

## 9 Radiochemische Verfahren

Radiochemische Arbeitsmethoden müssen einige spezielle Eigenschaften radioaktiver Stoffe berücksichtigen. Arbeitsplatz und Experimentator müssen über eine der zu verarbeitenden Aktivität entsprechende Ausrüstung verfügen. Dazu gehören entsprechende Schutzkleidung für den Experimentator, Dosisminimierung durch Abschirmung des Arbeitsplatzes und Schutz gegen den Austritt radioaktiver Stoffe. Je nach dem Gefahrenpotential des verarbeiteten Materials können das einfache mechanische Barrieren, ein Handschuhkasten (glove box) oder eine heiße Zelle sein. Abluft und Abwasser müssen durch geeignete Maßnahmen (Filter in den Abzügen, Abwasseraufbereitung und Überwachung) die unkontrollierte Freisetzung von Radioaktivität ausschließen. Die Strahlenschutzverordnung gibt für verschiedene Arbeitsplatztypen Aktivitätsgrenzwerte und Ausstattungsrichtlinien an.

Die wichtigsten Verfahren der Radiochemie sind die Indikatormethode (tracer), die Verdünnungsanalyse (isotope dilution) und die verschiedenen Formen der Aktivierungsanalyse. Zwei prinzipielle Probleme, die unabhängig vom Verfahren auftreten können, sind das Verhalten kleinster Stoffmengen und die Möglichkeit der Radiokolloidbildung. Die zumeist unwägbareren Mengen radioaktiver Substanzen können sowohl durch Adsorption an Behälterwänden als auch durch Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes bei Fällungen zu verfälschten Resultaten führen. Abhilfe schafft die Vermeidung von Fällungsreaktionen oder die Verwendung eines Trägers. Darunter versteht man eine Substanz mit möglichst gleichen chemischen Eigenschaften, im Idealfall ein inaktives Isotop des zu untersuchenden Radionuklids. Für die Präparation trägerfreie Radionuklidverbindungen wird man daher bevorzugt auf Ionenaustauschreaktionen setzen. Die Radiokolloidbildung beruht auf einem noch nicht vollständig geklärten Phänomen, das die Ausbildung von Clustern der radioaktiven Substanz bewirkt. Die elektrische Aufladung durch die Strahlung spielt jedenfalls eine wichtige Rolle. Radiokolloide sind meist nicht filterbar und können auch unterhalb (!) des Löslichkeitsproduktes auftreten.

### 9.1 Indikatormethode

Die Indikator- oder Tracermethode bietet durch den Einsatz radioaktiver Substanzen zahlreiche Möglichkeiten zur Verfolgung von Stoffströmen oder der Bestimmung von Reaktionsausbeuten. Wird einer inaktiven Substanz ein radioaktives Isotop eines der in ihr enthaltenen Elemente zugesetzt, so kann diese Substanz leicht verfolgt, Verluste quantifiziert bzw. das Verhalten des betreffenden Elementes in Reaktionen studiert werden. Man nützt grundsätzlich die Möglichkeit, die Menge eines Stoffes aufgrund seiner bekannten spezifischen Aktivität zu

## 9 Radiochemische Verfahren

bestimmen. Wesentlich ist dafür auch der Umstand, dass eine Aktivitätsmessung im allgemeinen einen deutlich geringeren Aufwand erfordert als andere Bestimmungsverfahren. Die ebenfalls mögliche ortsauflösende Bestimmung ist vor allem für pharmakologische Untersuchungen von größter Bedeutung.

### Beispiele:

Ortsauflösende Untersuchung der Anreicherung einer radioaktiv markierten Verbindung im Körper einer Ratte durch Autoradiographie von Dünnschnitten. Quantifizierung ebendieser Verbindung in verschiedenen Organen durch quantitative Messung ihrer Aktivität (siehe auch 4.14).

Hahnsche Emaniermethode: Feststellung von Umwandlungstemperaturen an Kristallgittern durch Freisetzung eines radioaktiven Edelgases. Dieses erreicht man durch den Einbau einer geringen Menge eines Radionuklids, das zu einem radioaktiven Edelgas zerfällt und bei Umordnungen im Kristallgitter freigesetzt wird (Ra in Ca- oder Ba-Verbindungen).

## 9.2 Verdünnungsanalyse

Dieses Verfahren erlaubt die Quantifizierung von Verbindungen, die aus einem gegebenen Volumen nicht vollständig abgetrennt werden können. Der Probe wird eine bestimmte Menge der gesuchten Verbindung mit bekannter Aktivität zugesetzt. Nach der Homogenisation mit der Gesamtmenge kann durch eine Aktivitätsmessung eines Aliquots die ursprüngliche Konzentration berechnet werden. Die „verkehrte“ Verdünnungsanalyse dient zur Quantifizierung eines Radionuklids in einem Stoffgemisch durch Zugabe derselben Verbindung in inaktiver Form. Verdünnungsanalytische Untersuchungen können auch durch Zugabe eines inaktiven Indikators mit anderem Isotopenverhältnis unter Verwendung eines Massenspektrometers durchgeführt werden.

### Beispiele:

Bestimmung des Blutvolumens in vivo

Bestimmung der Konzentration einer beliebigen, aber nicht vollständig aus einem Gemisch abtrennbaren Verbindung (Radioimmunoassay RIA, Plutonium in abgebranntem Kernbrennstoff)

Bestimmung der Konzentration von Naphtalin in Erdöl durch Zugabe von  $^{14}\text{C}$ -Naphtalin.

## 9.3 Aktivierungsanalyse

Aktivierungen können grundsätzlich mit jeder Art von Partikeln oder Photonen durchgeführt werden, die eine ausreichend hohe Energie besitzen um mit Kernen in Wechselwirkung zu treten (siehe auch Kapitel 5). Wegen ihrer analytischen Bedeutung soll hier jedoch vorrangig die Aktivierung mit Neutronen besprochen werden.

### 9.3.1 Neutronenaktivierungsanalyse

Definition:

- Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) ist ein Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementen.
- Entsprechend ihren charakteristischen Eigenschaften werden in der zu analysierenden Substanz Elemente durch Wechselwirkung mit Neutronen in Radionuklide umgewandelt, sie werden aktiviert. Diese Aktivierung wird in einem Reaktor oder mit einer Neutronenquelle durchgeführt.
- Durch Messung der Intensität der charakteristischen Strahlung, die beim Zerfall der erzeugten Radionuklide emittiert wird, kann die Konzentration der jeweils entsprechenden Elemente berechnet werden.

#### Aktivierungsgleichung

Durch Bestrahlung von Probenmaterial im Teilchenstrom eines Reaktors oder eines Beschleunigers entstehen durch Kernreaktionen Radionuklide, die Aktivierungsprodukte. Zur Neutronenaktivierungsanalyse werden hauptsächlich  $(n,\gamma)$ -Reaktionen mit thermischen Neutronen verwendet. Bei ausreichend hohem Anteil epithermischer und schneller Neutronen können auch  $(n,p)$ ,  $(n,2n)$  und  $(n,\alpha)$  Reaktionen genutzt werden. Im allgemeinen kann während der Bestrahlungszeit die Neutronenflussdichte  $\Phi$  als konstant vorausgesetzt und die kleine relative Änderung der Anzahl der beschossenen Kerne vernachlässigt werden. Daher ist die zu  $\Phi$  proportionale Bildungsrate  $r$ , das ist die Anzahl der pro Zeiteinheit entstandenen Kerne, konstant.

Die Neutronenflussdichte  $\Phi$  bezeichnet man auch als Fluss, dessen Homogenität sichergestellt sein, oder mit Hilfe von Flußmonitoren überprüft werden muss. Ein Flußmonitor ist im einfachsten Fall ein Fe-Draht, der in wohldefinierter Geometrie an der zu untersuchenden Bestrahlungsposition bestrahlt und anschließend ausgewertet wird. Aus der Aktivitätsverteilung ergeben sich die Flussdiagramme.

Während der Bestrahlung zerfällt ein Teil der gebildeten radioaktiven Kerne  $N^*$ . Insgesamt lautet die Beziehung für das Anwachsen der Anzahl der radioaktiven Kerne im Targetmaterial somit Produktionsrate = Bildungsrate - Zerfallsrate.

$$\frac{dN^*}{dt} = r - \lambda N^*$$

## 9 Radiochemische Verfahren

Die Lösung dieser Gleichung mit den Anfangsbedingungen  $N^* = 0$  bei  $t = 0$  liefert:

$$N^* = \frac{r}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t})$$

Bei einem Neutronenfluss  $\Phi$  und der Bestrahlungsdauer  $t$  bildet sich bei  $N$  Kernen eines bestimmten Isotops mit einem Aktivierungsquerschnitt  $\sigma$  (für die betrachtete Reaktion) die Aktivität:

$$A = \sigma\Phi N \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

Diese Funktion nähert sich nach einigen Halbwertszeiten einer Sättigung. Diese Sättigungsaktivität  $A_s$  bleibt konstant, da die Anzahl der zerfallenen Kerne jene der neugebildeten kompensiert (Abbildung 9.1)

$$A_s = \sigma\Phi N$$

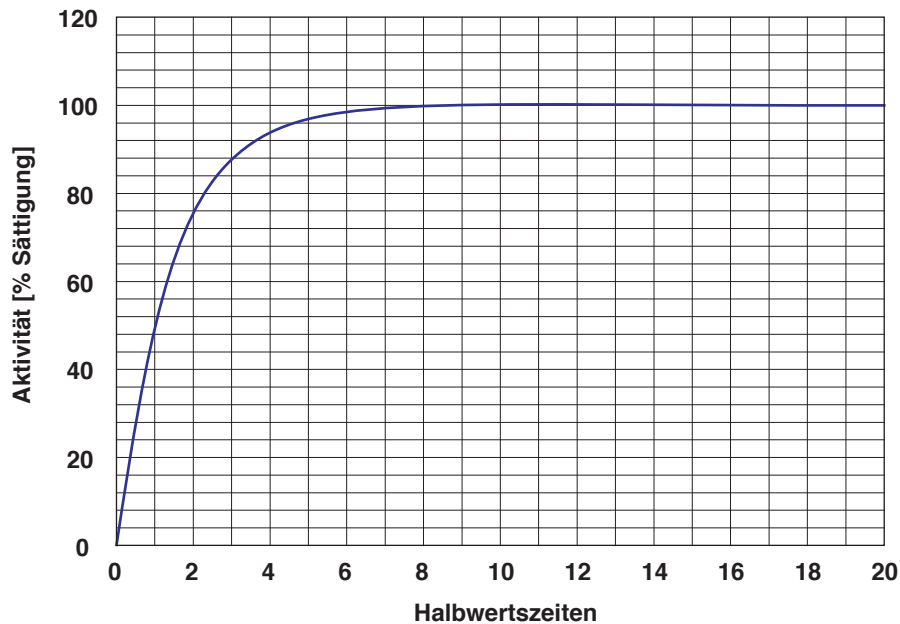


Abbildung 9.1: Aktivitätsanstieg in Abhängigkeit von der Halbwertszeit des Aktivierungsproduktes)

Da die Bestrahlungsparameter und die kernphysikalischen Daten nicht immer mit genügender Genauigkeit zur Verfügung stehen, wird vorzugsweise die Komparatormethode verwendet. Man bestrahlt eine Standardprobe bekannter Zusammensetzung unter gleichen Bedingungen wie die zu analysierende Probe. In gleicher

Geometrie gemessen, ergibt sich durch Vergleich der charakteristischen Gamma-spektren die Konzentration des fraglichen Elementes in der Probe.

Man unterscheidet die Radiochemische (RNAA) und die Instrumentelle (INAA) Neutronenaktivierungsanalyse. Mit ersterem Begriff werden Techniken bezeichnet, bei denen die aktivierten Proben einer chemischen Behandlung unterzogen werden (Anreicherungen, Extraktionen) während bei der INAA die Proben direkt gemessen werden.

### Bestrahlungseinrichtungen im Reaktor

Neben den bereits in Kapitel 8.3 beschriebenen Verfahren kommen für die NAA vor allem das Angelschnurverfahren sowie Rohrpostsysteme zur Anwendung.

**Angelschnurverfahren** Diese Technik ist ausschließlich in einem Schwimmbeckenreaktor möglich. Im Angelschnurverfahren wird die Probe, an einer Schnur hängend, in die Bestrahlungposition gebracht. Diese kann beispielsweise ein vorgesehener Hohlraum innerhalb des Reaktorkernes sein (zentrales Bestrahlungsrohr, etc.). Bei Bedarf kann über einen kleinen Motor am oberen Ende der Vorrichtung die Probe in Rotation versetzt werden, um so eine gleichmäßige Aktivierung größerer Proben zu gewährleisten. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der einfachen Handhabung. Der Nachteil ist der, verglichen mit einer Rohrpostanlage, zeitaufwendige Transport in bzw. aus dem Reaktor. Daher ist dieses Verfahren für die Untersuchung kurzlebiger Radionuklide nicht geeignet.

**Rohrpostsysteme** Rohrpostsysteme für Probenbestrahlungen werden praktisch in alle Forschungsreaktoren eingebaut. Je nach Art des verwendeten Transportmediums werden hydraulische und pneumatische Rohrpostanlagen unterschieden. Diese Systeme sind auch zur Realisierung sehr kurzer Bestrahlungszeiten geeignet. Die Transportzeit beträgt bei der druckluftbetriebenen langsamen Rohrpost des Atominstututs 3 Sekunden. In der schnellen Rohrpost erreicht die Probe bei einem Betriebsdruck von 5 bar Druckluft nach 300 ms den Messort. Sie wird vor allem für die Messung sehr kurzlebiger Aktivierungsprodukte (Halbwertszeit im Sekundenbereich) eingesetzt. Je nach Bauart können pneumatische Rohrpostanlagen mit Luft, Helium oder Stickstoff, hydraulische (z.B. München, Jülich) mit Leicht- oder Schwerwasser betrieben werden. Falls notwendig, kann das Transportmedium auch zur Kühlung der Probe dienen.

**Thermische Säule** Für Bestrahlungen sehr großer Proben mit thermischen Neutronen werden an vielen Reaktoren thermische Säulen eingesetzt. Die Schwerbetonabschirmung wird zu diesem Zweck in einem bestimmten Bereich durch hochreinen, gut moderierenden Graphit ersetzt. Die Abmessungen der thermischen Säule des Atominstututs betragen  $1,68 \times 1,22 \times 1,22$  m. Wegen des geringen Untergrunds an schnellen und epithermischen Neutronen ermöglichen sie eine Probenaktivierung mit einem nahezu reinen thermischen Neutronenfluss (etwa  $10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).

### Bestrahlungsbehälter

Kriterien für die Auswahl von Werkstoffen für Bestrahlungsbehälter:

- niedrige Aktivität nach der Bestrahlung
- Strahlenbeständigkeit
- thermische Belastbarkeit (Erwärmung durch  $\gamma$ - und Neutronenabsorption)
- mechanische Belastbarkeit
- Korrosionsfestigkeit
- Preis

Je nach Einsatzbedingungen werden folgende Behälterwerkstoffe am häufigsten verwendet: Polyethylen, Quarzglas, Aluminium, Graphit und Edelstahl.

### Polyethylen

Vorteile: geringe Herstellungskosten, großes Formenangebot, geringer Verunreinigungsgrad

Nachteile: geringe Hitzebeständigkeit, Depolymerisation durch die Strahlung. Letzteres bewirkt eine Versprödung des Materials und verringert somit die zulässige Aktivierungsdauer.

### Quarzglas

Vorteile: Reinheit, Temperatur- und Strahlenbeständigkeit

Nachteile: sehr teuer, bei größeren Abmessungen Bruchgefahr, für die Analyse kurzlebiger Radionuklide wegen des Backgrounds von  $^{31}\text{Si}$  (2,62 h Halbwertszeit) relativ ungeeignet.

### Aluminium

Vorteile: mechanisch und thermisch beständig, billig, einfache Handhabung

Nachteile: kurzlebige Aktivierungsprodukte  $^{28}\text{Al}$  (Halbwertszeit 2,3 min) und  $^{24}\text{Na}$  (15 h) aus der Reaktion  $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ .

### Graphit

Vorteile: thermisch beständig, keine störenden Aktivierungsprodukte

Nachteile: spröd, Behälter schlecht verschließbar

**Stahl** Wegen der langlebigen Aktivierungsprodukte des Eisens und der Legierungsbestandteile werden Stahlkapseln nur als Zweitkapseln für gefährliche Substanzen und bei hoher Druckbelastung eingesetzt.

### Bestrahlungsvorbereitung

**Probengröße** Die Größe der zu aktivierenden Probe wird von folgenden Faktoren bestimmt: Homogenität, Repräsentativität, Masse, erwartete Aktivität, Messausbeute und Selbstabschirmung der Probe. Bei Analysenserien ist auf identische Probenabmessungen zu achten (Messgeometrie!).

**Probenvorbereitung** Die Präparation der Proben hat mit der selbstverständlichen Sorgfalt eines Analytikers zu erfolgen. Häufig unterschätzt man die Möglichkeiten, Proben bei der Vorbereitung zur Analyse zu kontaminieren. Vor allem Metallverunreinigungen sind ein großes Problem. Zum Beispiel kann bei der Zerkleinerung von Gesteinsproben leicht eine Verunreinigung durch Abrieb von Hammer, Meißel oder Mahlgefäß eingebracht werden. Diese Überlegung scheint trivial, doch ist die Probenvorbereitung (Sammeln, Sammelbehälter, Homogenisierung, ...) die häufigste Ursache von Fehlanalysen. Auch bei Proben von biogenen Materialien, die mit Werkzeugen in Berührung kommen, ist die Gefahr einer Verunreinigung gegeben. Medizinische Proben werden meistens mit einem Stahlskalpell bearbeitet. Häufig treten dabei Eisen, Chrom und Cobalt als Verunreinigungselemente auf. Ein Quarzglasmesser schafft hier Abhilfe.

Auch Behälter können zur Verfälschung beitragen. Flüssige Proben sollten nicht zu lange in Glasbehältern aufbewahrt werden, da einige Elemente bevorzugt adsorbiert werden (Wandeffekte). Polyethylenflaschen sind im allgemeinen besser geeignet. Bei längerer Aufbewahrung können aber auch in Polyethylen Verluste auftreten.

Da zur NAA im allgemeinen nur sehr geringe Probenmengen eingesetzt werden, ist eine gute Homogenisierung der Probe Voraussetzung. Diese Homogenisierung wird bei festen Substanzen durch Mahlen in geeigneten Vorrichtungen erreicht. Für Gesteinsproben wird meistens eine Scheibenschwingmühle oder Kugelmühle mit Achateinsatz verwendet. Organischen Proben kann das Wasser durch Gefrier-trocknung entzogen werden, anschließend wird bei Bedarf gemahlen. Thermische Behandlungen können zum Verlust flüchtiger Elemente und Verbindungen führen, andererseits aber eine wesentliche Volumsverringering bedeuten. Eine Alternative stellt die so genannte Kaltplasmaveraschung dar. Organische Substanzen werden in einem Sauerstoffplasma bei Umgebungstemperatur vollständig oxidiert.

### Aktivierungspläne

Eine übersichtliche Auflistung der Elemente zur Ermittlung der optimalen Bestrahlungsdauer findet man z.B. im Tabellenwerk von G. Erdtmann (1976). Darin werden die in einem für Forschungsreaktoren typischen Neutronenfluss erzeugten Aktivitäten aufgelistet ( $\text{Bq}/\mu\text{g}$  für Bestrahlungszeiten von 1 s, 1 min, 1 h und 1 Tag). Weiters wird die für jedes Element spezifische Sättigungsaktivität angeführt. Die tabellierten Werte berücksichtigen neben den  $(n,\gamma)$ ,  $(n,2n)$ ,  $(n,p)$  und  $(n,\alpha)$  Reaktionen auch noch Aktivitäten, die durch  $\beta$ -Zerfall entstanden sind.

## 9 Radiochemische Verfahren

Bei der Ermittlung der optimalen Bestrahlungszeit müssen folgende Faktoren beachtet werden.

1. Die Aktivität der Probe soll nicht unnötig groß werden  
(ALARA-Prinzip: As Low As Reasonable Achievable)
2. Die Halbwertszeiten der erzeugten Radionuklide müssen berücksichtigt werden

**Beispiel:** Silberanalyse in Kupfererz: Das Silberisotop  $^{110}\text{Ag}$  hat eine Halbwertszeit von 24,6 s, die ebenfalls entstehenden Kupferisotope  $^{64}\text{Cu}$  und  $^{66}\text{Cu}$  jedoch von 12,7 h respektive 5,1 min. Da nach etwa 300 s  $^{110}\text{Ag}$  bereits die Sättigungsaktivität erreicht hat, würde eine längere Bestrahlung nur den durch Kupfer verursachten Gammahintergrund erhöhen.

Analog kann durch das Abklingenlassen kurzlebiger Radionuklide die Nachweisgrenze der langlebigen gesenkt werden.

### 9.3.2 Methoden der Neutronenaktivierungsanalyse

#### Absolutmethode

Unter Zuhilfenahme der Aktivierungsgleichung kann die Anzahl der in einer Probe enthaltenen Atome eines bestimmten Nuklids direkt aus der Zählrate des entsprechenden Peaks berechnet werden. Man benötigt dafür jedoch die genauen Werte aller in der Gleichung vorkommenden Parameter. Der Wirkungsquerschnitt ist in vielen Fällen vor allem bei kurzlebigen Radionukliden nur sehr ungenau bekannt. Auch die Neutronenflussdichte ist oft sehr schwer zu bestimmen, da sie stark vom Ort (Bestrahlungsposition im Reaktor) abhängt und von verschiedenen Proben in unterschiedlichem Ausmaß verändert wird. Sie muß für jede Probengeometrie neu ermittelt werden. Wichtig ist auch die genaue Kenntnis der Detektorausbeutekurve.

Weitere komplizierende Parameter sind zum Beispiel:

- zeitlicher Verlauf der Neutronenflussdichte während der Aktivierung
- zeitlicher Verlauf des Neutronenspektrums während der Aktivierung
- Abschirmung durch den Probenbehälter
- Selbstabschirmung in der Probe
- Lage und Abstand der Probe zum Detektor bei der Messung
- Einfluss der Totzeit bei der Messung

Aufgrund dieser Komplikationen wird die absolute Aktivierungsanalyse kaum für Routinemessungen eingesetzt. Die im folgenden beschriebenen Vergleichsmethoden sind im allgemeinen wesentlich einfacher anzuwenden.



### Vergleichsmethoden (Relativmethoden, Komparatormethoden)

**Monostandardmethode (z.B.  $k_0$ -Methode):** Steht eine Aktivierungsmöglichkeit mit konstantem Neutronenfluss und eine Messanordnung mit exakt reproduzierbarer Messgeometrie zur Verfügung, so kann ein einzelnes Element als Standard dienen. Voraussetzung ist, dass die Verhältnisse der Aktivitäten von allen zu bestimmenden Elementen zur Aktivität des Vergleichsmaterials (meist Gold) in entsprechenden Versuchsserien bestimmt wurden.

**Konventionelle Vergleichsmethode:** Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, wenn anstatt der (Gold-)Folie ein sogenannter Standard verwendet wird. Dieser enthält genau diejenigen Elemente in bekannter Menge, die man in der Probe bestimmen will. Wird er auch in derselben Geometrie wie die Probe gemessen, dann sind alle in der Aktivierungsgleichung vorkommenden Parameter (außer der Zählrate) für Probe und Standard gleich. Dies bedeutet, dass man die Masse eines Elementes in der Probe mit einer einfachen Verhältnisgleichung unter Berücksichtigung der Abklingzeit berechnen kann.

### Referenzmaterialien (Standards)

Zur Vergleichsmethode werden die auszuwertenden Daten mit Messungen von Proben bekannter Zusammensetzung und Konzentration verglichen. Diese Vergleichsproben werden Standards genannt.

Um ein bestmögliches Messergebnis zu erzielen, muss der Standard bestimmten Kriterien entsprechen. Er soll der Probe möglichst ähnlich sein. Das heißt, die Matrix und die Konzentration der zu untersuchenden Elemente sollen in Probe und Standard vergleichbar sein. Bei der verwendeten Menge ist, wie bei der zu untersuchenden Probe, auf Homogenität und Repräsentativität zu achten. Speziell bei der Analyse partikelbildender Spurenelemente („Nuggeteffekt“ z.B. bei Gold) sind ausreichend große Proben auch vom Referenzmaterial zu verwenden.

Kommerziell erhältliche Referenzmaterialien sind wegen des hohen Analysenaufwandes sehr teuer, aber auch meistens sehr zuverlässig. Da für die unterschiedlichen Probenzusammensetzungen kaum jemals die wirklich adäquaten käuflichen Standards auf Lager gehalten werden können, werden Standards für die jeweils interessierenden Elemente als Einzelementstandards oft selbst hergestellt. Dabei ist speziell auf die Qualität des Ausgangsmaterials zu achten: wie rein ist die Substanz nach den Herstellerangaben, kann durch die Lagerung eine Veränderung eingetreten sein (Wasseraufnahme, Zersetzung), befindet sich in der Flasche wirklich das, was auf dem Etikett steht ... alles schon dagewesen!

### Spezialverfahren

**Aktivierung mit epithermischen Neutronen** Diese Methode wurde erstmals routinemäßig von Eiliv Steinnes im Jahre 1971 bei der Aktivierungsanalyse von geologischen Proben angewendet. Dieses Verfahren nützt die hohen Resonanz-Wirkungs-

Tabelle 9.1: Cadmium-Verhältnisse

Nuklid	Cd ratio	Nuklid	Cd ratio	Nuklid	Cd ratio	Nuklid	Cd ratio
<sup>19</sup> F	34	<sup>58</sup> Ni	1	<sup>114</sup> Cd	2,5	<sup>164</sup> Dy	5,5
<sup>23</sup> Na	27	<sup>63</sup> Cu	30	<sup>115</sup> In	2,4	<sup>166</sup> Er	1
<sup>26</sup> Mg	25	<sup>65</sup> Cu	21	<sup>122</sup> Sn	3,2	<sup>170</sup> Er	5,8
<sup>27</sup> Al	32	<sup>69</sup> Ga	2,2	<sup>124</sup> Sn	1,5	<sup>176</sup> Yb	2,9
<sup>37</sup> Cl	33	<sup>74</sup> Ge	9,2	<sup>121</sup> Sb	1,9	<sup>184</sup> W	3,6
<sup>41</sup> K	24	<sup>75</sup> As	2,9	<sup>123</sup> Sb	2	<sup>187</sup> Re	7,3
<sup>48</sup> Ca	29	<sup>76</sup> Se	28	<sup>127</sup> I	2,6	<sup>191</sup> Ir	8,7
<sup>45</sup> Sc	30	<sup>79</sup> Br	3,5	<sup>136</sup> Ba	1,4	<sup>193</sup> Ir	3,3
<sup>50</sup> Ti	30	<sup>85</sup> Rb	2,9	<sup>138</sup> Ba	25	<sup>198</sup> Pt	2,6
<sup>51</sup> V	38	<sup>89</sup> Y	1,3	<sup>148</sup> Nd	2,8	<sup>197</sup> Au	2,4
<sup>50</sup> Cr	32	<sup>100</sup> Mo	2,4	<sup>150</sup> Nd	2,8	<sup>232</sup> Th	3,3
<sup>55</sup> Mn	21	<sup>103</sup> Rh	4,9	<sup>154</sup> Sm	5,6	<sup>238</sup> U	1,5
<sup>58</sup> Fe	25	<sup>108</sup> Pd	2,2	<sup>151</sup> Eu	26	<sup>59</sup> Co	12
<sup>109</sup> Ag	2,9	<sup>160</sup> Gd	3,5				

querschnitte einiger Nuklide im epithermischen Neutronenenergiebereich. Somit können störende Interferenzen von Radionukliden, die bevorzugt mit thermischen Neutronen aktivierbar sind, reduziert werden. Die thermischen Neutronen ( $E < 0,4$  eV) werden mittels einer Hülle aus Cadmium absorbiert. <sup>113</sup>Cd hat eine starke Resonanz ( $\sigma = 20600$  barn) bei einer Neutronenenergie von 0,17 eV. Dadurch werden Neutronen unterhalb dieser sogenannten Cadmiumgrenze bereits von einer dünnen Cd-Schicht (ca. 1 mm) nahezu vollständig absorbiert. Zu beachten ist, dass die Cd-Hülle ebenfalls stark radioaktiv wird.

Eine wichtige Kenngröße für Aktivierungen mit epithermischen Neutronen ist das Cadmium-Verhältnis (Cd ratio), das ist der Quotient aus den ohne und mit Cadmiumfilter (Dicke 1 mm) erzeugten Aktivitäten eines Radionuklids. Je kleiner dieser Wert ist, desto besser kann ein Element mittels epithermischer Neutronen aktiviert werden. Die folgende Tabelle (9.1) gibt eine Übersicht von den Cadmium-Verhältnissen verschiedener Elemente. Die Zahlenwerte sind experimentell bestimmt worden (thermischer Neutronenfluss von  $10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), wobei der Wert für Gold willkürlich auf 2,4 gesetzt wurde (Parry 1991).

**Aktivierung mit schnellen (14 MeV) Neutronen** Für die Analyse einiger Elemente ist eine Aktivierung mit 14 MeV Neutronen vorteilhaft. Dazu zählen unter anderem Al, Ba, Cu, F, Ga, Fe, Mg und V. Der Wirkungsquerschnitt für schnelle Neutronen ist generell kleiner als der für thermische Neutronen. Anwendung findet diese Bestrahlungsmethode bei der Analyse von Sauerstoff in Gesteinen und Kohle. Die untenstehende Tabelle 9.2 zeigt die Nachweisgrenzen für eine Reihe von Elementen bei einem Neutronenfluss von  $10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , erzeugt von einem Neutronengenerator mittels der <sup>3</sup>H(d,n)<sup>4</sup>He-Reaktion.

Tabelle 9.2: Nachweisgrenzen mit schnellen Neutronen (siehe Text)

Element	Nachweisgrenze mg	Element	Nachweisgrenze mg
Ag	15	Ga	40
Al	900	Mg	450
Au	170	Mn	400
Ba	1000	O	10
Br	1000	Sb	550
Ca	607	Si	500
Cd	230	Th	50
Cu	90	U	50
F	180	V	200
Fe	250	Zr	290

**Flusskonverter** Ein Flusskonverter beeinflusst die Energieverteilung der Neutronen.

**Uran-Konverter:** Die zu aktivierende Probe ist von einem Becher aus Uranbrennstoff umgeben. Zwischen Spaltstoff und Probe befindet sich kein Moderator, sodass die Bestrahlung der Probe vorwiegend mit schnellen Neutronen erfolgt.

**$^6\text{LiD}$ -Konverter:** Dieser aus deuteriertem Li-Borat im Atominstitut hergestellte Konvertertyp ist als pneumatisch verschiebbare Hülle in der schnellen Rohrpost eingebaut und kann bei Bedarf über die Bestrahlungsposition geschoben werden. Er verstärkt mittels der beiden Reaktionen  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$  und  $^2\text{H}(t,\alpha)n_{14\text{MeV}}$  den Anteil der schnellen Neutronen und verringert den thermischen Neutronenfluss.

**Cadmiumbehälter:** Dieser Flusskonverter wird in Kapitel 9.3.2 ausführlicher beschrieben. Cadmium als Behältermaterial schirmt die thermischen Neutronen ab und wird daher vor allem dann verwendet, wenn mit epithermischen Neutronen bestrahlt werden soll.

Experimente mit Borkonvertern sind derzeit noch im Versuchsstadium.

### Zyklische Aktivierungsanalyse (cyclic NAA)

Die zyklische Aktivierungsanalyse verwendet man, um kurzlebige Radionuklide in kleinen Probenmengen genauer zu bestimmen. Nuklide mit kurzer Halbwertszeit emittieren auch nur für kurze Zeit Strahlung. Auch durch längere Aktivierung kann die Aktivität nicht erhöht werden, da bereits nach kurzer Zeit die Sättigungsaktivität erreicht wird. Um trotzdem höhere Peaks zu erhalten, bestrahlt

man die Probe nach dem Abklingen der Aktivität nochmals, um sie dann erneut zu messen. Dies kann öfters wiederholt werden. Alle erhaltenen Einzelspektren werden schließlich addiert. Das Gesamtspektrum weist nun ein besseres Signal-/Hintergrundverhältnis auf, was zu einer besseren Nachweisgrenze und einer höheren Genauigkeit führt.

Leider wird das Signal-/Hintergrundverhältnis durch in der Probe enthaltene langlebige Nuklide wieder verschlechtert. Deren Aktivitäten wachsen nämlich bei jeder Bestrahlung und erhöhen so auch die Hintergrundzählrate. Anzahl der Bestrahlungen und Abklingzeit nach einer Messung müssen daher je nach Art der Probe geeignet gewählt werden. Durch die ständig wachsende Gesamtaktivität wird auch die Totzeit des Detektors und der Elektronik immer höher. Die Spektren müssen daher unter Umständen vor der Addition diesbezüglich korrigiert werden.

### **Kumulative Aktivierungsanalyse (pseudocyclic NAA)**

Die bei der zyklischen Aktivierungsanalyse auftretenden Probleme können umgangen werden, indem man die Probe (sofern sie groß genug ist) in mehrere Stücke teilt, jedes Stück einzeln misst und die Spektren wieder addiert. Dasselbe könnte man natürlich auch durch einmaliges Messen der gesamten Probe erreichen. Oft wären die Proben dann aber zu groß oder würden Zählraten liefern, die für eine korrekte Verarbeitung zu hoch wären.

### **Neutronen-Spektroskopie**

Von einigen Nukliden werden nach der Aktivierung neben  $\gamma$ -Strahlung auch verzögerte Neutronen emittiert. Diese können ebenfalls zur Analyse von Proben herangezogen werden. Das Verfahren wird vor allem zur routinemäßigen Bestimmung von  $^{235}\text{U}$  verwendet, es handelt sich dabei um keine Multielementmethode. Vorteile im Vergleich zur  $\gamma$ -Spektroskopie sind die für ein aussagekräftiges Ergebnis ausreichende wesentlich kürzere Bestrahlungs- und Messdauer und die sehr kleinen Störeffekte.

### **9.3.3 Aktivierung mit Photonen**

Durch  $\gamma$ -Quanten hoher Energie (20-40 MeV) können ebenfalls Kernreaktionen des Typs  $(\gamma, \text{pn})$ ,  $(\gamma, 2\text{pn})$ ... hervorgerufen werden. Die erzeugten Radionuklide sind Positronenstrahler, gemessen wird daher der Annihilationspeak bei 511 keV. Die Wirkungsquerschnitte weisen eine starke Abhängigkeit von der Energie der Photonen auf, wodurch eine selektive Aktivierung bestimmter Elemente möglich ist. Die Anwendung erfolgt hauptsächlich zur Bestimmung von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor durch deren Aktivierungsprodukte  $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{15}\text{O}$  und  $^{18}\text{F}$ . Aber auch die Bestimmung schwererer Elemente ist möglich.

**Beispiel:** Seminar Aktivierungsanalyse, BAM Berlin 2001

Photonenaktivierungsanalytische Bestimmung leichter Elemente nach Heißextraktion oder Verbrennung (Th. Dudzus, M. Hedrich, P. Jost)

Bestimmung von Kohlenstoff in einer Cu-Ni-Legierung, Aktivierung mit 30 MeV Bremsstrahlung aus einem Linearbeschleuniger (LINAC BAM Berlin), Verbrennung, Messung der Annihilationsstrahlung (511 keV), Nachweisgrenze : 0,01 ppm  
Bestimmung von O in Cu, Aktivierung wie oben, Heißextraktion, Nachweisgrenze 0,3 ppm

### 9.3.4 Aktivierung mit schweren Teilchen

Zur Aktivierung werden hauptsächlich p, d, t,  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  verwendet. Die Energien reichen von einigen MeV bis zu 40 MeV. Die Wirkungsquerschnitte sind für die Anregung mit schweren Teilchen niedrig. Daher finden nur wenige Kernreaktionen statt. Mit dieser Methode kann man Elemente wie Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Metallen oder Halbleitern gut nachweisen. Als Multielementanalyse ist diese Technik jedoch nicht einsetzbar. Probleme ergeben sich bei dieser Aktivierungsmethode durch die starke Erwärmung der Probe (über  $600^\circ$ , bei He-Kühlung  $250^\circ$ ).

Bor wird über die Reaktion  $^{10}\text{B}(\text{d},\text{n})^{11}\text{C}$ , Kohlenstoff mittels  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$  bestimmt. Für Stickstoff wird die Reaktion  $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{11}\text{C}$  verwendet und die Sauerstoffbestimmung erfolgt über eine  $^{16}\text{O}(\text{He},\text{p})^{18}\text{F}$ -Reaktion.

**Beispiel:** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67/6, 2003

Nitrogen microanalysis of glass inclusions in chondritic olivines by nuclear reaction (Maria Eugenia Varela, Michelle Bonnin-Mosbah, Gero Kurat and Jean Paul Gallien)

Measured were the abundance and distribution of nitrogen in glasses of glass inclusions in olivines of CV3, CO3, CR, C4, CH3, and LL chondritic meteorites by means of the  $^{14}\text{N}(\text{d},\text{p})^{15}\text{N}$  nuclear reaction. Similar to what was observed with carbon, nitrogen is present in low concentrations (<20 ppm) in the structure of olivines but can be stored in variable amounts in glasses of glass inclusions. These primitive glasses, characterized by a Si-Al-Ca-rich composition, have highly variable nitrogen contents (30 to 1500 ppm) and highly inhomogeneous nitrogen distribution. Nitrogen contents are independent of the chemical composition of the glasses. The heterogeneous distribution is a common feature of all studied inclusions, as is evidenced by the variable contents of nitrogen in glass inclusions occurring in the same olivine grain. Nitrogen heterogeneity is suggestive of trapping of solid nitrogen carrier phases during formation of the constituents of chondrules. However, part of the originally trapped nitrogen appears to have been lost, possibly, by ulterior oxidation and subsequent transformation into volatile species.



## Quellenverzeichnis

1. Adloff, J.P., Lieser, K.H., Pruett, D.J., Stöcklin, G.L., Tominaga, T., Wolf, A.P., One hundred years after the discovery of radioactivity, Special Issue, *Radiochimica Acta* Vol. 70+71 (1995).
2. Adunka, R., Carl Auer von Welsbach - Das Lebenswerk eines österreichischen Genies, aus der Schriftenreihe plus lucis 1 (2000) des Vereines zur Förderung des physikalischen und chemischen Unterrichts.
3. Braunbeck, J., Der strahlende Doppeladler: Nukleares aus Österreich-Ungarn, Leykam Verlag (1996).
4. Currie, L.A., Limits for qualitative detection and quantitative determination, *Analytical Chemistry* 40/3, (1968) 586-593.
5. Keller, C., Grundlagen der Radiochemie, Salle + Sauerländer, 1993.
6. Lieser, K.H., Einführung in die Kernchemie, VCH Weinheim, 1991.
7. L'Annunziata, M. (ed.), Handbook of Radioactivity Analysis, Academic Press, Elsevier USA, (2003).
8. Parry, S., Activation spectrometry in chemical analysis, volume 119 in „Chemical Analysis, a Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications“, J.D. Winefordner, Ed., I.M. Kolthoff, Ed. emer., John Wiley & Sons, Inc., 1991.
9. Szabadvary, F., History of Analytical Chemistry, Pergamon Press (1966).
10. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 7. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
11. Yaffee, L., Nuclear Chemistry, Academic Press, New York (1968).
12. Iwata, R., Reference Book for PET Radiopharmaceuticals, <http://kakuyaku.cyric.tohoku.ac.jp/indexe.htm> Tohoku Univ. Tokyo, Japan (2004)