

Chemische Analyse durch Neutronenreaktionen

Von Dr. U. SCHINDEWOLF

Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor, Mich.*)

Die Voraussetzungen und Grenzen der Neutronen-Aktivierungsanalyse werden dargelegt. Enthält eine zu analysierende Substanz Isotope mit genügend hohen Wirkungsquerschnitten für thermische Neutronen und sind die Halbwertszeiten der entstehenden Einfangsprodukte günstig, so lassen sich entweder durch Messung der Zerfallsstrahlung oder auch durch Bestimmung der Zerfallsprodukte oft noch sehr geringe Substanzspuren nachweisen. Vielfach ist eine chemische Trennung zur Analyse nicht notwendig. Eine Tabelle zeigt, für wieviel Isotope heute bereits die Radio-Aktivierungsanalyse verwendet werden kann.

Die Neutronen-Aktivierungsanalyse, erstmalig von Hevesy¹⁾ auf Seltene Erden angewandt, ist ein recht junger Zweig der analytischen Chemie, der in den letzten Jahren rasch an Bedeutung gewonnen hat. Einfang eines Neutrons durch einen Atomkern führt zu einem energiereichen, um eine Masseneinheit schwereren Kern des gleichen Elementes, der seine überschüssige Energie durch Strahlung (Emission von schnellen Elektronen, γ -Quanten, Protonen oder α -Teilchen) abgibt. Die Strahlung eines einzelnen Atoms kann von Strahlungsdetektoren aufgefangen und registriert werden. So ist es möglich, die Nachweisgrenze für viele Elemente bis zu außerordentlich niederen Konzentrationen herunterzudrücken.

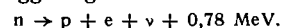
Der Nachweis sehr kleiner Konzentrationen mancher Spurenelemente ist auch mit anderen Methoden möglich; jedoch sind die Grenzen dieser Methoden nicht immer durch die Empfindlichkeit des Meßverfahrens bedingt, sondern häufig durch Verunreinigungen, die durch die Reagentien eingeführt werden. Von diesen Nachteilen ist die Aktivierungsanalyse frei, da hier die nachzuweisenden Atome vor der Abtrennung aus der Probe mit Neutronen markiert werden. Spätere Verunreinigungen im Laufe der chemischen Trennung haben daher keinen Einfluß auf die Messungen.

Die Grenzen der Aktivierungsanalyse hängen nur von den kernphysikalischen Eigenschaften der Isotope des nachzuweisenden Elementes und der Intensität der verfügbaren Neutronenquelle ab. Da auch bei uns leistungsfähige Neutronenquellen (Kernreaktoren) im Bau sind, sei erneut²⁾ über diese Analysenmethode berichtet.

Neutronen-Einfang

Mit dem Nachweis des Neutrons durch Chadwick³⁾ (1932) waren alle Teilchen, die zum Aufbau eines Atoms notwendig sind, bekannt. Einfache, jedoch teure Neutronenquellen standen in Form von Radium-Beryllium-Präparaten zur Verfügung. Fermi⁴⁾ begann 1934 systematisch alle Elemente mit Neutronen zu bestrahlen und erhielt durch Neutroneneinfang viele künstlich radioaktive Isotope. In Fermis Arbeitsgruppe beobachtete man damals die verschiedene Reaktion schneller und thermischer Neutronen⁵⁾. Das Neutron ist ein elektrisch neutrales Teilchen der Masse 1,00899, das instabil ist und sich unter Aussen-

dung eines Elektrons und eines Neutrinos in ein Proton umwandeln kann. Die Halbwertszeit für diesen β -Zerfall ist etwa 13 Minuten⁶⁾. Da die Masse von Proton und Elektron nur 1,00814 ist, ist der Zerfall des Neutrons von einer Energieabgabe begleitet⁷⁾, die der Massendifferenz von Neutron und Proton plus Elektron entspricht (0,78 MeV). Die abgegebene Energie wird hauptsächlich vom Elektron und Neutrino weggetragen.



Dieser Zerfall ist aber sehr selten; normalerweise geschieht etwas anderes mit dem Neutron: da es keine elektrische Ladung trägt und sehr klein ist (der Radius des Wasserstoff-Atoms ist etwa 10^5 mal größer als der des Neutrons), kann es leicht durch die Elektronenhülle eines Atoms dringen und sich dem Atomkern nähern. Die weitreichenden elektrischen Kräfte (Coulomb-Feld) des Kerns haben keinen Einfluß auf das freie Neutron. Wenn es aber durch Zufall sehr nahe an den Kern kommt, werden dessen Nahkräfte (Kernkräfte) wirksam, und das Neutron kann eingefangen werden. (Wir wollen hier von der möglichen Streuung des Neutrons am Potentialberg des Kerns (*potential scattering*) absehen). Es entsteht eine Art Additionsverbindung von Kern und Neutron (*compound nucleus*, Zwischenkern^{8, 9)}), die sehr energiereich ist und sich in 10^{-18} bis 10^{-15} sec durch Zerfall stabilisiert. Die Energie des Zwischenkerns ist gleich der Bindungsenergie des eingefangenen Neutrons plus seiner kinetischen Energie¹⁰⁾. Die Bindungsenergie läßt sich aus der Differenz der Massen von Kern plus Neutron und des um ein Neutron reicheren Kerns berechnen.

Die Anregungsenergie des Zwischenkerns kann grundsätzlich auf zwei Wegen abgegeben werden, wenn wir wiederum Reaktionen mit schnellen Neutronen ausschließen: ein Neutron wird aus dem Verband des Kerns gestoßen, und somit wird der ursprüngliche Kern zurückgebildet. In diesem Falle können wir von einer (n,n)-Reaktion oder elastischem Neutronenstoß sprechen. Die andere Möglichkeit der Energieabgabe besteht in der Aussendung harter γ -Strahlung, wodurch der Zwischenkern in den Grundzustand (oder einen schwach angeregten Zustand) des neutronen-reicheren Isotops übergeht. Das ist die eigentliche Neutronen-Einfangreaktion, an der wir interessiert sind und die wir als (n, γ)-Reaktion bezeichnen. Welcher Vorgang bevorzugt stattfindet, hängt von der Struktur der Energieniveaus des neutronen-reicheren Isotops ab¹¹⁾.

*) Sonderdrucknachfragen an: U. S., Tübingen, Ob dem Viehwald 17.
1) G. Hevesy u. H. Levi, Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 14, Nr. 5 [1936].

2) W. Herr, diese Ztschr. 64, 679 [1952].

3) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 136, 692 [1932].

4) E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segrè, ebenda 146, 483 [1934].

5) E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segrè, ebenda 149, 522 [1935].

6) A. H. Snell, Nucleonics 8, Nr. 3, 3 [1951].

7) J. M. Robson, Physic. Rev. 81, 297 [1951].

8) N. Bohr, Nature [London] 137, 344 [1936].

9) G. Breit u. E. Wigner, Physic. Rev. 49, 519 [1936].

10) Siehe: W. A. Fowler, C. L. Lauritsen u. T. Lauritsen, Rev. mod. Physics 20, 236 [1948].

11) Siehe: J. M. Blatt u. V. F. Weisskopf: Theoretical Nuclear Physics, Verlag John Wiley & Sons, New York 1952. Kap. IX.

Die Wahrscheinlichkeit des Neutronen-Einfangs wird durch den Neutroneneinfangs- oder Wirkungsquerschnitt σ [cm²] ausgedrückt, dessen Einheiten 10⁻²⁴ cm² gleich 1 barn (b) sowie millibarn (mb) und mikrobarn (μ b) sind (aus der USA-Phrase 'big as a barn' (so groß wie eine Scheune)). Das Titelblatt eines von der US-Atomenergie-Kommission herausgegebenen Buches¹²⁾ mit Neutronen-Wirkungsquerschnitten aller Elemente zeigt die Frontansicht einer Scheune). Der Wirkungsquerschnitt ist mit dem Absorptionskoeffizienten α [cm⁻¹] durch $\sigma = \alpha/N_0$ verbunden, wobei N_0 die Anzahl der Atome je cm³ darstellt.

Der Absorptionskoeffizient beschreibt die Abnahme des Neutronenflusses n beim Durchgang durch eine Materieschicht der Dicke dl :

$$dn = -n \alpha dl = -n N_0 \sigma dl.$$

Das ist gleichzeitig eine Vorschrift zur Messung von Neutronenquerschnitten. Die so erhaltenen totalen Wirkungsquerschnitte sind die Summe aus den Querschnitten für Neutroneneinfang, elastischem Neutronenstoß und Kernstreuung.

Der totale Wirkungsquerschnitt eines Kerns ist oft in der Größenordnung seines geometrischen Querschnittes (πr^2), kann jedoch für langsame Neutronen sehr viel größer werden. Er kann jedoch nie größer sein als das Quadrat der de Broglie-Wellenlänge λ des einzufangenden Neutrons¹³⁾. Das heißt, für thermische Neutronen ist die oberste Grenze des Wirkungsquerschnittes in der Größe von 10⁸ barn. Die experimentell gefundenen Werte für stabile Isotope variieren von ~ 0 für ⁴He bis zu $1,6 \cdot 10^5$ b für ¹⁵⁷Gd. Den größten bekannten Neutronenwirkungsquerschnitt von $2,6 \cdot 10^6$ b hat ¹³⁵Xe, ein radioaktives Isotop, das bei der Spaltung des Urans entsteht. Der Neutroneneinfangsquerschnitt ändert sich nicht regelmäßig von Element zu Element oder von einem Isotop zum anderen. Isotope mit abgeschlossenen Neutronenschalen haben kleine Neutronenquerschnitte, da deren Kerne nur geringe Neigung zeigen, weitere Neutronen aufzunehmen. Ihr Querschnitt ist i. allg. um mehrere Größenordnungen kleiner als der des vorhergehenden Isotops.

Der Neutroneneinfangsquerschnitt eines Kerns hängt in charakteristischer Weise von der Energie der Neutronen ab. Es läßt sich theoretisch zeigen, daß σ umgekehrt propor-

tional der Geschwindigkeit der Neutronen ist ($1/v$ -Gesetz)^{5, 14, 15)}. Das kann einfach folgendermaßen erklärt werden: je langsamer das Neutron ist, um so länger verweilt es bei einem Zusammenstoß in der Nähe des Kerns, und somit hat dieser eine höhere Chance, das Neutron einzufangen. Das zeigt auch Bild 1, welches den Logarithmus des Neutronenquerschnittes von Ir als Funktion des Logarithmus der Neutronenenergie wiedergibt. Da die Geschwindigkeit des Neutrons proportional der Quadratwurzel seiner Energie ist, ist die Neigung der Kurve $-1/2$. Überlagert sind einzelne Resonanzmaxima, die auftreten, wenn die Energie des Zwischenkerns (Neutronenbindungsenergie plus Neutronenenergie) gleich der Energie eines höher gelegenen Energieniveaus oder angeregten Zustandes des neuen Kerns ist. Man spricht dann von Resonanzeinfang.

Man wird also für die Neutronenaktivierung langsame oder „thermische“ Neutronen vorziehen. Alle Reaktionen, bei denen Neutronen frei werden, liefern diese jedoch mit hoher, meist sehr diskreter Energie, die nur im Stoß mit anderen Teilchen abgegeben werden kann. Anwendung von Impuls- und Energieerhaltungssatz zeigen¹⁷⁾, daß ein Teilchen beim elastischen Stoß durchschnittlich die Hälfte seiner Energie an einen gleichschweren Stoßpartner abgeben kann. Ist der Stoßpartner schwerer oder leichter, so ist die maximal übertragbare Energie kleiner. Der günstigste Moderator zum Abbremsen von Neutronen ist somit ein Wasserstoff-Kern. Etwa 20 bis 25 Stöße genügen hier, um ein 1 MeV-Neutron auf thermische Geschwindigkeiten zu bringen. Die Energie thermischer Neutronen ist etwa 0,025 eV und ihre Geschwindigkeitsverteilung gehorcht einer *Maxwellschen* Verteilungskurve. Praktisch wird man keinen reinen Wasserstoff, sondern wasserstoff-haltige Verbindungen, meist Wasser oder Paraffin, zum Abbremsen von Neutronen benutzen⁵⁾. Eine 20 cm dicke Paraffin-Schicht ist hierfür völlig ausreichend.

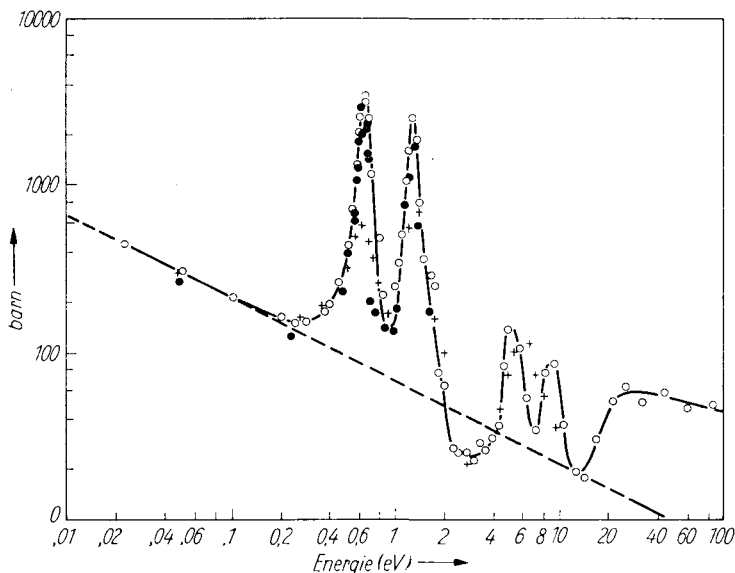
Neutronenaktivierungsanalyse

Wenn ein Kern ein Neutron eingefangen hat, und der gebildete Zwischenkern sich durch Abgabe der überschüssigen Energie in Form von harter γ -Strahlung stabilisiert hat, ist ein neuer Kern entstanden, dessen Masse um eine Einheit höher ist als die des ursprünglichen Kerns, dessen Kernladungszahl jedoch unverändert geblieben ist. In leicht übersehbarer Weise¹⁸⁾ ist die Bildungsgeschwindigkeit des geformten Isotops $(\frac{dN^*}{dt})_B$ proportional dem Neutronenfluß n (Neutronen/cm² sec) der Neutronenquelle und der Anzahl N und dem Neutroneneinfangsquerschnitt σ der zu aktivierenden Atome:

$$\left(\frac{dN^*}{dt}\right)_B = n N \sigma.$$

Wenn die durch Neutroneneinfang entstandenen Atome N^* radioaktiv sind, und nur dann sind sie von Interesse für die Aktivierungsanalyse, zerfallen sie nach ihrer Bildung entsprechend dem radioaktiven Zerfallsgesetz:

$$\left(\frac{dN^*}{dt}\right)_Z = -\lambda N^*$$



A 844.1

Bild 1

Neutronenquerschnitt (barn) von natürlichem Iridium als Funktion der Neutronenenergie (eV) in doppelt logarithmischer Darstellung. Die gestrichelte Gerade entspricht dem $1/v$ -Gesetz. Überlagert sind einzelne Resonanzmaxima. Die experimentellen Werte wurden in Laboratorien in Chicago, New York und Oak Ridge gewonnen (siehe Wollan und Shull¹⁶⁾)

¹²⁾ D. J. Hughes u. J. A. Harvey, Brookhaven Nat. Lab. Rep., BNL 325 [1955] u. Suppl. 1, [1957].

¹³⁾ Siehe 11) Kap. VIII.

¹⁴⁾ H. A. Bethe, Physic. Rev. 47, 747 [1935].

¹⁵⁾ F. Perrin u. W. M. Elsasser, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200, 450 [1935].

¹⁶⁾ E. O. Wollan u. C. G. Shull, Nucleonics 3, Nr. 1, 8 [1948].

¹⁷⁾ S. Chr. Gerthsen: Lehrbuch der Physik, Volk und Wissen, Volkseigener Verlag, Berlin 1951, Kap. 3.

¹⁸⁾ H. Bateman, Proc. Cambridge philos. Soc. 15, 423 [1910].

mit der Zerfallswahrscheinlichkeit λ , die mit der Halbwertszeit T durch $\lambda = 0,693/T$ verknüpft ist. Die Summe von Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit ist

$$\frac{dN^x}{dt} = n N \sigma - \lambda N^x.$$

Integration zwischen den Grenzen $t = 0$ und t gibt Auskunft über die Anzahl der radioaktiven Atome N^x nach der Bestrahlungszeit t :

$$N^x = \frac{n N \sigma}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}).$$

Die aktiven Atome können nicht direkt, sondern nur durch ihren Zerfall nachgewiesen werden. So ist es vernünftiger, nicht die Anzahl der gebildeten Atome, sondern ihre Aktivität A (Zerfallsgeschwindigkeit) anzugeben,

$$A = \lambda N^x = -\frac{dN^x}{dt}:$$

$$A = n N \sigma (1 - e^{-0,693t/T}).$$

Der Faktor $n N \sigma$ ist die Sättigungsaktivität für unendlich lange Bestrahlungsdauer. Da der Faktor in der Klammer, der in Bild 2 als Funktion von t/T dargestellt ist,

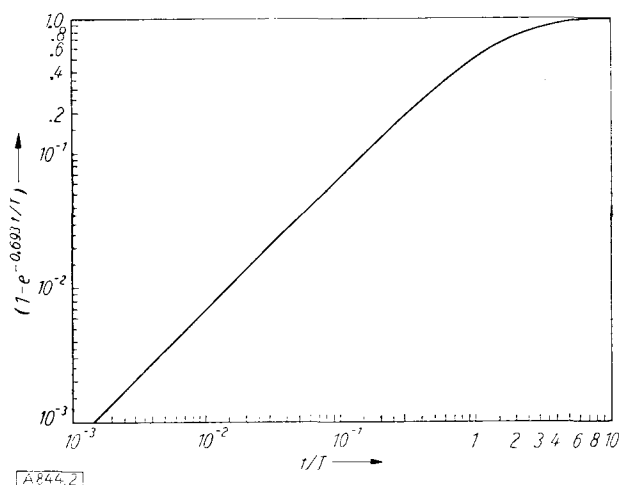


Bild 2

Graphische Darstellung der Funktion $(1 - e^{-0,693t/T})$ in Abhängigkeit von t/T in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die Kurve kann zur Umrechnung der in Tabelle 1 angegebenen Nachweisgrenzen für andere Bestrahlungszeiten benutzt werden

schon für $t = 5 \cdot T$ sehr nahe 1 ist, kann durch längere Bestrahlung die Aktivität kaum mehr erhöht werden. Bestrahlungsdauer einer Halbwertszeit gibt halbe Sättigungsaktivität, zweier Halbwertszeiten drei Viertel usw. Die angegebene Formel ist selbstverständlich nur gültig, wenn die Anzahl der Atome während der Bestrahlung praktisch nicht verändert wird.

Die Sättigungsaktivität einer vorgegebenen Anzahl von Atomen eines Elementes ist also um so größer und damit die Nachweisbarkeitsgrenze um so niedriger, je höher der praktische Neutroneneinfangquerschnitt (Querschnitt-Häufigkeit) des für die Bildung der Radioaktivität verantwortlichen Isotops und je höher der Fluß der benutzten Neutronenquelle ist. Nun ist ein großer praktischer Neutronenquerschnitt zwar eine notwendige, aber noch keine hinreichende Bedingung für gute Nachweisbarkeit bei gegebenem Neutronenfluß. Aus praktischen Gründen spielt der Zeitfaktor eine Rolle. Im Falle von Isotopen mit großer Halbwertszeit kann man nicht bis zur Erreichung der Sättigungsaktivität warten. Nur Elemente, die beim Neutroneneinfang Isotope mit Halbwertszeiten zwischen einigen Stunden und wenigen Tagen bilden, eignen sich gut zur Aktivierungsanalyse. Aber auch das ist noch nicht ausreichend. Die Zerfalleigenschaften des gebildeten Isotops

müssen günstig sein, d. h., daß ihr Zerfall von der Aussendung genügend harter β - (300 KeV) oder γ - (80 KeV)-Strahlen begleitet sein muß, um mit einfachen Zählrichtungen registrierbar zu sein.

Analyse von Spurenelementen

Der Arbeitsgang einer Analyse ist:

1. Man bestrahlt die zu untersuchende Probe mit Neutronen.
2. Man trennt chemisch das gewünschte Element nach Zusatz von Trägersubstanz ab.
3. Man verfolgt mit Zählgeräten die Änderung der Strahlungsintensität des aktivierten Elementes, bestimmt Halbwertszeit und β - und γ -Energie der Strahlung und identifiziert derart das Isotop, also auch das Element.

Die Bestrahlungszeit¹⁹⁾ hängt ab von der Halbwertszeit der erwarteten Aktivität und von der Konzentration des zu analysierenden Elementes. Um die Gesamtaktivität der Probe möglichst niedrig zu halten, wird man zweckmäßig nicht länger als 1 bis 2 Halbwertszeiten bestrahlen.

Wir sahen, daß die gebildete Aktivität proportional dem Neutronenfluß ist, der nicht immer als bekannt voraussetzen ist und bisweilen auch während der Bestrahlung variieren kann. So muß also der Fluß für die Dauer der Aktivierung gemessen werden. Dies kann geschehen, indem man gleichzeitig mit der Probe eine gewogene dünne Goldfolie bestrahlt. Da der Neutroneneinfangquerschnitt von Gold sehr genau bekannt ist, kann man aus der in der Folie induzierten Aktivität den Neutronenfluß exakt berechnen. (Für Bestrahlungszeiten, die größer sind als die Halbwertszeit des gebildeten ^{198}Au (2,7 d), verwendet man Elemente, die entsprechend langlebige Isotope bilden, z. B. ^{60}Co .) Dann läßt sich aus der in der Probe entstandenen Aktivität eines Elementes, seinem Neutroneneinfangquerschnitt und der Halbwertszeit sowie aus der Bestrahlungsdauer die Konzentration des Elementes berechnen. Dies Verfahren ist aber nicht das beste, da oft der Neutronenwirkungsquerschnitt nicht genügend genau bekannt ist und Unsicherheiten in der Absolutmessung der Aktivität auftreten. Denn Zählrohrgeometrie, Selbstabsorption und Streuung der Strahlen, insgesamt die Zählkreisbeute, sind nur schwer zugängliche Größen. Aber alle Unsicherheiten wie Neutronenfluß, Einfangquerschnitt, selbst Halbwertszeit und Bestrahlungsdauer und schließlich Zählkreisbeute können eliminiert werden, wenn man zusammen mit der zu untersuchenden Probe eine zweite mit genau bekannter Konzentration des zu analysierenden Elementes bestrahlt. Die induzierten Aktivitäten A des betrachteten Elementes in beiden Proben verhalten sich dann wie dessen Gewichte: $W_1/W_2 = A_1/A_2$. Fehler gibt es natürlich, wenn die isotopische Zusammensetzung des zu untersuchenden Elementes in den beiden Proben nicht übereinstimmt.

Beide Proben müssen bei der Bestrahlung dem gleichem Neutronenfluß ausgesetzt sein. Eine grundsätzliche Unsicherheit tritt auf, wenn eine der beiden Proben reich an Elementen mit hohem Neutroneneinfangquerschnitt ist, wodurch die gleichmäßige Neutronenverteilung in der Probe gestört wird. Um solche Fehlerquellen auszuschließen, sollten beide Proben nach Möglichkeit ähnliche Zusammensetzung haben, doch auch rechnerisch kann die Absorption der Neutronen durch das Fremdelement erfaßt werden^{20, 21)}.

¹⁹⁾ W. B. Lewis, Nucleonics 12, Nr. 10, 30 [1954].

²⁰⁾ R. Keyes, U. S. Atomic Energy Commission, Rep., AECD 3000 [1950].

²¹⁾ W. B. Lewis, Nucleonics 13, Nr. 10, 82 [1955].

Nach der Bestrahlung werden die Proben oberflächlich gereinigt, um die durch Lagerung, Handhabung usw. auf der Oberfläche abgesetzten Verunreinigungen zu entfernen, und aufgelöst. Die Zugabe genau bekannter Mengen von Trägern des zu untersuchenden Elementes zur Lösung erleichtert die chemische Abtrennung der aktivierten Spuren. Außerdem läßt sich an Hand der zurückgewonnenen Menge des Trägers die Ausbeute der Trennung leicht berechnen. Verluste während der chemischen Operationen können also geduldet werden. Um jedoch gleiche Selbstabsorption der β -Strahlen und damit gleiche Zählausbeute in beiden Proben zu gewährleisten, sollten sie beide etwa gleiches Gewicht haben. Wenn γ -Zähler zur Strahlenmessung benutzt werden, spielt die Selbstabsorption keine Rolle.

Es ist wichtig, daß sich die aktivierten Spuren in demselben chemischen Zustand befinden wie der zugegebene Träger, da sonst unkontrollierbare Verluste der Aktivität auftreten können. Durch Oxydations- und Reduktionsprozesse, wenn möglich, kann man sicher vollständigen Austausch zwischen nachzuweisenden Spuren und Träger erreichen. Besondere Sorgfalt ist notwendig, wenn Träger oder Spurenelement als Kolloide vorliegen, da zwischen diesen der Austausch extrem langsam verläuft. Große Vorsicht ist auch geboten, wenn das zu analysierende Element beim Auflösen der Probe in leicht flüchtiger Form entsteht, da dann schon ein Teil verflüchtigt sein kann, bevor der Träger zugesetzt wird oder Zeit zu chemischem Austausch hat.

Nach der Abtrennung werden die Aktivitäten beider Proben unter identischen Bedingungen mit β - oder γ -Zählern über mehrere Halbwertszeiten verfolgt; mittels Aluminiumabsorber und einem γ -Spektrometer werden β - und γ -Energien gemessen, die zusammen mit der Halbwertszeit der Erkennung des Isotops dienen und auch Aufschluß über radioaktive Verunreinigungen zulassen.

Wenn die Aktivierungsanalyse auf außerordentlich geringe Konzentrationen angewandt werden soll, so ist es sehr empfehlenswert, den ganzen Trennungsgang mit Radioisotopen zu überprüfen, um eine Vorstellung davon zu bekommen, welche Elemente als Verunreinigungen auftreten können. Besonders Elemente, die beim Neutronen-Einfang Aktivitäten mit ähnlicher Halbwertszeit wie das zu untersuchende Element bilden, müssen sorgsam abgetrennt werden. Einige gute Zusammenfassungen über radiochemische Trennungsmethoden mit hohem Reinigungsfaktor (*decontamination factor*) sind publiziert worden²²⁻²⁶). Gegen schwache Verunreinigungen kann häufig durch geeignete Auswahl der zu zählenden Teilchen (harte β - oder γ -Strahlung) abgeschirmt werden.

Das sei an einem Beispiel^{22, 27}) demonstriert: Kalium und Natrium bilden beim Neutroneneinfang Isotope mit Halbwertszeiten von 12,4 bzw. 15 h. Auf Grund der Halbwertszeiten allein ist es deshalb unmöglich, zwischen beiden Elementen zu unterscheiden. Verschieden sind aber die Isotope in den Energien ihrer β - und γ -Strahlung, so daß mit einem γ -Zähler, der nur γ -Quanten über 2 MeV registriert, die harte γ -Strahlung des Natriums, mit einem β -Zähler mit vorgesetztem Aluminium-Absorber, der die weiche β -Strahlung des Natriums absorbiert, die β -Strahlung des Kaliums aufgefangen wird.

In Tabelle 1 sind für alle Elemente (Spalte 1) durch Neutroneneinfang aktivierbare Isotope (Spalte 2) und ihr praktischer Neutroneneinfangquerschnitt (Häufigkeit des Isotops multipliziert mit seinem Einfangquerschnitt) (Spalte 3) angegeben. In Spalte 4 ist die Halbwertszeit

des durch Neutroneneinfang gebildeten Isotopes, in Spalte 5 die Sättigungsaktivität (Zerfälle je Sekunde) bei unendlich langer Bestrahlung von 1 mg des Elementes mit einem Fluß von 10^{12} thermischen Neutronen/cm² sec eingetragen. Die beiden folgenden Spalten zeigen die erreichbare Empfindlichkeit (in g) bei zehnstündiger und sechs-minütiger Bestrahlung mit gleichem Neutronenfluß und Nachweis mit einem β - oder γ -Zähler.

Zur Berechnung wurden die folgenden Annahmen gemacht: die unterste Nachweisgrenze mit einem normalen β -Zähler ist 1 Impuls je Sekunde. Nur 15 % der die Probe verlassenden Strahlen gelangt in den Strahlungsdetektor. Nur für die Edelgase wurden 100 % Zählausbeute in Gaszählrohren angenommen. Selbstabsorption der β -Strahlung in der Probe, deren Dicke mit 20 mg/cm² angesetzt war, wurde berücksichtigt. Es wurde ferner grundsätzlich vorausgesetzt, daß ohne Zeitverlust das Zählen unmittelbar nach Ende der Bestrahlung begonnen wurde. Die tatsächliche Empfindlichkeit für kurzlebige Elemente ist daher beträchtlich geringer als hier angegeben, da chemische Trennungsoperationen, die wenigstens einige Minuten erfordern, eingeschoben werden müssen. Für Isotope, die nicht oder nur sehr schlecht mit einem β -Zähler nachgewiesen werden können, sind entsprechende Empfindlichkeiten abgeschätzt worden, die mit γ -Zählern (2,5 \times 2,5 cm NaJ (Tl)-Kristall) erreicht werden können. Diese sind mit einem Kreuz + versehen. Wenn β - und γ -Zähler etwa gleiche Empfindlichkeiten ergeben, wird das durch ein Doppelkreuz \ddagger gekennzeichnet. Da der Nulleffekt von γ -Szintillationszählern sehr viel höher ist als von β -Zählern, ist die unterste Nachweisgrenze mit 5 Impulsen je Sekunde angesetzt worden. Wiederum wurde 15proz. Zählgeometrie angenommen, und die Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählers als Funktion der γ -Energie in Rechnung gestellt²⁸). Isotope mit unbequem langen (> 30 Tage) oder kurzen (wenigen Minuten) Halbwertszeiten wurden in die Tabelle aufgenommen, wenn ihre Bildungswahrscheinlichkeit oder Zähl Eigenschaften besonders günstig erscheinen.

In der letzten Spalte sind Hinweise auf die Literatur gegeben, in der die Aktivierungsanalyse der entsprechenden Elemente beschrieben ist. Die für die Tabelle notwendigen Daten über die Eigenschaften der Isotope wurden aus der Literatur²⁹⁻³⁴) entnommen.

Aktivierungsanalyse ohne chemische Trennung

Das Beispiel der Kalium-Natrium-Bestimmung (Energie-Diskriminierung) zeigte bereits, wie eine Aktivierungsanalyse ohne chemische Trennungsoperationen möglich ist. Voraussetzungen sind natürlich eine bequem verfolgbare Halbwertszeit, charakteristische β - und γ -Zerfallsenergien sowie ein verhältnismäßig großer Neutronen-Einfangquerschnitt. Sind die durch Neutroneneinfang gebildeten Isotope sehr kurzlebig (< 3 min), bietet ein solches Verfahren die einzige Möglichkeit des Nachweises durch Neutronenaktivierung, da keine Zeit für chemische Trennungen gegeben ist. Das Verfahren ist jedoch auf wenige günstige Fälle beschränkt. In der Literatur sind einige Beispiele solcher zerstörungsfreier Analysen mit Neutronen gegeben (in der Tabelle mit einem Stern versehen).

Analyse durch (n,p)-, (n, α)- und (n,f)-Reaktionen

Der Einfang eines Neutrons und die nachfolgende Abgabe der Neutronenbindungsenergie durch Emission von γ -Quanten ist die häufigste Reaktion mit thermischen Neutronen, da der Zwischenkern nicht energiereich genug ist, um irgend welche Teilchen aus dem Potentialtopf des Kerns zu heben und damit aus dem Kernverband zu lösen.

²²) P. W. McLaughlin u. G. D. O'Kelley, Livermore Research Lab. Rep., MTA 40, [1953].

²³) J. M. Hollander, I. Perlman u. G. T. Seaborg, Rev. mod. Physics 25, 469 [1953].

²⁴) K. Way, R. W. King, C. L. McGinnes u. R. van Lieshout, Nuclear Level Schemes, Nuclear Data Project, U. S. Atomic Energy Commission, Washington, D. C. 1955.

²⁵) G. Friedlander, M. Perlman, J. R. Stehn u. E. F. Clancy, General Electric Chart of Nuclides, Knolls Atomic Power Lab. 1956.

²⁶) W. H. Sullivan, Trilinear Chart of Nuclides, U. S. Atomic Energy Commission 1957.

²⁷) C. L. McGinnes, Editor, Nuclear Data Cards, Nat. Research Council, Washington, D. C. 1957.

²⁸) V. S. Dzhelepov u. L. K. Peker: Decay Schemes of Radioactive Isotopes, Akad. Wiss. UdSSR 1957.

Tabelle 1

Element	Masse	barn	Halbwertszeit	Sättig- aktivität	Nachweisgrenze b. Bestrahlung		Literatur
					10 h	6 min	
H	2	8,6·10 ⁻⁸	12,3a	51			
Li	7	0,03	0,86s	2,6·10 ⁶			
Be	9	0,01	2,5·10 ⁶ a	6,7·10 ⁶			
B	11	0,04	2,2·10 ⁻² s	2,3·10 ⁶			
C	13	7,7·10 ⁻⁶	5,6·10 ³ a	3,5·10 ²			
N	15	8,8·10 ⁻⁸	7,4s	3,7			
O	18	4,5·10 ⁻⁷	29s	16			
F	19	0,009	11s	2,8·10 ⁶	3 ·10 ⁻⁸	3 ·10 ⁻⁸	35*, 35a)
Ne	22	0,0032	40s	8,7·10 ⁴	1 ·10 ⁻⁸	1 ·10 ⁻⁸	
Na	23	0,53	15h	1,4·10 ⁷	1,4·10 ⁻⁹	1,1·10 ⁻⁷	27*, 36, 37*, 38, 39*, 40, 41,
Mg	26	0,0029	9,5m	7,3·10 ⁶	1,0·10 ⁻⁷	3 ·10 ⁻⁷	42, 43, 44*, 45, 50, 67)
Al	27	0,23	2,3m	5,1·10 ⁶	1,4·10 ⁻⁹	1,5·10 ⁻⁹	44*, 44a)
Si	30	0,0034	2,65h	7,3·10 ⁴	1,1·10 ⁻⁷	4,5·10 ⁻⁶	44a, 46, 47)
P	31	0,21	14,3d	4,1·10 ⁶	8 ·10 ⁻⁶	8 ·10 ⁻⁶	38, 45, 47-51, 51a)
S	34	0,011	87d	2,0·10 ⁵	1,5·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻²	38, 52, 52a)
	36	2,4·10 ⁻⁵	5m	4,3·10 ²	1,7·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻⁵	
Cl	37	0,13	37m	2,3·10 ⁶	3,2·10 ⁻⁹	3,0·10 ⁻⁸	53-55, 52a)
A	40	0,53	1,8h	8,0·10 ⁶	1,3·10 ⁻¹⁰	3,2·10 ⁻⁹	56)
K	41	0,069	12,5h	1,0·10 ⁶	1,5·10 ⁻⁸	1,2·10 ⁻⁶	27*, 37*, 38, 40, 42, 45, 59)
Ca	44	0,014	164d	2,2·10 ⁵	7 ·10 ⁻⁵	7 ·10 ⁻³	38)
	48	0,002	8,7m	3,0·10 ⁴	2,3·10 ⁻⁷	5,8·10 ⁻⁷	
Sc	45	10	20s	1,3·10 ⁸	5 ·10 ⁻¹¹	5 ·10 ⁻¹¹	
	22		85d	2,9·10 ⁸	1,6·10 ⁻⁸	1,6·10 ⁻⁶	
Ti	50	0,0073	5,8m	9,2·10 ⁴	8 ·10 ⁻⁸	1,6·10 ⁻⁷	
V	51	5,1	3,8m	6,0·10 ⁷	1,2·10 ⁻¹⁰	1,7·10 ⁻¹⁰	57*)
Cr	50	0,70	27d	8,1·10 ⁶	+7 ·10 ⁻⁶	7 ·10 ⁻⁴	38, 58, 59*)
	54	0,0089	3,5m	1,0·10 ⁶	7 ·10 ⁻⁸	9,5·10 ⁻⁸	
Mn	55	13,3	2,6h	1,4·10 ⁸	5,5·10 ⁻¹¹	2 ·10 ⁻⁹	27*, 39, 47, 55, 57*, 60)
Fe	58	0,003	45d	3,3·10 ⁴	7 ·10 ⁻⁵	7 ·10 ⁻³	38, 50, 59, 61)
Co	59	16	10,5m	1,6·10 ⁸	+1,6·10 ⁻⁸	4,5·10 ⁻⁸	57, 58, 62-64)
	36		5,3a	3,6·10 ⁸	4 ·10 ⁻⁷	4 ·10 ⁻⁵	
Ni	64	0,018	2,6h	2,0·10 ⁵	4,3·10 ⁻⁸	1,6·10 ⁻⁶	63, 64)
Cu	63	1,9	12,8h	1,8·10 ⁷	2,3·10 ⁻⁹	1,7·10 ⁻⁷	38, 39, 50, 52, 59*, 61, 63-67)
	65	0,62	5,1m	5,9·10 ⁸	1,2·10 ⁻⁹	2,2·10 ⁻⁸	
Zn	64	0,24	245d	2,1·10 ⁶	+5 ·10 ⁻⁵	5 ·10 ⁻³	50, 59, 66-68)
	68	0,019	13,8h	1,7·10 ⁵	5 ·10 ⁻⁸	6 ·10 ⁻⁷	
		0,19	52m	1,7·10 ⁶	5 ·10 ⁻⁹	6 ·10 ⁻⁸	
Ga	69	0,84	21m	7,2·10 ⁸	1 ·10 ⁻⁹	5 ·10 ⁻⁹	50, 52, 57, 67, 69)
	71	1,3	14,1h	1,1·10 ⁷	2 ·10 ⁻⁹	1,6·10 ⁻⁷	
Ge	74	0,20	82m	1,7·10 ⁶	5 ·10 ⁻⁹	1 ·10 ⁻⁷	
	76	0,021	12h	1,7·10 ⁵	1 ·10 ⁻⁷	8 ·10 ⁻⁶	
As	75	4,1	26,6h	3,3·10 ⁷	9 ·10 ⁻¹⁰	9 ·10 ⁻⁸	38, 47, 50, 59, 68, 67, 70-73)
Se	74	0,23	128d	1,7·10 ⁶	+1,7·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻³	73a)
	78	0,1	3,9m	7 ·10 ⁵	+5 ·10 ⁻⁷	7,5·10 ⁻⁷	
	80	0,25	18m	1,9·10 ⁶	4 ·10 ⁻⁹	2 ·10 ⁻⁸	
Br	79	1,5	4,5h	1,1·10 ⁷	1,0·10 ⁻⁹	5,7·10 ⁻⁸	52a, 53, 74-75)
		4,3	18m	3,2·10 ⁷	2,5·10 ⁻¹⁰	1,3·10 ⁻⁹	
	81	1,5	35,9h	1,1·10 ⁷	4,5·10 ⁻⁹	4,5·10 ⁻⁷	
Kr	84	0,057	4,4h	4,1·10 ⁵	4 ·10 ⁻⁹	1,9·10 ⁻⁷	
	86	0,01	78m	7,2·10 ⁴	1,3·10 ⁻⁸	2,3·10 ⁻⁷	
Rb	85	0,59	18,6d	4,2·10 ⁶	1,3·10 ⁻⁷	1,3·10 ⁻⁵	40, 42, 58, 76)
	87	0,033	17,8m	2,3·10 ⁵	3 ·10 ⁻⁸	1,2·10 ⁻⁷	
Sr	86	0,13	2,8h	8,8·10 ⁵	+1 ·10 ⁻⁷	3,5·10 ⁻⁶	38, 57, 58, 77)
	88	0,0041	51d	2,8·10 ⁴	4,5·10 ⁻⁵	4,5·10 ⁻³	
Y	89	1,3	64,2h	8,8·10 ⁸	8,0·10 ⁻⁹	8 ·10 ⁻⁷	
Zr	94	0,0016	63d	1,0·10 ⁴	3 ·10 ⁻⁴	3 ·10 ⁻²	78-79)
	96	0,0028	17h	1,9·10 ⁴	5 ·10 ⁻⁷	4,5·10 ⁻⁵	
Nb	93	1,1	6,6m	7,1·10 ⁸	4,5·10 ⁻⁹	8 ·10 ⁻³	
Mo	98	0,11	67h	7,0·10 ⁵	1,2·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁻⁵	68)
	100	0,019	14,6m	1,2·10 ⁵	3,2·10 ⁻⁸	1,3·10 ⁻⁷	
Ru	102	0,37	41d	2,3·10 ⁸	2,6·10 ⁻⁶	2,6·10 ⁻⁴	
	104	0,13	4,5h	8,1·10 ⁵	1,2·10 ⁻⁸	6,5·10 ⁻⁷	
Rh	103	12	4,4m	7,0·10 ⁷	1 ·10 ⁻¹⁰	1,8·10 ⁻¹⁰	80*, 80a)
	140		42s	8,2·10 ⁸	9 ·10 ⁻¹²	9 ·10 ⁻¹²	
Pd	108	2,9	13,6h	1,6·10 ⁷	1,2·10 ⁻⁹	1,1·10 ⁻⁷	69, 81)
	110	0,035	22m	1,9·10 ⁵	3,5·10 ⁻⁸	1,8·10 ⁻⁷	
Ag	107	15	2,3m	8,3·10 ⁷	8,3·10 ⁻¹¹	1 ·10 ⁻¹⁰	50, 58, 80*)
	109	1,4	270d	7,8·10 ⁶	1,6·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁴	
	53		24s	2,9·10 ⁸	2,5·10 ⁻¹¹	2,5·10 ⁻¹¹	
Cd	114	0,04	43d	2,1·10 ⁵	5 ·10 ⁻⁴	5 ·10 ⁻⁴	50, 57)
		0,32	53h	1,7·10 ⁶	4 ·10 ⁻⁸	4 ·10 ⁻⁶	
	116	0,11	2,9h	5,9·10 ⁵	1,6·10 ⁻⁸	6 ·10 ⁻⁷	

*) Bezeichnet Literaturangaben, in denen zerstörungsfreie Analysen beschrieben worden sind.

+) Empfindlichkeit, erreichbar durch γ -Zähler.

+) β - und γ -Zähler geben gleiche Empfindlichkeit.

- 35) P. Leveque u. H. Goenvec, Bull. Soc. chim. France 1955, 1213.
- 35a) G. J. Atchison u. W. H. Beamer, Analytic. Chem. 28, 237 [1956].
- 36) P. Albert, M. Caron u. G. Chaudron, Isotope Techniques Conf., Proc. Oxford 2 [1951].
- 37) P. R. Lewis, ebenda.
- 38) G. J. Atchison u. W. H. Beamer, Analytic. Chem. 24, 1812 [1952].
- 39) C. Fisher u. J. Beydon, Bull. Soc. chim. France 1953, C 102.
- 40) W. A. Brooksbank u. G. W. Leddicotte, J. physic. Chem. 57, 819 [1953].
- 41) R. C. Plumb u. R. H. Silverman, Nuclearonics 12, Nr. 12, 29 [1954].
- 42) G. W. Leddicotte u. S. A. Reynolds, Oak Ridge Nat. Lab. Rep., ORNL 1623 [1954].
- 43) A. A. Smales u. B. A. Loveridge, Analytica chim. Acta 13, 566 [1956].
- 44) R. Chauvin u. P. Lévêque, J. appl. Radiat. Isotop. 1, 115 [1956].
- 44a) S. E. Turner, Analytic. Chem. 28, 1457 [1956].
- 45) L. Reiffel u. C. A. Stone, J. Lab. clin. Med. 49, 286 [1957].
- 46) P. Albert, F. Montariol, R. Reich u. G. Chaudron, Radioisotope Conf., Proc., Oxford, Vortrag 56, 2 [1954].
- 47) A. Kohn, Rev. Metallurgie 48, 219 [1951].
- 48) K. Schmeiser u. D. Jerchel, diese Ztschr. 65, 490 [1953].
- 49) L. M. Foster u. C. D. Gaitanis, Analytic. Chem. 27, 1342 [1955].
- 50) A. Kant, J. P. Cali u. H. D. Thompson, ebenda 28, 1867 [1956].
- 51) J. A. James u. D. H. Richards, Nature [London] 177, 1230 [1956].
- 51a) W. Herr, Arch. Eisenhüttenwes. 26, 523 [1955].
- 52) G. T. Seaborg u. J. J. Livingood, J. Amer. chem. Soc. 60, 1784 [1938].
- 52a) K. Schmeiser u. D. Jerchel, diese Ztschr. 65, 366 [1953].
- 53) P. Daudel, Rev. sci. 23, 501 [1952].
- 54) M. Bance-Grillot u. E. Grillot, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 237, 171 [1953].
- 55) H. J. M. Bowen, J. Nucl. Energy 3, 18 [1956].
- 56) A. Moljk, R. W. P. Drever u. S. C. Curran, Nuclearonics 13, Nr. 2, 44 [1955].
- 57) W. A. Brooksbank, G. W. Leddicotte u. H. A. Mahlman, J. physic. Chem. 57, 815 [1953].
- 58) A. A. Smales, Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf, Vortrag 766, 9, 273 [1955].
- 59) G. H. Morrison u. J. F. Cosgrove, Analytic. Chem. 27, 810 [1955].
- 60) H. M. Clark u. R. T. Overman, U. S. Atomic Energy Commission Rep., MDCC 1329 [1947].
- 61) E. Rabinowicz, Proc. Physic. Soc., Sect. A 64, 939 [1951].
- 62) J. Debiesse, J. Challansonnet u. G. Neyret, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 232, 602 [1951].
- 63) A. A. Smales u. J. D. H. Wiseman, Nature [London] 175, 464 [1955].
- 64) A. A. Smales, D. Mapper u. A. J. Wood, Analyst 82, 75 [1957].
- 65) G. Szekely, Analytic. Chem. 26, 1500 [1954].
- 66) J. W. Jakovlev, Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf, Vortrag 632, 15, 54 [1955].
- 67) G. H. Morrison u. J. F. Cosgrove, Analytic. Chem. 28, 320 [1956].
- 68) F. Montariol, P. Albert u. G. Chaudron, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 235, 477 [1952].
- 69) H. Brown u. E. D. Goldberg, Science [New York] 109, 347 [1949].
- 70) A. A. Smales u. L. O. Brown, Chem. and Ind. 1950, 441.
- 71) H. Griffon u. J. Barbaud, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 232, 1455 [1951].
- 72) A. A. Smales u. B. D. Pate, Analyst 77, 188, 196 [1952]; Analytic. Chem. 24, 717 [1952].
- 73) J. A. James u. D. H. Richards, Nature [London] 175, 769 [1955]; Analytica chim. Acta [Amsterdam] 15, 118 [1956].
- 73a) U. Schindewolf u. J. R. Huizenga, Geochim. cosmochim. Acta [London], im Druck.
- 74) F. P. W. Wintringham, Analyst 75, 627 [1950].
- 75) H. F. Pfann, D. J. Salley u. H. Mark, J. Amer. chem. Soc. 66, 983 [1944].
- 76) A. A. Smales u. L. Salmon, Analyst 80, 37 [1955].
- 77) G. E. Harrison u. W. H. A. Raymond, J. Nucl. Energy 1, 290 [1955].

Element	Masse	barn	Halbwertszeit	Sättigaktivität	Nachweisgrenze b. Bestrahlung		Literatur
					10 h	6 min	
In	113	2,3	49d	$1,2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	50, 80*, 82-83, 83a)
	115	140	54m	$7,2 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	
Sn	120	0,046	27,5h	$2,3 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	
	122	0,0075	40m	$3,7 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	
	124	0,012	9,5m	$5,9 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	
Sb	121	3,4	2,8d	$1,6 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	50, 58, 66, 84*, 85)
	123	1,1	60d	$5,3 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-5}$	
Te	126	0,15	9,4h	$7,1 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	72a)
	128	0,0048	33d	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	
		0,041	74m	$1,9 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	
	130	0,076	25m	$3,6 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	
J	127	6,7	25m	$3,2 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	35a, 53, 86)
Xe	132	0,054	5,3d	$2,5 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	
	134	0,021	9,2h	$3,5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	
Cs	133	0,017	3,2h	$7,8 \cdot 10^4$	$+1,5 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	27*, 40, 42, 58, 76)
		26	2,3a	$1,2 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	
Ba	134	0,048	27h	$2,1 \cdot 10^5$	$+1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	77, 77a)
	138	0,43	85m	$1,9 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$	
La	139	8,1	40,2h	$3,5 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	
Ce	140	0,27	32d	$1,2 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	
	142	0,11	32h	$4,8 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-6}$	
Pr	141	11	19,3h	$4,7 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-8}$	
Nd	146	1,7	11,3d	$7,2 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-6}$	
	148	0,18	2h	$7,6 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$	
	150	0,16	12m	$6,8 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	
Sm	152	37	47h	$1,5 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-8}$	1, 36, 40, 66, 87-93)
	154	1,2	24m	$4,9 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-9}$	
Eu	151	670	9,3h	$2,6 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-10}$	
		3400	13a	$1,3 \cdot 10^{10}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	
Gd	158	1	18h	$3,8 \cdot 10^8$	$6,5 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	
	160	0,18	3,6m	$6,8 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	
Tb	159	44	73d	$1,7 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	
Dy	164	590	2,3h	$2,2 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	
Ho	165	64	27,2h	$2,3 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	
Er	168	0,54	9,4d	$1,8 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	
	170	1,4	7,5h	$4,6 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	
Tm	169	118	127d	$4,2 \cdot 10^8$	$9 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-7}$	
Yb	174	19	4,1d	$6,6 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	
	176	0,7	1,8h	$2,4 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$	
Lu	175	33	3,7h	$1,2 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	
	176	104	6,7d	$3,7 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-8}$	
Hf	178	20	19s	$6,8 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	35, 78)
	179	9	5,5h	$3,0 \cdot 10^7$	$+5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-6}$	
	180	4,6	46d	$1,5 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	
Ta	181	0,03	16,5m	$1 \cdot 10^5$	$+7 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	58, 94-98)
		19	112d	$6,3 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-6}$	
W	184	0,61	74d	$2 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	59)
	186	9,6	24h	$3 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	
Re	185	34	91h	$1,2 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	99, 99a)
	187	47	17h	$1,5 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	
Os	190	2,1	16d	$6,6 \cdot 10^6$	(10^{-5})	(10^{-3})	
	192	0,66	31,5h	$2,1 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	
Ir	191	100	1,45m	$3,1 \cdot 10^8$	$+1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	100)
		270	74,5d	$8,4 \cdot 10^8$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	
	193	80	19h	$2,5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-8}$	
Pt	196	0,2	18h	$6 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-6}$	
	198	0,29	31m	$8,8 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-8}$	
Au	197	98	2,7d	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-8}$	81, 99, 101-103)
Hg	196	4,4	65h	$1,4 \cdot 10^7$	$+1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	58)
	202	1,1	46d	$3,4 \cdot 10^6$	$+2,8 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	
	204	0,03	5,5m	$9,2 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	
Tl	203	3,2	3a	$9,5 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	50, 104)
	205	0,07	4,2m	$2,1 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$	
Pb	208	$3,1 \cdot 10^{-4}$	3,3h	$9,1 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	
Bi	209	0,019	5d	$5,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	50)
Th	232	7,4	23,5m	$1,9 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-8}$	44*, 105, 106, 106a)
U	235	0,25	12,8d ^{a)}	$6,2 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-5}$	38, 77a, 107-111, 111a, b)
		0,14	77h ^{b)}	$3,4 \cdot 10^5$	$+6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-5}$	
	238	2,7	23,5m ^{c)}	$6,9 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	
			2,3d ^{d)}	$6,9 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	

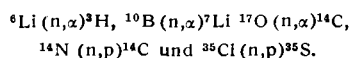
- 77a) H. Hamaguchi, G. W. Reed u. A. Turkevich, Geochim. cosmochim. Acta [London] 12, 337 [1957].
- 78) A. H. W. Aten, Nederl. Tijdschr. Naturkunde 10, 257 [1943].
- 79) J. E. Hudgens u. H. J. Dabagian, Nucleonics 10, Nr. 5, 25 [1952].
- 80) W. W. Meinke u. R. E. Anderson, Analytic. Chem. 25, 778 [1953].
- 80a) U. Schindewolf, in Vorbereitung.
- 81) E. A. Vincent u. A. A. Smales, Geochim. cosmochim. Acta [London] 9, 154 [1956].
- 82) J. E. Hudgens u. L. C. Nelson, Analytic. Chem. 24, 1472 [1952].
- 83) J. Hoste u. H. van der Bergh, Mikrochim. verein. Mikrochim. Acta 1956, 797.
- 83a) A. A. Smales, J. van Smit u. H. Irving, Analyst 82, 539, 549 [1957].
- 84) P. Sue, Bull. Soc. chim. France, Mém. 18, 90 [1951].
- 85) J. E. Hudgens u. P. J. Cali, Analytic. Chem. 24, 171 [1952].
- 86) G. Mayr, Nucleonics 12, Nr. 5, 58 [1954].
- 87) H. W. Kohn u. E. R. Tompkins, Oak Ridge Nat. Lab. Rep. ORNL 390 [1949].
- 88) G. Phillips u. F. W. Cornish, Atomic Energy Res. Est. Harwell Rep., AERE C/P 1276 [1954].
- 89) W. Bothe, Z. Naturforsch. 1, 173 [1946].
- 90) R. Lindener u. O. Peter, ebenda 1, 67 [1946].
- 91) B. H. Ketelle u. G. E. Boyd, J. Amer. chem. Soc. 69, 2800 [1947].
- 92) F. W. Cornish, Analytic. Chem. 24, 1231 [1952].
- 93) W. W. Meinke u. R. E. Anderson, Analytic. Chem. 26, 907 [1954].
- 94) J. V. P. Long, Analyst 76, 644 [1951].
- 95) G. G. Eichholz, Nucleonics 10, Nr. 12, 58 [1952].
- 96) J. Beydon u. C. Fisher, Analytica chim. Acta 8, 538 [1953].
- 97) A. Kohn, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 236, 1419 [1953].
- 98) G. W. Milner u. A. A. Smales, Atomic Energy Res. Est., Harwell Rep., AERE C/R 1311 [1954].
- 99) E. D. Goldberg u. H. Brown, Analytic. Chem. 22, 308 [1950].
- 99a) W. Herr u. E. Merz, Z. Naturforsch. 10a, 613 [1955].
- 100) R. u. K. Döpel, Physik. Z. 44, 261 [1943].
- 101) C. A. Tobias u. R. W. Dunn, Science [New York] 109, 109 [1949].
- 102) M. S. Freedman, J. chem. Physics 20, 1040 [1952].
- 103) R. W. Hummel, Analyst 82, 483 [1957].
- 104) C. J. Delbecq, L. E. Glendenin u. P. H. Yuster, Analytic. Chem. 25, 350 [1953].
- 105) E. N. Jenkins, Analyst 80, 301 [1955].
- 106) G. W. Leddicotte u. H. A. Mahlman, Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf, Vortrag 117, 8, 250 [1955].
- 106a) G. E. Bale, J. R. Huizenga u. H. A. Potratz, Science [Washington] 126, 612 [1957].
- 107) E. Broda, L. Kowarsky u. D. West, Proc. Cambridge philos. Soc. 44, 124 [1948].
- 108) A. A. Smales, Analyst 77, 778 [1952].
- 109) A. P. Seyfang u. A. A. Smales, Analyst 78, 394 [1953].
- 110) D. C. Stewart u. W. C. Bentley, Science [Washington] 120, 50 [1954].
- 111) G. W. Reed u. A. Turkevich, Nature [London] 176, 794 [1955].
- 111a) W. W. Happ u. J. L. Horwood, Science [Washington] 115, 622 [1952].
- 111b) K. H. Ebert, H. König u. H. Wänke, Z. Naturforsch. 12a, 763 [1957].

a, b) Analyse auf Uran durch Nachweis der Spaltprodukte ^{128}I , ^{140}Ba und ^{77}Te .

c) Durch Nachweis von ^{235}min ^{238}U .

d) Durch Nachweis von 23d ^{238}Np .

Nur bei einigen leichten Elementen, bei denen die Potentialschwelle niedriger ist, sind (n,p)- und (n, α)-Reaktionen möglich und sogar durch recht hohe Reaktionswahrscheinlichkeiten gegenüber Neutroneneinfangsreaktionen begünstigt:



Die Reaktionsquerschnitte sind 945, 4000, 0,5, 1,76 und 0,2 barn. Eine Reaktion, einmalig für Uran (^{235}U), ist die Kernspaltung mit thermischen Neutronen, die einen Wirkungsquerschnitt von 590 barn hat.

Bei diesen drei Reaktionsarten interessieren wir uns nicht für die bei der Kernumwandlung entstandenen Isotope,

sondern nur für die dabei mit hoher Energie herausgeschleuderten schweren Teilchen, nämlich Wasserstoff-Kerne, Helium-Kerne und Bruchstücke der Uran-Spaltung. Diese können mit speziellen Zählern, die nicht auf Neutronen und γ -Strahlen ansprechen, während der Neutronenbestrahlung gezählt werden. Da die Reichweite der geladenen schweren Partikel nur sehr gering ist, können selbstverständlich nur dünne Proben der Analyse unterworfen werden. Als Strahlungsdetektoren dienen Ionisationskammern oder Szintillationszähler mit sehr dünnem Natriumjodid-Kristall oder einem Zinksulfid-Schirm. Die zu untersuchende Substanz wird in der Ionisationskammer oder sehr dicht unter dem Szintillationszähler direkt dem Neutronenfluß ausgesetzt. Der Null-Effekt dieser Zähler, selbst in der Gegenwart starker Ra-Be-Quellen, kann sehr niedrig gehalten werden, da sie auf Neutronen und γ -Strahlen sehr wenig ansprechen und darüber hinaus deren störende Impulse elektrisch durch entsprechende Diskrimination herausgeschnitten werden können. Ebenso kann auch gegen die α -Teilchen des Urans diskriminiert werden, wenn die sehr viel energiereicheren Spaltprodukte nachgewiesen werden sollen.

An Stelle von Zählgeräten können auch photographische Platten zum Nachweis der schweren Teilchen benutzt werden. Die zu untersuchende Substanz wird auf eine Kernphotoplatte gelegt und mit Neutronen bestrahlt. Protonen, α -Teilchen und die Kernspaltstücke des Urans hinterlassen auf den Platten charakteristische Spuren, die nach dem Entwickeln der Platten sichtbar werden. Durch Auszählen der Spuren oder Schwärzungsmessung der Platte mit einem Photometer kann man nach Vergleich mit einem Standard Rückschlüsse auf die Konzentration der betrachteten Elemente ziehen. Mikroskopisches Auszählen hat den zusätzlichen Vorteil, aus der Länge der Spuren zwischen α -Teilchen, Protonen und Spaltbruchstücken unterscheiden zu können.

β - und γ -Strahlen hinterlassen auf den desensibilisierten Kernphotoplaten keine Spuren. Mit diesen Methoden wurden Li^{112-116, 123}), B^{86, 117-119, 123}) und U^{120-123 a)} nachgewiesen oder die Isotopenzusammensetzung dieser Elemente bestimmt.

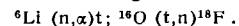
Weitere Möglichkeiten der Analyse mit Neutronen

Die Konzentration einiger Elemente mit sehr hohem Neutronen-Einfangquerschnitt (Li, B, Cd, Sm, Eu, Gd, Dy) können gerade durch diese Eigenschaft bestimmt werden. Man mißt hier mit einem Neutronenzähler die durch die Probe verursachte Abnahme des Neutronenflusses einer schwachen Neutronen-Quelle, welche proportional der Konzentration der genannten Elemente ist. Die Empfindlichkeit dieser Methoden ist nicht sehr groß und es können etwa mg-Mengen nachgewiesen werden. Außerdem ist sie natürlich nicht spezifisch für ein Element. Analysen dieser Art wur-

den für Li¹²⁴), B¹²⁵⁻¹²⁸), Cd¹²⁴) und einige Seltene Erden¹²⁹) beschrieben.

Die Neutronen bremsende Wirkung von Wasserstoff kann zu seiner Konzentrationsbestimmung benutzt werden, indem die Probe mit schnellen Neutronen bestrahlt wird, und mit einem Neutronenzähler langsame Neutronen, deren Fluß der Wasserstoff-Konzentration proportional ist, gezählt werden¹³⁰).

Eine weitere Nachweismöglichkeit für Lithium oder Sauerstoff ist durch die folgende Reaktion angedeutet:



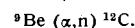
Die Reaktion zwischen einem Neutron und einem ${}^6\text{Li}$ -Kern liefert einen schnellen Tritium-Kern, der mit Sauerstoff reagiert und radioaktives Fluor (112 min Halbwertszeit) bildet. Diese Reaktion wurde zur Sauerstoff-Bestimmung in Beryllium-Metall herangezogen¹³¹).

Die Aktivierungsanalyse, die wegen der sehr kleinen Neutronen-Einfangquerschnitte oder extrem langer oder kurzer Halbwertszeiten der durch Neutroneneinfang gebildeten Isotope nicht auf Wasserstoff, Lithium, Bor, Sauerstoff und Stickstoff anwendbar ist, wird durch die in den letzten zwei Kapiteln erwähnten Möglichkeiten wertvoll ergänzt.

Zum Abschluß sei auf einige Arbeiten, die sich allgemein mit Aktivierungsanalysen beschäftigen, hingewiesen¹³²⁻¹³⁴).

Neutronenquellen

Die klassischen und auch heute noch im Laboratorium benutzten Neutronen-Quellen sind die Radium-Beryllium- und Polonium-Beryllium-Präparate. Die der Neutronenbildung zugrunde liegende Reaktion ist



Eine andere leichte und bequem zu handhabende Neutronen-Quelle ist das Antimon-Beryllium-Präparat. Die γ -Strahlung von ${}^{124}\text{Sb}$ ist hart genug, um ein Neutron aus dem Beryllium-Kern herauszuschlagen. In höherer Ausbeute können Neutronen durch Kernreaktionen mit künstlich beschleunigten Teilchen erhalten werden: Beschuß von Deuterium oder Tritium mit 100–200 KeV Deuteronen oder von Beryllium oder Lithium mit > 8 MeV Deuteronen. Die besten, ausgiebigsten und auch relativ billigsten Neutronenquellen sind die Kernreaktoren. Tabelle 2 gibt einen Überblick über verschiedene Neutronen-Quellen.

Neutronen-Quelle	thermischer Neutronenfluß
Ra-Be-Präparat, 1 Curie	$10^5 \text{ n sec}^{-1}\text{cm}^{-2}$
Sb-Be-Präparat, 1 Curie	10^4
van de Graaff, 100 μAmp , 1 MeV	
Deuteronen auf Beryllium	10^7
Cyclotron, 100 μAmp , 14 MeV	
Deuteronen auf Beryllium	10^9
Kernreaktoren	10^8-10^{14}

Tabelle 2

Dr. W. W. Meinke sei herzlich für Anregungen und Hilfe sowie für anregende Diskussionen gedankt. Die Vorbereitungen für diese zusammenfassende Darstellung wurden von der US Atomic Energy Commission unterstützt.

Eingegangen am 8. Oktober 1957 [A 844]

- ¹¹²) E. Glöckauf, K. H. Barker u. S. P. Kitt, Discuss. Faraday Soc. 7, 199 [1949].
¹¹³) E. Picciotto u. M. van Styvendael, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 232, 855 [1951].
¹¹⁴) P. Janssens, ebenda 232, 825 [1951].
¹¹⁵) W. Herr, Z. Naturforsch. 8a, 305 [1953].
¹¹⁶) L. Kaplan u. K. E. Wilzbach, Analytic. Chem. 26, 1797 [1954].
¹¹⁷) G. Mayr, H. D. Bruner u. M. Brucer, Nucleonics 11, Nr. 10, 21 [1953].
¹¹⁸) M. Hillert, Nature [London] 168, 39 [1951].
¹¹⁹) H. Faraggi, A. Kohn u. J. Doumer, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 235, 714 [1952].
¹²⁰) U. Facchini u. L. Orsoni, Nuovo Cimento 6, 241 [1949].
¹²¹) R. L. Macklin u. J. H. Lykins, J. chem. Physics 19, 844 [1951].
¹²²) I. Curie u. H. Faraggi, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 232, 959 [1951].
¹²³) U. Monse u. H. Wanke, Z. Naturforsch. 10a, 667 [1955].
^{123a}) D. C. Stewart u. W. C. Bentley, Science [Washington] 120, 50 [1954].

- ¹²⁴) P. Sue u. J. Martelli, Bull. Soc. chim. France 1946, 410.
¹²⁵) R. Walker, U. S. Atomic Energy Commission Rep., MDCC 362 [1946].
¹²⁶) J. Martelli u. P. Sue, Bull. Soc. chim. France 1946, 103.
¹²⁷) J. Govaerts, Experientia 6, 459 [1950].
¹²⁸) M. Green u. G. R. Martin, Trans. Faraday Soc. 48, 416 [1952].
¹²⁹) I. H. Ford u. E. E. Picciotto, Nuovo Cimento 9, 141 [1952].
¹³⁰) D. J. Belcher, T. R. Cuykendall u. H. S. Sack, Nucleonics 8, Nr. 4, 78 [1951].
¹³¹) R. G. Osmund u. A. A. Smales, Analytica chim. Acta 10, 11 [1954].
¹³²) E. Broda u. T. Schönfeld: Radiochem. Methh. in d. Mikrochemie, Handb. d. Mikrochem. Methh., herausgeg. v. F. Hecht u. M. K. Zacherl, Springer Verlag, Wien 1955; T. Schönfeld u. E. Broda, Atompraxis 3, 217 [1957].
¹³³) A. A. Smales, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 10, 83 [1956].
¹³⁴) W. W. Meinke, Science [Washington] 121, 177 [1955]; Analytic. Chem. 28, 736 [1956]; W. W. Meinke u. R. Maddock, ebenda 29, 1171 [1957].