolle fachliche Diskussionen und die akribische und aufmerksame Durchsicht dieser Arbeit bedanken.

Ebenso möchte ich mich bei meinen Kollegen und Mitarbeitern des Arbeitskreises **Frau H. Gammel, Frau V. Geißler, Frau N. Guber, Frau G. Seibert, Frau S. Schmied, Frau E. Treml**, den Herren **M. Brunnermeier, M. Eder** und **M. Stangl** für das sehr gute Arbeitsklima, ihre ständige Hilfsbereitschaft und Unterstützung, die fachlichen Diskussionen sowie für die kameradschaftlichen Stunden außerhalb der Arbeitszeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt auch meiner **Schwester Sandra, Frau J. Lehr** und **Herrn G. Wein** für die Durchsicht der Arbeit.

Mein liebevoller Dank gilt meiner **Freundin Stefanie** für Ihre mentale Unterstützung und für die Durchsicht dieser Arbeit.

Mein größter Dank gilt **meinen Eltern**, die mir meine Schulausbildung, mein Studium und die Promotion überhaupt erst ermöglicht haben. Sie brachten mir stets ihre volle Unterstützung entgegen, gaben mir Rückhalt in schwierigen Phasen und boten ihre Hilfe an, wo sie nur konnten. Dankeschön!

## Anhang: Herleitungen

### a) Herleitung der Gleichungen (6a) – (6d) (Seite 9)

a)  $^{232}\text{Th}$ :  $\mathbf{A}_1(\mathbf{t})$

$$N_1(t) = C_{11} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}$$

mit  $N_1(0) = C_{11}$

$$N_1(t) = N_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}$$

mit  $A_1(t) = \lambda_1 \cdot N_1(t)$

$$A_1(t) = A_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}$$

nach der Näherung a)  $e^{-\lambda_1 \cdot t} \approx 1$  folgt:

6a)  $\mathbf{A}_1(\mathbf{t}) = \mathbf{A}_1(\mathbf{0})$

b)  $^{228}\text{Ra}$ :  $\mathbf{A}_2(\mathbf{t})$

$$N_2(t) = C_{21} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} + C_{22} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}$$

mit  $e^{-\lambda_1 \cdot t} \approx 1$

$$N_2(t) = C_{21} + C_{22} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}$$

$$\text{mit } C_{21} = C_{11} \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

$$C_{21} = N_1(0) \cdot \lambda_1 \cdot \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

nach der Näherung b)  $\lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_2$  folgt:

$$C_{21} = A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_2}$$

aus  $N_2(0) = C_{21} + C_{22}$  folgt:

$$C_{22} = N_2(0) - C_{21}$$

$$C_{22} = N_2(0) - A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_2}$$

$$N_2(t) = A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_2} + [N_2(0) - A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_2}] \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}$$

mit  $A_2(t) = \lambda_2 \cdot N_2(t)$  folgt:

$$6b) A_2(t) = A_1(0) + [A_2(0) - A_1(0)] \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}$$

c)  $^{228}\text{Ac} : A_3(t)$

$$N_3(t) = C_{31} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} + C_{32} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + C_{33} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t}$$

mit  $e^{-\lambda_1 \cdot t} \approx 1$

$$N_3(t) = C_{31} + C_{32} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + C_{33} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t}$$

$$\text{mit } C_{31} = C_{21} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_3 - \lambda_1}$$

mit Näherung b)  $\lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_2$  folgt:

$$C_{21} = A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_2}$$

und Näherung c)  $\lambda_3 - \lambda_1 \approx \lambda_3$  folgt:

$$C_{31} = A_1(0) \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_2(\lambda_3 - \lambda_1)} = C_{31} = A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_3}$$

$$C_{32} = C_{22} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_3 - \lambda_2} = [N_2(0) - A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_2}] \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_3 - \lambda_2} = [A_2(0) - A_1(0)] \cdot$$

$$\frac{1}{\lambda_3 - \lambda_2}$$

desweiteren folgt:

$$C_{32} = [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_3}$$

$$C_{33} = N_3(0) - C_{31} - C_{32} = N_3(0) - A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_3} - [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_3} =$$

$$= N_3(0) + A_2(0) \cdot \frac{1}{\lambda_3}$$

$$N_3(t) = A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_3} + [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_3} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} +$$

$$+ [N_3(0) + A_2(0) \cdot \frac{1}{\lambda_3}] \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t}$$

mit  $A_3(t) = \lambda_3 \cdot N_3(t)$  folgt:

$$A_3(t) = A_1(0) + [A_2(0) - A_1(0)] \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + [A_3(0) + A_2(0)] \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t}$$

da  $e^{-\lambda_3 \cdot t} < 2 \cdot 10^{-71}$  ist  $[A_3(0) + A_2(0)] \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} \approx 0$

$$\rightarrow A_3(t) = A_1(0) + [A_2(0) - A_1(0)] \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} = A_2(t)$$

6c)  $\mathbf{A}_3(t) = \mathbf{A}_2(t)$

d)  $^{228}\text{Th}$ :  $\mathbf{A}_4(t)$

$$N_4(t) = C_{41} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} + C_{42} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + C_{43} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} + C_{44} \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t}$$

mit  $e^{-\lambda_1 \cdot t} \approx 1$

$$N_4(t) = C_{41} + C_{42} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + C_{43} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} + C_{44} \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t}$$

$$\text{mit } C_{41} = C_{31} \cdot \frac{\lambda_3}{\lambda_4 - \lambda_1}$$

$$\text{mit Näherung d)} \frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_2} \approx 1 \rightarrow A_3(t) = A_2(t)$$

(im Bereich von  $t = 0,5 - 10$  Jahre) folgt:

$$C_{41} = C_{31} \cdot \frac{\lambda_3}{\lambda_4}$$

$$\text{mit } C_{31} = A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_3}$$

$$\rightarrow C_{41} = A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_4}$$

$$C_{42} = C_{32} \cdot \frac{\lambda_3}{\lambda_4 - \lambda_2}$$

$$\text{mit } C_{32} = [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_3}$$

$$C_{42} = [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_3} \cdot \frac{\lambda_3}{\lambda_4 - \lambda_2} = [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_4 - \lambda_2}$$

$$C_{43} = C_{33} \cdot \frac{\lambda_3}{\lambda_4 - \lambda_3}$$

$$\text{mit } C_{33} = N_3(0) + A_2(0) \cdot \frac{1}{\lambda_3}$$

$$C_{43} = [N_3(0) + A_2(0) \cdot \frac{1}{\lambda_3}] \cdot \frac{\lambda_3}{\lambda_4 - \lambda_3} = [A_3(0) + A_2(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_4 - \lambda_3}$$

$$C_{44} = N_4(0) - C_{41} - C_{42} - C_{43}$$

$$= N_4(0) - A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_4} - [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_4 - \lambda_2} - [A_3(0) + A_2(0)] \cdot$$

$$\frac{1}{\lambda_4 - \lambda_3}$$

$$\begin{aligned} N_4(t) &= A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_3} + [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + \\ &\quad + [A_3(0) + A_2(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_4 - \lambda_3} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} + \{N_4(0) - A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_4} - \\ &\quad - [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_4 - \lambda_2} - [A_3(0) + A_2(0)] \cdot \frac{1}{\lambda_4 - \lambda_3}\} \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t} \end{aligned}$$

mit  $A_4(t) = \lambda_4 \cdot N_4(t)$  folgt:

$$\begin{aligned} A_4(t) &= A_1(0) \cdot \frac{1}{\lambda_3} + [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + \\ &\quad + [A_3(0) + A_2(0)] \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_3} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} + \{A_4(0) - A_1(0) - \\ &\quad - [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} - [A_3(0) + A_2(0)] \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_3}\} \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t} \end{aligned}$$

mit Näherung e)  $A_3(0) = A_2(0)$  folgt:

$$\begin{aligned} 6d) A_4(t) &= A_1(0) + [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + \\ &\quad + \{A_4(0) - A_1(0) - [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}\} \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t} \end{aligned}$$

- b) Herleitung der Gleichung (7a) und (7b) (Seite 10): Verhältnisse der reduzierten Aktivitäten**

**Reduzierte Aktivitäten  $A'_i(t) = A_i(t) - A_i(0)$ :**

$$A'_2(t) = A_2(t) - A_1(0) = A_1(0) + [A_2(0) - A_1(0)] \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} - A_1(0) = A_2'(0) \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}$$

$$A'_4(t) = A_4(t) - A_1(0) = A_1(0) + [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} +$$

$$+ \{A_4(0) - A_1(0) - [A_2(0) - A_1(0)] \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} - A_1(0) =$$

$$= A'_2(0) \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + \{A'_4(0) - A'_2(0) \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}\} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} =$$

$$= A'_4(0) \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t} + A'_2(0) \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot \{e^{-\lambda_2 \cdot t} - e^{-\lambda_4 \cdot t}\}$$

**Verhältnisse der reduzierten Aktivitäten:**

$$\xi'(0) = \frac{A_4(0) - A_1(0)}{A_2(0) - A_1(0)} = \frac{A'_4(0)}{A'_2(0)}$$

$$\xi'(t) = \frac{A_4(t) - A_1(0)}{A_2(t) - A_1(0)} = \frac{A'_4(t)}{A'_2(t)} = \frac{A'_4(0) \cdot e^{-\lambda_4 \cdot t} + A'_2(0) \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot \{e^{-\lambda_2 \cdot t} - e^{-\lambda_4 \cdot t}\}}{A'_2(0) \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}}$$

$$\xi'(t) = \xi'(0) \cdot e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot t} + \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot [1 - e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot t}]$$

- c) Herleitung der Gleichung (8) (Seite 10) Bestimmung des Todeszeitpunkts:**

$t_T$  = Zeitpunkt bei Eintritt des Todes =  $t_0$

$t_M$  = Zeitpunkt des Bezugsdatums (Messung)

$$t = t_M - t_T$$

$$\xi'(t_M - t_T) = \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot (t_M - t_T)} +$$

$$+ \xi'(t_T) \cdot e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot (t_M - t_T)}$$

$$\xi'(t_M - t_T) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} = - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot (t_M - t_T)} +$$

$$+ \xi'(t_T) \cdot e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot (t_M - t_T)}$$

$$\xi'(t_M - t_T) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2} = [\xi'(t_T) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}] \cdot e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot (t_M - t_T)}$$

$$\frac{\xi'(t_M - t_T) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}}{\xi'(t_T) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}} = e^{-(\lambda_4 - \lambda_2) \cdot (t_M - t_T)}$$

$$\ln \frac{\xi'(t_M - t_T) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}}{\xi'(t_T) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}} = - (\lambda_4 - \lambda_2) \cdot (t_M - t_T)$$

$$-\frac{1}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot \ln \frac{\xi'(t_M - t_T) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}}{\xi'(t_T) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}} = t_M - t_T$$

$$t_{Tod} = t_M + \frac{1}{\lambda_4 - \lambda_2} \cdot \ln \frac{\xi'(t_M - t_T) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}}{\xi'(t_T) - \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_2}}$$

## Anhang: Probenverzeichnis

Nr.	Probenname	$\text{Ag}^{107}\text{-Ba} \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Messzeit [h]	Akkordgewicht (AW) [mBq/g AW]	$\text{Ag}^{107}\text{-Ba} \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	$\text{Ag}^{107}\text{-Ba} \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Bestragsdatum 11	$\text{Ag}^{107}\text{-Ba} \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Messzeit* [h]	Abstandswert* [m]	Bestragsdatum 12	$\text{Ag}^{107}\text{-Ba} \pm 1\sigma$ [mBq/g AW]	Bestragsdatum 13	Todeszeit [a]	Todeszeit [%] ± 1σ	Probeninformation			
1	GS099106	0.53 ± 0.22	662518	242,14	0.023 ± 0.005	0.30 ± 0.11	05.06.2007	0.38 ± 0.36	623103	111161	0.25 ± 0.05	05.10.2009	m	23	01.06.2006	0.39 ± 0.22			
2	GS106506	0.32 ± 0.23	831683	236,09	0.036 ± 0.007	0.050 ± 0.009	0.16 ± 0.11	31.10.2007	0.23 ± 0.20	699531	150,23	0.10 ± 0.04	22.06.2009	w	27	16.06.2006	0.12 ± 0.12		
3	GS115706	0.89 ± 0.40	680226	316,3	0.035 ± 0.007	0.082 ± 0.008	0.76 ± 0.15	11.05.2007	0.72 ± 0.26	610743	169,76	0.45 ± 0.09	01.07.2009	m	42	01.07.2006	0.72 ± 0.36	$Z_{\text{unbek}}/\text{vergriflung}$	
4	GS145206	0.27 ± 0.25	1226469	303,19	0.025 ± 0.005	0.078 ± 0.009	0.15 ± 0.11	21.05.2007		605548	118,42	0.27 ± 0.04	30.10.2009	m	20	16.08.2006	0.33 ± 0.40		
5	GS148806	0.37 ± 0.26	1803331	227,83	0.046 ± 0.013	0.212 ± 0.016	0.30 ± 0.12	31.10.2007	0.47 ± 0.39	672466	170,69	0.08 ± 0.02	14.07.2009	m	51	29.07.2005	0.75 ± 0.60		
6	GS230806	0.35 ± 0.15	858384	198,22	0.020 ± 0.005	0.075 ± 0.005	0.14 ± 0.11	04.06.2007	0.16 ± 0.21	600900	170,4	0.26 ± 0.04	25.08.2009	m	47	26.12.2006	0.28 ± 0.25		
7	GS009507	0.42 ± 0.24	768907	217,3	0.032 ± 0.007	0.094 ± 0.013	0.26 ± 0.12	10.01.2008	0.34 ± 0.20	600861	175,12	0.18 ± 0.04	03.07.2009	m	28	30.12.2006	0.42 ± 0.31		
8	GS031707	0.28 ± 0.13	1312353	310,25	0.054 ± 0.009	0.108 ± 0.012	0.15 ± 0.11	11.01.2008	0.31 ± 0.22	604835	170,4	0.18 ± 0.04	04.01.2007	m	35	0.19 ± 0.17			
9	GS051407	0.34 ± 0.19	873765	180,18	0.037 ± 0.006	0.120 ± 0.011	0.19 ± 0.11	11.01.2008	0.35 ± 0.29	698901	130,57	0.21 ± 0.02	18.11.2009	w	33	07.01.2007	0.36 ± 0.24		
10	GS365907	0.31 ± 0.24	1184910	214,24	0.059 ± 0.015	0.157 ± 0.029	0.19 ± 0.16	03.09.2007	0.41 ± 0.25	872466	175,45	0.22 ± 0.04	24.09.2009	m	20	27.02.2007	0.44 ± 0.51		
11	GS1426707	0.61 ± 0.44	775265	169,34	0.032 ± 0.012	0.113 ± 0.019	0.32 ± 0.15	18.02.2008	0.35 ± 0.25	521271	150,05	0.21 ± 0.04	03.08.2009	m	31	17.06.2007	0.41 ± 0.35		
12	GS1496707	0.77 ± 0.40	1196466	218,53	0.022 ± 0.007	0.074 ± 0.011	0.31 ± 0.13	07.12.2007		60264	170,4	0.20 ± 0.02	25.08.2007	m	21	0.32 ± 0.21			
13	GS1611007	1.04 ± 0.65	1204063	79,31	0.026 ± 0.007	0.079 ± 0.010	0.41 ± 0.13	07.12.2007		60264	170,4	0.18 ± 0.02	15.09.2007	m	14	0.32 ± 0.23			
14	GS838907	0.54 ± 0.41	8640481	88,71	0.048 ± 0.006	0.159 ± 0.009	0.24 ± 0.02	23.06.2007		610701	302,16	0.44 ± 0.07	610701	m	79	21.04.2007	0.18 ± 0.13		
15	GS165508	0.38 ± 0.19	610701	357,44	0.021 ± 0.007	0.057 ± 0.008	0.18 ± 0.02	19.11.2008		606836	256,22	0.31 ± 0.10	606836	m	37	08.08.2008	0.33 ± 0.06		
16	GS1810207	0.36 ± 0.20	606836	313,82	0.017 ± 0.008	0.074 ± 0.012	0.23 ± 0.02	19.11.2008	0.31 ± 0.10	599708	260,04	0.38 ± 0.11	599708	m	29	10.10.2006	0.41 ± 0.15		
17	GS1825607	0.36 ± 0.20	598708	250,02	0.019 ± 0.005	0.065 ± 0.009	0.36 ± 0.02	16.01.2008		599708	260,04	0.25 ± 0.07	14.10.2007	m	40	0.75 ± 0.22			
18	2.28.83w	46.8 ± 12.0	1249420	115,24	0.096 ± 0.008	0.185 ± 0.008	0.90 ± 0.04	08.10.2008		60264	170,4	0.18 ± 0.02	0.01.1978	w	83	0.01.1978	< 0		
19	GS1494908	0.19 ± 0.15	631821	200,35	0.032 ± 0.006	0.062 ± 0.009	0.11 ± 0.02	02.02.2009		60264	170,4	0.14 ± 0.02	01.01.2006	m	54	0.18 ± 0.13			
20	GS172869	0.14 ± 0.11	865188	220,5	0.035 ± 0.006	0.085 ± 0.011	0.14 ± 0.02	16.02.2009		60264	170,4	0.31 ± 0.03	01.06.2008	w	76	0.55 ± 0.15	Moer-Wasseriche		
21	BH060921	0.97 ± 0.13	6054512	87,9	0.338 ± 0.023	0.344 ± 0.022	0.61 ± 0.03	16.02.2009		60264	170,4	0.07 ± 0.01	05.07.1990	w	77	24.09.2007	< 0	Exhumierung	
22	GS1707038	0.40 ± 0.32	927874	94,69	0.016 ± 0.013	0.123 ± 0.023	0.07 ± 0.02	20.02.2009		60264	170,4	0.25 ± 0.02	12.06.2008	w	65	29.09.2007	< 0	starke Osteoporose	
23	GS19496807	0.36 ± 0.16	612735	200,08	0.027 ± 0.005	0.081 ± 0.011	0.23 ± 0.02	02.03.2009		60264	170,4	0.07 ± 0.01	30.10.2007	m	30	0.28 ± 0.13			
24	GS1608097	0.70 ± 0.36	493466	88,86	0.025 ± 0.006	0.077 ± 0.010	0.21 ± 0.02	31.03.2009		60264	170,4	0.14 ± 0.02	26.10.2009	m	37	25.09.2007	< 0		
25	GS1727708	0.27 ± 0.42	962523	63,45	0.025 ± 0.006	0.035 ± 0.012	0.22 ± 0.02	15.04.2009		60264	170,4	0.06 ± 0.01	02.11.2009	m	102	19.08.2007	0.56 ± 0.07		
26	GS1608207	0.22 ± 0.25	946656	99,95	0.035 ± 0.010	0.070 ± 0.015	0.08 ± 0.02	31.03.2009		60264	170,4	0.06 ± 0.01	02.11.2009	m	39	24.09.2007	< 0		
27	GS1725707	0.66 ± 0.53	888681	60,60	0.017 ± 0.007	0.069 ± 0.011	0.25 ± 0.02	21.04.2009		60264	170,4	0.07 ± 0.01	29.09.2007	w	15	29.09.2007	< 0		
28	UR041120	0.19 ± 0.05	612735	150,08	0.027 ± 0.017	0.079 ± 0.021	0.23 ± 0.02	16.08.2009		60264	170,4	0.11 ± 0.01	26.10.2009	m	76	19.01.2007			
29	L20806	20,43	0.024 ± 0.007	0.160 ± 0.020	0.20 ± 0.02	19.12.2006					60264	170,4	0.14 ± 0.02	26.10.2009	m	46	14.04.2009	0.45 ± 0.14	
30	L20906	25,79	< 0.0099	0.036 ± 0.007	0.16 ± 0.01	19.12.2006					60264	170,4	0.14 ± 0.02	26.10.2009	m	51	05.05.2009	0.66 ± 0.15	
31	L21006	26,68	0.011 ± 0.005	0.160 ± 0.020	< 0.00	19.12.2006					60264	170,4	0.06 ± 0.01	02.11.2009	m	39	07.05.2009	0.79 ± 0.87	
32	GS66709	n.b.	1202741	150,32	0.021 ± 0.005	0.074 ± 0.007	0.03 ± 0.01	10.08.2009		60264	170,4	0.06 ± 0.01	02.11.2009	m	69	01.07.1980			
33	GS77709	0.33 ± 0.10	1199044	311,05	< 0.010	0.026 ± 0.004	0.21 ± 0.01	17.11.2009		60264	170,4	0.06 ± 0.01	02.11.2009	m	37				
34	GS590209	0.24 ± 0.14	525037	235,40	< 0.015	0.033 ± 0.006	0.18 ± 0.01	03.12.2009		60264	170,4	0.06 ± 0.01	02.11.2009	m	51	05.05.2009	0.66 ± 0.15		
35	GS82009	0.16 ± 0.14	601431	234,98	< 0.015	0.030 ± 0.006	0.14 ± 0.01	09.12.2009		60264	170,4	0.06 ± 0.01	02.11.2009	m	39	08.04.2009	0.79 ± 0.87		
36	GS74209	0.25 ± 0.17	611113	179,96	0.024 ± 0.004	0.049 ± 0.006	0.11 ± 0.01	16.12.2009		60264	170,4	0.06 ± 0.01	02.11.2009	m	53	08.04.2009	0.20 ± 0.16		
37	GS81709	0.29 ± 0.20	1273549	117,44	0.138 ± 0.009	0.094 ± 0.007	0.19 ± 0.01	23.12.2009		60264	170,4	0.12 ± 0.02	07.09.2009	m	65	20.04.2009	0.15 ± 0.22		
38	GS13449	3,07	< 0.04	< 0.39	< 0.33	< 0.39	< 0.33	02.02.2009		60264	170,4	0.12 ± 0.02	07.09.2009	m	0	15.01.2009			

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Regensburg, den 15.03.2010

Robert Kandlbinder