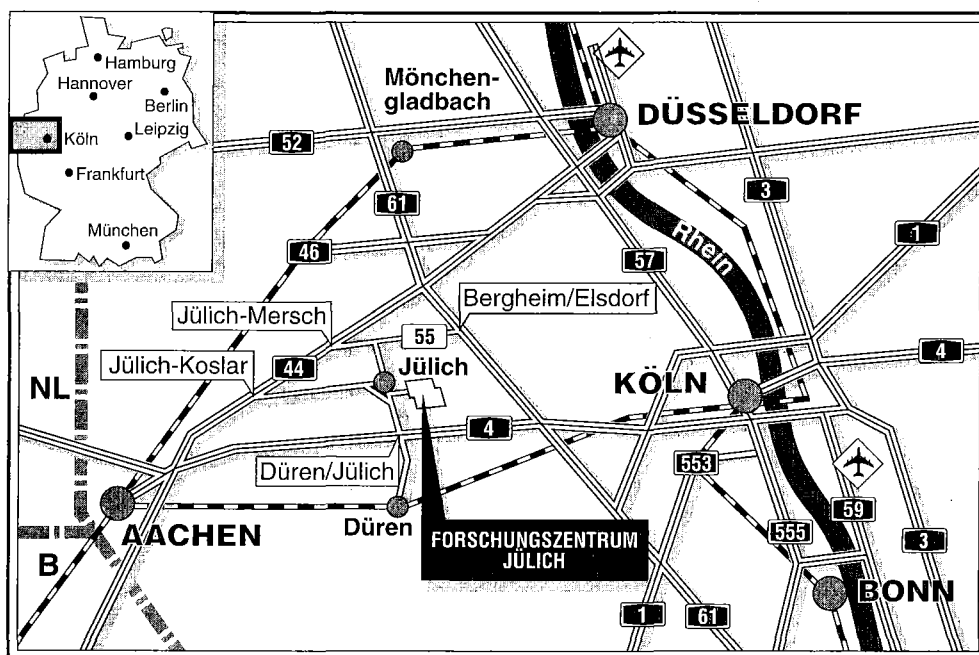


Zentralabteilung für Chemische Analysen

**Aktivierungsanalyse von Keramikproben
aus dem Archäologischen Park Xanten**

Gerhard Erdtmann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3203

ISSN 0944-2952

Zentralabteilung für Chemische Analysen Jül-3203

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Aktivierungsanalyse von Keramikproben aus dem Archäologischen Park Xanten

Gerhard Erdtmann

Kurzdarstellung

Es ist geplant, mit dem Forschungsreaktor in Jülich, dem FRJ-2 (DIDO), Aktivierungsanalysen an Proben aus dem Archäologischen Park Xanten auszuführen, um anhand der chemischen Zusammensetzung, insbesondere einiger Spurenelementgehalte, die Herkunft der Proben zu klären. Zur Vorbereitung, um die Eignung des Verfahrens für diesen Zweck zu prüfen, wurden zwölf Keramikproben mit dem in der ZCH angewandten instrumentellen Aktivierungsanalyseverfahren, das auf der k_0 -Methode beruht, analysiert. Die Ergebnisse sind in diesem Bericht dargestellt. Vor allem wird aber das Analysenverfahren detailliert beschrieben, insbesondere die Beurteilung und Selektion der von dem automatischen Auswerteverfahren in Form von Computer-Ausdrucken gelieferten Ergebnisse, so daß dieser Arbeitsschritt evtl. auch von Mitarbeitern ausgeführt werden kann, die mit dem Analysenverfahren nicht so vertraut sind, z.B. Mitarbeitern des Archäologischen Parks Xanten.

Inhaltsverzeichnis

1.0 Grundlagen und Technik der Analysenmethode	1
1.1 Die Aktivierungsgleichung	1
1.1.1 Atomgewicht, Loschmidtsche Zahl, Isotopenanteil	1
1.1.2 Neutronenflußdichte, Einfangquerschnitt	1
1.1.3 Aktivität, Halbwertszeit, Zerfallskonstante	2
1.2 Gamma-Spektrometrie	3
1.3 Auswerten der Gamma-Spektren	5
1.3.1 Peaksuche	5
1.3.2 Manueller Peakfit	5
1.3.3 Eichung des Detektors	6
1.4 Ermittlung der Radionuklide aus den Gamma-Linien	7
1.5 Berechnung der Aktivitäten aus den Gamma-Linien	8
1.6 Berechnung der Neutronenflüsse	8
1.7 Neutronenflußgradient	9
1.8 Die k ₀ -Methode zur Berechnung der Analysenergebnisse	10
1.9 Die Berechnung der Nachweisgrenzen	11
2.0 Ausführung der Analysen	13
2.1 Probenvorbereitung	13
2.2 Bestrahlung	13
2.3 Auspacken und Vorbereitung für die Gamma-Messung	14
2.4 Aufnehmen der Gamma-Spektren	14
2.5 Eichung der Meßpositionen am Gamma-Spektrometer	15
2.6 Bestimmung der Neutronenfluß-Parameter	16
2.7 Berechnung der Analysenergebnisse	18
3.0 Erläuterung des Ergebnisausdrucks	21
3.1 Titelseite	21
3.2 Ergebnisliste	22
3.2.1 Kopfteil	22
3.2.2 Warning	23
3.2.3 Liste der gesuchten Elemente	23
3.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse	24
4.0 Beurteilung der Ergebnisse des Auswerteprogramms	25
4.1 Kurzlebige Nuklide, Ausdruck I	25
4.1.1 Natrium	25
4.1.2 Kalium	25
4.1.3 Calcium	25
4.1.4 Eisen	26

4.1.5	Gallium	26
4.1.6	Arsen	26
4.1.7	Lanthan	27
4.1.8	Samarium	27
4.1.9	Wolfram	28
4.1.10	Uran	29
4.2	Langlebige Nuklide, Ausdruck II	29
4.2.1	Calcium	29
4.2.2	Scandium	29
4.2.3	Chrom	30
4.2.4	Eisen	30
4.2.5	Kobalt	30
4.2.6	Zink	30
4.2.7	Rubidium	30
4.2.8	Strontium	30
4.2.9	Zirkonium	31
4.2.10	Molybdän	31
4.2.11	Antimon	32
4.2.12	Cäsium	32
4.2.13	Barium	32
4.2.14	Lanthan	35
4.2.15	Cer	35
4.2.16	Neodym	35
4.2.17	Samarium	35
4.2.18	Europium	35
4.2.19	Terbium	37
4.2.20	Ytterbium	37
4.2.21	Lutetium	37
4.2.22	Hafnium	37
4.2.23	Tantal	38
4.2.24	Thorium	38
4.2.25	Uran	38
5.0	Analysenergebnisse	39
Anhang A. Ergebnisausdrucke des Computerprogramms zur Gehaltsberechnung		43
Anhang B. Abbildungen 6 bis 29; Beispiele aus Gamma-Spektren		57
Anhang C. Literaturverzeichnis		85

1.0 Grundlagen und Technik der Analysenmethode

Die Analysenproben werden in einem Reaktor mit Neutronen bestrahlt. Dabei bilden sich aus den stabilen Isotopen der Elemente durch Neutroneneinfang neue, radioaktive Isotope. Die Proben werden dann mit einem Gamma-Spektrometer gemessen. An den Gamma-Spektren kann man erkennen, welche Radionuklide vorhanden sind und daraus schließen, welche chemischen Elemente die Probe enthält. Man kann daraus auch die Aktivitäten der Radionuklide und damit die Gewichtsmengen der einzelnen Elemente berechnen.

1.1 Die Aktivierungsgleichung

Der Zusammenhang zwischen Aktivität ($A_{0,i}$) und Gewichtsmenge m_i wird durch die Aktivierungsgleichung beschrieben.

$$A_{0,i} = \frac{m N_L a_i}{M} (\Phi_{th} \sigma_{th,i} + \Phi_{epi} \sigma_{epi,i}) [1 - \exp(-\lambda_i t_b)] \quad [1]$$

Die Gleichung enthält noch weitere Parameter, die entweder während der Analysendurchführung gemessen werden müssen oder es sind allgemein gültige, konstante Größen, deren Werte bekannt und in einschlägigen Tabellen gesammelt sind. Diese Parameter sollen im folgenden erläutert werden.

1.1.1 Atomgewicht, Loschmidtsche Zahl, Isotopenanteil

Diese Parameter stehen, neben der Gewichtsmenge m , im ersten Term der Gleichung. Jedes chemische Element hat ein bestimmtes Atomgewicht, M , z.B. Wasserstoff etwa 1 und Uran etwa 238. M Gramm eines Elements enthalten immer die gleiche, mit N_L bezeichnete Zahl von Atomen. Sie wird als Loschmidtsche oder Avogadrosche Zahl bezeichnet und beträgt 6.023×10^{23} . Chemische Elemente bestehen aus einem oder aus mehreren Isotopen, i , mit unterschiedlichen Massenzahlen. Die Anteile der einzelnen Isotope sind a_i ; die Summe der Anteile aller Isotope in einem Element ist 1, oder, wenn man die Anteile in Prozent angibt, 100. Der Term $m N_L a_i / M = N_i$ gibt also an, wieviele Atome des bei der Aktivierung betrachteten Isotops in m Gramm eines chemischen Elements x enthalten sind. Natürlich vorkommende Elemente haben immer dieselbe Isotopenzusammensetzung, d.h. wenn man die Anzahl Atome eines Nuklids kennt, kann man daraus auf die Gesamtzahl der Atome des Elements schließen und somit die Gewichtsmenge des Elements berechnen.

1.1.2 Neutronenflußdichte, Einfangquerschnitt

Werden Analysenproben in einem Reaktor mit Neutronen bestrahlt, dann hängt die Reaktionsrate R , das ist die Zahl der Atomumwandlungen pro Sekunde, von der Neutro-

nenflußdichte Φ und vom Einfangquerschnitt σ ab. Die Isotope i haben unterschiedliche Einfangquerschnitte σ_i . Enthält die Probe N_i Atome des Isotops i , dann ist die Reaktionsrate

$$R_i = N_i \Phi \sigma_i \quad [2]$$

Die Neutronen in einem Reaktor haben sehr unterschiedliche Geschwindigkeiten bzw. Energien und die Einfangquerschnitte hängen von der Neutronenenergie ab. Man kann die Reaktionsrate genauer als mit Gleichung 2 beschreiben, wenn man sich vorstellt, daß die Neutronenflußdichte aus einer niederenergetischen und einer hochenergetischen Komponente besteht, die als thermische und epithermische Neutronen bezeichnet werden.

$$R_i = N_i (\Phi_{th} \sigma_{th,i} + \Phi_{epi} \sigma_{epi,i}) \quad [3]$$

Die thermische und die epithermische Neutronenflußdichte sind zwei Kenngrößen, die man bei jeder Bestrahlung im Reaktor kennen muß. Sie werden mit Neutronenflußmeßsonden bestimmt. Außerdem wird noch eine dritte Kenngröße, der Formfaktor α des Neutronenspektrums gemessen, der aber nur bei wenigen Elementen einen merklichen Einfluß auf die Berechnung der Ergebnisse hat.^[1]

1.1.3 Aktivität, Halbwertszeit, Zerfallskonstante

Das letzte Glied der Aktivierungsgleichung beschreibt, wie die in der Probe erzeugte Aktivität eines Radionuklids mit der Dauer der Bestrahlung, t_b , zunimmt.

Radionuklide haben eine unterschiedliche Lebensdauer. Sie wird durch die Halbwertszeit $t_{1/2}$ bzw. die Zerfallskonstante λ beschrieben. Zwischen beiden besteht folgende Beziehung

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad [4]$$

Wenn von einem Radionuklid zur Zeit $t=0$ N_0 Atome vorhanden sind, so sind es zur Zeit $t=t_w$ noch

$$N = N_0 \exp(-\lambda t_w) \quad [5]$$

Atome. Die Zahl der pro Sekunde zerfallenden Atome, die Aktivität des Radionuklids, beträgt

$$A = N\lambda \quad [6]$$

Da N entsprechend Gleichung (5) abnimmt, nimmt auch die Aktivität mit der Zeit ab.

Der Term $[1-\exp(-\lambda t_b)]$ in der Aktivierungsgleichung besagt, daß die Aktivität nicht proportional mit der Bestrahlungsdauer zunimmt. Die Ursache ist, daß schon während der Bestrahlung ein Teil der gebildeten radioaktiven Atome wieder zerfällt. Nach langer

Bestrahlungszeit zerfallen schließlich pro Sekunde genau so viele Atome wie neue gebildet werden; die Aktivität nimmt nicht mehr zu. Der Term hat dann den Wert 1, weil das Exponentialglied gleich Null ist.

1.2 Gamma-Spektrometrie

Bei der Aktivierungsanalyse will man die Elementmengen m berechnen. Das kann man mit der Aktivierungsgleichung (1) machen, wenn alle anderen darin enthaltenen Größen bekannt sind. Die Isotopenanteile, die Atomgewichte, die Loschmidtsche Zahl, die thermischen und die epithermischen Aktivierungsquerschnitte und die Zerfallskonstanten sind konstante Größen, die für alle Elemente bekannt sind. Die Bestrahlungszeit wird bei der Bestrahlung festgestellt. Die Neutronenflußdichten werden, wie weiter unten beschrieben wird, ebenfalls gemessen und schließlich werden noch die Aktivitäten der Radionuklide bestimmt. Das geschieht mit Hilfe der Gamma-Spektrometrie. Dabei wird gleichzeitig festgestellt, welche Radionuklide in der Probe enthalten sind.

Ein Gamma-Spektrometer besteht aus einem Detektor mit Hochspannungsversorgung, einem Verstärkerteil, einem Analog-Digital-Wandler und einem Vielkanalanalysator. Die zu messende Probe wird vor oder über dem Detektor in einem bestimmten Abstand, der Meßposition, angebracht. Je nach Abstand "sieht" die Probe den Detektor unter einem bestimmten Raumwinkel. Nur die in den Raumwinkel fallenden Gamma-Quanten können vom Detektor registriert werden. Der Raumwinkel und damit die Zählausbeute ist mit $1/d^2$ vom Abstand d abhängig. Wenn ein Gamma-Quant den Detektor trifft, kann dreierlei passieren:

1. Das Quant fliegt ohne Reaktion durch den Detektor hindurch. Es wird kein Meßimpuls erzeugt.
2. Das Quant wird durch Reaktionen mit den Atomen, aus denen der Detektor besteht, im Detektor absorbiert, d.h. es gibt seine ganze Energie an den Detektor ab. Es entsteht ein Meßimpuls, dessen Stärke (gemessen als Spannung oder als Ladung) der Energie des Gamma-Quants entspricht.
3. Das Gamma-Quant wird gestreut, d.h. es wird nur ein Teil seiner Energie absorbiert und das Quant verläßt den Detektor mit verminderter Energie. Es entsteht ein Meßimpuls, der nur der absorbierten, aber nicht der vollen Energie des Gamma-Quants entspricht.

Vollenergie-Impulse sind die erwünschten, denn aus ihnen kann man das Radionuklid ermitteln, das diese Gamma-Quanten aussendet. Streuimpulse sind nicht erwünscht, denn sie bilden einen störenden Untergrund im Spektrum; sie lassen sich aber nicht ohne weiteres vermeiden.

Die im Detektor entstandenen Ladungs- oder Spannungsimpulse werden verstärkt und im ADC digitalisiert, d.h. je nach Stärke einem von etwa 8000 Kanälen des Vielkanalanalysators zugeordnet. Jeder Kanal entspricht einem Speicher, dessen Inhalt bei jedem auf ihn fallenden Ereignis um 1 erhöht wird. Die Impulsstärke ist der Gamma-Energie direkt proportional, d.h. jede Kanal-Nummer entspricht einer bestimmten Gamma-Energie. Diese Beziehung stimmt nicht ganz genau, sondern es besteht immer eine gewisse Schwankungsbreite; d.h. Vollenergie-Impulse, die von derselben Energie herrühren, verteilen sich auf mehrere Kanäle und bilden einen Peak, der die Form einer Gaußschen Verteilungskurve hat. Aus der Lage des Peaks, d.h. der Kanal-Nummer, bei der das Peakmaximum liegt, kann man die Energie berechnen, wenn das Gamma-Spektrometer entsprechend geeicht ist. Aus der Gamma-Energie kann man schließen, von welchem Radionuklid der Peak herrührt und daraus ergibt sich das chemische Element, aus dem dieses Radionuklid gebildet wurde.

Die Summe aller in einem Peak registrierten Impulse ist die Peakintensität P . Daraus kann man die Aktivität des Radionuklids berechnen:

$$A = \frac{P}{t_m \eta h} \quad [7]$$

t_m ist die Meßzeit (Dauer der Messung in s), η die Zählausbeute und h die Gamma-Häufigkeit. h gibt an, wieviele Gamma-Quanten einer bestimmten Energie bei einem radioaktiven Zerfall emittiert werden; diese Werte sind für die bei der Aktivierungsanalyse infrage kommenden Radionuklide bekannt, in Tabellen⁽²⁾ gesammelt und in einer Computerdatei gespeichert. A ist die Aktivität zum Zeitpunkt der Messung. In der Aktivierungsgleichung (1) muß die Aktivität bei Bestrahlungsende, A_0 eingesetzt werden, die man nach

$$A_0 = A \exp(\lambda t_w) \quad [8]$$

erhält. Die Umrechnung wird auch als Zerfallskorrektur bezeichnet. t_w ist die Zeitdifferenz zwischen der Messung und dem Bestrahlungsende. λ und t_w müssen jeweils in der gleichen Zeiteinheit (s, min, h, d, oder a) angegeben werden. Weil die Einheit der Aktivität das Becquerel (Bq) und $1 \text{ Bq} = 1 \text{ Zerfall/s}$ ist, ist es am einfachsten, immer mit Sekunden zu rechnen.

Gleichung 8 gilt nur, wenn die Meßzeit viel kürzer als die Halbwertszeit ist, was meistens zutrifft. Andernfalls muß die Gleichung

$$A_0 = \frac{P \lambda \exp(\lambda t_w)}{\eta h [1 - \exp(-\lambda t_m)]} \quad [9]$$

angewendet werden, um aus der Peakfläche die Aktivität A_0 zu berechnen.

1.3 Auswerten der Gamma-Spektren

Nach der Messung sind alle registrierten Impulse entsprechend den ihnen vom ADC zugeordneten "Kanälen" im Vielkanalanalysator gespeichert. Dieser Speicherinhalt muß jetzt aufgearbeitet werden, um das Gamma-Spektrum darzustellen und um die für die Berechnung der Analysenergebnisse erforderlichen Daten - die Energien der Gamma-Linien und die Aktivitäten der Radionuklide - zu erhalten. Dafür gibt es ein in der ZCH entwickeltes Paket von Programmen.

1.3.1 Peaksuche

ist der erste Schritt zur Auswertung. Ein Spektrum besteht aus einem kontinuierlichen, d.h. über alle Gamma-Energien verteilten, mehr oder weniger intensiven, durch Streuung verursachten Untergrund und den bei bestimmten Energien auftretenden Gamma-Linien. Das Peaksuch-Programm hat die Aufgabe, die Peaks aus dem Untergrund herauszufiltern, ihre Positionen (d.h. die Kanal-Nummern) zu ermitteln und ihre Intensität. (d.h. die Zahl der pro Peak gespeicherten Impulse) zu berechnen. Schwierigkeiten ergeben sich bei der Peaksuche, wenn sehr schwache Peaks vorliegen, die sich von den Schwankungen des Untergrunds wenig abheben und wenn zwei oder mehrere Peaks dicht beieinander stehen oder sich überlagern. Dann kann man mit dem manuellen Peakfit versuchen, die Auswertung zu optimieren.

Mit dem Peaksuch-Programm werden alle Spektren bearbeitet: die Eichspektren, die Spektren der Neutronenflußmeßsonden und schließlich die Spektren der Analysenproben.

1.3.2 Manueller Peakfit

Beim automatischen Peakfit sucht sich das Programm aufgrund festgelegter Kriterien eine linke und eine rechte Grenze (Fußpunkt) eines Peaks oder einer Peakgruppe sowie das Peakmaximum bzw. die Maxima. In manchen Fällen werden mit den vorgegebenen Kriterien nicht die optimalen Fixpunkte gefunden und man kann versuchen, mit dem sogenannten manuellen Peakfit eine bessere Auswertung zu erreichen. Mit dem dazugehörigen Programm wird der erforderliche Ausschnitt aus dem Spektrum auf dem Bildschirm angezeigt. Mit der Maus werden neue Festpunkte markiert und ein neues Peakfitverfahren gestartet. Das Ergebnis - die Meßpunkte und die gefittete Kurve - wird auf dem Bildschirm angezeigt. Das Verfahren kann wiederholt werden, bis eine optimale Übereinstimmung zwischen Meßpunkten und gefitteter Kurve erreicht ist. Die originalen Meßpunkte, d.h. die gemessene Anzahl von Impulsen pro Kanal, werden dabei selbstverständlich nicht geändert. Beispiele von automatisch und manuell gefitteten Peaks sind in den Abbildungen im Anhang B gezeigt.

1.3.3 Eichung des Detektors

Der Detektor, genauer gesagt: jede Meßposition einer Probe, muß in bezug auf die Energie und auf die Zählausbeute (Efficiency) geeicht werden. Mit der Energieeichung wird eine Beziehung zwischen der Peaklage (Kanal-Nummer) und der Gamma-Energie hergestellt. Diese Beziehung ist annähernd linear und von der Meßposition unabhängig. Mit der Zählausbeute-Eichung wird eine Beziehung zwischen der Peakintensität und der Aktivität des Radionuklids hergestellt. Die Zählausbeute hängt von der Gamma-Energie, dem Abstand zwischen Probe und Detektor, den Materialien, die sich zwischen Probe und Detektor befinden und die Gamma-Strahlung mehr oder weniger stark absorbieren, und von der Gamma-Selbstabsorption in der Probe ab.

Zur Eichung werden Eichpräparate verwendet. Ein Eichpräparat enthält ein Radionuklid oder ein Gemisch von Radionukliden mit genau bekannten Zerfallsraten, d.h. es ist bekannt, wieviele Gamma-Quanten einer bestimmten Energie pro Sekunde emittiert werden. Die Energien der emittierten Gamma-Quanten müssen dabei einigermaßen gleichmäßig über den gesamten interessierenden Energiebereich verteilt sein. Die Zerfallsraten müssen für den Zerfall korrigiert werden (Gleichung 2). Normalerweise werden in der ZCH Eichpräparate verwendet, die aus einer von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig kalibrierten Lösung von ^{152}Eu hergestellt sind. Wenn Messungen mit hoher Geometrie, d.h. mit einem kleinen Abstand zwischen Probe und Detektor ausgeführt werden müssen - was nur bei sehr schwach radioaktiven Proben notwendig ist - dann ist die Eichung mit diesen Präparaten ungenau.⁽³⁻⁵⁾ Auch wenn Gamma-Linien mit Energien <100 keV ausgewertet werden müssen, sind diese Präparate nicht geeignet und es werden andere verwendet. Die Keramikproben sind hinreichend stark aktiviert, so daß sie mit einem großen Proben-Detektor-Abstand gemessen und ^{152}Eu -Präparate zur Eichung verwendet werden können.

Außerdem muß darauf geachtet werden, daß die Eichpräparate in Form, Abmessung und Dichte ungefähr den zu messenden Proben entsprechen, damit Geometrie- und Gamma-Selbstabsorptionsfehler vermieden werden.

Geometriefehler: Jeder Punkt einer Probe "sieht" den Detektor unter einem bestimmten Raumwinkel. Nur die in diesen Winkel fallenden Quanten können vom Detektor absorbiert werden, also einen Meßimpuls erzeugen. Der effektive Raumwinkel ist der über alle Punkte der Probe gemittelte Raumwinkel. Bei Proben, die sich im gleichen Abstand vom Detektor befinden, kann der effektive Raumwinkel unterschiedlich sein, wenn die Probenform verschieden ist.

Selbstabsorptionsfehler: Gamma-Strahlung wird von Materie nach dem Extinktionsgesetz absorbiert, d.h. je dicker das Materiepaket ist, desto mehr wird absorbiert. Außerdem hängt die Absorption von der Zusammensetzung (in erster Näherung von der Dichte) der Materie und von der Energie der Gamma-Strahlung ab. Selbstabsorption heißt, daß

schon in der Probe selbst ein Teil der Gamma-Quanten absorbiert wird, je nachdem wie dick die Probe ist, woraus sie besteht und welche Gamma-Linie man betrachtet.

Das Programm zur Eichung arbeitet folgendermaßen: Die Daten der im Labor verwendeten Eichpräparate, d.h. die Energien der emittierten Gamma-Quanten und die Emissionsraten der Gamma-Quanten der verschiedenen Energien, sind im Rechner unter jeweils einem Certificate-File gespeichert. Das gemessene Spektrum des Eichpräparats und die darin gefundenen Linien sind in einem Configuration-File gespeichert. Bei Aufruf des Programms wird zunächst die Energie-Eichkurve berechnet und dann die Zählausbeute- oder Efficiency-Eichkurve, von der ein Beispiel in Abb. 1 dargestellt ist. Darin sind die Zählausbeuten gegen die Gamma-Energien aufgetragen. Die Zählausbeute ist

$$\eta = \frac{\text{Anzahl der Meßimpulse/s im Peak der Energie E}}{\text{Anzahl der pro s emittierten Gamma-Quanten mit der Energie E}} \quad [10]$$

Die Eichkurven werden durch Anpassung einer mathematischen Funktion an die Meßpunkte erhalten. Die Parameter der Funktionen der Energie- und der Zählausbeute-Kurve werden im Rechner in einem Calibration File gespeichert. Damit kann für jede Linie im Spektrum aus der Lage (Kanal-Nr.) die Gamma-Energie, die für die Identifizierung der Radionuklide erforderlich ist (s. nächster Abschnitt), und die Zählausbeute berechnet werden. Die wird gebraucht, um später die Aktivitäten der in den Analysenproben gefundenen Radionuklide zu berechnen (s. Abschnitt 1.5).

1.4 Ermittlung der Radionuklide aus den Gamma-Linien

Mit dem geeichten Gamma-Spektrometer lassen sich die Gamma-Energien bestimmen. Die Energien der Gamma-Linien aller für die Aktivierungsanalyse wichtigen Radionuklide sind bekannt. Die Energie der gefundenen Gamma-Linie wird in einer Tabelle aufgesucht und dann ermittelt, zu welchem Radionuklid sie gehört. Viele Radionuklide emittieren mehrere Gamma-Linien mit unterschiedlichen Intensitäten. Wenn man diese Gamma-Linien und die Intensitätsverhältnisse mit berücksichtigt, erhält man zusätzliche Argumente für die Zuordnung zu einem bestimmten Nuklid. In der ZCH sind diese Tabellen der Gamma-Linien⁽⁶⁾ in einem Datenfile im Computer gespeichert und ein entsprechendes Programm übernimmt das Heraussuchen und Zuordnen. Gelegentlich unterscheiden sich die Gamma-Energien zweier Nuklide aber nur sehr geringfügig, so daß das Gamma-Spektrometer sie nicht mehr unterscheiden kann. Mit einem zusätzlichen, etwas aufwendigeren Programm kann man auch überlagerte Linien behandeln, d.h. herausfinden, wie groß der Anteil zweier oder mehrerer Nuklide zu einer Linie ist.

Mit der Gamma-Spektrometrie können nur Radionuklide bestimmt werden, die Gamma-Strahlung emittieren. Das sind etwa 90% der bei Neutronenaktivierung gebildeten Radionuklide.

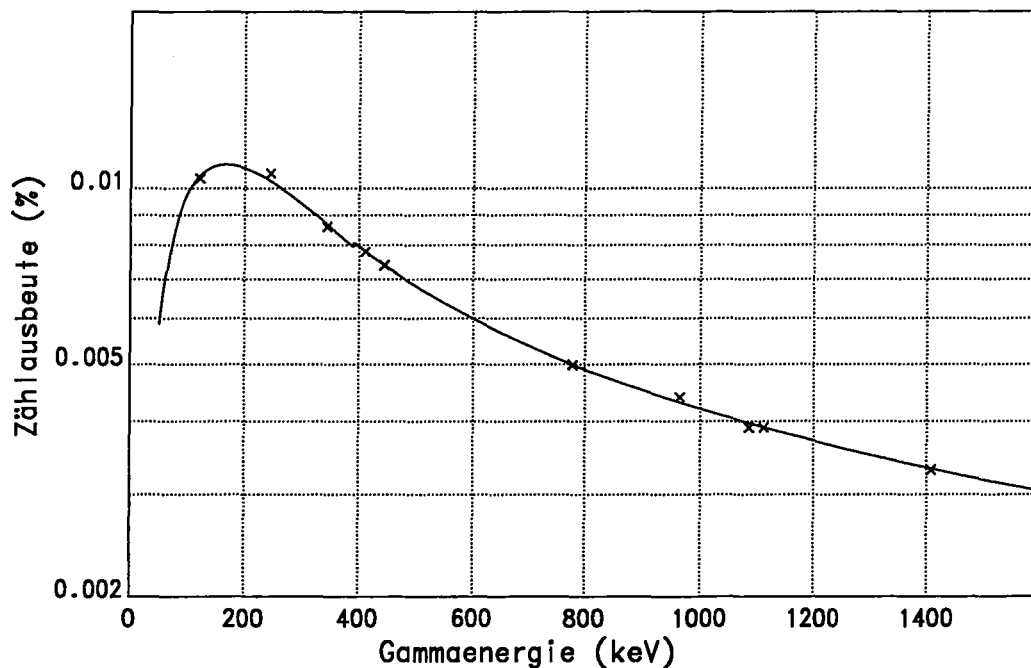


Abb. 1. Eichkurve für eine Meßposition an einem Gamma-Detektor.: Aufgetragen ist die Eichkurve für die Zählausbeute (Efficiency). Es wurde eine Position in großem Abstand vom Detektor geeicht, deshalb sind die Zählausbeuten extrem niedrig.

1.5 Berechnung der Aktivitäten aus den Gamma-Linien

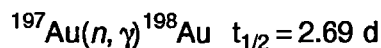
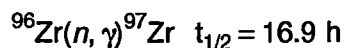
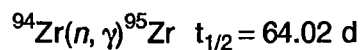
Aus der Peakfläche, der Gamma-Häufigkeit, der Zählausbeute und der Meßzeit, der Abklingzeit und der Zerfallskonstante berechnet man nach Gleichung 9 die Anfangsaktivität, A_0 , das ist die Aktivität zum Zeitpunkt Bestrahlungsende. Die benötigten Daten für die Halbwertszeit, ($t_{1/2}$), und Gamma-Häufigkeit (h) sind in dem im Computer gespeicherten Nuklidkatalog mit enthalten, so daß die Berechnung der Ergebnisse weitgehend automatisch ablaufen kann.

1.6 Berechnung der Neutronenflüsse

Es wurde bereits oben erwähnt, daß die Neutronen in einem Reaktor sehr unterschiedliche Geschwindigkeiten haben und daß die Reaktionsraten der einzelnen Isotope durch

Aufteilung des Energiespektrums in zwei Bereiche, die thermischen und die epithermischen Neutronen, hinreichend genau beschrieben werden können. Um die in Gleichung 1 erforderlichen beiden Neutronenflüsse messen zu können, werden zwei verschiedene Isotope bestrahlt. Es entstehen daraus zwei Radionuklide mit unterschiedlichen Aktivitäten. Man kann zwei Gleichungen entsprechend Gleichung (1) aufstellen, in denen alle Größen bekannt sind außer Φ_{th} und Φ_{epi} . Diese beiden Unbekannten lassen sich dann aus den zwei Gleichungen berechnen. Wenn auch noch der spektrale Formfaktor, α , bestimmt werden soll, muß man noch einen dritten Flußmonitor hinzufügen und kommt so zu drei Gleichungen für drei Unbekannte.

In der ZCH werden zur Neutronenflußbestimmung kleine Drahtstücke aus Zirkon und Gold (bzw. einer goldhaltigen Aluminiumlegierung) verwendet. Bei der Bestrahlung im Reaktor entstehen daraus drei Radionuklide, deren Aktivität mit dem geeichten Gamma-Spektrometer bestimmt wird.



Für diese drei Reaktionen kann man drei Aktivierungsgleichungen aufstellen und Φ_{th} , Φ_{epi} und α berechnen.

Auch die Flußberechnung geschieht mit einem Computer-Programm. Es fragt nach dem Configuration File, in dem das Gamma-Spektrum des Flußmonitors gespeichert ist, nach den Probandaten (Gewichte der Drähte) und den Bestrahlungsdaten (Bestrahlungsdauer und Wartezeit zwischen Bestrahlung und Messung) und berechnet dann die Flußparameter, die in einem besonderen Flux-File abgespeichert werden.

1.7 Neutronenflußgradient

Die Neutronenflußdichte ist in einem Reaktor im Core am höchsten und nimmt nach außen hin ab. Schon innerhalb einer Probenkapsel kann man feststellen, daß die Flußdichten von unten nach oben abnehmen. D.h. die an einer Stelle mit dem Monitor gemessenen Werte stimmen nicht genau für die anderen Stellen in der Kapsel. Durch geeignete Anordnung der Proben und des Monitors kann man erreichen, daß der Fehler minimal bleibt. In anderen Fällen werden mehrere Monitore an verschiedenen Positionen, meistens an den beiden Enden einer Kapsel, zugegeben und dann die Flußwerte für die Stellen in der Kapsel, an denen sich die einzelnen Proben befanden, durch Interpolation ermittelt. Wenn die Proben alle gleichförmig sind, kann die Interpolation automatisch erfolgen. Unser Flußprogramm sieht diese Option vor.

1.8 Die k₀-Methode zur Berechnung der Analysenergebnisse

Im Prinzip kann man aus den Aktivitäten nach entsprechender Umstellung von Gleichung 1 die Elementmengen berechnen, denn die erforderlichen Größen sind bekannt bzw. im Laufe des Analysengangs gemessen worden. Für analytische Zwecke sind allerdings manche der Größen nicht genau genug bekannt, weil sie ursprünglich zu ganz anderen Zwecken gemessen worden waren. Genauere Werte kann man erhalten, wenn man die für jedes Nuklid konstanten Größen, σ_{th} , N_L , a , h und M zu einem konstanten Faktor k_0 zusammenfaßt. Diese analytische Faktoren werden k_0 -Faktoren genannt.⁽⁷⁾ Sie enthalten die Gamma-Häufigkeit h und mit ihnen werden die Elementgehalte direkt aus den Zählraten in den Gammalinien berechnet. In der ZCH wurde diese Methode etwas abgeändert. Hier werden Analysefaktoren k_i verwendet, in denen die Gamma-Häufigkeit h nicht enthalten ist, so daß die Elementmengenberechnung von der Aktivität eines Nuklids ausgeht. Die k_i -Faktoren wurden aber aus den k_0 -Faktoren berechnet, so daß auch unser Verfahren letzten Endes auf der sogenannten k_0 -Methode beruht. Bei unserem Verfahren lautet die Gleichung zur Berechnung der Elementmengen, wenn man auch noch den Einfluß des Formfaktors α für das Neutronenspektrum berücksichtigt:

$$m_x = \frac{A_{0,x} k_{i,x}}{[\Phi_{th} + \Phi_{epi} Q_{0,x}(\alpha)] [1 - \exp(-\lambda t_b)]} \quad [11]$$

Dabei ist $k_{i,x}$ die Aktivierungsanalysenkonstante für das Nuklid x:

$$k_{i,x} = \frac{M_x}{N_L a_x \sigma_{th,x}} \quad [12]$$

Q_0 ist das Verhältnis der Aktivierungsquerschnitte (wenn $\alpha = 0$ ist)

$$Q_0 = \frac{\sigma_{th}}{\sigma_{epi}} \quad [13]$$

aus dem, mit dem gemessenen Formfaktor α , das $Q_0(\alpha)$ berechnet werden kann:

$$Q_0(\alpha) = \frac{Q_0 - 0.429}{\bar{E}_r^\alpha} + \frac{0.429}{(2\alpha + 1) \times 0.55^\alpha} \quad [14]$$

$\bar{E}_r$ ist die effektive Resonanzenergie, die, wie die Werte für k_i und Q_0 , im Nuklidkatalog enthalten ist.

Bei den meisten Analysen will man die Elementgehalte, c_x , wissen, die sich aus

$$c_x = \frac{m_x}{m_p} \quad [15]$$

ergeben, wobei m_p das Gewicht der Probe ist. Die Gehalte können in folgenden Einheiten angegeben werden:

%	=	g/100 g
ppm	=	10^{-6} g/g
ppb	=	10^{-9} g/g
ppt	=	10^{-12} g/g

1.9 Die Berechnung der Nachweisgrenzen

Wenn ein Element nicht gefunden wurde, will man oft wissen, wo die Nachweisgrenze des Analysenverfahrens liegt. Bei der Aktivierungsanalyse sind die Nachweisgrenzen von Element zu Element verschieden und sie hängen auch stark von den Bedingungen ab, unter denen die Analyse ausgeführt wurde, z.B. Bestrahlungsdauer, Meßzeit, Neutronenfluß, Begleitelemente in der Probe u.a.m. Man muß sie deshalb von Fall zu Fall berechnen. Das Auswerteprogramm der ZCH tut das automatisch. Bei der instrumentellen Aktivierungsanalyse ist die Nachweisgrenze dann erreicht, wenn die betreffende Gamma-Linie in dem Spektrum gerade noch gefunden werden kann, d.h. wenn sie sich aus den Schwankungen des Spektren-Untergrunds hinreichend deutlich abhebt. Sie wird folgendermaßen berechnet: Man ermittelt im Gamma-Spektrum die Anzahl der Impulse in den Kanal-Bereichen links und rechts der Gamma-Linie. Der statistische Fehler wird als die Quadratwurzel der Impulszahl berechnet. Es wird angenommen, daß ein Peak erkennbar wäre, wenn er dreimal so groß ist wie der statistische Fehler, und dieser Wert wird als die Nachweisgrenze für den Peak definiert. Der Wert wird - wie eine echte Peakfläche - nach Gleichung 9 und 11 in eine Elementmenge umgerechnet und vom Computerprogramm mit ausgedruckt. Es gibt ausgefeiltere Definitionen der Nachweisgrenze,⁽⁸⁻¹⁰⁾ die sich im Ergebnis aber nur wenig von unserem Wert unterscheiden.

2.0 Ausführung der Analysen

2.1 Probenvorbereitung

Vom Archäologischen Park Xanten waren zwölf Keramikscherben im Gewicht von 0.3 bis 2.2 g ausgewählt worden. Sie wurden gereinigt, gewogen und in hochreine Aluminiumfolie (Goodfellow 99.999%) eingewickelt und uns übergeben. Die Gewichte dienten gleichzeitig zur Markierung der Proben. Laborintern wurden die Proben mit A bis L bezeichnet. Sie wurden in eine Bestrahlungskapsel verpackt. Am Boden, in der Mitte und am Kopf der Kapsel wurde je eine Neutronenflußmeßsonde angeordnet. So konnten anhand der Lage jeder Probe in der Kapsel durch Interpolation die Neutronenflußparameter für jede Probe individuell ermittelt werden. Eine Neutronenflußmeßsonde besteht aus einem Zirkon- und einem Aluminium-Gold-Draht, die in ein etwa 2x2 cm großes Briefchen aus Al-Folie eingewickelt sind.

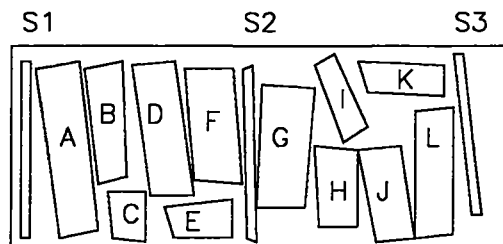


Abb. 2. Anordnung der Proben in der Bestrahlungskapsel: S1, S2 und S3 sind Neutronenflußmeßsonden

2.2 Bestrahlung

Die Kapsel wurde an die Bestrahlungsgruppe des FRJ-2 übergeben, die sie am 26. Juni 1995 von 10²⁰ bis 20²⁰ Uhr MESZ im Trommelmagazin des Reaktors (interne Bezeichnung BE4), bestrahlte. Der thermische Neutronenfluß betrug etwa $8 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

2.3 Auspacken und Vorbereitung für die Gamma-Messung

Die Proben hatten, vor allem durch den Gehalt an ^{24}Na , ein Radionuklid, das eine sehr energiereiche Gamma-Strahlung emittiert, eine hohe Dosisleistung und wurden hinter einer Bleiwand mit einem Bleiglasfenster aus den Folien ausgewickelt und in Polyethylen Dosen verpackt. Es wurden Dosen mit einem Durchmesser von 2 cm gewählt, damit die etwa 5 mm dicken Scherben flach liegen konnten. Damit wurde die Selbstabsorption der Gamma-Strahlung reduziert und die Meßgeometrie in etwa vereinheitlicht. Alle Scherben wurden noch einmal mit einer Analysenwaage genau gewogen. Die Zuordnung von Gewichten zu unseren Probenbezeichnungen ist aus der Ergebnistabelle (Tabelle 5) ersichtlich.

2.4 Aufnahmen der Gamma-Spektren

Bei der instrumentellen Aktivierungsanalyse muß in den meisten Fällen jede Probe mehrmals gemessen werden, um die Radionuklide mit unterschiedlichen Halbwertszeiten optimal zu erfassen. In Abbildung 3 ist dargestellt, wie die in einer Probe erzeugten Radionuklide im Laufe der Zeit abklingen. Ganz zu Anfang ist die Aktivität, vor allem von ^{24}Na ($t_{1/2} = 14.96 \text{ h}$), so hoch, daß der Detektor überladen würde. Nach 2.5 Tagen ist die Aktivität etwa auf 1/16 abgefallen und die Probe kann gemessen werden (1. Meßperiode). Aber die Aktivität von ^{24}Na dominiert immer noch so stark, daß man die meisten anderen Radionuklide daneben nicht finden kann. Trotzdem ist es notwendig, eine Messung auszuführen, um die anderen kurzlebigen Nuklide, die z.T. schneller zerfallen als ^{24}Na - z.B. ^{40}K , $t_{1/2} 12.36 \text{ h}$, und ^{72}Ga , $t_{1/2} 14.1 \text{ h}$ - möglichst noch zu erfassen. Auch Nuklide mit mittlerer Halbwertszeit - wie ^{76}As , $t_{1/2} 26.3 \text{ h}$, und ^{187}W , $t_{1/2} 23.9 \text{ h}$ - werden zu diesem Zeitpunkt erfaßt, weil sie später neben den sehr langlebigen Nukliden, vor allem ^{46}Sc , $t_{1/2} 83.82 \text{ d}$, nicht mehr zu finden wären.

Die zweite Meßperiode begann etwa 8 Tage und endete etwa 11 Tage nach Bestrahlungsende. Dabei können alle Radionuklide mit Halbwertszeiten $> 1 \text{ d}$ erfaßt werden. Eine dritte Meßserie wurde vom 22. bis zum 28. Tag nach Bestrahlungsende ausgeführt. Hierbei konnten nur Nuklide mit mehr als 10 d Halbwertszeit gemessen werden, diese aber mit guter Empfindlichkeit, weil jede Probe 10 bis 20 h lang gemessen wurde, so daß auch Radionuklide mit sehr geringen Aktivitäten noch gefunden wurden.

Bei den Messungen wurden verschiedene Detektoren und, wegen der abnehmenden Aktivitäten, verschiedene Meßabstände benutzt, die jeweils mit ^{152}Eu -Präparaten geeicht wurden. Die Spektren wurden im Zentralrechner des Gamma-Spektrometrie-Systems gespeichert und später ausgewertet.

Die Ausführung von drei Messungen pro Probe ist, wenn viele Proben vorliegen, recht aufwendig. Wenn möglich, sollte man versuchen mit zwei Messungen auszukommen,

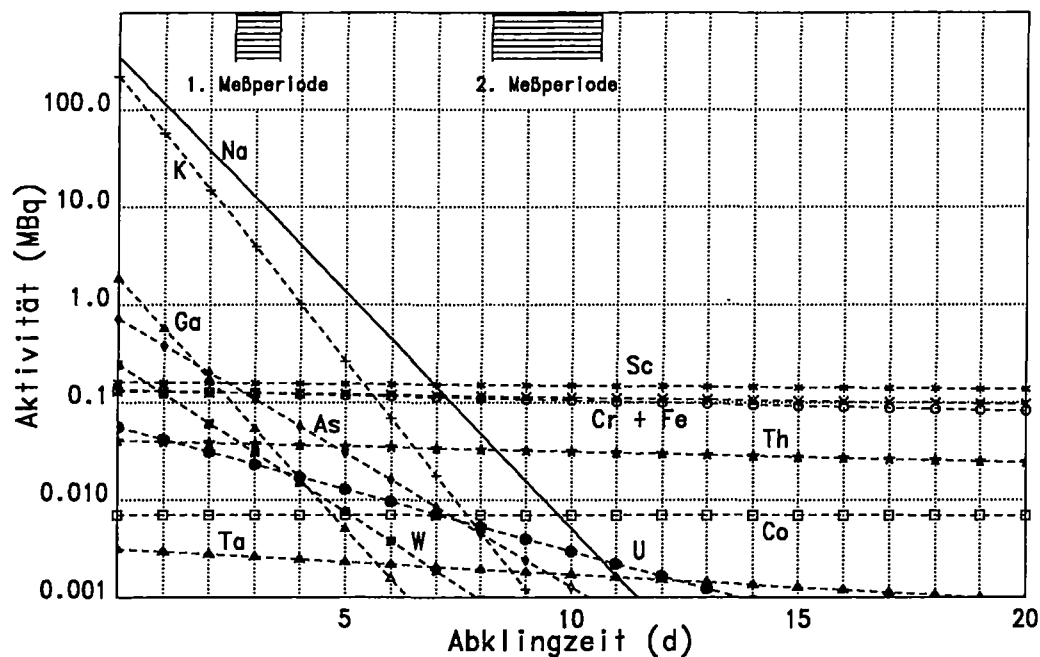


Abb. 3. Abklingkurven einiger Radionuklide in bestrahlten Keramikproben: Das Bild soll illustrieren, wie sich die Aktivitäten der Radionuklide im Lauf der Zeit ändern und vor allem, wie sich die Verhältnisse der Aktivitäten zueinander ändern und weshalb mehrere Messungen erforderlich sind, um möglichst alle Nuklide zu erfassen. Die 3. Meßperiode begann 22 Tage nach Bestrahlungsende und ist im Bild nicht mehr eingezeichnet. In der Abbildung ist nur eine Auswahl der in der Probe vorhandenen Nuklide dargestellt.

wobei allerdings für einige Elemente die Nachweisgrenzen höher als bei dieser Analysenserie liegen würden.

2.5 Eichung der Meßpositionen am Gamma-Spektrometer

Zur Messung wurden zwei Detektoren und mehrere Meßpositionen (Abstände zwischen Probe und Detektor) benutzt. Alle Positionen wurden mit ^{152}Eu -Präparaten geeicht. Wegen der hohen Aktivitäten waren in jedem Fall Abstände $>15\text{ cm}$ erforderlich, so daß Fehler durch $\gamma\gamma$ -Koinzidenzen deutlich kleiner als 1% waren. Das für die erste Meßserie verwendete Eichpräparat war nicht optimal gewählt; die Selbstabsorption entsprach nicht der in den Proben, die Eichkurve war also fehlerhaft. Weil einige Radionuklide sowohl

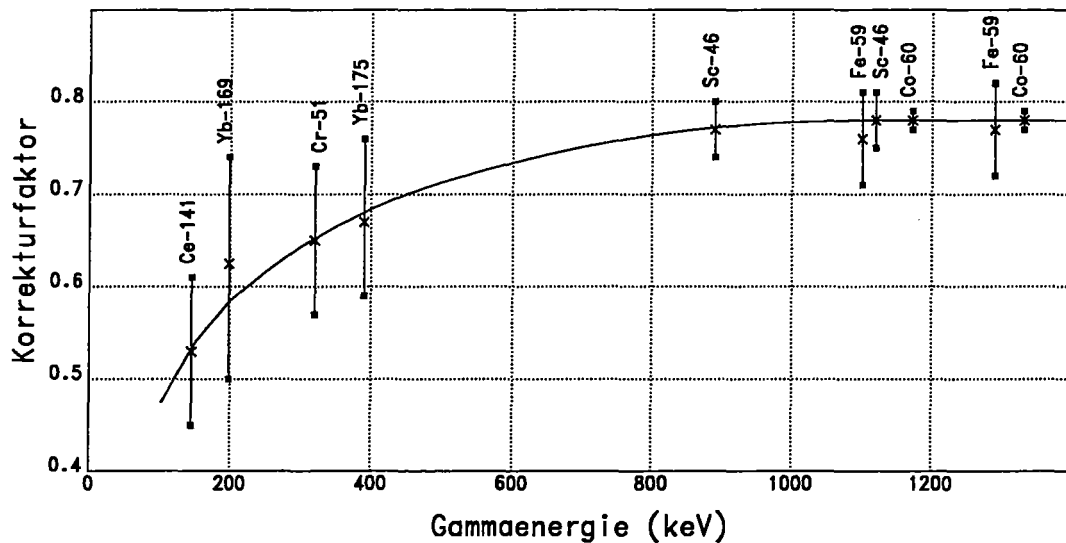


Abb. 4. Korrekturkurve für die Ergebnisse der 1. Meßserie: Bei dieser Meßserie war ein nicht optimal angepaßtes Eichpräparat verwendet worden; es hatte eine zu große Schichtdicke und deshalb eine zu hohe Gamma-Selbstabsorption. Durch Vergleich der Ergebnisse, die sowohl bei der ersten als auch bei den späteren Meßserien gefunden wurden, konnten die Korrekturfaktoren als Funktion der Gamma-Energie ermittelt werden.

bei der ersten als auch bei den beiden folgenden Meßserien gefunden wurden, konnte die Eichkurve nachträglich korrigiert werden (s. Abbildung 4).

2.6 Bestimmung der Neutronenfluß-Parameter

Die Neutronenflußmeßsonden, es waren Drähte aus Zirkonium (Goodfellow 99.5%) und aus einer Aluminium-Gold-Legierung (Central Bureau for Nuclear Measurements, Geel, Belgien; CBNM-530, 0.1% Au), wurden ebenfalls in geeichten Positionen mit einem der Gamma-Spektrometer gemessen, um aus den Aktivitäten die Neutronenflüsse und die anderen Kenngrößen des Neutronenfeldes in der Bestrahlungsposition berechnen zu können.

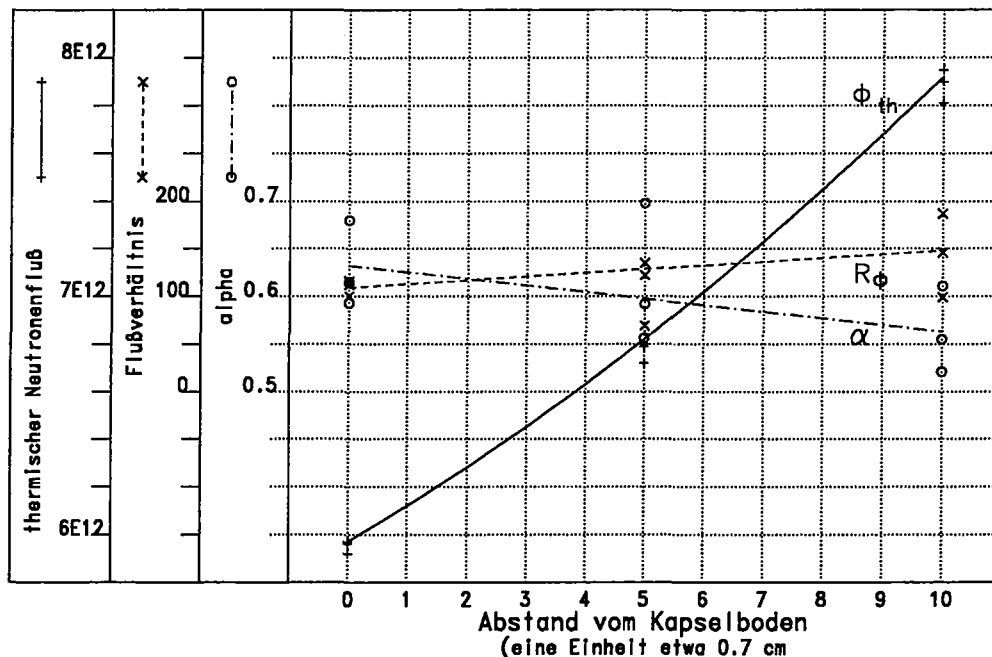


Abb. 5. Neutronenfluß-Parameter: Unten ist die Position in der Probenkapsel angegeben, links sind drei Skalen für die drei Parameter. Es fällt auf, daß die Werte für das Flußverhältnis $R = \Phi_{th}/\Phi_{epi}$ (Meßpunkte x) und vor allem für den Formfaktor α (Meßpunkte o) stark streuen. Die Messung dieser Größen ist aufgrund der statistischen Fehler bei den gamma-spektrometrischen Messungen mit relativ großen Fehlern behaftet; andererseits haben diese Parameter nur einen geringen Einfluß auf die analytischen Ergebnisse, so daß die Genauigkeit der Kurven für die Bestimmung der Flußparameter ausreicht.

Mit den drei Sonden (S1, S2, S3 in Abbildung 1) wurden die Flußparameter für drei Positionen in der Bestrahlungskapsel gefunden. Weil die Proben nicht gleichförmig waren, konnte die im Programm vorgesehene Option zur automatischen Interpolation der Flußwerte (s. Abschnitt 1.7) nicht eingesetzt werden. Die Werte wurden deshalb in ein Diagramm eingetragen (Abbildung 5), aus dem die für die einzelnen Proben gültigen Parameter durch Interpolation ermittelt werden konnten. Diese Werte sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das auf der μ -VAX, dem Zentralrechner des Gamma-Spektrometer-Systems, installierte Programm zur Flußberechnung lieferte für α keine vernünftigen Werte. Es war bisher nur für Flußberechnungen bei Bestrahlungen am Forschungsreaktor in Garching (FRM) eingesetzt worden. Dort liegen die α -Werte etwa bei 0.03. Im FRJ-2, einem mit Schwerwasser

Tabelle 1 - Flußparameter für die Positionen der Proben in der Kapsel.

Probe	Φ_{th}	$R_{\Phi} = \Phi_{th}/\Phi_{epi}$	Formfaktor α
A	6.30×10^{12}	113.0	0.625
B	6.50×10^{12}	117.0	0.618
C	6.50×10^{12}	117.0	0.618
D	6.64×10^{12}	120.0	0.611
E	6.80×10^{12}	124.0	0.604
F	6.80×10^{12}	124.0	0.604
G	7.10×10^{12}	130.0	0.593
H	7.28×10^{12}	134.0	0.588
I	7.28×10^{12}	134.0	0.588
J	7.54×10^{12}	138.0	0.579
K	7.64×10^{12}	140.0	0.576
L	7.81×10^{12}	143.0	0.571

moderierten Reaktor, und besonders in dem weitgehend thermalisierten Neutronenspektrum der benutzten Bestrahlungsposition, hat α hingegen Werte um 0.5. Deshalb mußte ein neues Programm entwickelt werden, das auch diese Werte berechnen kann. Es ist noch nicht in das auf der μ -VAX laufende Programm zur Flußberechnung eingefügt, aber die extern berechneten Flußparameter können manuell in das Programm der μ -VAX eingegeben werden und so in die weitere Berechnung der Analysenergebnisse einfließen.

2.7 Berechnung der Analysenergebnisse

Wie oben erwähnt gibt es zwei Programmvarianten zur Ergebnisberechnung. Entweder wird jede einzelne Linie einem Nuklid zugeordnet und daraus die Aktivität und damit der Elementgehalt berechnet. Oder es wird das Nuklididentifizierungs-Programm vorgeschaltet, womit man, aufgrund der Intensitätsverhältnisse der Gamma-Linien, die Anteile mehrerer Nuklide zu überlagerten Peaks genauer berechnen kann, und man erhält damit richtigere Werte für die Aktivitäten und die Elementgehalte. Gelegentlich werden damit aber Nuklide mit geringen Aktivitäten schlechter gefunden und man muß auf die Ergebnisse aus dem Programm ohne vorherige Nuklididentifizierung zurückgreifen.

Die Analysenergebnisse werden vom Computer ausgedruckt. Es ist in jedem Fall notwendig, diese noch einmal zu überprüfen, weil bei sehr schwachen Linien, bei überlappenden Linien und anderen Problemfällen das Computerprogramm nicht allen Komplikationen gerecht werden kann. In den folgenden Kapiteln wird der Ergebnisausdruck erläutert und dann dargestellt, wie man die Analysenergebnisse für die einzelnen Elemente kritisch beurteilen sollte.

3.0 Erläuterung des Ergebnisausdrucks

Im Anhang A sind zwei Ergebnisausdrucke wiedergegeben. Als Beispiel wurde die Probe A gewählt und davon werden die Ergebnisse der ersten und der dritten Messung dargestellt. An ihnen soll erläutert werden, wie die Ergebnisse für die einzelnen Elemente zu beurteilen sind. Zunächst sollen die allgemeinen Angaben des Ausdrucks beschrieben werden. Ein Ausdruck besteht aus einer Titelseite, einer - meist mehrseitigen - Ergebnisliste und einer Zusammenfassung.

3.1 Titelseite

Jobname: Im Kopf steht, in einem Rahmen, der Name des Jobs, unter dem die Ergebnisberechnung ausgeführt wurde. Meistens wird eine ganze Serie von Messungen unter dem gleichen Jobnamen bearbeitet. Die Jobnamen für die beiden Beispiele sind XANTENKERAMIK und APX KERAM M3.

Jobbeschreibung: Sie steht unter der Kopfleiste und ist eine etwas ausführlichere Beschreibung der unter dem Jobnamen zusammengefaßten Meßserie.

k0-Catalogue gibt an, welcher Nuklidkatalog verwendet wurde.

Bei Aktivierungsanalysen müssen mehrere hundert Radionuklide berücksichtigt werden, die durch Neutroneneinfangreaktionen entstehen können. Je mehr Nuklide zur Auswahl stehen, um so komplizierter ist für das Computerprogramm die richtige Zuordnung der Gamma-Linien. Oft kann man schon von der Analysenaufgabe oder von der Art der Proben her sagen, welche Radionuklide zu erwarten sind. Dementsprechend wurden aus dem Gesamtkatalog aller Aktivierungsprodukte Auszüge für bestimmte Analysenaufgaben hergestellt. Diese Teilkataloge sind im Rechner unter bestimmten Namen gespeichert, und wenn einer von ihnen gewählt wird, wird sein Name in dieser Zeile angegeben.

Input flux file gibt den Namen des Fluß-Files an, in dem die Werte für die Flußparameter abgespeichert sind.

Number of Flux Monitors: Bei den meisten Analysen wird nur ein Flußmonitor verwendet. (Hier wird unter Flußmonitor ein Satz von Monitoren verstanden, in der Regel zwei, nämlich Zirkon und Gold). Man geht davon aus, daß die damit gefundenen Flußwerte für alle gleichzeitig mitbestrahlten Proben gilt. Dann steht an dieser Stelle eine "1". Wenn mehrere Monitore verwendet wurden, um durch den Neutronenflußgradient bedingte Fehler korrigieren zu können (s. Abschnitt 1.7), erscheint hier die Anzahl der verwendeten Monitore. "0" steht, wenn von Hand berechnete oder anderweitig bekannte Flußparameter

eingesetzt wurden. Das trifft für die hier beschriebenen Analysen zu, wie in Abschnitt 2.6 beschrieben wurde.

therm. Flux: In dieser Zeile sind die Flußparameter (Φ_{th} , Φ_{epi} , und R_Φ) angegeben. Für die Flußwerte gilt die Dimension "Neutronen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ".

Darunter sind der Q_0 - und der $Q_0(\alpha)$ -Wert für ^{95}Zr angegeben.

Elements to calculate enthält die Liste der Elemente, nach denen gesucht werden soll.

3.2 Ergebnisliste

3.2.1 Kopfteil

In der Kopfleiste steht oben noch einmal die schon auf der Titelseite genannte Jobbeschreibung.

Configuration: In diesem CNF-File ist das Originalspektrum abgespeichert.

Sample Title: Das ist die Bezeichnung der Messung. Hier ist in Kurzform angegeben, welche Probe gemessen und welcher Detektor mit welcher Meßposition verwendet wurde.

Calibration file: In diesem File sind die Parameter der für diese Messung gültigen Eichkurven gespeichert. Der Name gibt an, mit welchem Eichpräparat (EP10 bzw. EP2) welcher Detektor (CANberra) für welche Meßposition (C bzw. D14) kalibriert wurde.

Sample Weight (g) ist das Probengewicht, das zu Beginn der Ausführung des Auswerteprogramms eingegeben werden muß.

Irr. Position: Die Bestrahlungsposition wird im allgemeinen nicht angegeben. Die Angabe wird gebraucht, wenn immer wieder die gleiche Bestrahlungsposition verwendet wird und ihre Neutronenflußparameter im Computer gespeichert sind.

Sample Identifier: Hier sind die Probenbezeichnung und evtl. weitere Kenndaten der Messung angegeben.

Irr. Time ist die Bestrahlungszeit im Reaktor.

Start of Acquisition ist der Beginn der Messung.

Decay Time ist die Zeit zwischen Bestrahlungsende und Beginn der Messung, die vom Computer berechnet wird.

Bestrahlungsende: Datum und Uhrzeit des Bestrahlungsendes.

Measur. Time: Dauer der Messung.

Neutron Flux therm.: In dieser Zeile sind noch einmal die Flußparameter angegeben (Φ_{th} , Φ_{epi} und R_{Φ}).

3.2.2 Warning

Dieser Eintrag ist nur manchmal vorhanden.

Es gibt, wie bereits in den Abschnitten 1.8 und 2.7 erwähnt, zwei Möglichkeiten, die Ergebnisse zu berechnen. Wenn die Version I angewendet wurde, steht in der Ergebnisliste der Eintrag "Warning! No previous nuclide identification done! No corrections for superimposed nuclides!", der in Version II fehlt. Bei Version II werden die Anteile der einzelnen Radionuklide an überlagerten Linien vor der Ergebnisberechnung bestimmt. Die Ergebnisse sind daher oft richtiger. Das wesentlich kompliziertere Programm führt aber in manchen Fällen dazu, daß vorhandene Nuklide nicht erkannt werden. Bei den Keramikproben ergaben sich mit der Version I bei Uran bessere Ergebnisse, während sie bei allen anderen Elementen nahezu gleich waren.

3.2.3 Liste der gesuchten Elemente

Elementname: Links oben steht der Name des Elements, dahinter das Radionuklid, über das es gesucht wurde, und seine Halbwertszeit. Außerdem sind die Q_0 -Faktoren und die nach Gleichung 14 berechneten $Q_0(\alpha)$ -Faktoren angegeben.

Pk/Ener.: In dieser Zeile stehen die Gamma-Linien (bis zu 5), die für den Nachweis des Nuklids verwendet werden können. Wenn eine dieser Linien im Spektrum gefunden wurde, wird vor dem Energiewert die Peak-Nummer angegeben. Sie bezieht sich auf die Ergebnisliste des Peak-Suchprogramms, in der alle gefundenen Gamma-Linien nach Energien sortiert und numeriert sind.

p-Wert: Das sind die Gamma-Häufigkeiten (in den Gleichungen 7 und 9 mit h bezeichnet). Die Werte wurden, wie die Gamma-Energien, aus dem im Rechner gespeicherten Nuklidkatalog übernommen. Hier kann man erkennen, ob es sich um eine starke oder um eine schwache Linie handelt. Die Ergebnisse aus schwachen Linien sind oft weniger zuverlässig und werden bei der Mittelwertbildung entsprechend niedriger gewichtet.

Gehalt gibt die aus den einzelnen Linien errechneten Gehalte an. Eigentlich sollten die Werte ungefähr, d.h. innerhalb der statistischen Meßgenauigkeit, übereinstimmen. Bei überlagerten oder aus anderen Gründen schlecht meßbaren Li-

nien können aber deutliche Abweichungen auftreten. Durch eine kritische Bewertung (die im nächsten Kapitel eingehender beschrieben wird) muß man hier entscheiden, ob Abweichungen nur statistisch bedingt sind oder ob systematische Fehler vorliegen, wegen derer man einzelne Linien von der Mittelwertbildung ausschließen muß.

Mittelwert: Gewichtetes Mittel der Einzelwerte. Kann nicht immer unkritisch als Endergebnis übernommen werden (s.o.).

3.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Auf diesem Blatt sind alle Endergebnisse (Mittelwerte) zusammengestellt. Diese sind aber, wie oben erläutert und für die einzelnen Nuklide im Folgenden diskutiert, nicht immer zuverlässig. Deshalb ist es unerlässlich, die detaillierten Ergebnislisten durchzusehen.

4.0 Beurteilung der Ergebnisse des Auswerteprogramms

Die hier mitgeteilten Vorschläge zur Beurteilung der Einzelergebnisse und zur Ermittlung der Endergebnisse gelten nur für Proben, die ungefähr dieselbe Zusammensetzung haben wie die hier analysierten Keramikproben. Wenn andere Elemente auftreten, müssen eventuell andere gegenseitige Störungen beachtet werden.

4.1 Kurzlebige Nuklide, Ausdruck I

4.1.1 Natrium

^{24}Na , $t_{1/2} = 14.96 \text{ h}$, ist bei den Keramikproben während der ersten Zeit, etwa 7 Tage nach Bestrahlungsende, das aktivste Radionuklid. Nach etwa 50 Stunden ist es so weit abgeklungen, daß man, wenn auch immer noch mit einem großen Abstand vom Detektor, Spektren der Proben aufnehmen kann. ^{24}Na läßt sich in jedem Fall zuverlässig messen. Es hat zwei Gamma-Linien, von denen die zweite (2754 keV) außerhalb des üblicherweise verwendeten Meßbereichs liegt. Die Linie bei 1369 keV ist sehr intensiv und nicht durch andere Elemente gestört.

4.1.2 Kalium

^{42}K , $t_{1/2} = 12.4 \text{ h}$, hat eine kürzere Halbwertszeit als ^{24}Na und Kalium kann deshalb nur gefunden werden, wenn der Gehalt mindestens zehnmal so groß wie der von Natrium ist, was bei den Keramikproben immer zutrif. Wegen der geringen Aktivierbarkeit von Kalium ist allerdings auch dann die Aktivität von ^{42}K deutlich kleiner als die von ^{24}Na (siehe Abbildung 3). Von den zwei Gamma-Linien von ^{42}K liefert meistens nur die 1524-keV-Linie zuverlässige Ergebnisse. Die 312-keV-Linie ist von einer Thorium-Linie überlagert und darf deshalb nur berücksichtigt werden, wenn die Aktivität von ^{42}K sehr viel höher ist als die von ^{233}Pa , dem Aktivierungsprodukt von Thorium.

4.1.3 Calcium

steht im Programm in der alten Schreibweise Kalzium. Man kann es über zwei Nuklide bestimmen: ^{49}Ca und ^{47}Ca . Das erste hat nur 8.72 min Halbwertszeit und ist zum Zeitpunkt der Messung vollständig zerfallen (abgeklungen, nicht mehr meßbar). ^{47}Ca hat 4.54 d Halbwertszeit. Beide Aktivierungsprodukte werden aus Isotopen mit sehr geringer Häufigkeit gebildet; deshalb sind die Aktivierungsfaktoren sehr klein und die Nachweisgrenzen hoch. Im vorliegenden Beispiel wurde keine der drei Linien des ^{47}Ca gefunden und für die intensivste Linie bei 1297 keV eine Nachweisgrenze von 2.372 % berechnet (d.h. wir können nicht messen, wieviel Calcium die Probe enthält, aber es sind sicher weniger als 2.4 %). Wenn die 1297-keV Linie gefunden wird, dann ist sie nicht gestört

von anderen Elementen und kann eindeutig dem Calcium zugeordnet werden. In den Keramikproben ist allerdings so wenig Calcium, daß, wenn es überhaupt gefunden wird, die Ergebnisse mit einer großen statistischen Unsicherheit behaftet sind.

4.1.4 Eisen

wird über ein langlebiges Radionuklid bestimmt und deshalb im nächsten Kapitel behandelt. Es wurde, wie auch andere langlebige Radionuklide, bei der Messung der kurzlebigen Nuklide schon gefunden und in diesem Falle mit ausgewertet, um einen Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen. Sie dienten bei diesen Analysen auch zur Korrektur der Eichkurve für die 1. Messung (vgl. Abschnitt 2.5).

4.1.5 Gallium

^{72}Ga , $t_{1/2} = 14.1$ h, kann nur bei der ersten Meßserie bestimmt werden. Es hat viele Gamma-Linien, von denen fünf bei der Auswertung berücksichtigt werden. Die 834-keV-Linie ist die intensivste und in den meisten Spektren wird nur sie gefunden und richtig gefittet.

Die Linie könnte von ^{54}Mn überlagert sein. Dieses Nuklid wird durch schnelle Neutronen aus Eisen über die Reaktion $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$ gebildet. Im Jülicher Forschungsreaktor ist der Anteil an schnellen Neutronen aber sehr niedrig, (etwa 1/1000, also viel geringer als an anderen Reaktoren), so daß diese störende Reaktion kaum auftritt. Man kann das überprüfen, wenn man die Proben nach längerer Abklingzeit, wenn das ^{72}Ga zerfallen ist, noch einmal mißt. ^{54}Mn hat eine Halbwertszeit von 312 d, d.h. die 834-keV-Linie müßte auch bei den späteren Messungen mit nahezu unveränderter Intensität zu finden sein. Bei den Keramikproben trifft das aber nicht zu. Die Bestimmung von Gallium über die 834-keV-Linie ist also hier nicht zweifelhaft.

Im vorliegenden Beispiel, bei der Probe A, wurde auch die 630-keV-Linie gefunden und liefert einen deutlich niedrigeren Wert. Im Falle einer solchen Diskrepanz muß man sich diese Linie im Gamma-Spektrum anschauen, um ihre Qualität, d.h. die Streuung der Meßpunkte beurteilen zu können. In Abbildung 11 sieht man, daß die Linie schwach ist und die Punkte streuen. Der Fit, d.h. die Anpassung der berechneten Kurve an die Meßpunkte, kann nicht wesentlich verbessert werden. Es liegt also kein Grund vor, die Linie von der Bildung des Mittelwertes auszuschließen. Das Ergebnis wird durch sie nicht sehr beeinflusst, weil wegen der geringen Intensität ihr Beitrag nur gering gewichtet wird.

4.1.6 Arsen

^{76}As , $t_{1/2} = 26.3$ h, kann am besten bei der ersten Meßserie gefunden werden. Die 559-keV-Linie ist nicht gestört und zur Bestimmung geeignet. Die schwache

657-keV-Linie wird bei den Keramikproben selten gefunden und ist dann statistisch unsicher, so daß sie nicht richtig ausgewertet werden kann. Eine Störung durch Silber ist bei diesen Versuchen nicht aufgetreten.

4.1.7 Lanthan

wird über ^{140}La , $t_{1/2} = 1.68 \text{ d}$, bestimmt. Es wird nach vier Linien gesucht, die auch meistens gefunden werden und gut übereinstimmen, so daß hier der Mittelwert das richtige Ergebnis ist.

^{140}La wird auch durch Kernspaltungsreaktionen aus Uran gebildet, wenn das in der Probe vorhanden ist. Bei der Spaltung kann es direkt entstehen oder über das langlebige Vorläufernuklid ^{140}Ba , $t_{1/2} = 12.8 \text{ d}$. Die Störung der Lanthanbestimmung ist bei den Keramikproben sehr gering. Der Urangehalt ist etwa 3 ppm und die daraus erzeugte Aktivität von ^{140}La täuscht einen Lanthangehalt von etwa 0.007 ppm vor. Dieser Wert ist gegenüber den gefundenen etwa 40 ppm Lanthan vernachlässigbar klein.

Obwohl die Korrektur bei den Keramikproben nicht notwendig ist, soll das Verfahren kurz beschrieben werden: Mit dem Nuklididentifizierungsprogramm werden die Aktivitäten A_0 von ^{140}La bei den Messungen mit kurzer und mit sehr langer Abklingzeit berechnet. Die Messungen werden mit M1 und M3 bezeichnet. Das Programm berücksichtigt von allein, daß nach langer Abklingzeit das direkt gebildete ^{140}La abgeklungen und nur noch das aus ^{140}Ba gebildete vorhanden ist und verwendet deshalb für die Zerfallskorrektur die Halbwertszeit von ^{140}Ba ($t_{1/2} = 12.8 \text{ d}$). Der Faktor für die Korrektur des Lanthangehaltes ist dann

$$f_{\text{kor},\text{La}} = 1 - \frac{A_{0,\text{M3}}}{A_{0,\text{M1}}} \quad [16]$$

und mit den vom Nuklididentifizierungsprogramm für die Probe A berechneten Werten $A_{0,\text{M1}} = 1769000$ und $A_{0,\text{M3}} = 9481$ ergibt sich $f_{\text{kor},\text{La}} = 0.99464$. Dieser Korrekturfaktor liegt weit innerhalb der Fehlergrenzen für den gefundenen Lanthan-Gehalt und das gleiche gilt für die Werte in allen anderen Proben.

4.1.8 Samarium

Für dieses Element sind im Nuklidkatalog zwei Radionuklide angegeben, von denen ^{155}Sm aber so kurzlebig ist, daß es schon bei der ersten Messung nicht mehr gefunden werden kann. Von ^{153}Sm , $t_{1/2} = 1.95 \text{ d}$, werden zwei Linien gefunden. Die 69.7-keV-Linie liegt in einem Energiebereich, wo die Eichkurve des Gamma-Spektrometers nicht mehr gilt. Die 103-keV-Linie wird durch Gadolinium (^{153}Gd , $t_{1/2} = 242 \text{ d}$) und durch Uran (^{239}Np , $t_{1/2} = 2.36 \text{ d}$) gestört. Im Gamma-Spektrum, Abbildung 6, kann man sehen, daß die 97-keV-Linie von ^{153}Gd und die 106-keV-Linie von ^{239}Np sehr viel kleiner als die 103-keV-Linie sind. Die Beiträge dieser Nuklide sind also gering und können relativ leicht korrigiert werden.

Aus der beim Peakfit erstellten Peakliste kann man entnehmen, daß die 97-keV Linie 5430, die 103-keV-Linie 163130 und die 106-keV-Linie 2140 Impulse enthält. Die Zählausbeuten sind für die drei nahe beieinanderliegenden Linien nahezu gleich. Der Korrekturfaktor für den 103-keV-Peak wird dann nach

$$f_{103,korr} = 1 - \frac{I_{97} \frac{h_{103}}{h_{97}} + I_{106} \frac{h_{103}}{h_{106}}}{I_{103}} \quad [17]$$

berechnet.

γ -Linie (keV)	Nuklid	γ -Häufigkeit im Verhältnis zum 103-keV Peak	Impulse im Peak	Beitrag zum 103-keV-Peak (Impulse)
97	^{153}Gd	21.8 : 30.0	5430	3950
106	^{239}Np	24.0 : 22.7	2140	2260
Korrektur				6210

Damit ergibt sich ein Korrekturfaktor von $(163130 - 6210) / 163130 = 0.962$.

Für die Samarium-Gehalte in Tabelle 5 sind nur die Ergebnisse der 103-keV-Linie verwendet und mit diesem Korrekturfaktor multipliziert worden.

4.1.9 Wolfram

wird über ^{187}W , $t_{1/2} = 23.9 \text{ h}$ bestimmt. In den Keramikproben sind die Gehalte so gering, daß meistens nur die Linien bei 479 und bei 686 keV gefunden werden. Die 479-keV-Linie liegt dicht neben der 482-keV-Gamma-Linie von ^{181}Hf (s. Abbildung 10). Die Auswertung kann fehlerhaft sein, wenn der 482-keV-Peak sehr viel stärker ist als der 479-keV-Peak. Im vorliegenden Fall trifft das aber nicht zu und die Linien sind gut getrennt. Die statistischen Schwankungen (Abweichungen der Meßpunkte von der idealen Gauß-Kurve) sind allerdings erheblich und das aus dieser Linie berechnete Ergebnis entsprechend unsicher.

Die 686-keV-Linie ist nicht gestört (ausgenommen wenn die Probe viel Neodym enthält) kann aber bei hohem Untergrund manchmal auch schlecht gefunden werden oder ist mit statistischen Fehlern behaftet (s. Abbildung 12).

Bei den hier untersuchten Keramikproben lag die Nachweisgrenze meistens bei 1 - 3 ppm; sie hängt stark von der Wartezeit nach der Bestrahlung ab: anfangs stört das kürzerlebige ^{24}Na , später ist ^{187}W selbst so weit abgeklungen, daß die längerlebigen Radionuklide stören. Die 686-keV-Linie liefert im allgemeinen zuverlässige Werte, aber in Zweifelsfällen sollte der Fit der Linie im Spektrum überprüft werden.

4.1.10 Uran

wird vorzugsweise über ^{239}Np , $t_{1/2} = 2.36 \text{ d}$ bestimmt. Von den fünf ausgewerteten Linien sind die bei 315.9 und bei 334.3 keV recht schwach und werden selten gefunden. Die 277.6-keV-Linie liefert zuverlässige Ergebnisse. Sie könnte zwar durch Selen (279.5 keV) und durch Quecksilber (279.2 keV) gestört werden; beide Elemente kommen aber in den Keramikproben nicht vor. Im vorliegenden Beispiel wurde sie nicht gefunden; ihre Intensität lag wohl im Bereich der Nachweisgrenze. Entsprechend sind auch die Linien bei 106 und bei 228 keV sehr schwach und haben hohe statistische Fehler, zumal daneben Linien von Samarium (103 keV) und Tantal (229 keV) liegen, die die Auswertung erschweren. Die Ergebnisse stimmen aber untereinander (und auch mit dem über die Spaltprodukte gefundenen Wert, vgl. Abschnitt 4.2.25) gut überein und sie liegen auch in dem Bereich, in dem bei den anderen Keramikproben Uran gefunden wurde. Sie sind also plausibel und wurden akzeptiert.

Die Bestimmung von Uran über langlebige Spaltprodukte wird im nächsten Kapitel beschrieben.

4.2 Langlebige Nuklide, Ausdruck II

4.2.1 Calcium

wurde bereits bei den kurzlebigen Nukliden behandelt. Es lohnt sich aber, auch bei der Messung der langlebigen Nuklide danach zu suchen, denn aufgrund seiner Halbwertszeit kann ^{47}Ca evtl. auch dabei noch gefunden werden. Bei dem hier gezeigten Beispiel trifft das zu: die 1297-keV-Linie wurde gefunden und ausgewertet. Das Ergebnis ist aber aufgrund der geringen Aktivität mit einem großen statistischen Fehler behaftet.

4.2.2 Scandium

läßt sich mit der Aktivierungsanalyse sehr gut bestimmen. Das Aktivierungsprodukt ist ^{46}Sc mit einer Halbwertszeit von 83.8 d. Die Ergebnisse der beiden Gamma-Linien stimmen gut überein und der Mittelwert ist das richtige Endergebnis. Die Nachweisgrenze ist sehr niedrig.

Die 1121-keV-Linie kann durch Tantal gestört werden. Die Keramikproben enthalten etwa 1 ppm Ta. Diese Menge täuscht bei der hier angewendeten Bestrahlungszeit von 10 h etwa 0.03 ppm Scandium vor; d.h. gegenüber dem gefundenen Wert von 15 ppm Scandium ist dieser Beitrag vernachlässigbar.

4.2.3 Chrom

hat nur eine Gamma-Linie und deren Ergebnis ist gleichzeitig der Mittelwert und bei dieser Analysenserie immer zuverlässig. Es treten hier keine Nuklide auf, die in diesem Energiebereich (320 ± 2 keV) Gamma-Strahlung emittieren, die stören könnte.

4.2.4 Eisen

läßt sich über die Linien des ^{59}Fe bei 1099 und 1292 keV zuverlässig bestimmen. Fast immer stimmt auch der Wert für die schwache 192-keV-Linie und der Mittelwert aller drei Linien kann als Endergebnis übernommen werden. Gelegentlich weicht das Ergebnis der 192-keV-Linie stark ab, wenn die Linie schwach und die Auswertung problematisch ist. Dann sollte man den Mittelwert nur aus den beiden energiereichen Linien bilden.

Eisen hat eine niedrige Aktivierungskonstante (kleiner Isotopenanteil) und die Nachweisgrenze ist deshalb relativ hoch. Wenn, wie hier, der Eisengehalt aber einige Prozent beträgt, läßt es sich gut bestimmen.

4.2.5 Kobalt

Für dieses Element gilt etwa dasselbe wie für Scandium; hier sind aber keine Störeffekte von anderen Nukliden zu befürchten.

4.2.6 Zink

findet man recht gut über ^{65}Zn , $t_{1/2} = 244$ d. Die 1115-keV-Linie erlaubt eine sichere Bestimmung. Nur wenn viel Terbium zugegen ist, kann diese Gamma-Linie durch eine schwache Linie von ^{160}Tb gestört werden. Bei der Probe A - und ähnlich bei allen anderen Keramikproben - beträgt der Terbiumgehalt etwa 1.1 ppm. Dadurch werden etwa 3 ppm Zink vorgetäuscht. Die Ergebnisse der Tabelle 5 sind entsprechend korrigiert.

Das kurzlebige $^{69\text{m}}\text{Zn}$, $t_{1/2} = 13.8$ h, könnte bei der 1. Messung gefunden werden. Seine Aktivität war hier aber immer zu gering.

4.2.7 Rubidium

läßt sich über die 1077-keV-Linie von ^{86}Rb , $t_{1/2} = 18.7$ d, zuverlässig bestimmen. Das andere Nuklid ist zu kurzlebig.

4.2.8 Strontium

kann über die 514-keV-Linie von ^{85}Sr $t_{1/2} = 64.8$ d bestimmt werden. Die Situation im Gamma-Spektrum der Probe A ist in Abbildung 28 dargestellt. Wenn die 511-keV-Linie (Positronen-Vernichtungsstrahlung) sehr stark ist, sind die mit dem automatischen Aus-

werteprogramm gefundenen Ergebnisse mit Skepsis zu betrachten. Das trifft hier nicht zu: die beiden Linien sind gut getrennt und der Fit kann nicht wesentlich verbessert werden. Aufgrund der geringen Peak-Intensität auf hohem Untergrund sind die statistischen Fehler der einzelnen Meßpunkte allerdings hoch und einige liegen deutlich außerhalb der idealen Gauß-Kurve. Bei den Keramikproben liegen die Gehalte nahe an der Nachweisgrenze, aber mit manuellem Peakfit kann man eine Bestimmung, wenn auch mit großem Fehler, noch ermöglichen. Es ist daher von Fall zu Fall zu entscheiden, ob sich der zusätzliche Arbeitsaufwand lohnt.

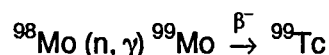
4.2.9 Zirkonium

kann über ^{97}Zr , $t_{1/2} = 16.7 \text{ h}$ bei der 1. Messung und über ^{95}Zr , $t_{1/2} = 64.0 \text{ d}$ bei der 3. Messung bestimmt werden. In den Keramikproben wurde ^{97}Zr bei der 1. Messung jedoch nicht gefunden, dagegen war ^{95}Zr bei der 3. Messung fast immer vorhanden. Beide Nuklide können aber auch durch Uranspaltung gebildet werden. Im Falle von ^{95}Zr täuschen 1 ppm Uran etwa 12 ppm Zirkonium vor; d.h. wenn die Probe, wie hier etwa 3 ppm Uran enthält, muß man von dem aus ^{95}Zr berechneten Wert für Zirkonium 36 ppm abziehen, um den richtigen Wert zu erhalten. Bei den in Tabelle 5 dargestellten Ergebnissen sind die durch Uranspaltung verursachten Fehler korrigiert.

Die 724-keV-Linie kann durch ^{154}Eu und ^{124}Sb gestört sein, aber die 757-keV-Linie liefert richtige Aktivitäten für ^{95}Zr . Im vorliegenden Beispiel fallen diese Störungen nicht ins Gewicht.

4.2.10 Molybdän

liefert auf dem Reaktionsweg



das Radionuklid ^{99}Mo , das über die 140-keV-Linie seines kurzlebigen Tochternuklids ^{99}Tc nachgewiesen wird. ^{99}Mo hat eine Halbwertszeit von 2.75 d. Die Linie wird bei der zweiten Messung häufig, jedoch bei der hier gezeigten dritten Messung nicht mehr gefunden (s. Abb. 13 u. 14).

Das Nuklid wird auch bei der Uranspaltung mit hoher Ausbeute gebildet und insofern gilt hier dasselbe wie bei Zirkonium. Die etwa 3 ppm Uran, die in den Keramikproben enthalten sind, täuschen etwa 10 ppm Molybdän vor. In der Tabelle 5 sind die korrigierten Werte dargestellt. Die Korrekturen waren etwa so groß wie die Meßwerte und dementsprechend sind auch die Fehler der Ergebnisse recht groß.

4.2.11 Antimon

kann bei der ersten Meßserie über ^{122}Sb , $t_{1/2} = 2.7$ d, bestimmt werden. Das wurde hier nicht gemacht, weil es nach längeren Abklingzeiten über ^{124}Sb , $t_{1/2} = 60.2$ d, meistens besser bestimmt werden kann. Die Keramikproben enthalten wenig Antimon, so daß die an sich stärkste Linie bei 603 keV neben der 604-keV-Linie von ^{134}Cs nicht gefunden wird. Aber die hochenergetische Linie bei 1690 keV wird meistens gefunden und das daraus berechnete Ergebnis liefert einen brauchbaren Analysenwert. Die 2091-keV-Linie, die auch manchmal gefunden wird, hat eine geringe Intensität und deshalb einen großen statistischen Fehler.

4.2.12 Cäsium

Die Bestimmung über ^{134}Cs ist sehr empfindlich. Die fünf Gamma-Linien bei 563, 569, 605, 796 und 802 keV liefern weitgehend übereinstimmende Werte, obwohl die Linie bei 563 keV dicht neben einer Linie von ^{122}Sb und die bei 604 keV neben einer Linie von ^{124}Sb liegt. Wegen der geringen Antimon-Gehalte sind die Störungen jedoch vernachlässigbar, vor allem, wenn vor der Auswertung die zusätzliche Nuklididentifizierung durchgeführt und damit die Beiträge der anderen Nuklide zu dieser Linie berechnet wurde.

4.2.13 Barium

findet man über ^{131}Ba mit Gamma-Linien bei 123.8, 216.1, 373.2 und 496.3 keV. Aber keine der Linien ist störungsfrei. In Tabelle 2 sind die störenden Elemente und die Störfaktoren zusammengestellt. Als Störfaktor wird hier die Menge von Barium (in g) bezeichnet, die durch 1 g des störenden Elements vorgetäuscht wird, d.h. die einen Photopeak gleicher Intensität bei der entsprechenden Energie erzeugt.

Der Störfaktor, f_{st} , wird berechnet nach

$$f_{st} = \frac{(\sigma_{th,st} \Phi_{th} + \sigma_{epi,st} \Phi_{epi})}{(\sigma_{th,Ba} \Phi_{th} + \sigma_{epi,Ba} \Phi_{epi})} \cdot \frac{a_{st}}{a_{Ba}} \cdot \frac{h_{st}}{h_{Ba}} \cdot \frac{M_{Ba}}{M_{st}} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda_{st} t_b})}{(1 - e^{-\lambda_{Ba} t_b})} \cdot \frac{e^{-\lambda_{st} t_w}}{e^{-\lambda_{Ba} t_w}} \quad [18]$$

wobei das Subskript "st" sich auf das störende Element und "Ba" auf Barium bezieht. σ_{th} und σ_{epi} sind die thermischen und die epithermischen Aktivierungsquerschnitte, a sind die Isotopenanteile, h die Gamma-Häufigkeiten (Anzahl der emittierten Photonen pro 100 Zerfälle) der Linie bei der entsprechenden Energie, M sind die Atomgewichte, λ die Zerfallskonstanten, t_b die Bestrahlungszeit und t_w die Wartezeit zwischen Bestrahlung und Messung. Die Linie des ^{131}Ba bei 496.3 keV wird durch eine Linie bei 497.0 keV von ^{103}Ru gestört. Dieses Nuklid kann durch Neutronenaktivierung aus Ruthenium entstehen und durch Kernspaltung aus Uran. Die erstgenannte Störung spielt bei den Keramikproben keine Rolle, weil in ihnen kein Ruthenium nachgewiesen werden kann. Zur Berechnung

Tabelle 2 - Störfaktoren für die Gamma-Linien von ¹³¹Ba.

Zur Berechnung der Störfaktoren s. Text. Die Störfaktoren hängen vom Flußverhältnis $R_\Phi = \Phi_{th}/\Phi_{epi}$, von der Bestrahlungsdauer und von der Wartezeit zwischen Bestrahlung und Messung ab. Sie wurden für die bei Probe A zutreffenden Parameter berechnet: $R_\Phi = 100$, $t_b = 10$ d und $t_w = 21.8$ d. Soweit die Störelemente in der Probe enthalten sind, wurde die Korrektur berechnet, und der korrigierte Wert für Barium ist in der letzten Spalte aufgeführt.

Peak (keV)	Stör-element	Nuklid	γ -Energie (keV) des Störnuklids	Stör-faktor	korrig. Wert
123.6	Uran	²³⁹ Np	120.6	0.48*	-
	Selen	⁷⁵ Se	121.1	21.4*	-
	Europium	¹⁵² Eu	121.7	3183*	-
	Europium	¹⁵⁴ Eu	123.1	409	296
216.0	Ruthenium	⁹⁷ Ru	215.2	0.39	577
	Terbium	¹⁶⁰ Tb	215.6	315	230
373.2	Thorium	²³³ Pa	375.4	23.7*	346
496.2	Ruthenium	¹⁰³ Ru	497.0	100.	378
	Uran	¹⁰³ Ru	497.0	14.2	338

*Im Gamma-Spektrum waren diese Linien deutlich von denen des ¹³¹Ba getrennt, so daß sie bei der Korrektur nicht berücksichtigt werden mußten.

des Störfaktors von Uran muß in Gleichung 16 im Zähler des ersten Bruches der Ausdruck $y_{fis} (\sigma_{th,fis} \Phi_{th} + \sigma_{epi,fis} \Phi_{epi})$ eingesetzt werden,⁽¹¹⁾ wobei y_{fis} die Spaltausbeute und $\sigma_{th,fis}$ und $\sigma_{epi,fis}$ Wirkungsquerschnitte für die Kernspaltung sind.

Das Ergebnis der 123.8-keV-Linie ist wesentlich höher als das der anderen Linien. Von den in Tabelle 2 aufgeführten Störungen kann man ²³⁹Np, ⁷⁵Se und ¹⁵²Eu ausschließen, weil der 121.9 keV-Peak, zu dem diese Nuklide beitragen, von dem 123.6-keV-Peak gut getrennt ist. Es stört allerdings der Beitrag von ¹⁵⁴Eu zu diesem Peak. Wenn man diesen Beitrag abzieht, ergibt sich ein viel zu kleiner Wert für Barium (s. Tabelle 3, automatischer Peakfit). Das liegt daran, daß - wie die Abbildung 21 zeigt - der 123.6-keV-Peak auf der Flanke des 121.9-keV-Peaks sitzt, was größere Fehler beim Peakfit verursachen kann. In der Tat stimmt der Verlauf der mit dem automatischen

Tabelle 3 - Vergleich von automatischem und manuellem Peakfit und der Einfluß von Europium auf das aus der 123.5-keV-Linie berechnete Ergebnis für Barium.

Peakfit	Peakfläche (Impulse)	berechneter Ba-Gehalt	Ba-Gehalt korr. für Eu
automatisch	166937	684 ppm	70 ppm
manuell	222244	910 ppm	296 ppm

Peakfit-Programm gefitteten Kurve gar nicht mit den Meßpunkten überein. In Abbildung 22 ist das gleiche Spektrum mit manuellem Peakfit dargestellt, der zu anderen, offensichtlich besseren Ergebnissen führt (vgl. Tabelle 3, manueller Peakfit). Der gefundene Wert kommt dem der ungestörten Linie bei 373 keV schon recht nahe, aber wegen des großen Korrekturfaktors, der einen entsprechend großen Fehler hat, ist auch der Fehler des Ergebnisses groß und das Ergebnis sollte bei der Mittelwertbildung entsprechend niedrig gewichtet werden.

Die 216.1-keV-Linie wird im wesentlichen durch Terbium gestört und hier würde, nach Abzug von dessen Beitrag (s. Tabelle 2), ein Bariumgehalt von etwa 230 ppm übrigbleiben, was im Vergleich zu den Ergebnissen der beiden nächsten Linien auch zu wenig ist. Auch hier ist die Auswertung der Linie wegen der Überlagerung problematisch und das Ergebnis sollte nicht berücksichtigt werden, wenn so offensichtliche Diskrepanzen auftreten.

Die 373-keV-Linie könnte durch die 375-keV-Linie des ^{233}Pa gestört werden, das aus Thorium gebildet wird. Abbildung 28 zeigt, daß beide Linien etwa die gleiche Intensität haben und so weit auseinanderliegen, daß das automatische Peakfit-Programm sie gut auswerten kann; der manuelle Peakfit (Abbildung 29) liefert keine wesentlich anderen Ergebnisse. Die 373-keV-Linie hat von den zur Barium-Bestimmung herangezogenen Linien die geringste Intensität und deshalb sollte man versuchen, mindestens noch eine weitere Linie in die Auswertung einzubeziehen.

Die 496-keV-Linie enthält neben ^{131}Ba im wesentlichen noch einen Beitrag von dem durch Uranspaltung gebildeten ^{103}Ru . Der Störfaktor und der entsprechend korrigierte Wert sind in Tabelle 2 dargestellt. Er bestätigt das Ergebnis der 373-keV-Linie und der Mittelwert dieser beiden Einzelergebnisse kann als Endergebnis verwendet werden.

4.2.14 Lanthan

Nach der langen Halbwertszeit ist das aus Lanthan durch Neutroneneinfang direkt entstandene ^{140}La abgeklungen und der Lanthangehalt kann nicht mehr berechnet werden. Das jetzt im Spektrum zu sehende ^{140}La stammt aus der Kernspaltung von Uran und ist das Folgeprodukt des langlebigen Spaltprodukts ^{140}Ba . Anhand der hier berechneten Ergebnisse kann der aus der 1. Messung berechnete Lanthangehalt korrigiert werden, wie das im Abschnitt über die kurzlebigen Nuklide beschrieben ist.

4.2.15 Cer

wird über ^{141}Ce , $t_{1/2} = 32.5 \text{ d}$ bestimmt. Es hat nur die Linie bei 145 keV, so daß eine Kontrolle des Ergebnisses über andere Linien nicht möglich ist. Störungen durch andere Nuklide sind bei dieser Linie nicht bekannt.

Bei der ersten Messung könnte auch ^{143}Ce , $t_{1/2} = 1.38 \text{ d}$ zur Bestimmung verwendet werden. Es hat mehrere Gamma-Linien, von denen die 293-keV-Linie die intensivste ist. Der Nachweis über dieses Nuklid ist aber, vor allem bei langen Bestrahlungszeiten, wie sie hier angewendet worden sind, weniger empfindlich als der über ^{141}Ce .

4.2.16 Neodym

wird über ^{147}Nd , $t_{1/2} = 10.98 \text{ d}$ bestimmt. Die stärkste Linie liegt bei 531 keV. Sie erlaubt einen ungestörten und empfindlichen Nachweis. Die 319-keV-Linie ist von ^{51}Cr gestört. Der Störfaktor, berechnet nach Gleichung 18, beträgt 0.65, d.h. bei einem Chromgehalt von 120 ppm würden 80 ppm Neodym vorgetäuscht. Diese Linie kann deshalb nicht verwendet werden. Die 440-keV-Linie ist nicht durch andere Nuklide gestört, hat aber eine geringe Intensität und wird selten gefunden.

4.2.17 Samarium

Nach der langen Wartezeit ist ^{153}Sm , $t_{1/2} = 1.95 \text{ d}$, praktisch vollständig zerfallen. Die gefundenen Linien resultieren, wie im Abschnitt über Samarium bei den kurzlebigen Nukliden ausgeführt wurde, von anderen Nukliden und können nicht zur Berechnung des Samarium-Gehaltes herangezogen werden.

4.2.18 Europium

kann über ^{152}Eu , $t_{1/2} = 13.5 \text{ a}$ und über ^{154}Eu , $t_{1/2} = 8.57 \text{ a}$ bestimmt werden. Die Bestimmung über ^{152}Eu ist empfindlicher und dieses Nuklid bietet mehr ungestörte Linien oder die Störungen sind, wegen der höheren Aktivität von ^{152}Eu , nicht so gravierend. In dem Beispiel der Probe A fällt von den fünf Gamma-Linien die bei 344 keV heraus, weil sie von ^{175}Hf und von ^{181}Hf gestört ist. Abbildung 28 zeigt die Situation der Linien im

Tabelle 4 - Zur Auswertung der Gamma-Peaks bei 340 - 345 keV. Ergebnisse von automatischem und manuellem Peakfit für die Berechnung von Europium aus der 344.3-keV-Linie von ^{152}Eu und von Hafnium aus der 345.8-keV-Linie von ^{181}Hf und die Korrektur des 344-keV-Peaks für die Störung durch ^{175}Hf .

Peakfit	Peakfläche 344 keV (Impulse)	Peakfläche 346 keV (Impulse)	berechneter Eu-Gehalt (ppm)	Eu-Gehalt korr. für Hf (ppm)	Hf-Gehalt aus der 346-keV-Linie
automatisch	575471	91144	1.81	1.57	4.99
manuell	530780	93144	1.67	1.43	5.10

Gamma-Spektrum und das Ergebnis des automatischen Peakfits. Der bei 346.3 keV gefundene Peak repräsentiert die 345.8-keV-Linie von ^{181}Hf , der Peak bei 344.4 keV die 344.3-keV-Linie von ^{152}Eu . Die 343.4-keV-Linie von ^{175}Hf wird nicht gefunden, d.h. sein Anteil ist in der Fläche des 344.4-keV-Peaks enthalten. Der 340.6-keV-Peak gehört zu ^{233}Pa ; er ist von den anderen Linien deutlich getrennt und beeinflusst deren Auswertung wenig. Mit der manuellen Peakfit-Prozedur kann man die Auswertung der Linien verbessern, wie Abbildung 27 zeigt, aber die Linie von ^{175}Hf wird auch dann nicht getrennt berechnet. Man muß also den Beitrag von ^{175}Hf von der Fläche des 344.4-keV-Peaks abziehen, um den Beitrag von ^{152}Eu zu finden. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse des automatischen und des manuellen Peakfits verglichen und die Auswirkung der Korrektur für Hafnium dargestellt. Außerdem werden die Auswirkungen der Peakfit-Prozeduren auf den aus der 345.8-keV-Linie berechneten Hafnium-Gehalt gezeigt. Mit manuellem Peakfit und Korrektur für den Beitrag von ^{175}Hf zu dieser Linie erhält man einen Wert für den Europium-Gehalt, der dem aus den anderen Linien ungefähr entspricht. Wenn man diese umständliche Korrektur nicht jedesmal ausführen will, kann man diese Linie bei der Mittelwertbildung auch streichen; dadurch wird das Endergebnis nicht wesentlich verändert, wie die folgende Aufstellung zeigt.

Alle Linien, automat. Peakfit, 344-keV-Linie nicht korrigiert:	1.61 ppm
Ohne 344-keV-Linie, automat. Peakfit:	1.50 ppm
Alle Linien, manuell. Peakfit, 344-keV-Linie für Hf korrigiert:	1.48 ppm

Bei ^{154}Eu ist die 723-keV-Linie schwach gestört durch Zirkonium und durch Antimon. Für die 873-keV-Linie ist kein Störnuklid bekannt, aber sie liefert - aus bisher noch nicht geklärtem Grund - oft fehlerhafte Werte. Bei der 1274-keV-Linie liegt auch eine Linie von ^{22}Na , das zwar nur in sehr geringer Reaktionsrate durch schnelle Neutronen gebildet

wird, aber bei hohen Natriumgehalten trotzdem nicht ganz ausgeschlossen werden kann. Uns erscheinen die Ergebnisse von ^{154}Eu weniger verlässlich als die von ^{152}Eu und sie werden in der Regel nicht in das Endergebnis einbezogen. Dieses wird daher bei den Keramikproben fast immer als gewichtetes Mittel aus den Werten der Linien des ^{152}Eu bei 245, 779, 964 und 1408 keV berechnet.

4.2.19 Terbium

Von den fünf Linien von ^{160}Tb sind die bei 962 und 966 keV von der 964-keV-Linie des ^{152}Eu gestört; die 962-keV-Linie wird oft nicht gefunden und bei der 966-keV-Linie ist der Peakfit problematisch. Abbildung 31 zeigt die Peaks dieser Linien. Die Auswertung kann hier auch durch manuellen Peakfit nicht verbessert werden.

Die 298-keV-Linie, die zwischen Linien von ^{152}Eu bei 296 keV und ^{233}Pa bei 300 keV liegt, lässt sich ebenfalls nicht gut fitten. Die zuverlässigsten Ergebnisse für Terbium erhält man aus den Linien bei 879 und bei 1178 keV.

4.2.20 Ytterbium

kann über ^{169}Yb , $t_{1/2} = 30.7$ d und über ^{175}Yb , $t_{1/2} = 4.19$ d bestimmt werden. Die vier Linien von ^{169}Yb führen zu übereinstimmenden Ergebnissen und der automatisch berechnete Mittelwert wird akzeptiert. Beim ^{175}Yb ist die Linie bei 114-keV gestört, die beiden anderen Linien liefern Ergebnisse, die mit denen von ^{169}Yb übereinstimmen. Von diesen beiden Linien wird ein Mittelwert berechnet und dann werden die Ergebnisse der beiden Nuklide gemittelt.

4.2.21 Lutetium

Die 113-keV-Linie von ^{177}Lu kann von mehreren Nukliden, die 208-keV-Linie von Uran gestört sein. Die Störung durch Uran ist aber, weil nach der langen Wartezeit das ^{239}Np schon weit abgeklungen ist, vernachlässigbar klein; deshalb kann das Ergebnis der 208-keV-Linie für Lutetium als richtig angesehen werden. Der Aktivierungsquerschnitt für die (n,γ) -Reaktion ist bei ^{176}Lu etwas von der Neutronentemperatur abhängig. Diese Korrektur fällt gegenüber anderen Fehlern und Unsicherheiten nicht ins Gewicht.

4.2.22 Hafnium

Die vier Linien von ^{181}Hf liefern übereinstimmende Ergebnisse. Nur die 136-keV-Linie fällt manchmal etwas heraus, wahrscheinlich, weil der Fit durch die benachbarte 133-keV-Linie beeinträchtigt wird. Eine Störung durch ^{75}Se das bei 136 keV ebenfalls eine Gamma-Linie hat, kann bei den Keramikproben ausgeschlossen werden. Die 346-keV-Linie lässt sich neben der 344-keV-Linie von ^{152}Eu nicht gut fitten; eine Ver-

besserung durch manuellen Peakfit führt aber nicht zu wesentlich anderen Ergebnissen (vgl. Abbildung 29 und Tabelle 4) und man kann darauf verzichten.

4.2.23 Tantal

Von den vielen Linien des ^{182}Ta werden fünf ausgewertet und sie liefern übereinstimmende Ergebnisse, so daß der automatisch berechnete Mittelwert das richtige Ergebnis darstellt. Die nahe bei der Scandium-Linie bei 1120 keV liegende 1121-keV-Linie wird offenbar richtig gefittet. Die 222-keV-Linie liefert manchmal etwas zu hohe Werte, die aber durch die geringe Wichtung wenig zum Mittelwert beitragen.

4.2.24 Thorium

ist ein Element, das in den zur Keramikherstellung verwendeten Tonen häufig vorhanden ist. Es bildet über die Reaktion $^{232}\text{Th} (n,\gamma) ^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa}$ ein langlebiges Radionuklid, $t_{1/2} = 27$ d. Die Linie bei 312 keV ist sehr intensiv und liefert richtige Ergebnisse. Die anderen, schwächeren Linien stimmen damit gut überein, so daß der automatisch berechnete Mittelwert verwendet werden kann.

4.2.25 Uran

wird über ^{239}Np , $t_{1/2} = 2.36$ d bei der ersten Messung bestimmt. Oft wird es auch bei der zweiten, aber nicht mehr bei der dritten Meßserie gefunden. Hier findet man aber langlebige Spaltprodukte des Urans. Während das schwere Uran-Nuklid, ^{238}U , bei Neutronenbestrahlung die übliche (n,γ) -Reaktion liefert, wird das leichtere Isotop, ^{235}U , in kleinere Bruchstücke zerlegt. Die radioaktiven Spaltprodukte sind auch zur Bestimmung von Uran geeignet. Wir haben vor allem nach den langlebigen Nukliden ^{131}J ($t_{1/2}$ 8.04 d, die in den Ergebnisausdrucken eingetragene Zahl 10.33 d ist falsch) und ^{140}Ba ($t_{1/2}$ 12.75 d) gesehen, weil diese Nuklide nicht durch Aktivierung aus anderen Elementen entstehen können. Im vorliegenden Beispiel wurde kein ^{131}J , aber über die 537-keV-Linie von ^{140}Ba ein Wert gefunden, der im Rahmen des Analysenfehlers mit dem über ^{239}Np gefundenen Wert übereinstimmt.

5.0 Analysenergebnisse

Die in den Keramikproben gefundenen Spurenelementgehalte sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß sich die Proben in den Elementgehalten so gut wie nicht unterscheiden. Die Schwankungsbreite der Ergebnisse der einzelnen Proben für die verschiedenen Elemente liegt bei vielen Elementen innerhalb oder etwa im Bereich der Analysenfehler (vgl. Tabelle 6).

Der Analysenfehler setzt sich im wesentlichen zusammen aus

- der Unsicherheit bei der Flußbestimmung
- der Unsicherheit bei der Bestimmung der Zählausbeute
- dem statistischen Meßfehler
- Fehlern bei der Peakfitprozedur

Die Summe der ersten beiden Fehler wird auf 5 % geschätzt. Der statistische Meßfehler kann sehr unterschiedlich sein. Er wird vom Auswerteprogramm berechnet. Bei Gesamtfehlern, die deutlich größer als 5 % sind, fällt dieser Anteil ins Gewicht. Bei der Peakfit-Prozedur sollten eigentlich keine Fehler auftreten. Deshalb sind sie hier nicht berücksichtigt. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß bei schlecht aufgelösten oder bei sehr schwachen Linien der statistische Fehler vom Rechenprogramm zu gering angesetzt wird.

Die Schwankungsbreite s wird berechnet nach

$$s(\%) = \frac{100}{w_m} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (w_i - w_m)^2}{n - 1}} \quad [19]$$

wobei w_i der Gehalt einer Probe und w_m der durchschnittliche Gehalt aller Proben ist. n ist die Zahl der gemessenen Proben.

Weitergehende Schlüsse können aus den vorliegenden Ergebnissen noch nicht gezogen werden. Dazu müssen weitere Informationen wie Fundumstände etc. berücksichtigt und weitere Probenserien untersucht werden.

Elem.	Einh.	Probe A	Probe B	Probe C	Probe D	Probe E	Probe F	Probe G	Probe H	Probe I	Probe J	Probe K	Probe L	Fehler
Gewicht (g)		2.22687	1.91580	0.33826	1.67848	0.78785	1.45973	1.98898	1.24250	1.03267	1.13563	0.87612	1.32296	-
Na	ppm	4860	5040	4810	5080	4610	4410	4590	4570	4600	4820	4550	4690	5 %
K	%	2.23	2.30	2.30	2.34	2.26	2.16	2.20	2.14	2.23	2.25	2.22	2.26	8 %
Ca	ppm	<2000	<2000	<4000	<2000	<3000	<2300	<2000	<1600	<1900	<3200	<3000	<5300	-
Sc	ppm	14.9	14.8	17.0	16.2	16.7	15.7	15.8	16.2	16.5	16.2	16.4	16.3	5 %
Cr	ppm	118	116	139	127	134	127	125	129	133	127	131	129	5 %
Fe	%	3.53	3.45	3.81	3.77	3.60	3.46	3.48	3.65	3.69	3.79	3.63	3.79	5 %
Co	ppm	18.2	17.9	19.3	20.2	19.4	18.6	18.6	19.7	19.1	19.7	18.9	19.4	5 %
Zn	ppm	174	163	148	130	140	128	133	134	139	141	139	140	5 %
Ga	ppm	20	24	23	20	21	22	22	20	22	22	21	22	20 %
As	ppm	6.4	5.7	9	5	10	9.6	10	9	11	8	11	9	10 %
Rb	ppm	143	144	163	156	150	150	151	153	157	155	157	157	5 %
Sr	ppm	<70	52	<80	63	<90	<70	<70	<70	120?	<70	<70	54	25 %
Zr	ppm	220	230	250	290	220	260	270	285	240	240	230	230	10 %
Mo	ppm	6	<1	7	5	4	<1	9	5	<1	6	3	4	50-80 %
Sb	ppm	1.1	1.1	1.15	1.17	1.20	1.13	1.26	1.18	1.23	1.26	1.30	1.23	10 %
Cs	ppm	13.5	13.4	18.6	14.7	19.9	18.0	17.7	18.6	18.4	14.6	18.6	14.8	5 %

Elem.	Einh.	Probe A	Probe B	Probe C	Probe D	Probe E	Probe F	Probe G	Probe H	Probe I	Probe J	Probe K	Probe L	Fehler
Ba	ppm	389	440	450	413	425	354	336	350	385	445	380	380	15 %
La	ppm	40	41	51	46	50	46	46	47	48	46	48	46	5 %
Ce	ppm	82	81	102	91	98	91	92	95	96	90	96	90	5 %
Nd	ppm	42	43	50	48	46	41	41	47	43	48	45	51	8 %
Sm	ppm	6.0	6.4	11	6.5	6.6	6.1	6.3	6.2	6.5	6.2	6.5	6.35	20 %
Eu	ppm	1.5	1.5	1.8	1.7	1.9	1.7	1.7	1.75	1.8	1.7	1.8	1.7	8 %
Tb	ppm	1.1	1.0	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	20 %
Yb	ppm	3.3	3.3	3.9	3.7	3.7	3.6	3.7	3.8	3.8	3.6	3.9	3.6	5 %
Lu	ppm	1.1	1.1	1.4	1.15	1.2	1.1	1.1	1.3	1.4	1.04	1.4	1.0	30 %
Hf	ppm	5.4	5.6	6.55	6.24	6.65	6.16	6.2	6.4	6.58	6.19	6.30	6.24	10 %
Ta	ppm	1.06	1.12	1.27	1.17	1.45	1.22	1.27	1.33	1.29	1.21	1.35	1.17	5 %
W	ppm	1.6	<0.07	2.0	2.3	2.4	2.4	2.5	1.9	2.9	<0.1?	<2.4	<1.7	15 %
Th	ppm	12.7	13.0	15.2	14.4	14.0	13.8	13.9	14.1	14.7	14.2	14.3	14.4	8 %
U	ppm	2.9	2.3	2.9	2.2	3.3	2.9	2.35	<.02?	2.9	2.6	<0.04	2.7	10 %

Tabelle 6 - Analysenfehler und Schwankungsbreite der gefundenen Elementgehalte.

Element	Durchschnittlicher Gehalt	Fehler der Einzelergebnisse	Schwankungsbreite der Einzelergebnisse
Na	4720 ppm	8 %	4 %
K	2.24 %	8 %	3 %
Sc	16.1 ppm	5 %	4 %
Cr	128 ppm	5 %	5 %
Fe	3.64 %	5 %	4 %
Co	19.1 ppm	5 %	4 %
Zn	143 ppm	5 %	9 %
Ga	21.6 ppm	20%	6 %
As	8.6 ppm	10%	23 %
Rb	153 ppm	5 %	4 %
Zr	247 ppm	10 %	10 %
Mo	4.3 ppm	50 - 80 %	60 %
Sb	1.19 ppm	10 %	6 %
Cs	16.7 ppm	5 %	14 %
Ba	396 ppm	15 %	10 %
La	46 ppm	5 %	7 %
Ce	92 ppm	5 %	7 %
Nd	45 ppm	8 %	8 %
Sm	6.7 ppm	20 %	20 %
Eu	1.7 ppm	8 %	7 %
Tb	1.1 ppm	20 %	5 %
Yb	3.7 ppm	5 %	5 %
Lu	1.2 ppm	30 %	12 %
Hf	6.2 ppm	10 %	6 %
Ta	1.24 ppm	5 %	9 %
W	2.2 ppm	15 %	18 %
Th	14.1 ppm	8 %	5 %
U	2.7 ppm	10 %	13 %

Anhang A. Ergebnisausdrucke des Computerprogramms zur Gehaltsberechnung

Als Beispiel wurde die Probe A gewählt. Auf den Seiten 45 bis 48 sind die Ergebnisse der Messung 1 (kurzlebige Nuklide, Erläuterungen S. 25 bis 29) und auf den Seiten 49 bis 55 die Ergebnisse der Messung 3 (langlebige Nuklide, Erläuterungen S. 29 bis 38) dargestellt.


```

*****
*
* X X A N N TTTT EEEEE N N K K EEEEE RRRR A M M III *
* X X A A N N T E N N K K E R R A A MM MM I *
* X X A A NN N T E NN N K K E R R A A M M M I *
* X AAAAA N N N T EEEE N N N K K EEEE RRRR AAAAA M M I *
* X X A A N NN T E N NN K K E R R A A M M I *
* X X A A N N T E N N K K E R R A A M M I *
* X X A A N N T EEEEE N N K K EEEEE R R A A M M III *
*
*****

```

keramikproben aus xanten, messung 1, korrigierte eichkurve

k0-Catalogue : USER\$DATA:KOCAT.KLB

Input flux file : AXAN.FLX

Number of Flux Monitors: 0

therm. Flux : 6.30E+12 epith. Flux : 5.58E+10 Flux Ratio th/eth. : 113.0

Flussformfaktor alpha = 0.6250 ~

Zr-95: Q_0 = 5.0566

Zr-95: Q_0(alpha) = 0.2967

Elements to calculate :
NA,K,CA,FE,GA,AS,LA,SM,W,U

```

*****
      keramikproben aus xanten, messung 1, korrigierte eichkurve
Configuration      : KERAM010.CNF
Sample Title       : PROBE A, CAN POS. C
Calibration file   : EP10_CAN_C_4.CAL
Sample Weight(g)   : 2.226870          Irr.Position:      0
Sample Identifier   : A                Irr.Time       : 600.0 m
Start of Aquisition : 30-JUN-1995 08:56:20.00 Decay Time    : 84.6 h
Bestrahlungsende   : 26-JUN-1995 20:20:00.00 Measur.Time   : 51.9 m
Neutron Flux therm. : 6.30E+12  epith.: 5.58E+10 Ratio th/eth: 112.9
*****

```

Warning! No previous Nuclide Identification done!
No Corrections for superimposed Nuclides!

```

*****
Natrium      bestimmt ueber NA-24 , Hwz = 14.96 h          Q_0 = 0.59000
                                           Q_0(alpha) = 0.27805
-----
Pk/Ener:    58/ 1368.6      2754.0 keV
p-Wert :    99.994          99.881 %
Gehalt :    4865.    **    0. ppm
-----
Mittelwert:  4865. +- 5.5 ppm rel.Fehl.: 0.11 % Nachweisgr.: 2.7 ppm
-----
Kalium      bestimmt ueber K-42 , Hwz = 12.36 h          Q_0 = 0.97000
                                           Q_0(alpha) = 0.28070
-----
Pk/Ener:    25/ 312.7      59/ 1524.7 keV
p-Wert :    0.320          17.900 %
Gehalt :    8.304          2.260 %
-----
Mittelwert:  2.367 +- 0.7938 % rel.Fehl.: 33.54 % Nachweisgr.: 0.0205 %
-----
Kalzium     bestimmt ueber CA-49 , Hwz = 8.72 m          Q_0 = 0.45000
                                           Q_0(alpha) = 0.27705
-----
Linien vom CA-49 abgeklungen
-----
Kalzium     bestimmt ueber CA-47 , Hwz = 4.54 d          Q_0 = 1.30000
                                           Q_0(alpha) = 1.14804
-----
Pk/Ener:    489.2          807.9      1297.1 keV
p-Wert :    6.700          6.900      74.900 %
Gehalt :    < 26.155      < 21.945      < 2.372 %
-----
Nachweisgrenze: < 2.372 %
-----
Eisen       bestimmt ueber FE-59 , Hwz = 44.63 d          Q_0 = 0.97000
                                           Q_0(alpha) = 0.28661
-----
Pk/Ener:    17/ 192.3      53/ 1099.2      56/ 1291.6 keV
p-Wert :    2.950          56.100      43.600 %
Gehalt :    4.240          3.634          3.583 %
-----
Mittelwert:  3.629 +- 0.1079 % rel.Fehl.: 2.97 % Nachweisgr.: 0.2036 %
-----
Gallium     bestimmt ueber GA-72 , Hwz = 14.10 h          Q_0 = 6.63000
                                           Q_0(alpha) = 0.54328
-----
Pk/Ener:    41/ 629.9      46/ 834.0      894.2      1050.8      2201.7 keV
p-Wert :    24.400          95.650          9.850          6.930          26.110 %
Gehalt :    13.01          21.58      < 25.79      < 45.89      < 13.07 ppm
-----
Mittelwert:  19.84 +- 3.448 ppm rel.Fehl.: 17.38 % Nachweisgr.: 1.914 ppm
-----

```

```

Arsen          bestimmt ueber AS-76 , Hwz = 1.10 d          Q_0 = 13.60000
=====
Pk/Ener:      37/ 559.2      657.1 keV          Q_0(alpha) = 0.99122
p-Wert :      46.200      6.170 %
Gehalt :      6.255      < 3.893 ppm
=====
Mittelwert:    6.255 +- 0.2630 ppm rel.Fehl.: 4.20 % Nachweisgr.: 0.3725 ppm
=====
Lanthan       bestimmt ueber LA-140 , Hwz = 1.68 d          Q_0 = 1.24000
=====
Pk/Ener:      27/ 328.8    35/ 487.0    45/ 815.8    60/ 1596.2 keV          Q_0(alpha) = 0.33118
p-Wert :      20.700      45.900      23.600      95.400 %
Gehalt :      44.02      43.12      42.26      41.73 ppm
=====
Mittelwert:    42.39 +- 0.813 ppm rel.Fehl.: 1.92 % Nachweisgr.: 0.148 ppm
=====
Samarium      bestimmt ueber SM-153 , Hwz = 1.95 d          Q_0 = 14.40000
=====
Pk/Ener:      3/ 69.7      9/ 103.2 keV          Q_0(alpha) = 3.93623
p-Wert :      5.250      28.300 %
Gehalt :      2.794      6.434 ppm
=====
Mittelwert:    5.864 +- 1.3225 ppm rel.Fehl.: 22.55 % Nachweisgr.: 0.0375 ppm
=====
Samarium      bestimmt ueber SM-155 , Hwz = 22.30 m          Q_0 = 4.30000
=====
Linien vom SM-155 abgeklungen          Q_0(alpha) = 0.45188
=====
Wolfram       bestimmt ueber W-187 , Hwz = 23.90 h          Q_0 = 13.70000
=====
Pk/Ener:      134.2    33/ 479.6      618.3    42/ 685.7 keV          Q_0(alpha) = 2.28640
p-Wert :      9.500      23.400      6.700      29.200 %
Gehalt :      < 1.276      1.490      < 3.196      1.957 ppm
=====
Mittelwert:    1.749 +- 0.2318 ppm rel.Fehl.: 13.26 % Nachweisgr.: 0.5914 ppm
=====
Uran          bestimmt ueber NP-239 , Hwz = 2.36 d          Q_0 = 103.40000
=====
Pk/Ener:      10/ 106.1    20/ 228.1      277.6      315.9      334.3 keV          Q_0(alpha) = 17.86785
p-Wert :      22.750      11.100      14.200      1.650      2.050 %
Gehalt :      3.045      2.938      < 2.414      < 23.676      < 17.955 ppm
=====
Mittelwert:    3.010 +- 0.0500 ppm rel.Fehl.: 1.66 % Nachweisgr.: 1.1296 ppm
=====
Uran          bestimmt ueber I-131 , Hwz = 8.02 d          Q_0 = 0.47000
=====
Pk/Ener:      364.5      637.0 keV          Q_0(alpha) = 0.33346
p-Wert :      81.200      7.270 %
Gehalt :      < 18.23      < 305.89 ppm
=====
Nachweisgrenze: < 18.23 ppm
=====
Uran          bestimmt ueber BA-140 , Hwz = 12.75 d          Q_0 = 0.47000
=====
Pk/Ener:      162.7      304.9      423.7      437.6      537.3 keV          Q_0(alpha) = 0.33346
p-Wert :      6.200      4.320      3.120      1.930      24.390 %
Gehalt :      < 122.04      < 228.73      < 345.77      < 666.31      < 52.47 ppm
=====
Nachweisgrenze: < 52.47 ppm
=====

```

Zusammenfassung der Ergebnisse

keramikproben aus xanten, messung 1, korrigierte eichkurve

PROBE	Natrium	Kalium	Kalzium	Eisen	Gallium
A	4864.99ppm +- 0.11 %	2.37 % +- 33.54 %	< 2.37 %	3.63 % +- 2.97 %	19.84ppm +- 17.38 %
PROBE	Arsen	Lanthan	Samarium	Wolfram	Uran
A	6.26ppm +- 4.20 %	42.39ppm +- 1.92 %	5.86ppm +- 22.55 %	1.75ppm +- 13.26 %	3.01ppm +- 1.66 %
PROBE	Uran	Uran			
A	< 18.23ppm	< 52.47ppm			

```
*****
*
*      A   PPPP X   X      K K EEEEE RRRR   A   M   M      M   M 333 *
*      A A P   P X   X      K K E      R   R A A MM MM      MM MM 3   3 *
*      A   A P   P X X      K K E      R   R A   A M M M      M M M   3 *
*      AAAAA PPPP   X      KK EEEEE RRRR AAAAA M   M      M   M   3 *
*      A   A P       X X      K K E      R R   A   A M   M      M   M   3 *
*      A   A P       X X      K K E      R R A   A M   M      M   M 3   3 *
*      A   A P       X X      K K EEEEE R   R A   A M   M      M   M 333 *
*
*****
```

xanten keramik messung 3

k0-Catalogue : USER\$DATA:KOCAT.KLB

Input flux file : AXAN.FLX

Number of Flux Monitors: 0

therm. Flux : 6.30E+12 epith. Flux : 5.58E+10 Flux Ratio th/eth. : 113.0

Flussformfaktor alpha = 0.6250

Zr-95: Q_0 = 5.0566

Zr-95: Q_0(alpha) = 0.2967

Elements to calculate :

CA, SC, CR, FE, CO, ZN, SE, RB, SR, ZR, SB, CS, BA, LA, CE, ND, SM, EU, TB, YB, LU, HF, TA, TH, U

```

*****
xanten keramik messung 3
Configuration      : KERAM041.CNF
Sample Title       : APX-A 3.MESS. CAN D14
Calibration file   : EP2_CAN_D14.CAL
Sample Weight(g)   : 2.226870           Irr.Position: 0
Sample Identifier  : PROBE A, M3         Irr.Time   : 600.0 m
Start of Aquisition : 18-JUL-1995 15:21:15.00 Decay Time  : 523.0 h
Bestrahlungsende   : 26-JUN-1995 20:20:00.00 Measur.Time : 900.0 m
Neutron Flux therm. : 6.30E+12 epith.: 5.58E+10 Ratio th/eth: 113.0
*****
Kalzium bestimmt ueber CA-49 , Hwz = 8.72 m           Q_0 = 0.45000
                                           Q_0(alpha) = 0.27705
=====
Linien vom CA-49 abgeklungen
=====
Kalzium bestimmt ueber CA-47 , Hwz = 4.54 d           Q_0 = 1.30000
                                           Q_0(alpha) = 1.14804
=====
Pk/Ener: 489.2      807.9 126/ 1297.1 keV
p-Wert : 6.700      6.900 74.900 %
Gehalt : < 37797.    < 53253. 5730. ppm
=====
Mittelwert: 5730. +- 1060.3 ppm rel.Fehl.: 18.51 % Nachweisgr.: 1198.7 ppm
=====
Scandium bestimmt ueber SC-46 , Hwz = 83.82 d         Q_0 = 0.44000
                                           Q_0(alpha) = 0.27710
=====
Pk/Ener: 99/ 889.3 112/ 1120.5 keV
p-Wert : 99.984      99.987 %
Gehalt : 15.28      15.27 ppm
=====
Mittelwert: 15.28 +- 0.011 ppm rel.Fehl.: 0.07 % Nachweisgr.: 0.002 ppm
=====
Chrom bestimmt ueber CR-51 , Hwz = 27.69 d           Q_0 = 0.53000
                                           Q_0(alpha) = 0.27742
=====
Pk/Ener: 58/ 320.1 keV
p-Wert : 9.850 %
Gehalt : 120.1 ppm
=====
Mittelwert: 120.1 +- 0.26 ppm rel.Fehl.: 0.22 % Nachweisgr.: 0.32 ppm
=====
Eisen bestimmt ueber FE-59 , Hwz = 44.63 d           Q_0 = 0.97000
                                           Q_0(alpha) = 0.28661
=====
Pk/Ener: 39/ 192.3 109/ 1099.2 125/ 1291.6 keV
p-Wert : 2.950      56.100 43.600 %
Gehalt : 3.784      3.650 3.603 %
=====
Mittelwert: 3.634 +- 0.0343 % rel.Fehl.: 0.94 % Nachweisgr.: 0.0012 %
=====
Kobalt bestimmt ueber CO-60 , Hwz = 5.27 a           Q_0 = 1.99000
                                           Q_0(alpha) = 0.34948
=====
Pk/Ener: 114/ 1173.2 129/ 1332.5 keV
p-Wert : 99.880      99.980 %
Gehalt : 18.92      18.67 ppm
=====
Mittelwert: 18.79 +- 0.127 ppm rel.Fehl.: 0.68 % Nachweisgr.: 0.018 ppm
=====
Zink bestimmt ueber ZN-65 , Hwz = 244.00 d           Q_0 = 1.91000
                                           Q_0(alpha) = 0.28802
=====
Pk/Ener: 111/ 1115.5 keV
p-Wert : 50.700 %
Gehalt : 176.7 ppm
=====

```

```

-----
Mittelwert:      176.7 +-   2.87 ppm rel.Fehl.:  1.63 % Nachweisgr.:  1.06 ppm
-----
Zink              bestimmt ueber ZN-69M , Hwz = 13.76 h              Q_0 =  3.19000
                               Q_0(alpha) =  0.32825
-----
Linien vom ZN-69M  abgeklungen
-----
Selen              bestimmt ueber SE-75 , Hwz =119.77 d              Q_0 = 10.00000
                               Q_0(alpha) =  1.43380
Pk/Ener:   27/ 121.1   31/ 136.0   49/ 264.7           279.5       400.7 keV
p-Wert :    17.170           58.500           58.600       24.940       11.440 %
Gehalt :    < 264.4      <  23.0           164.5      < 736.6      < 1969.5 ppb
-----
Mittelwert:      164.5 +-  17.50 ppb rel.Fehl.: 10.63 % Nachweisgr.: 264.72 ppb
-----
Rubidium           bestimmt ueber RB-86 , Hwz = 18.66 d              Q_0 = 14.80000
                               Q_0(alpha) =  0.49091
-----
Pk/Ener:  105/ 1076.6 keV
p-Wert :    8.780 %
Gehalt :    148.0 ppm
-----
Mittelwert:      148.0 +-   1.23 ppm rel.Fehl.:  0.83 % Nachweisgr.:  1.39 ppm
-----
Rubidium           bestimmt ueber RB-88 , Hwz = 17.80 m              Q_0 = 23.30000
                               Q_0(alpha) =  0.85063
-----
Linien vom RB-88  abgeklungen
-----
Strontium          bestimmt ueber SR-85 , Hwz = 64.84 d              Q_0 = 13.20000
                               Q_0(alpha) =  0.55041
-----
Pk/Ener:   80/  514.0 keV
p-Wert :    99.270 %
Gehalt :    76.50 ppm
-----
Mittelwert:      76.50 +- 11.010 ppm rel.Fehl.: 14.39 % Nachweisgr.: 17.599 ppm
-----
Strontium          bestimmt ueber SR-87M , Hwz =  2.81 h              Q_0 =  4.11000
                               Q_0(alpha) =  0.33370
-----
Linien vom SR-87M  abgeklungen
-----
Zirkon             bestimmt ueber ZR-95 , Hwz = 64.03 d              Q_0 =  5.05000
                               Q_0(alpha) =  0.29663
-----
Pk/Ener:   88/  724.2   89/  756.7 keV
p-Wert :    44.200           54.500 %
Gehalt :    243.8           244.0 ppm
-----
Mittelwert:      243.9 +-   0.08 ppm rel.Fehl.:  0.03 % Nachweisgr.:  18.30 ppm
-----
Zirkon             bestimmt ueber ZR-97 , Hwz = 16.74 h              Q_0 =248.00000
                               Q_0(alpha) =  6.78024
-----
Linien vom ZR-97  abgeklungen
-----
Antimon            bestimmt ueber SB-122 , Hwz =  2.70 d              Q_0 = 33.00000
                               Q_0(alpha) =  6.80138
-----
Nicht alle Linien vom SB-122 im Spektrum gefunden
Pk/Ener:   83/  564.1           692.8 keV
p-Wert :    75.500           3.700 %
Gehalt :    < 52.86      <***** ppb
-----
Nachweisgrenze:   < 52.86 ppb
-----

```

```

Antimon      bestimmt ueber SB-124 , Hwz = 60.20 d      Q_0 = 28.80000
=====
Pk/Ener:      602.7      645.9      722.8 136/ 1691.0 138/ 2090.9 keV
p-Wert :      97.890      7.420      10.800      47.600      5.480 %
Gehalt :      < 0.113      < 1.274      < 0.860      1.121      0.825 ppm
=====
Mittelwert:    1.090 +- 0.0902 ppm rel.Fehl.: 8.27 % Nachweisgr.: 0.0418 ppm
=====
Caesium      bestimmt ueber CS-134 , Hwz = 2.06 a      Q_0 = 11.80000
=====
Pk/Ener:      83/ 563.2 84/ 569.3 86/ 604.7 92/ 795.8 93/ 801.9 keV
p-Wert :      8.380      15.430      97.560      85.440      8.730 %
Gehalt :      13.61      13.92      13.80      13.79      13.65 ppm
=====
Mittelwert:    13.79 +- 0.057 ppm rel.Fehl.: 0.41 % Nachweisgr.: 0.055 ppm
=====
Barium       bestimmt ueber BA-131 , Hwz = 11.80 d      Q_0 = 24.80000
=====
Pk/Ener:      28/ 123.8 42/ 216.1 66/ 373.2 78/ 496.3 keV
p-Wert :      29.000      19.700      14.000      46.800 %
Gehalt :      683.7      453.2      346.0      377.8 ppm
=====
Mittelwert:    468.3 +- 133.18 ppm rel.Fehl.: 28.44 % Nachweisgr.: 11.04 ppm
=====
Barium       bestimmt ueber BA-139 , Hwz = 1.38 h      Q_0 = 0.89000
=====
Q_0(alpha) = 0.27814
Linien vom BA-139 abgeklungen
=====
Lanthan      bestimmt ueber LA-140 , Hwz = 1.68 d      Q_0 = 1.24000
=====
Pk/Ener:      59/ 328.8 77/ 487.0 94/ 815.8 135/ 1596.2 keV
p-Wert :      20.700      45.900      23.600      95.400 %
Gehalt :      58.38      70.04      62.42      62.59 ppm
=====
Mittelwert:    63.94 +- 3.726 ppm rel.Fehl.: 5.83 % Nachweisgr.: 1.033 ppm
=====
Cer          bestimmt ueber CE-141 , Hwz = 32.50 d      Q_0 = 0.82000
=====
Q_0(alpha) = 0.27856
Pk/Ener:      33/ 145.4 keV
p-Wert :      48.200 %
Gehalt :      84.71 ppm
=====
Mittelwert:    84.71 +- 0.129 ppm rel.Fehl.: 0.15 % Nachweisgr.: 0.179 ppm
=====
Cer          bestimmt ueber CE-143 , Hwz = 1.38 d      Q_0 = 1.21000
=====
Q_0(alpha) = 0.28500
Nicht alle Linien vom CE-143 im Spektrum gefunden
Pk/Ener:      231.5      293.3      350.6      664.5      722.0 keV
p-Wert :      2.040      42.800      3.270      5.600      5.320 %
Gehalt :      < 59935.      < 2637.      < 37597.      < 44894.      < 43409. ppm
=====
Nachweisgrenze: < 2637. ppm
=====
Neodym       bestimmt ueber ND-147 , Hwz = 10.98 d      Q_0 = 2.00000
=====
Q_0(alpha) = 0.29983
Pk/Ener:      58/ 319.4 73/ 439.9 81/ 531.0 keV
p-Wert :      1.910      1.170      12.700 %
Gehalt :      < 4.15      31.27      41.39 ppm
=====
Mittelwert:    40.54 +- 2.814 ppm rel.Fehl.: 6.94 % Nachweisgr.: 2.082 ppm
=====

```

```

=====
Samarium      bestimmt ueber SM-153 , Hwz = 1.95 d          Q_0 = 14.40000
=====
                                           Q_0(alpha) = 3.93623
Pk/Ener:      69.7   21/ 103.2 keV
p-Wert :      5.250           28.300 %
Gehalt :      < 2.47           12.74 ppm
=====
Mittelwert:    12.74 +- 0.216 ppm rel.Fehl.: 1.69 % Nachweisgr.: 0.340 ppm
=====
Samarium      bestimmt ueber SM-155 , Hwz = 22.30 m          Q_0 = 4.30000
=====
                                           Q_0(alpha) = 0.45188
Linien vom SM-155 abgeklungen
=====
Europium      bestimmt ueber EU-152M, Hwz = 9.30 h          Q_0 = 0.44000
=====
                                           Q_0(alpha) = 0.28804
Linien vom EU-152M abgeklungen
=====
Europium      bestimmt ueber EU-152 , Hwz = 13.52 a          Q_0 = 0.44000
=====
                                           Q_0(alpha) = 0.28804
Pk/Ener:      45/ 244.7   62/ 344.3   91/ 778.9   100/ 964.0   131/ 1408.1 keV
p-Wert :      7.616           26.500           12.960           14.620           20.850 %
Gehalt :      1.508           1.808           1.477           1.543           1.493 ppm
=====
Mittelwert:    1.602 +- 0.1435 ppm rel.Fehl.: 8.96 % Nachweisgr.: 0.0064 ppm
=====
Europium      bestimmt ueber EU-154 , Hwz = 8.57 a          Q_0 = 5.66000
=====
                                           Q_0(alpha) = 2.02062
Pk/Ener:      88/ 723.3   96/ 873.2   123/ 1274.4 keV
p-Wert :      20.280           12.270           34.900 %
Gehalt :      1.660           2.301           1.640 ppm
=====
Mittelwert:    1.766 +- 0.2523 ppm rel.Fehl.: 14.28 % Nachweisgr.: 0.0450 ppm
=====
Terbium       bestimmt ueber TB-160 , Hwz = 72.10 d          Q_0 = 17.90000
=====
                                           Q_0(alpha) = 3.13640
Pk/Ener:      54/ 298.6   97/ 879.4           962.4   101/ 966.2   115/ 1178.0 keV
p-Wert :      26.640           30.350           9.720           25.060           14.970 %
Gehalt :      1.382           1.183           < 0.113           1.444           1.075 ppm
=====
Mittelwert:    1.289 +- 0.1382 ppm rel.Fehl.: 10.73 % Nachweisgr.: 0.0189 ppm
=====
Ytterbium     bestimmt ueber YB-169 , Hwz = 30.70 d          Q_0 = 6.38500
=====
                                           Q_0(alpha) = 8.38896
Pk/Ener:      22/ 109.8   37/ 177.2   40/ 198.0   56/ 307.7 keV
p-Wert :      18.000           22.000           36.000           11.100 %
Gehalt :      3.450           3.344           3.439           2.790 ppm
=====
Mittelwert:    3.335 +- 0.2125 ppm rel.Fehl.: 6.37 % Nachweisgr.: 0.0490 ppm
=====
Ytterbium     bestimmt ueber YB-175 , Hwz = 4.19 d          Q_0 = 0.46000
=====
                                           Q_0(alpha) = 0.27761
Pk/Ener:      24/ 113.8   52/ 282.5   69/ 396.3 keV
p-Wert :      1.880           2.300           6.500 %
Gehalt :      < 0.034           3.257           3.228 ppm
=====
Mittelwert:    3.235 +- 0.0128 ppm rel.Fehl.: 0.40 % Nachweisgr.: 0.0939 ppm
=====
Lutetium      bestimmt ueber LU-177 , Hwz = 6.68 d          Q_0 = 2.26000
=====
                                           Q_0(alpha) = 2.10804
Pk/Ener:      24/ 112.9   41/ 208.4 keV

```

p-Wert : 6.400 11.000 %
 Gehalt : 1.353 0.996 ppm

Mittelwert: 1.127 +- 0.1720 ppm rel.Fehl.: 15.26 % Nachweisgr.: 0.0139 ppm

Hafnium bestimmt ueber HF-181 , Hwz = 42.39 d Q_0 = 2.52000
Q_0(alpha) = 0.38479
 Pk/Ener: 30/ 133.0 31/ 136.3 63/ 345.9 76/ 482.2 keV
 p-Wert : 41.700 5.960 17.200 86.000 %
 Gehalt : 4.943 5.897 4.992 5.099 ppm

Mittelwert: 5.075 +- 0.1807 ppm rel.Fehl.: 3.56 % Nachweisgr.: 0.0301 ppm

Tantal bestimmt ueber TA-182 , Hwz = 114.43 d Q_0 = 33.30000
Q_0(alpha) = 7.88323
 Pk/Ener: 43/ 222.1 112/ 1121.3 116/ 1189.0 119/ 1221.4 120/ 1231.0 keV
 p-Wert : 7.500 35.300 16.440 27.170 11.580 %
 Gehalt : 1.057 1.066 1.123 1.092 1.102 ppm

Mittelwert: 1.086 +- 0.0219 ppm rel.Fehl.: 2.01 % Nachweisgr.: 0.0268 ppm

Thorium bestimmt ueber PA-233 , Hwz = 27.00 d Q_0 = 11.53000
Q_0(alpha) = 1.19034
 Pk/Ener: 55/ 300.1 57/ 312.0 61/ 340.5 70/ 398.6 72/ 415.8 keV
 p-Wert : 6.640 38.600 4.440 1.480 1.820 %
 Gehalt : 10.16 13.03 12.93 12.25 12.48 ppm

Mittelwert: 12.62 +- 0.945 ppm rel.Fehl.: 7.49 % Nachweisgr.: 0.033 ppm

Uran bestimmt ueber NP-239 , Hwz = 2.36 d Q_0 = 103.40000
Q_0(alpha) = 17.86785
 Nicht alle Linien vom NP-239 im Spektrum gefunden
 Pk/Ener: 106.1 228.1 277.6 315.9 60/ 334.3 keV
 p-Wert : 22.750 11.100 14.200 1.650 2.050 %
 Gehalt : < 3.936 < 10.143 < 7.129 < 70.461 < 3.135 ppm

Nachweisgrenze: < 3.135 ppm

Uran bestimmt ueber I-131 , Hwz = 10.33 d Q_0 = 0.47000
Q_0(alpha) = 0.33346
 Nicht alle Linien vom I-131 im Spektrum gefunden
 Pk/Ener: 64/ 364.5 637.0 keV
 p-Wert : 81.200 7.270 %
 Gehalt : < 26.37 <***** ppb

Nachweisgrenze: < 26.37 ppb

Uran bestimmt ueber BA-140 , Hwz = 12.75 d Q_0 = 0.47000
Q_0(alpha) = 0.33346
 Pk/Ener: 162.7 304.9 423.7 437.6 82/ 537.3 keV
 p-Wert : 6.200 4.320 3.120 1.930 24.390 %
 Gehalt : < 4.834 < 7.894 < 13.172 < 25.446 2.870 ppm

Mittelwert: 2.870 +- 0.8373 ppm rel.Fehl.: 29.17 % Nachweisgr.: 1.4477 ppm

Zusammenfassung der Ergebnisse

xanten keramik messung 3

PROBE	Kalzium	Scandium	Chrom	Eisen	Kobalt
PROBE A, M3	5729.52ppm +- 18.51 %	15.28ppm +- 0.07 %	120.09ppm +- 0.22 %	3.63 % +- 0.94 %	18.79ppm +- 0.68 %
PROBE	Zink	Selen	Rubidium	Strontium	Zirkon
PROBE A, M3	176.69ppm +- 1.63 %	164.53ppb +- 10.63 %	148.00ppm +- 0.83 %	76.50ppm +- 14.39 %	243.87ppm +- 0.03 %
PROBE	Antimon	Antimon	Caesium	Barium	Lanthan
PROBE A, M3	< 52.86ppb	1.09ppm +- 8.27 %	13.79ppm +- 0.41 %	468.32ppm +- 28.44 %	63.94ppm +- 5.83 %
PROBE	Cer	Cer	Neodym	Samarium	Europium
PROBE A, M3	84.71ppm +- 0.15 %	<2636.59ppm	40.54ppm +- 6.94 %	12.74ppm +- 1.69 %	1.60ppm +- 8.96 %
PROBE	Europium	Terbium	Ytterbium	Ytterbium	Lutetium
PROBE A, M3	1.77ppm +- 14.28 %	1.29ppm +- 10.73 %	3.33ppm +- 6.37 %	3.24ppm +- 0.40 %	1.13ppm +- 15.26 %
PROBE	Hafnium	Tantal	Thorium	Uran	Uran
PROBE A, M3	5.08ppm +- 3.56 %	1.09ppm +- 2.01 %	12.62ppm +- 7.49 %	< 3.13ppm	< 26.37ppb
PROBE	Uran				
PROBE A, M3	2.87ppm +- 29.17 %				

Anhang B. Abbildungen 6 bis 29; Beispiele aus Gamma-Spektren

Alle gezeigten Ausschnitte stammen aus den Spektren der Probe A, die Abbildungen 6 bis 12 aus der 1. Messung, bei der vor allem die Nuklide mit Halbwertszeiten unter 2 Tagen, und die Abbildungen 12 bis 29 aus der 3. Messung, bei der die Nuklide mit längeren Halbwertszeiten erfaßt wurden. Zunächst wird jeweils eine Übersicht über das gesamte Spektrum dargestellt, das allerdings auf mehrere Einzelbilder aufgeteilt werden mußte. Dann folgen Beispiele für einzelne Linien und Liniengruppen. In einigen Fällen werden die Ergebnisse der automatischen Peakfit-Prozedur denen einer durch "manuellen Peakfit" (s. Abschnitt 1.3.2) verbesserten Auswertung der Peaks gegenübergestellt.

Ergebnisse des Peakfits sind die Peakflächen¹ bzw. Peakinhalte, d.h. die Anzahl P der im Peak gesammelten Impulse.

An der Ordinate ist die Anzahl der Impulse pro Kanal, an der Abszisse sind die Kanal-Nummern aufgetragen. An den gefundenen Peaks sind die Energien (keV) angeschrieben.

Im einzelnen sind in den Abbildungen dargestellt:

- | | |
|--------------|--|
| Abbildung 6 | Übersichtsspektrum Messung 1, Bereich 60 - 280 keV |
| Abbildung 7 | Übersichtsspektrum Messung 1, Bereich 280 - 565 keV |
| Abbildung 8 | Übersichtsspektrum Messung 1, Bereich 565 - 1130 keV |
| Abbildung 9 | Übersichtsspektrum Messung 1, Bereich 1130 - 1900 keV |
| Abbildung 10 | Messung 1, Bereich um 480 keV, Linien von ^{187}W und ^{181}Hf |
| Abbildung 11 | Messung 1, Bereich um 630 keV, Linie von ^{72}Ga |
| Abbildung 12 | Messung 1, Bereich um 690 keV, Linie von ^{187}W |
| Abbildung 13 | Übersichtsspektrum Messung 3, Bereich 50 - 140 keV |
| Abbildung 14 | Übersichtsspektrum Messung 3, Bereich 140 - 280 keV |
| Abbildung 15 | Übersichtsspektrum Messung 3, Bereich 280 - 420 keV |
| Abbildung 16 | Übersichtsspektrum Messung 3, Bereich 420 - 565 keV |

¹ Der Name rührt daher, daß früher dieser Wert durch Ausmessen der Fläche des Peaks in der graphischen Darstellung erhalten wurde.

- Abbildung 17 Übersichtsspektrum Messung 3, Bereich 565 - 840 keV
- Abbildung 18 Übersichtsspektrum Messung 3, Bereich 840 - 1130 keV
- Abbildung 19 Übersichtsspektrum Messung 3, Bereich 1130 - 1440 keV
- Abbildung 20 Übersichtsspektrum Messung 3, Bereich 1440 - 2200 keV
- Abbildung 21 Messung 3, Bereich um 120 keV, Linien bei 121.9 keV (vorwiegend ^{152}Eu) und 123.6 keV (^{154}Eu und ^{131}Ba). Automatischer Peakfit.
- Abbildung 22 Messung 3, Bereich um 120 keV. Manueller Peakfit.
- Abbildung 23 Messung 3, Bereich um 130 keV, Linien von ^{181}Hf bei 133 und 136 keV
- Abbildung 24 Messung 3, Bereich um 300 keV, Linien bei 296 keV (^{152}Eu), 298 keV (^{160}Tb) und 300 keV (^{233}Pa). Automatischer Peakfit.
- Abbildung 25 Messung 3, Bereich um 300 keV. Manueller Peakfit.
- Abbildung 26 Messung 3, Bereich um 340 keV, Linien bei 344 keV (^{152}Eu und ^{175}Hf), und 346 keV (^{181}Hf). Automatischer Peakfit.
- Abbildung 27 Messung 3, Bereich um 340 keV. Manueller Peakfit.
- Abbildung 28 Messung 3, Bereich um 370 keV, Linien bei 373 keV (^{131}Ba), und 375 keV (^{233}Pa). Automatischer Peakfit.
- Abbildung 29 Messung 3, Bereich um 370 keV. Manueller Peakfit.
- Abbildung 30 Messung 3, Bereich um 510 keV, Linien bei 511 keV (Positronen-Vernichtungsstrahlung) und 514 keV (^{85}Sr).
- Abbildung 31 Messung 3, Bereich um 960 keV, Linien bei 962 keV (^{160}Tb), 964 keV (^{152}Eu) und 966 keV (^{160}Tb).

Abb. 6. Übersichtsspektrum Messung 1: Bereich 60 - 280 keV

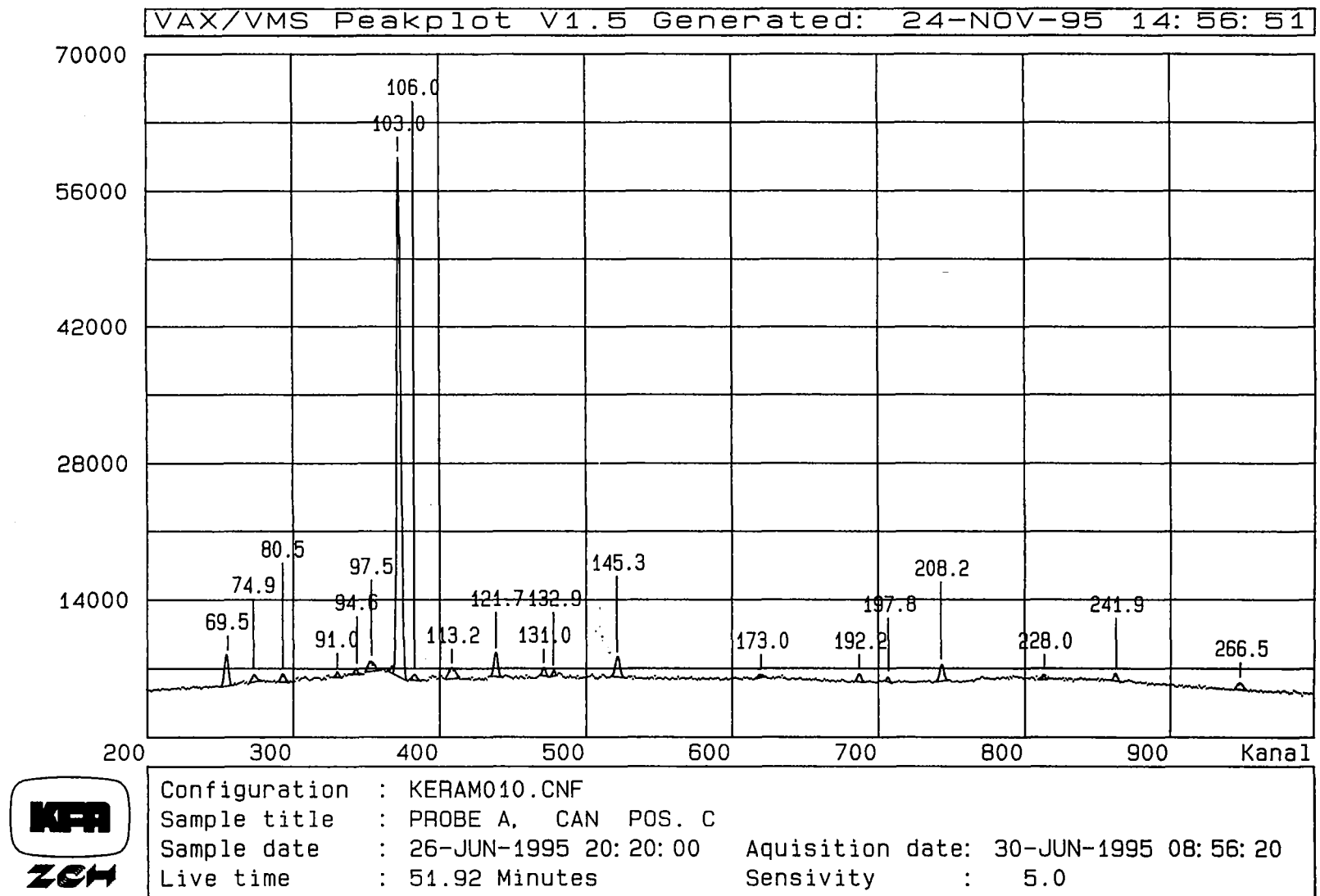


Abb. 7. Übersichtsspektrum Messung 1: Bereich 280 - 565 keV

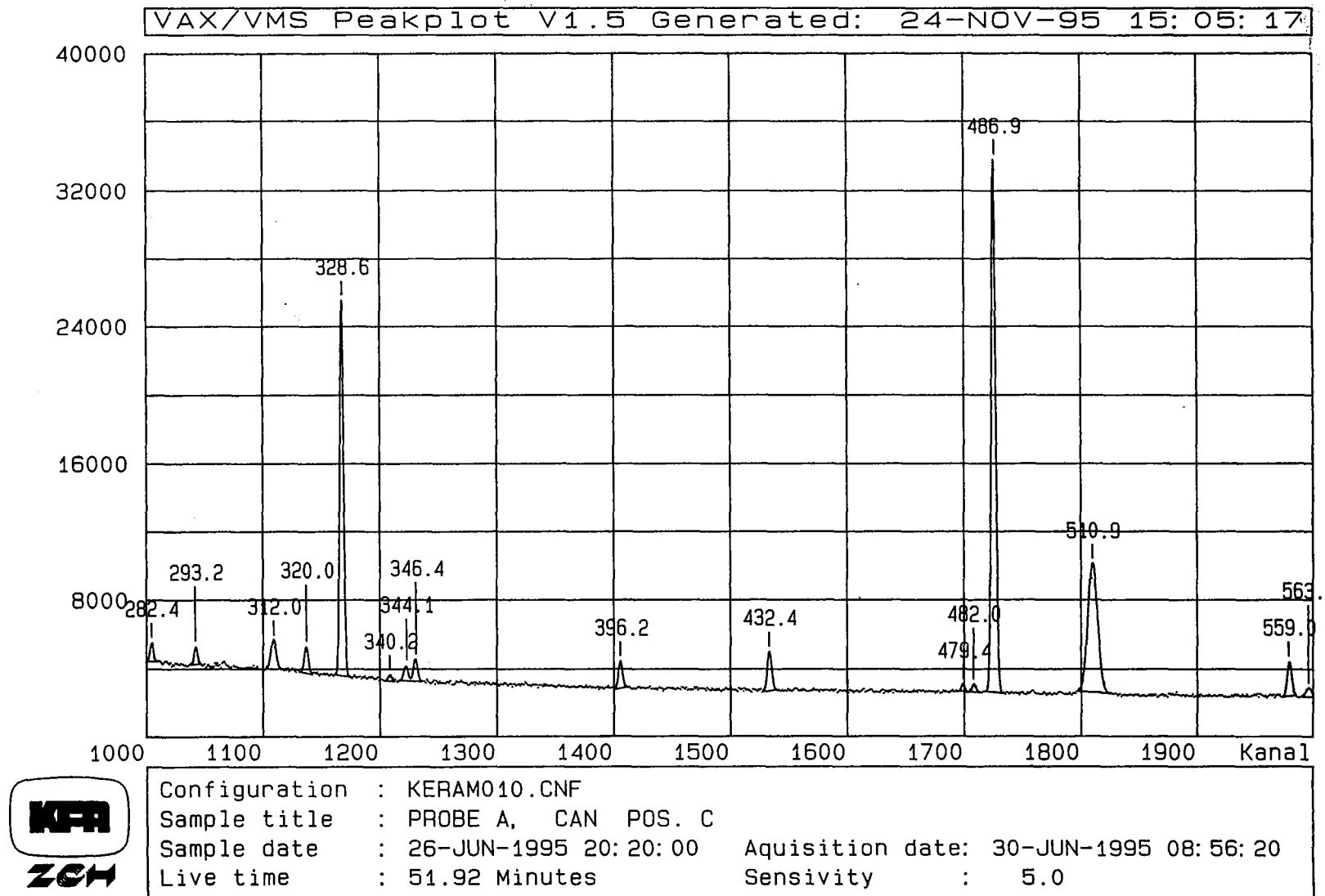


Abb. 8. Übersichtsspektrum Messung 1: Bereich 565 - 1130 keV

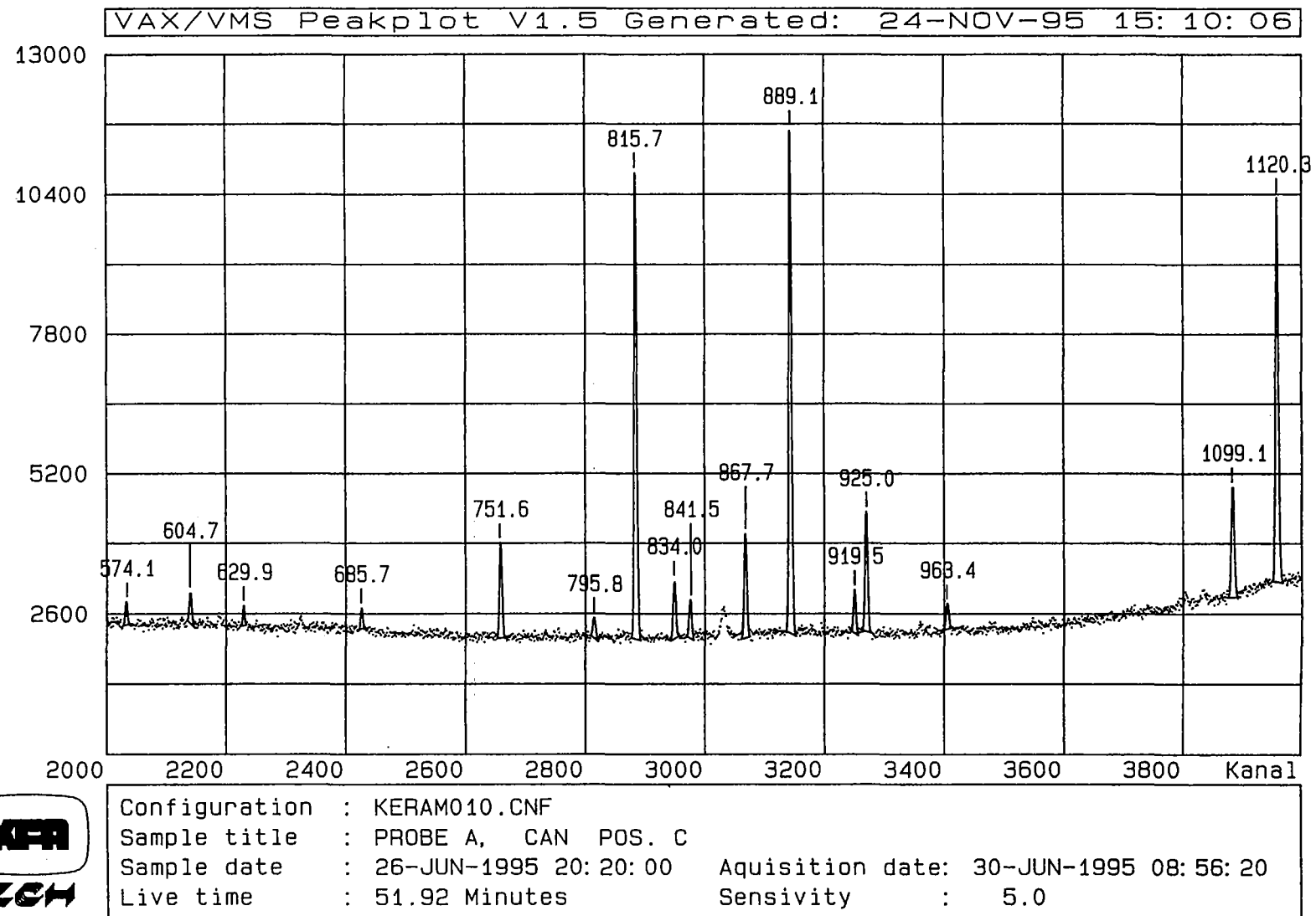


Abb. 9. Übersichtsspektrum Messung 1: Bereich 1130 - 1900 keV

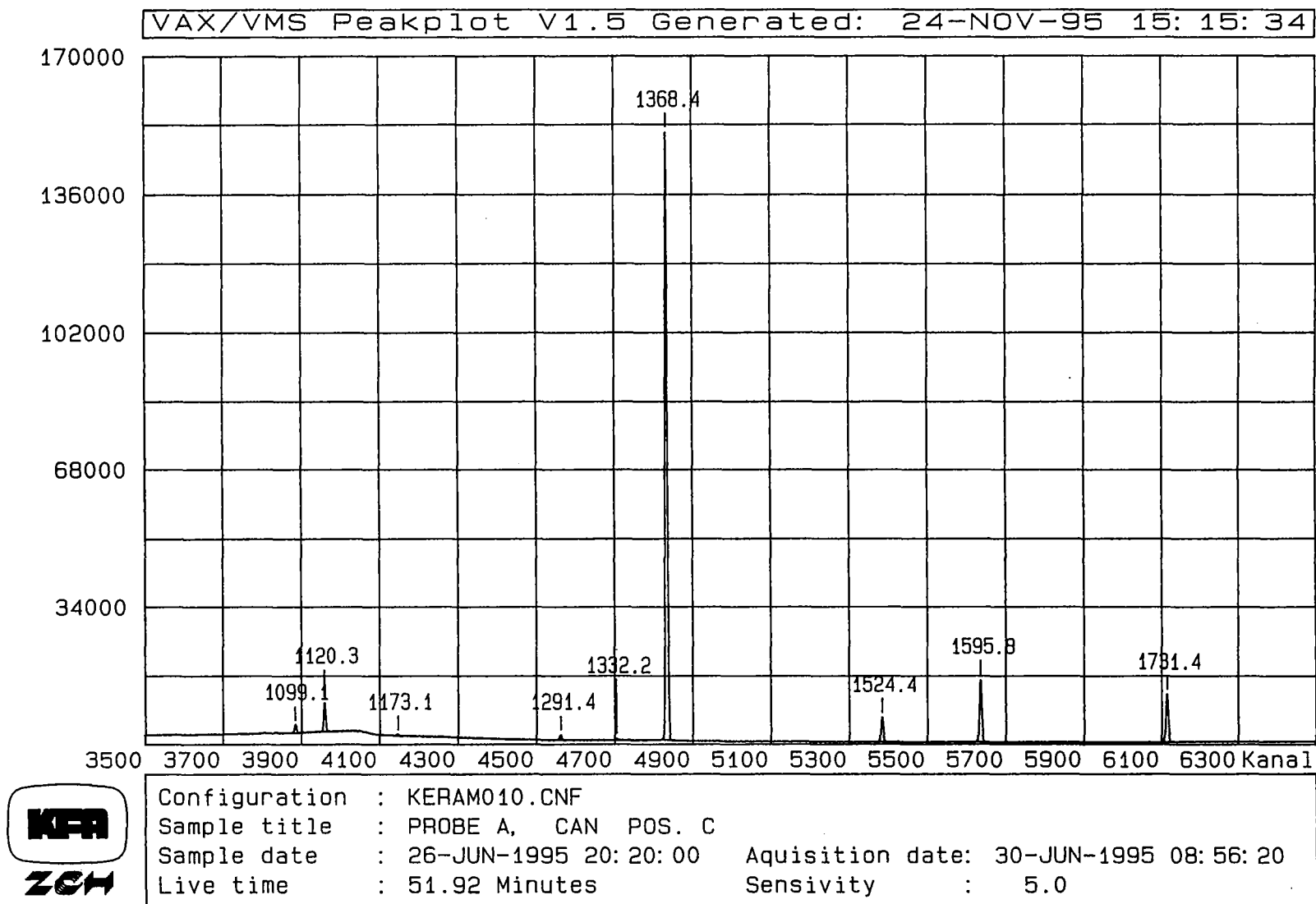
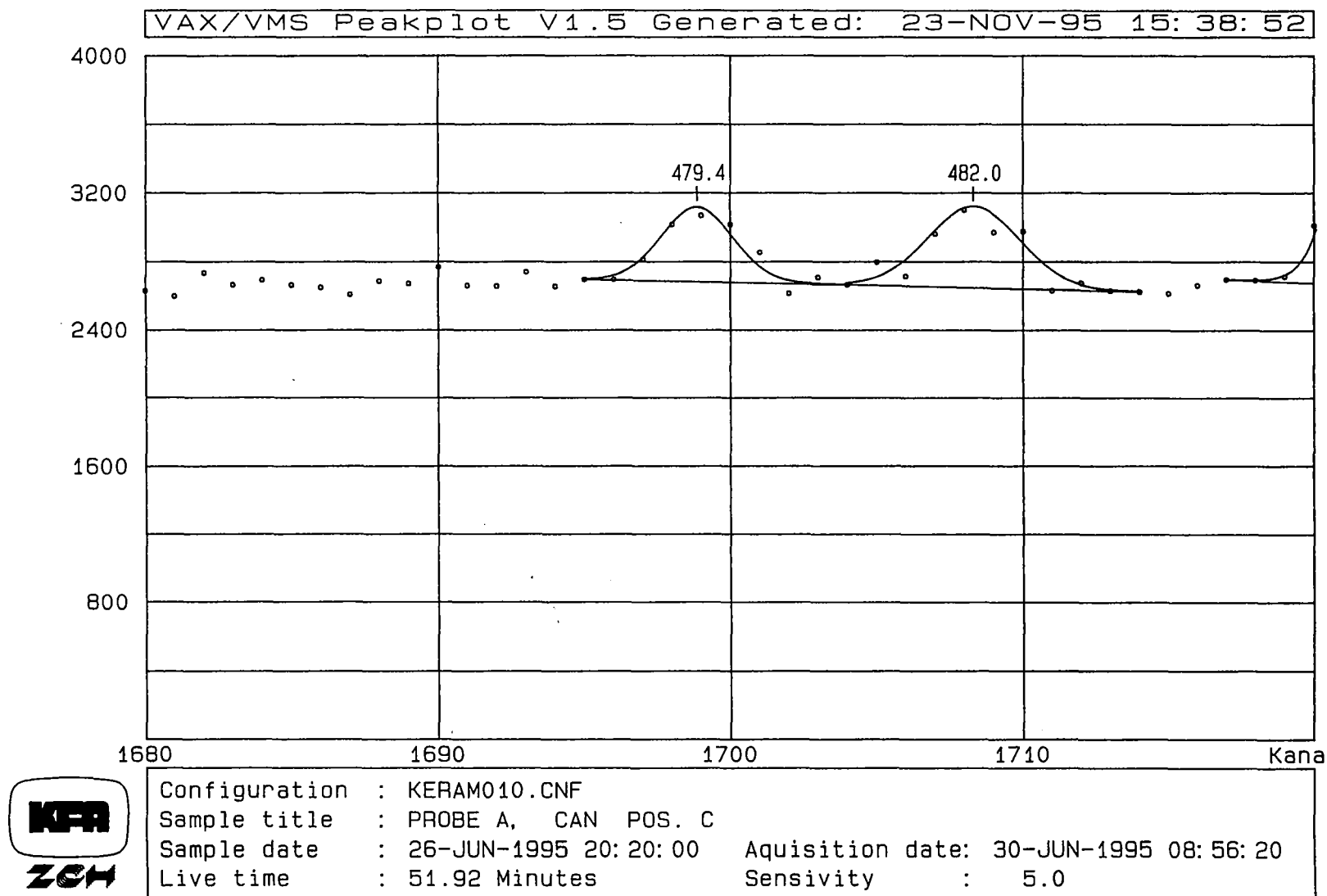


Abb. 10. Messung 1, Bereich um 480 keV: Linie von ^{187}W neben ^{181}Hf



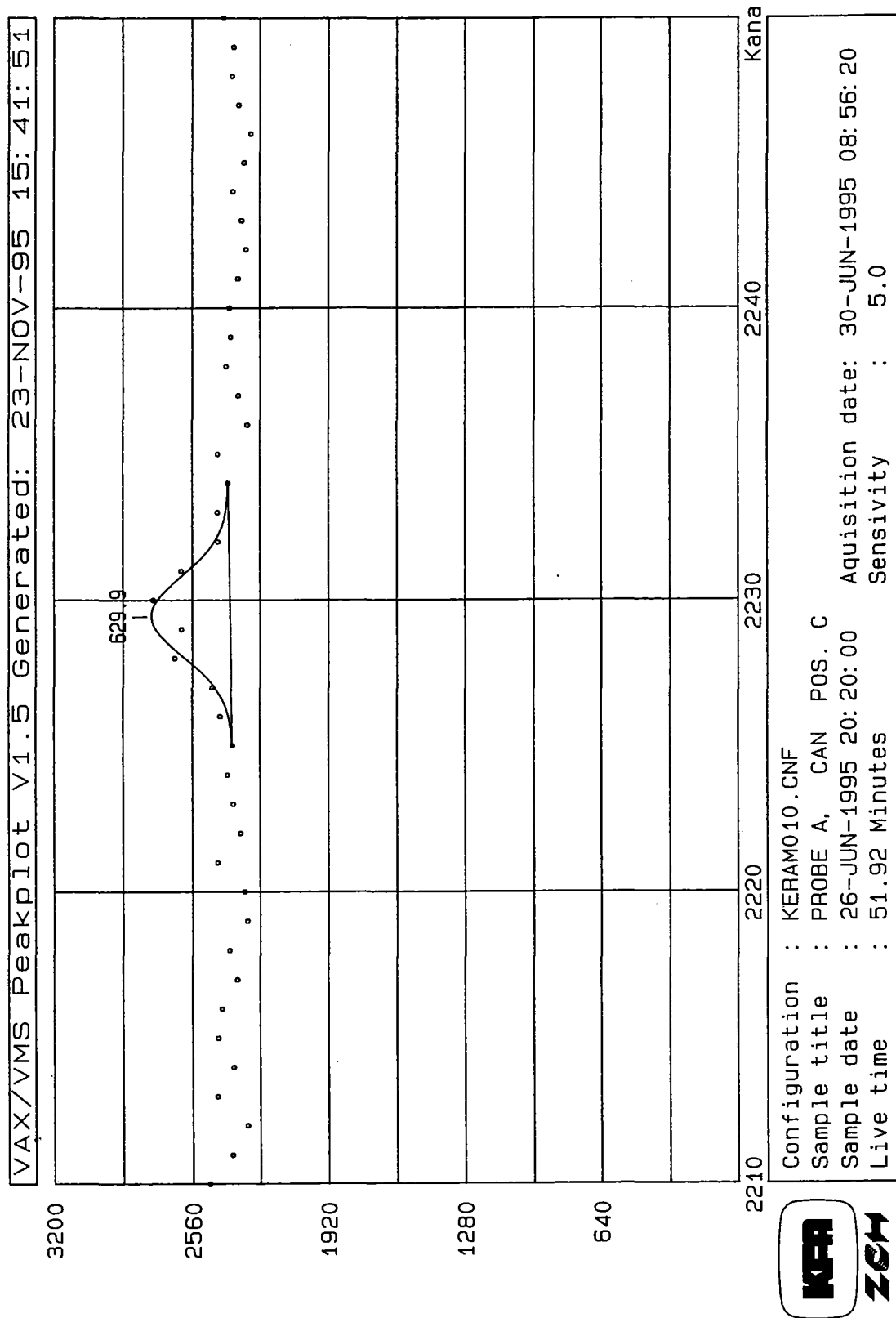


Abb. 11. Messung 1, Bereich um 630 keV: Linie von ^{72}Ga

Abb. 12. Messung 1, Bereich um 686 keV: Linie von ^{187}W

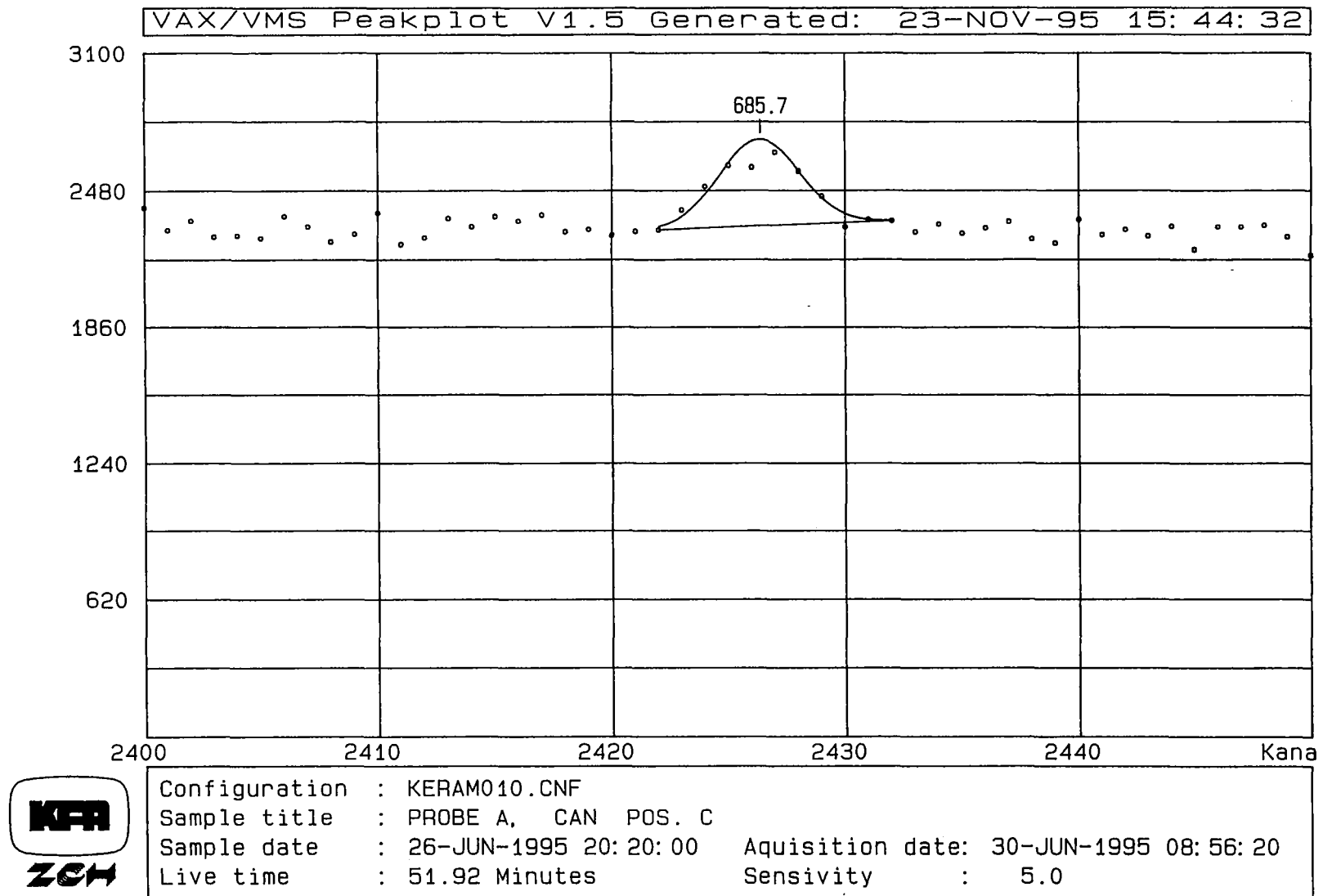


Abb. 13. Übersichtsspektrum Messung 3: Bereich 50 - 140 keV

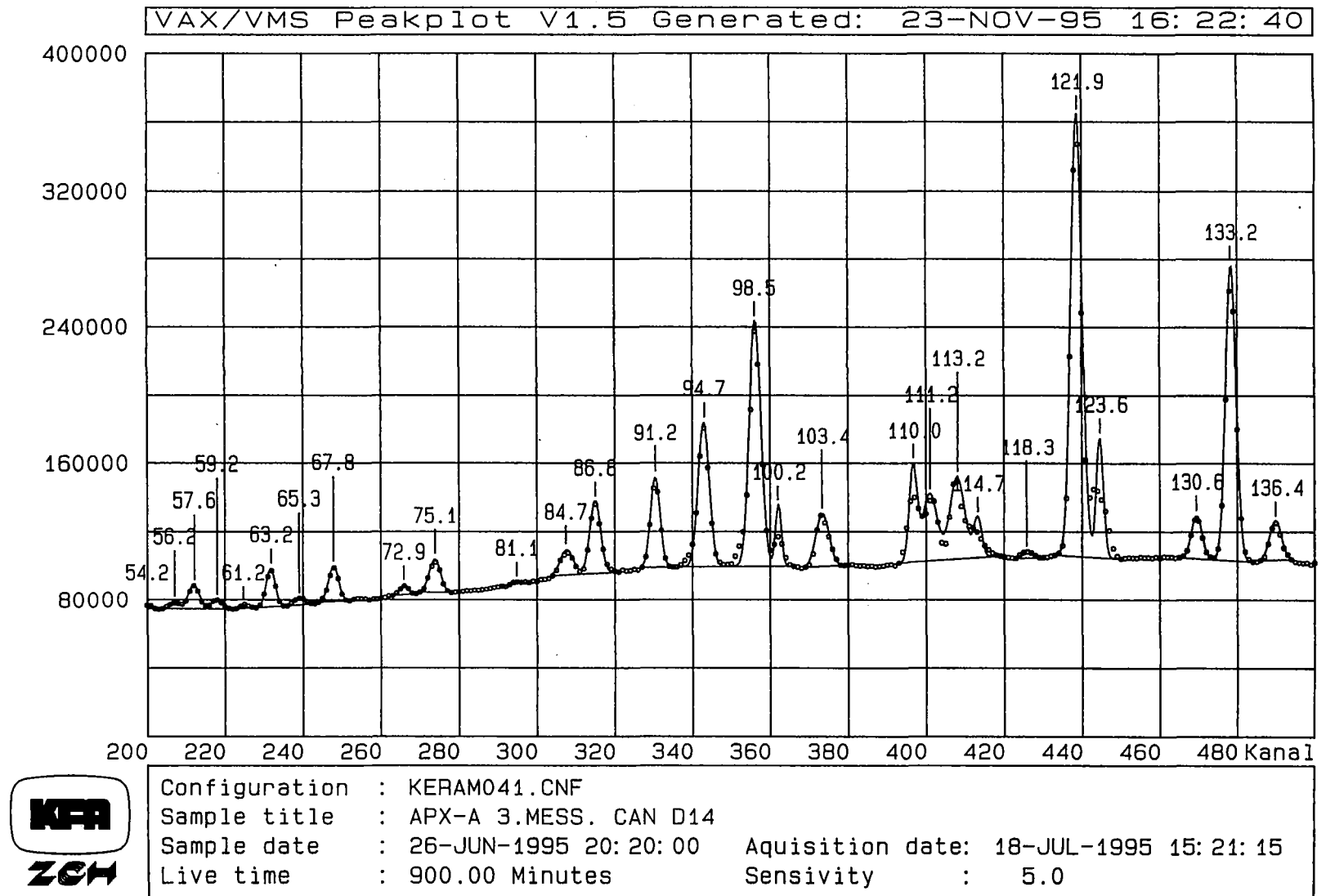


Abb. 14. Übersichtsspektrum Messung 3: Bereich 140 - 280 keV

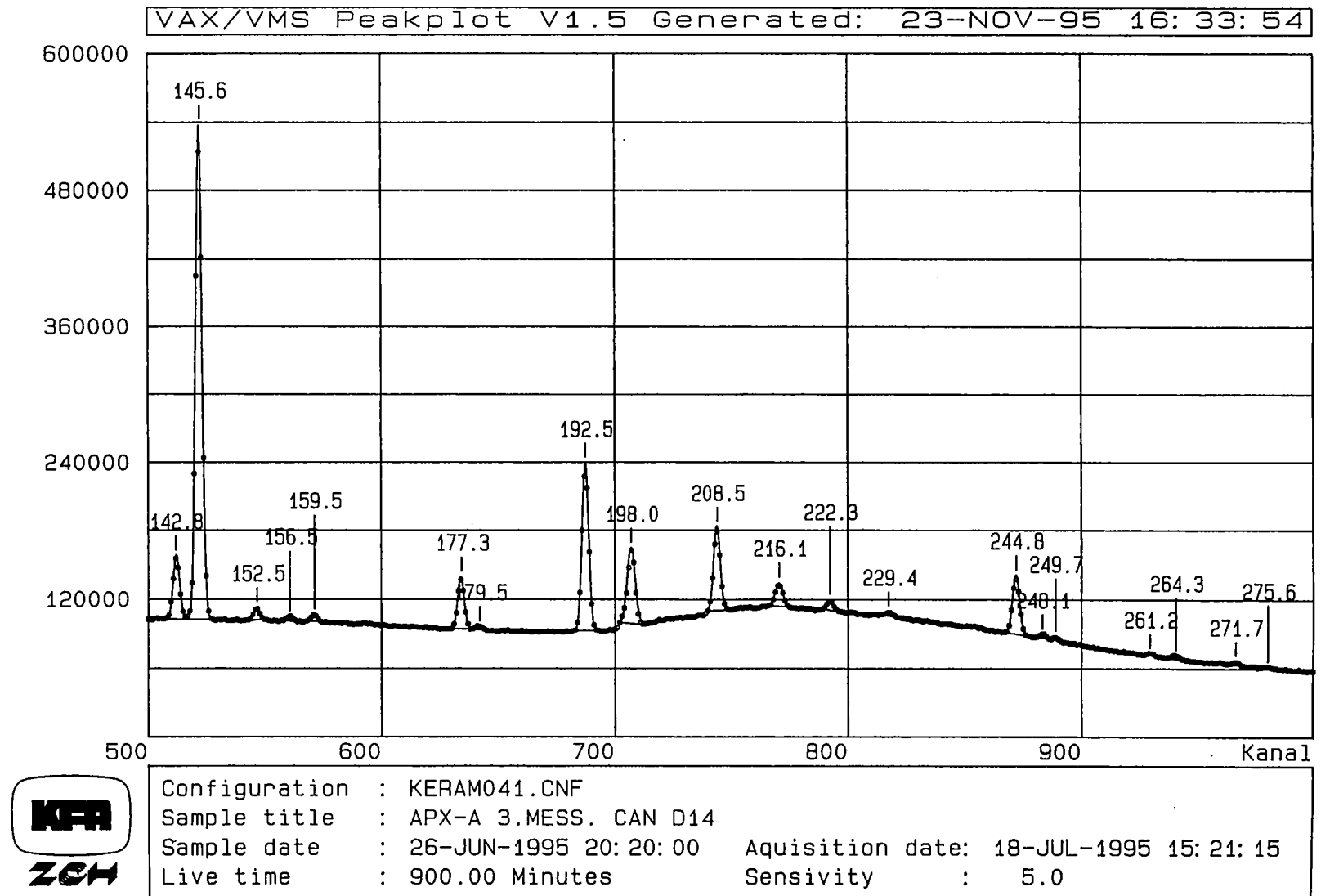


Abb. 15. Übersichtsspektrum Messung 3: Bereich 280 - 420 keV

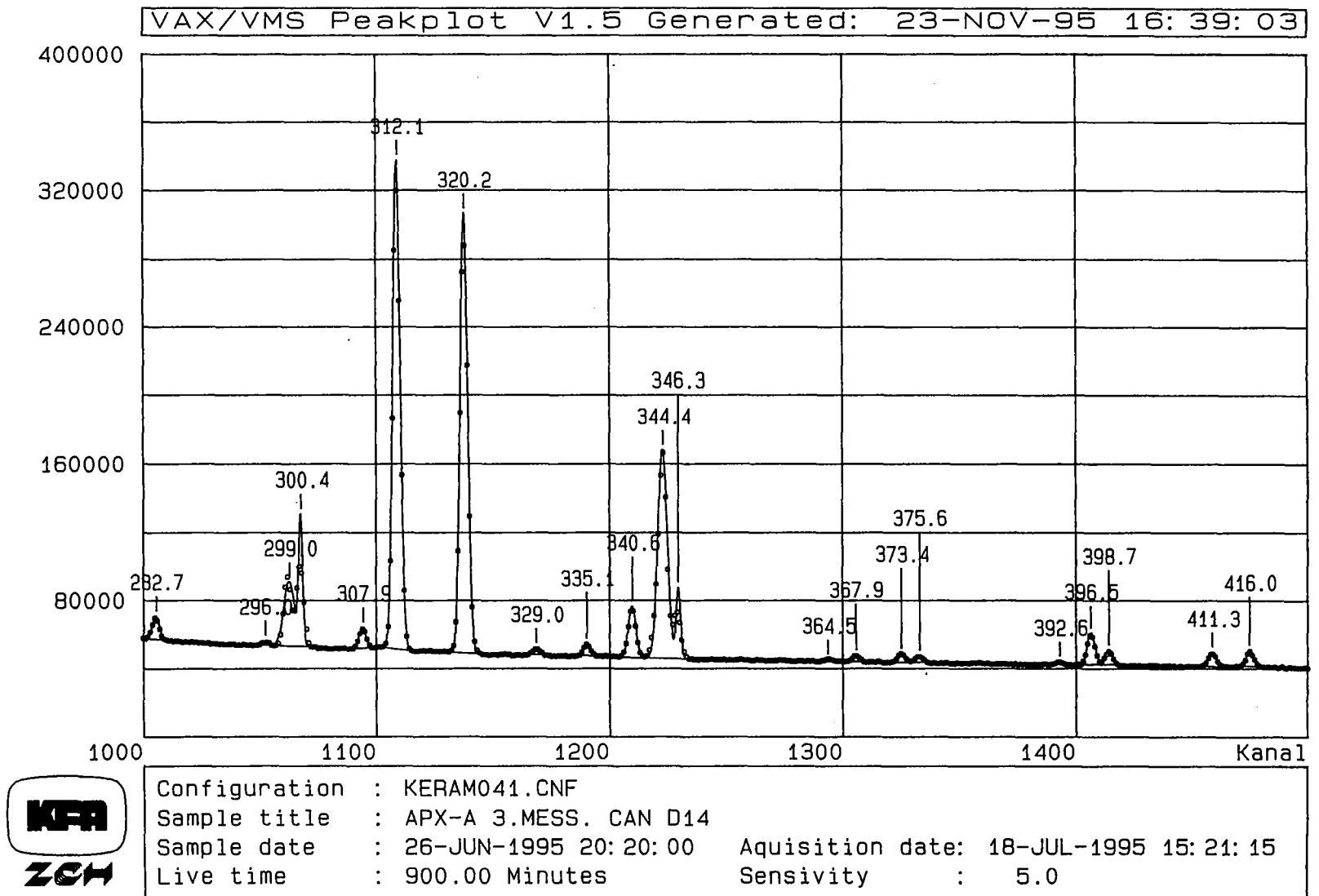


Abb. 16. Übersichtsspektrum Messung 3: Bereich 420 - 565 keV

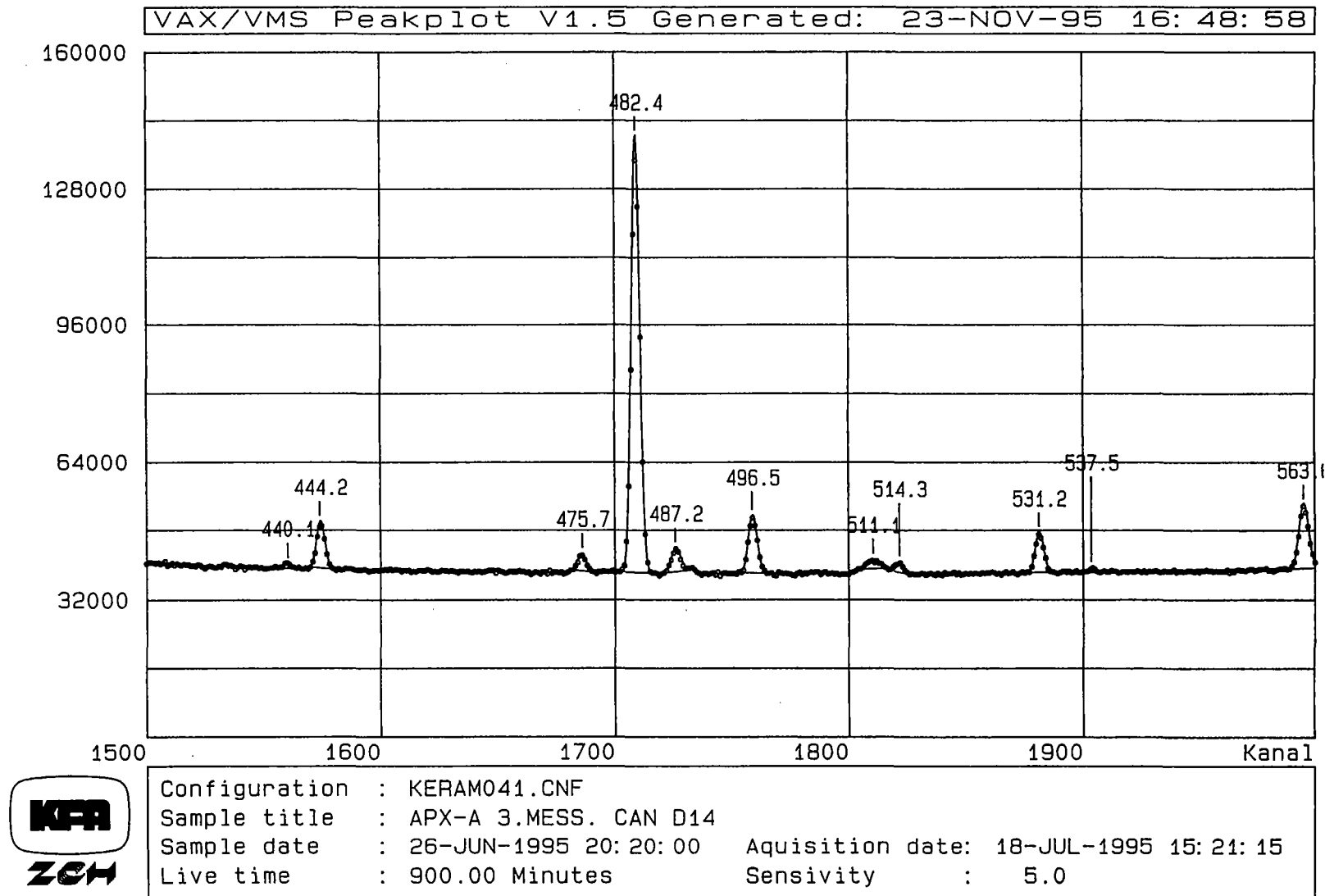


Abb. 17. Übersichtsspektrum Messung 3: Bereich 565 - 840 keV

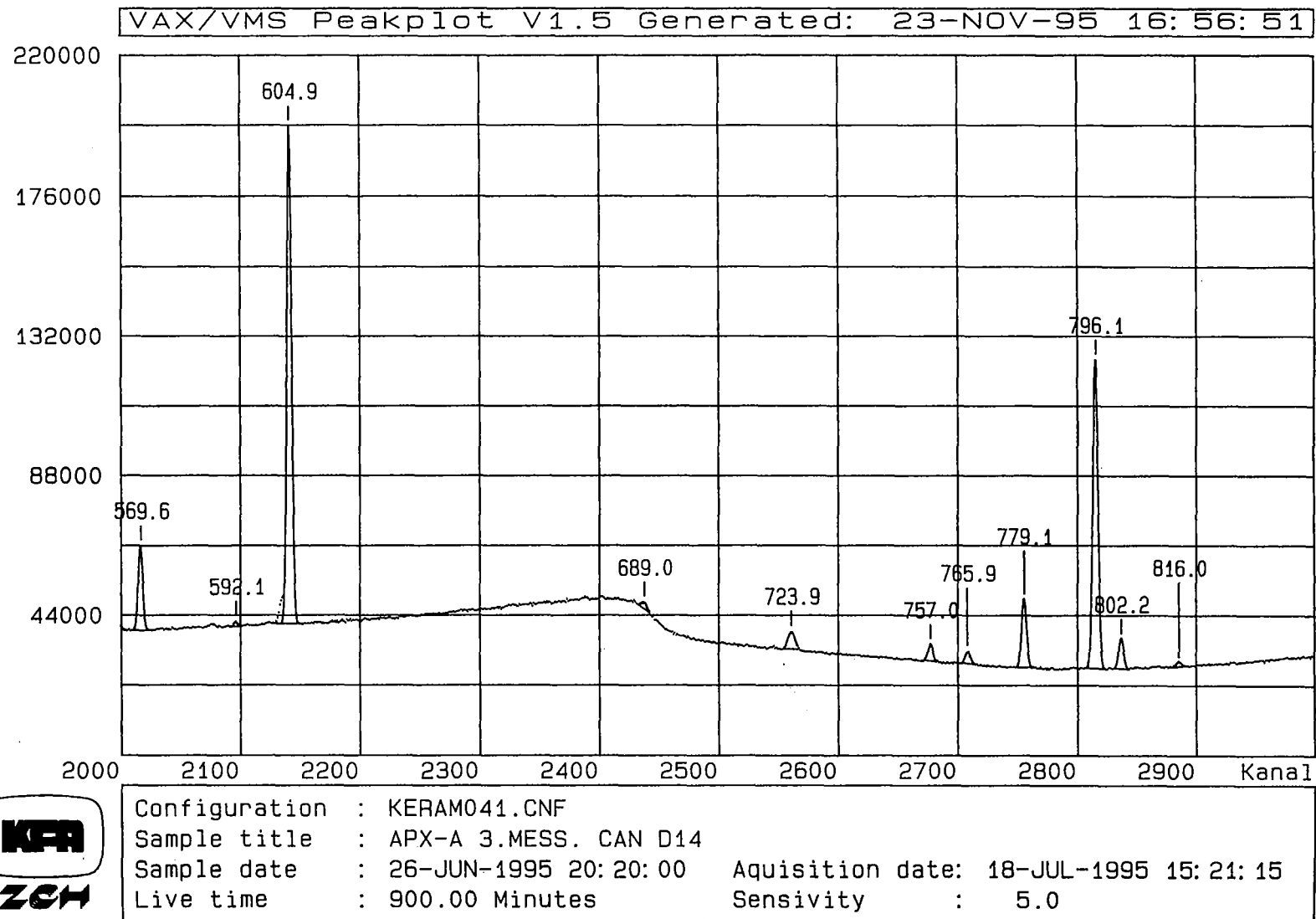


Abb. 18. Übersichtsspektrum Messung 3: Bereich 840 - 1130 keV

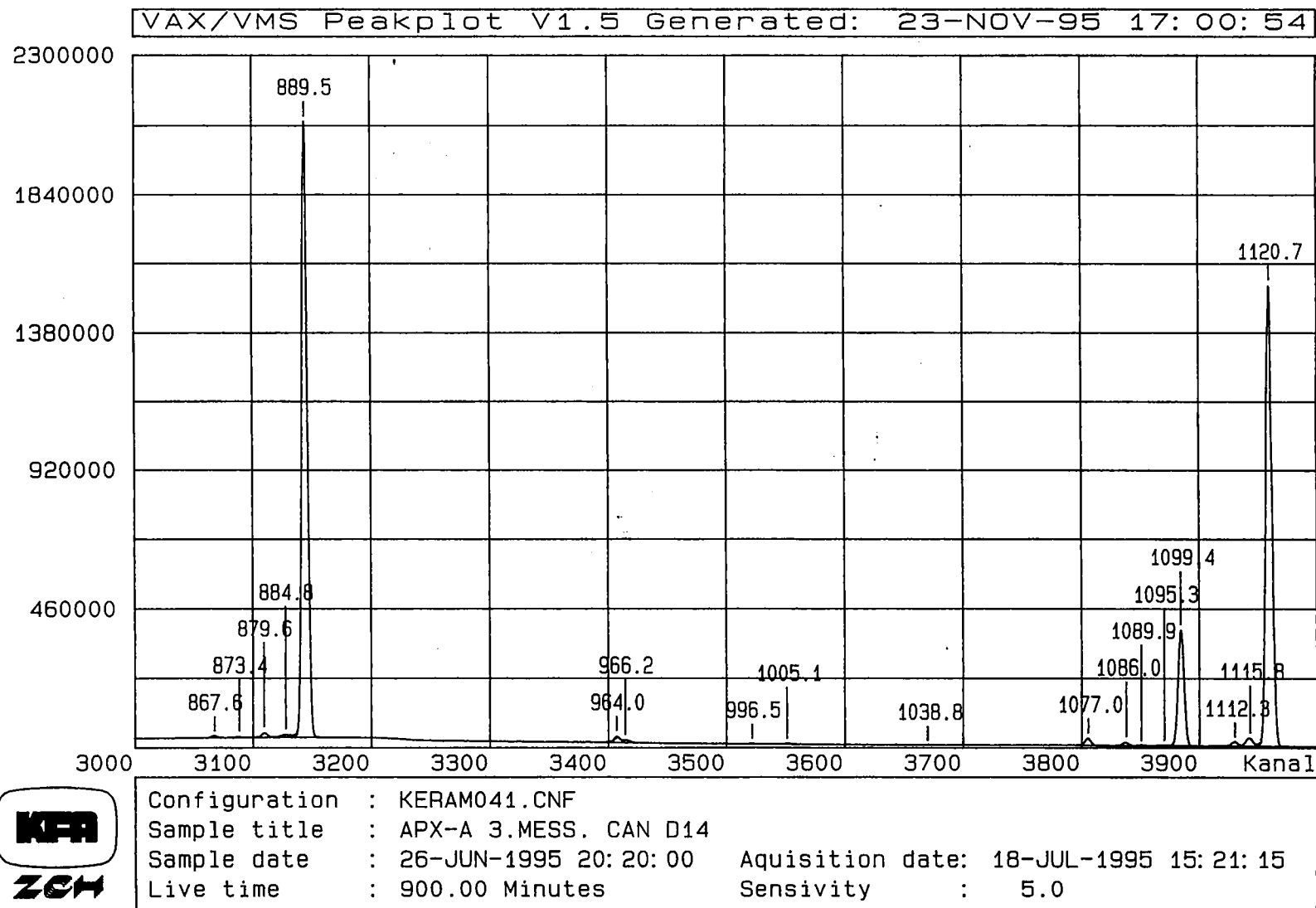


Abb. 19. Übersichtsspektrum Messung 3: Bereich 1130 - 1440 keV

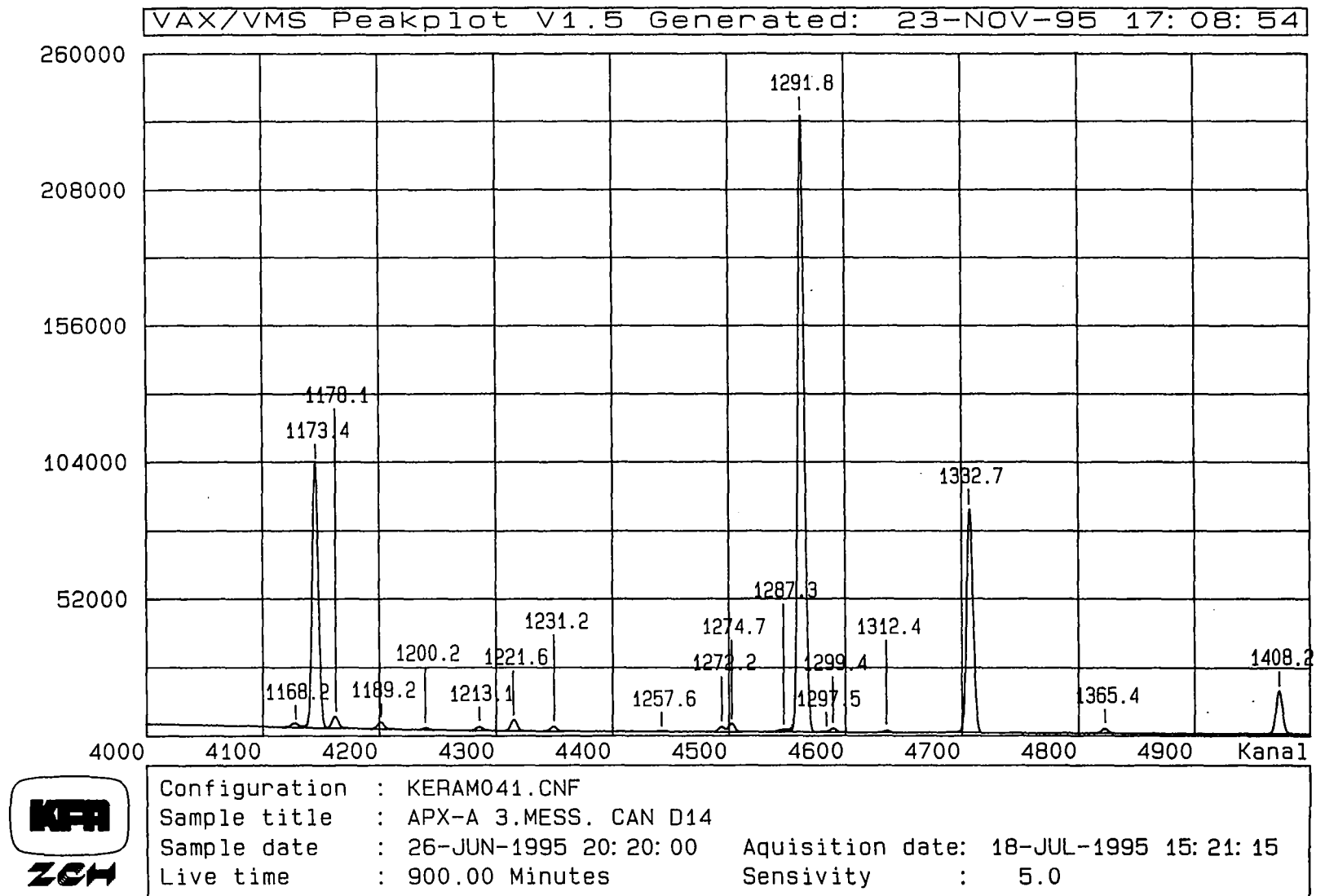
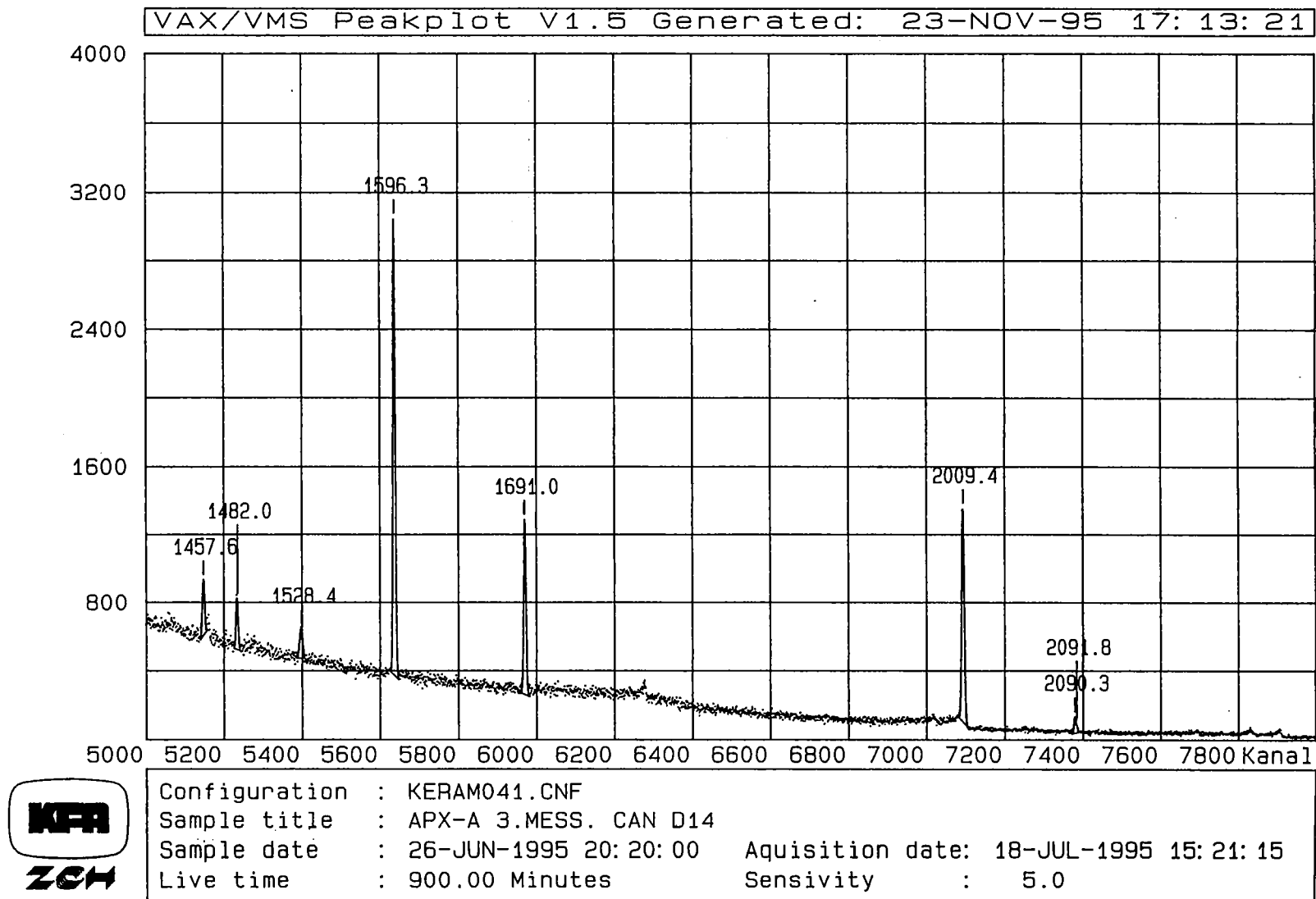
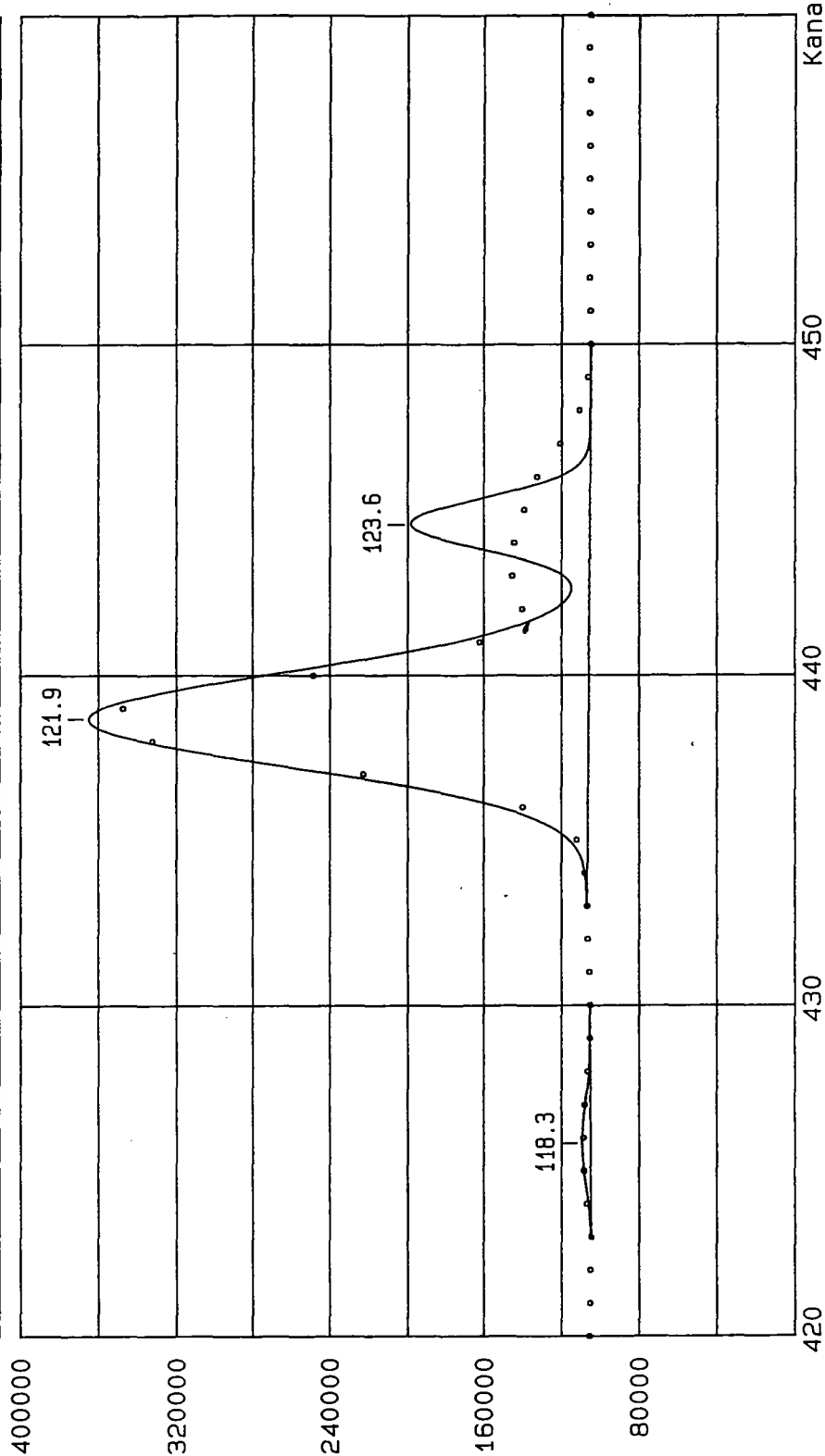


Abb. 20. Übersichtsspektrum Messung 3: Bereich 1440 - 2200 keV



VAX/VMS Peakplot V1.1 Generated: 24-NOV-95 10:34:54



Configuration : KERAM041.CNF
 Sample title : APX-A 3.MESS. CAN D14
 Sample date : 26-JUN-1995 20:20:00
 Live time : 900.00 Minutes
 Aquisition date: 18-JUL-1995 15:21:15
 Sensitivity : 5.0

Abb. 21. Messung 3, Bereich um 120 keV: Linien bei 121.9 keV (vorwiegend ^{152}Eu) und 123.6 keV (^{154}Eu und ^{131}Ba). Automatischer Peakfit. Berechnete Peakflächen $P_{121.9} = 874718$ und $P_{123.6} = 166937$ Impulse.

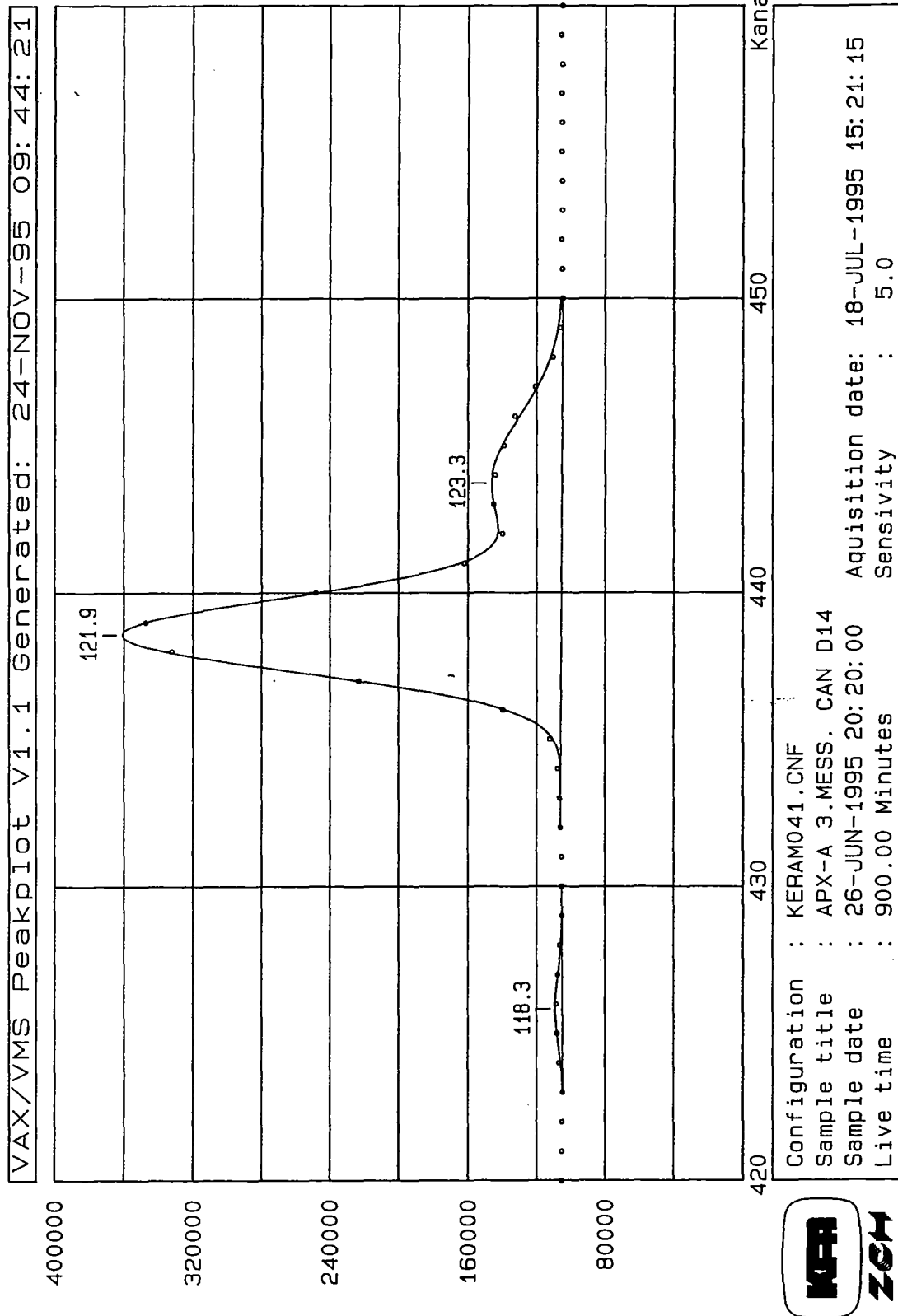


Abb. 22. Messung 1, Bereich um 120 keV: Manueller Peakfit. Berechnete Peakflächen
 $P_{121.9} = 748854$ und $P_{123.6} = 222244$ Impulse.

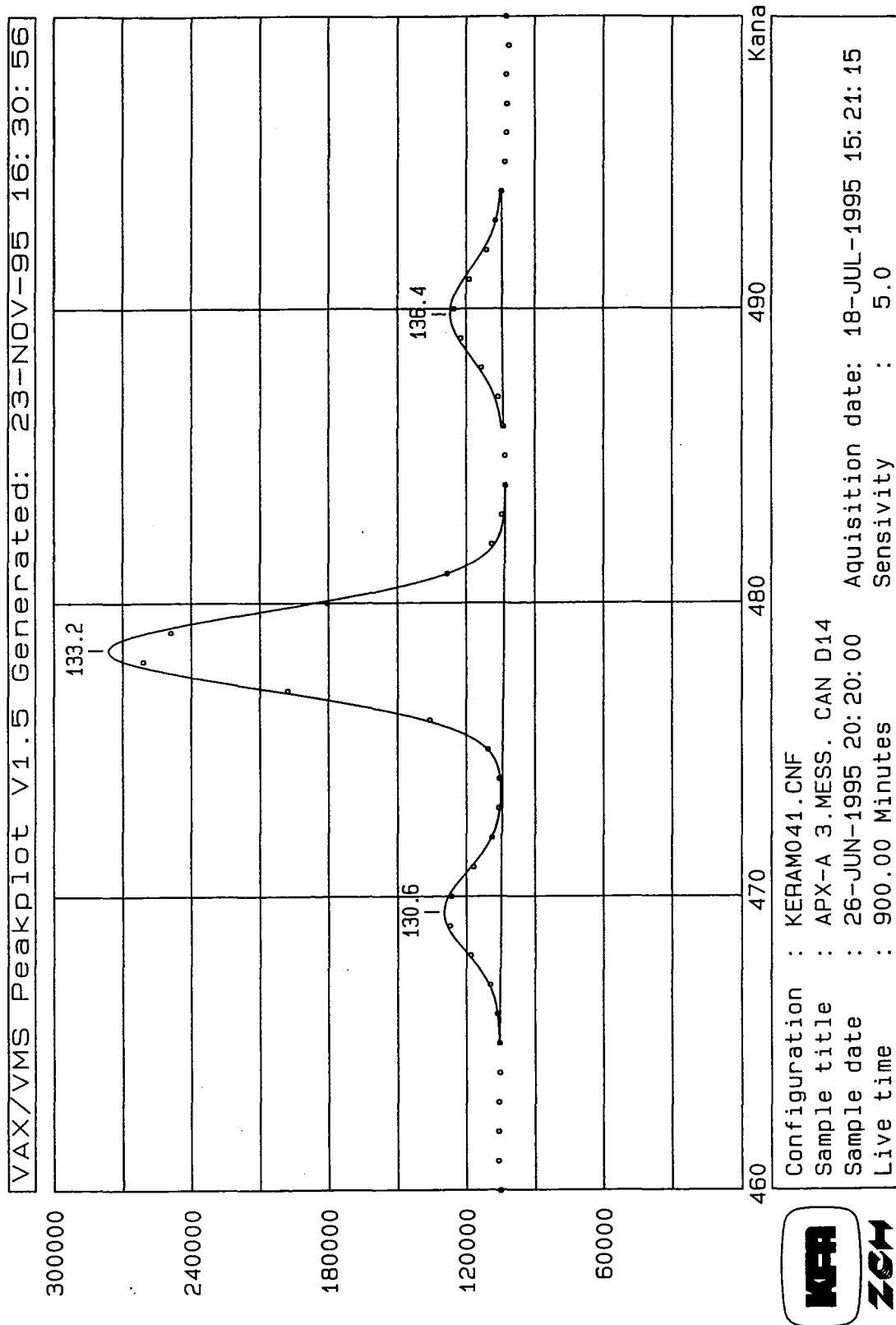


Abb. 23. Messung 3, Bereich um 130 keV: Linien von ^{181}Hf bei 133 und 136 keV

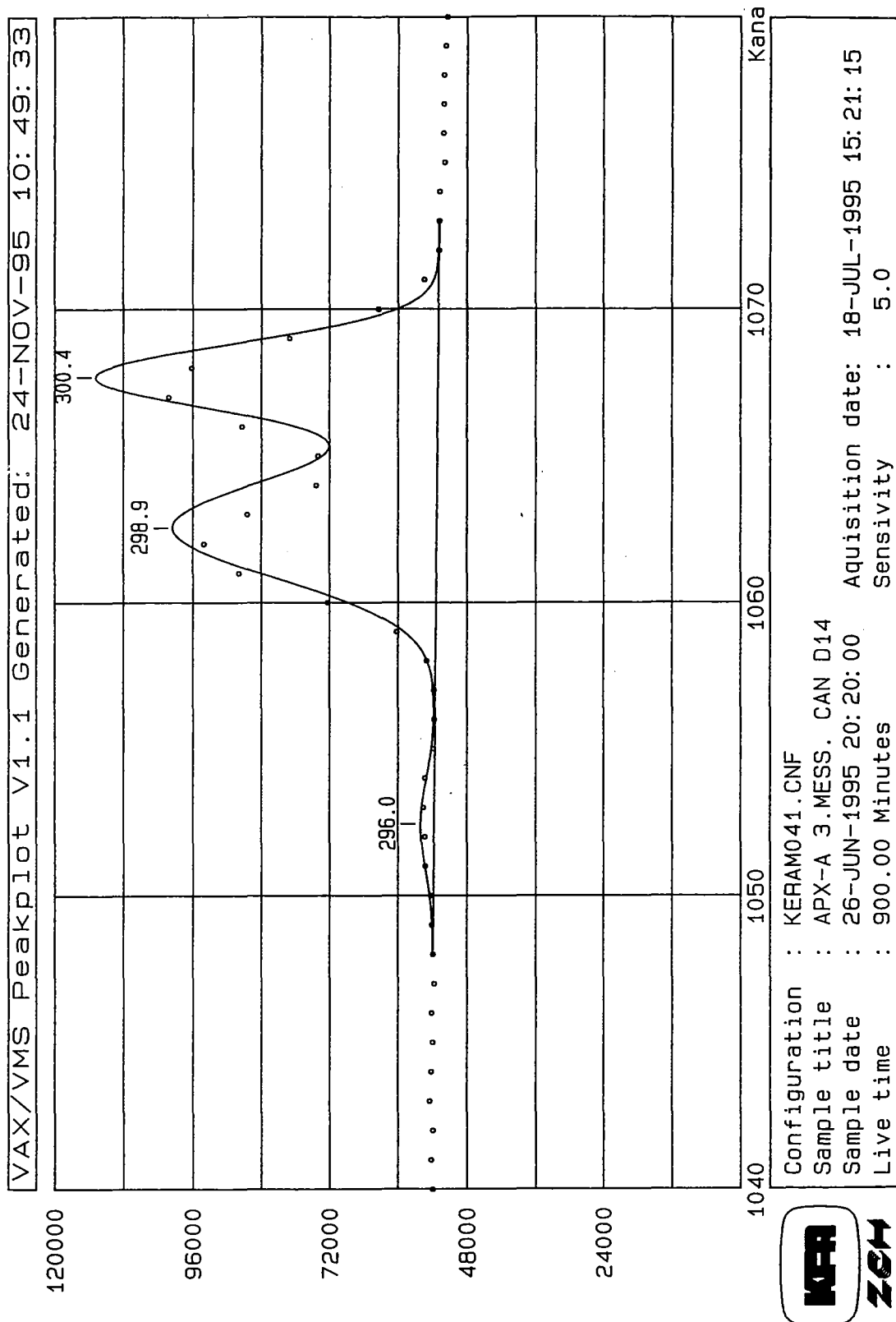
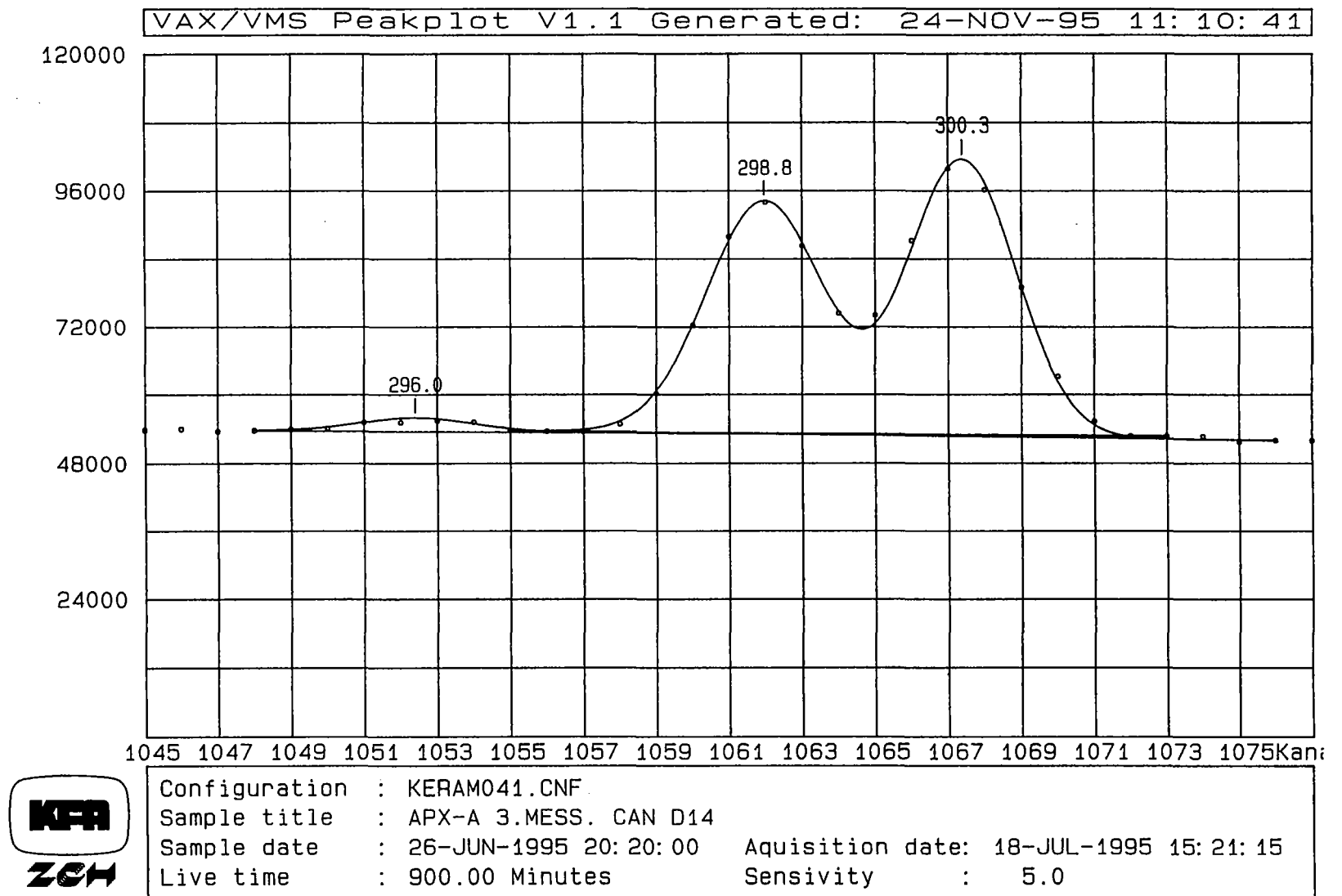


Abb. 24. Messung 3, Bereich um 300 keV: Linien bei 296 keV (^{152}Eu), 298 keV (^{160}Tb) und 300 keV (^{233}Pa). Automatischer Peakfit, $P_{298,9} = 187692$ und $P_{300,4} = 155730$ Impulse.

Abb. 25. Messung 3, Bereich um 300 keV: Manueller Peakfit, $P_{298.8} = 153829$ und $P_{300.3} = 167973$ Impulse



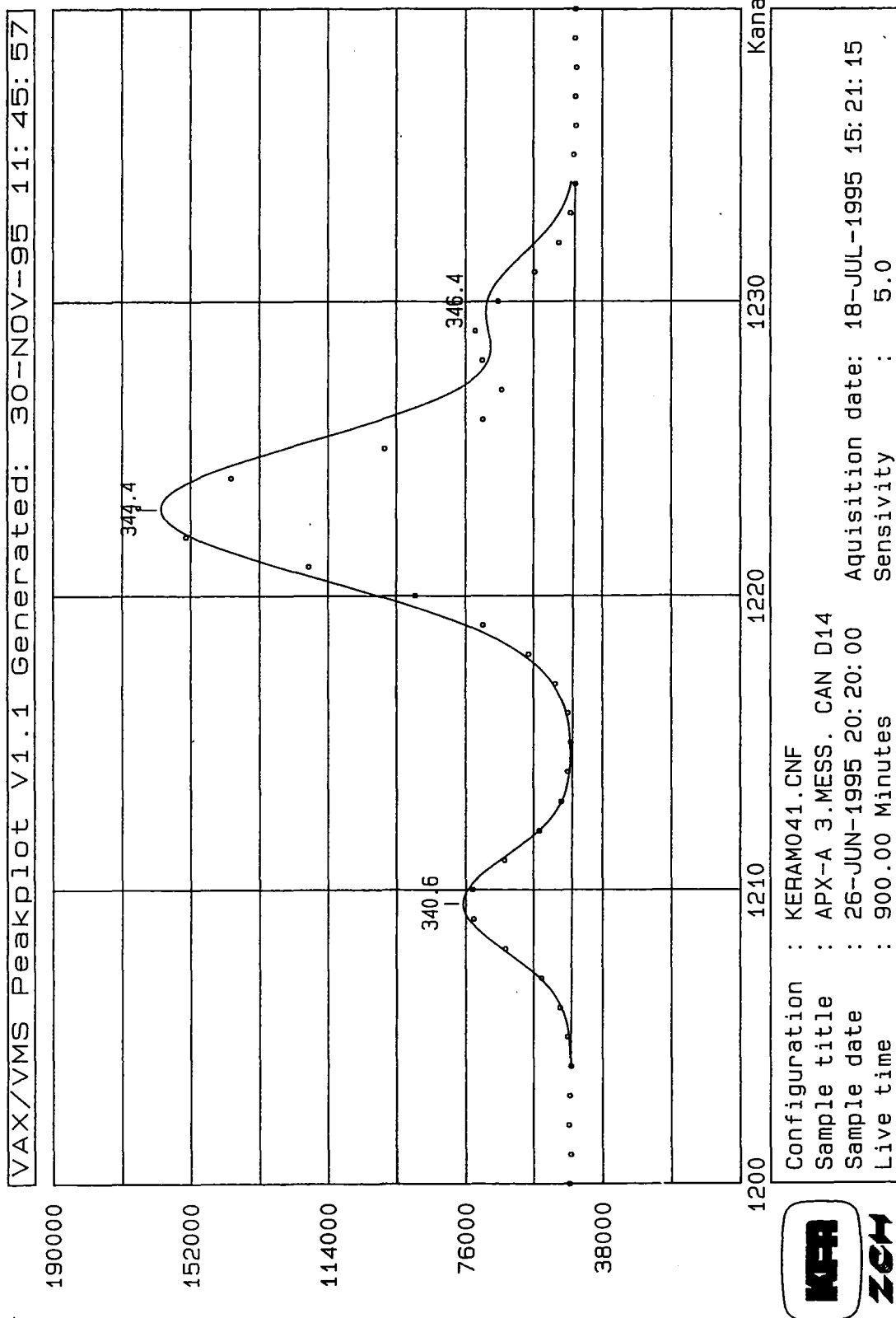


Abb. 26. Messung 3, Bereich um 340 keV.: Linien bei 344 keV (^{152}Eu und ^{175}Hf) und bei 346 keV (^{181}Hf). Automatischer Peakfit. Berechnete Peakflächen $P_{344.4} = 575471$ und $P_{346.4} = 91144$ Impulse.

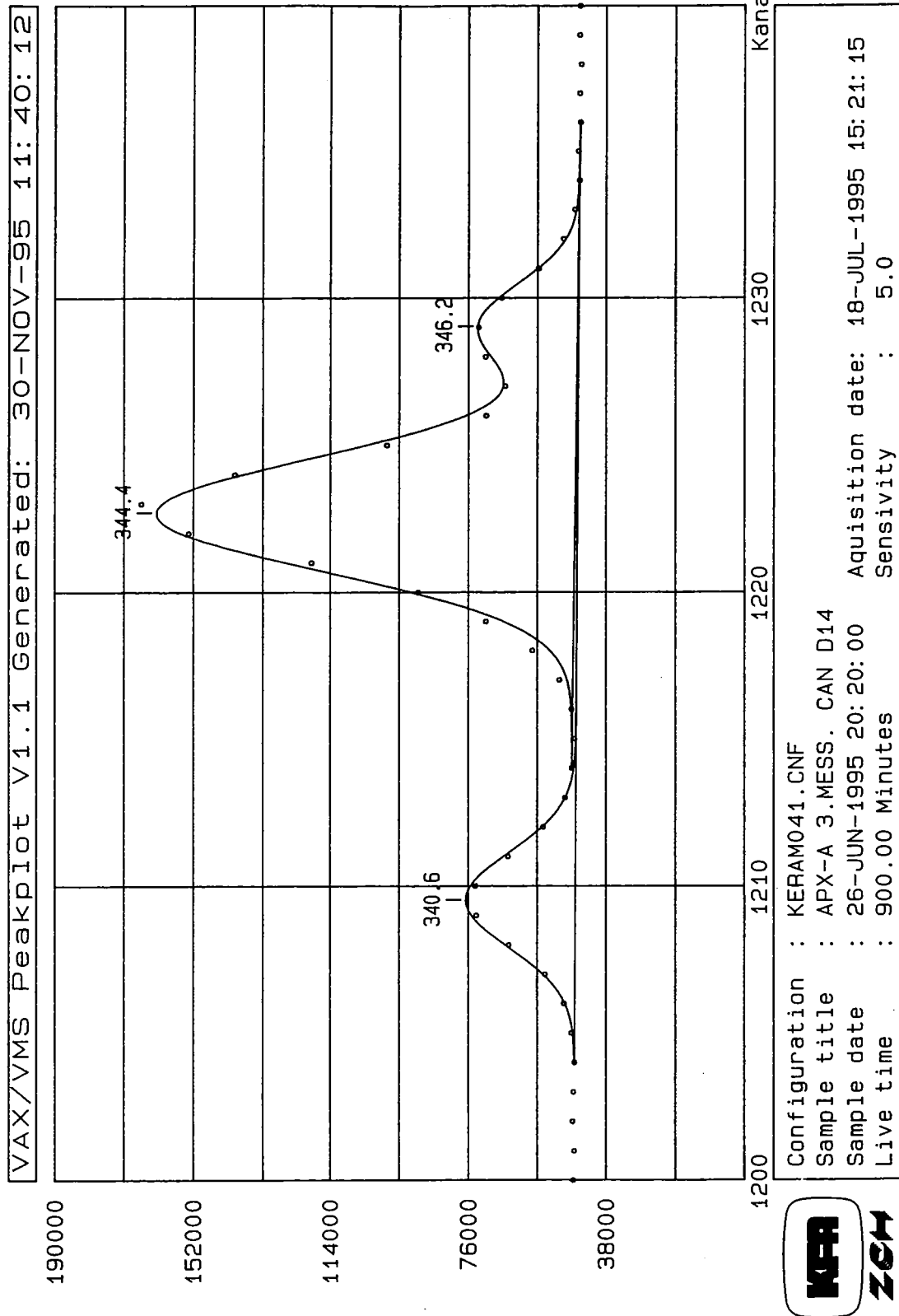


Abb. 27. Messung 1, Bereich um 340 keV.: Manueller Peakfit. Berechnete Peakflächen
 $P_{344.4} = 530780$ und $P_{346.2} = 93144$ Impulse.

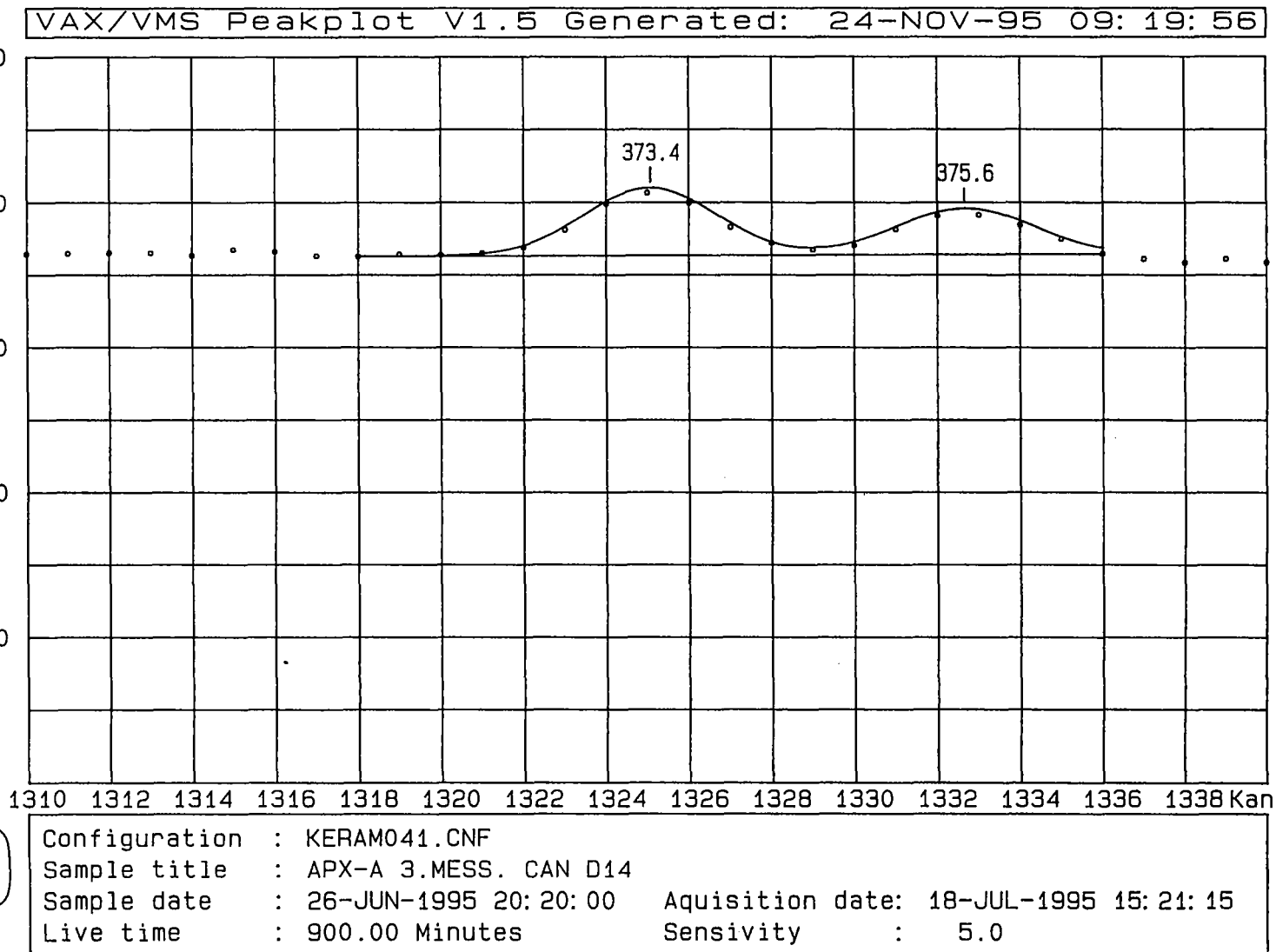
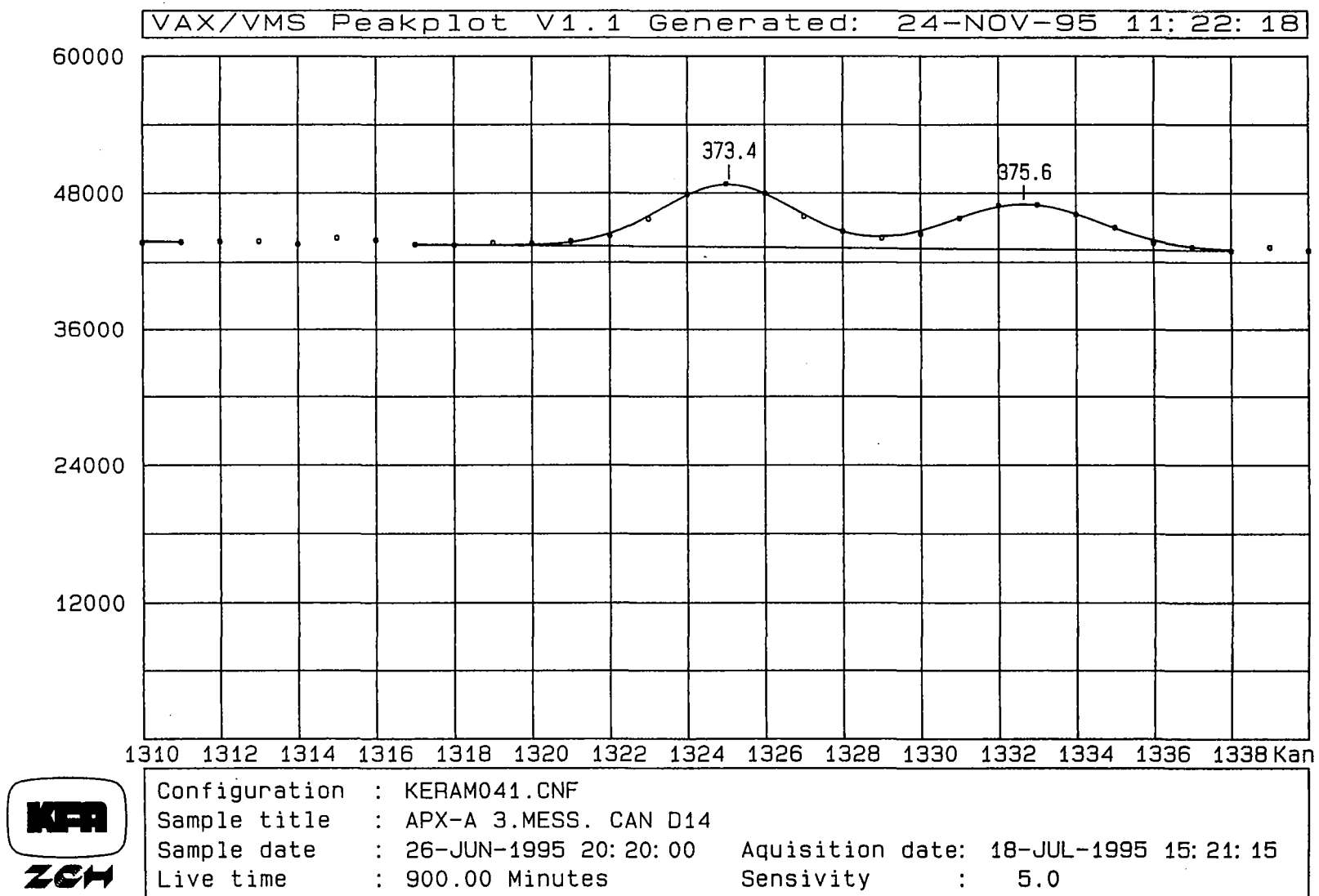


Abb. 28. Messung 3, Bereich um 370 keV: Linien bei 373 keV (^{131}Ba) und 375 keV (^{238}Pa). Automatischer Peakfit. Berechnete Peakflächen $P_{373} = 21027$ und $P_{375} = 15137$ Impulse.

Abb. 29. Messung 1, Bereich um 370 keV: Manueller Peakfit. Berechnete Peakflächen
 $P_{373} = 21532$ und $P_{375} = 17511$ Impulse.



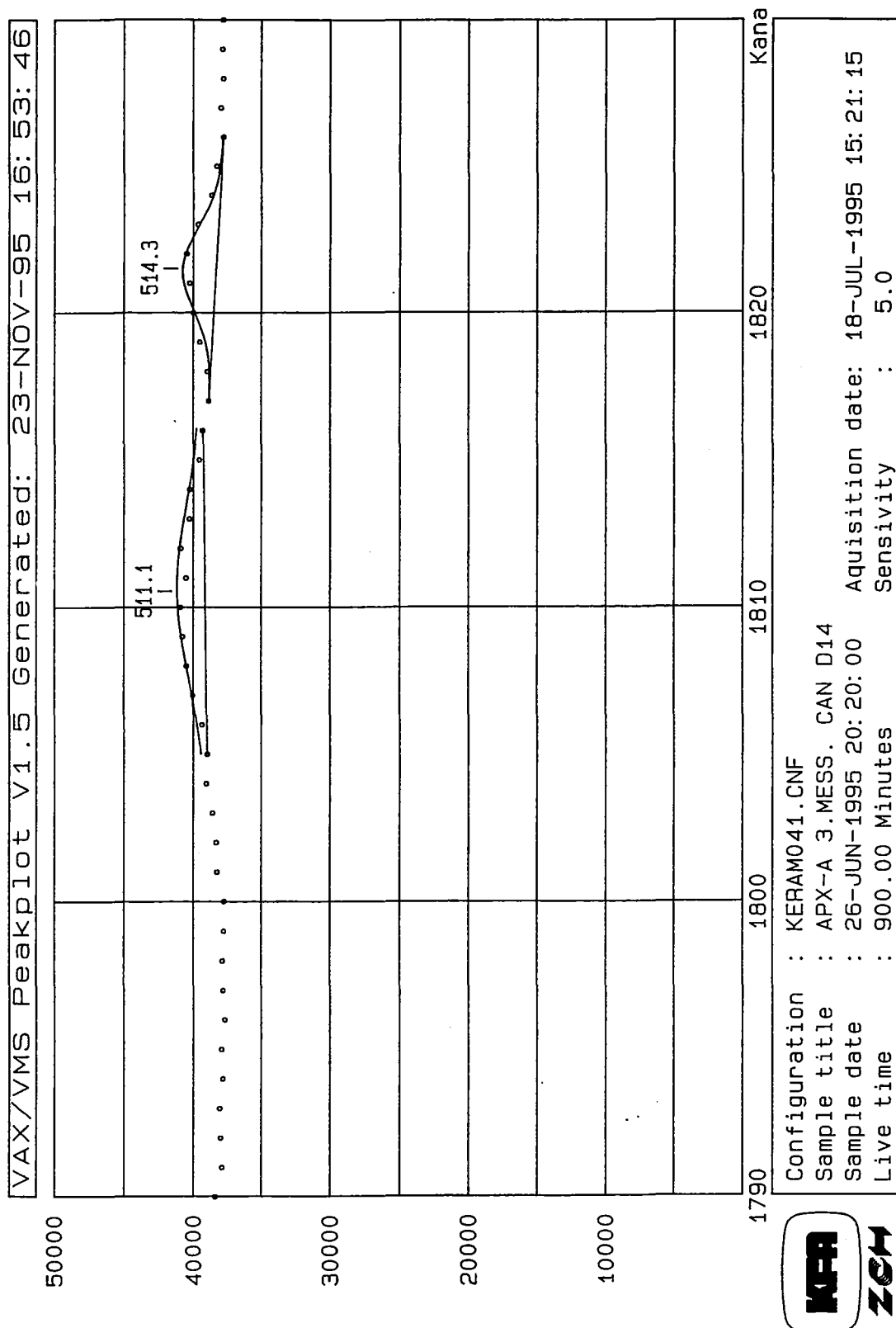


Abb. 30. Messung 3, Bereich um 510 keV: Linien bei 511 keV (Positronen-Vernichtungsstrahlung, vorwiegend ^{65}Zn) und 514 keV (^{85}Sr).

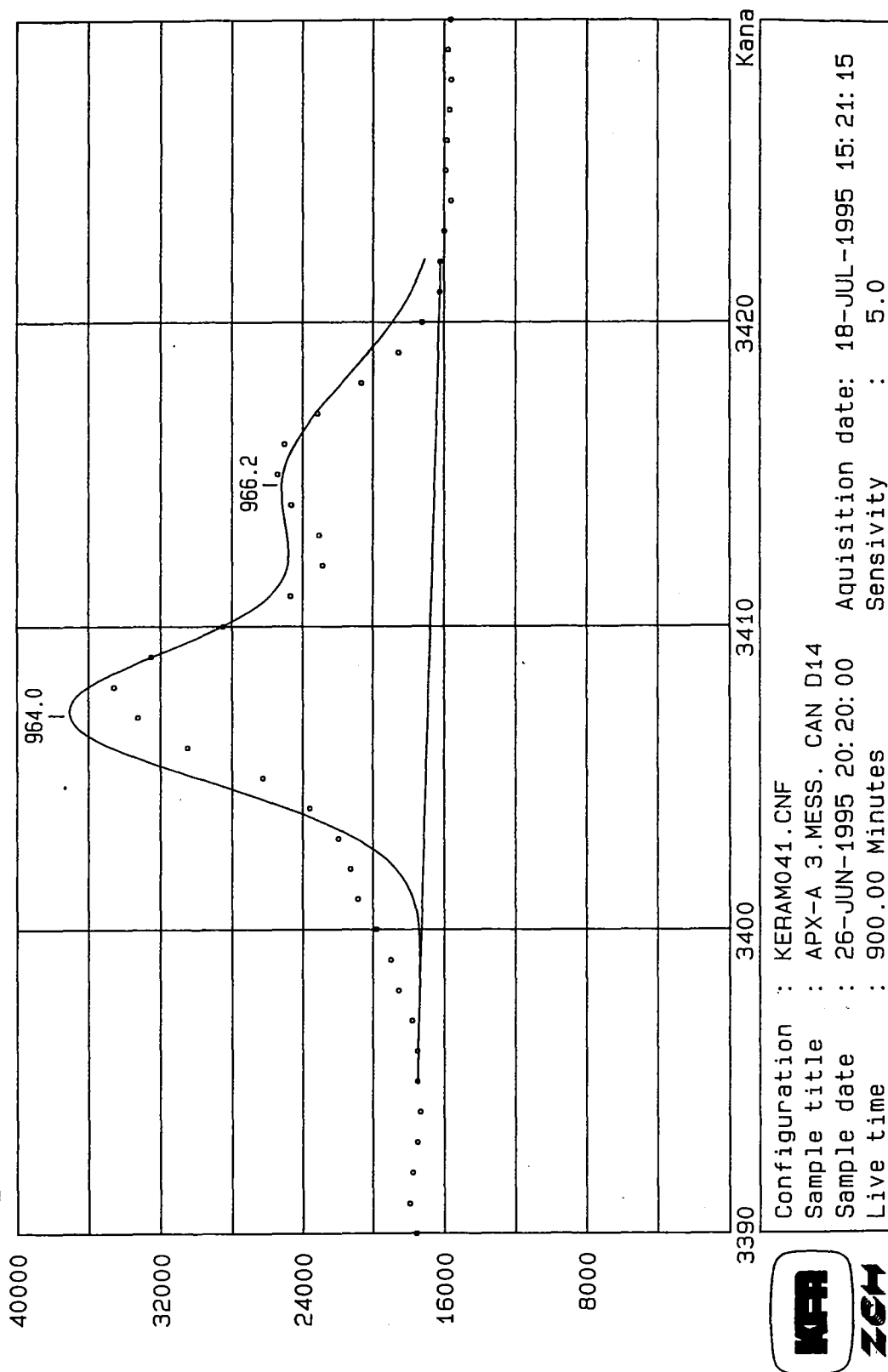


Abb. 31. Messung 3, Bereich um 960 keV: Linien bei 962 keV (^{160}Tb), 964 keV (^{152}Eu) und 966 keV (^{160}Tb). Automatischer Peakfit; der manuelle Peakfit brachte keine wesentliche Verbesserung, die 962-keV Linie, als Schulter an der rechten Flanke zu erkennen, konnte nicht getrennt gefittet werden.

Anhang C. Literaturverzeichnis

1. G.Erdtmann *"Errors of Absolute Methods of Reactor Neutron Activation Analysis Caused by Non 1/E Epithermal Neutron Spectra. The Influence of the Error of α when Using the Zirconium Double-Monitor Method"*. Report of the Research Center Jülich, **Jül-2670**, August 1992.
2. Gerhard Erdtmann und Werner Soyka *"The Gamma-Rays of the Radionuclides"*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1979.
3. K. Debertin *"Meßanleitung für die Bestimmung von Gammastrahlen-Emissionsraten mit Germanium-Detektoren"*, Bericht der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig, **PTB-Ra-12**, Sept. 1980.
4. K. Debertin, R. G. Helmer *"Gamma- and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors"*, North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1988
5. G.Erdtmann and H.Petri *"Nuclear Activation Analysis: Fundamentals and Techniques"* in Kolthoff-Elving *"Treatise on Analytical Chemistry"* (2nd Ed. by P.J.Elving), Part I, Vol. 14, p.419 ff. John Wiley & Sons, New York, (1986).
6. G. Erdtmann und W. Soyka *"The Radionuclide Gamma-Ray Data File GAMDAT-78"*, Bericht der Kernforschungsanlage Jülich, **Jül-Spez 34**, April 1979.
7. A.Simonits, F.DeCorte, L. Moens and J.Hoste *"Status and Recent Developments in the k_0 -Standardization Method"*, J. Radioanal. Chem. **72** 209 (1982).
8. L.A.Currie *"Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Application to Radiochemistry"*, Anal. Chem. **40** 586 (1968).
9. DIN Norm 25482, Teil 5 (Entwurf): *"Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen; zählende, hochauflösende, gammaspektrometrische Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses"*, Beuth Verlag, Berlin, Mai 1991
10. L. Baringhaus, O. Mende, R. Michel, C. D. Wüneke und H. Zimmermann *"Nachweis- und Erkennungsgrenzen bei spektrometrischen Kernstrahlungsmessungen"*, in H. Jacobs, H. Bonka (Hrsg.) *"Strahlenschutz für Mensch und Umwelt"*, Verlag TÜV Rheinland, 1991, S. 1070-1075.
11. G. Erdtmann *"Interference in Neutron Activation Analytical Determinations by Uranium Fission"*, J. Radioanal. Chem. **10** 137 (1972).

Jül-3203

März 1996

ISSN 0944-2952