

# Entwicklungsstand und Bedeutung der Aktivierungsanalyse

Von Viliam Krivan[\*]

Die Aktivierungsanalyse ist eine der bedeutendsten Methoden für die Spurenanalyse der Elemente und Isotope. Ein besonderer Vorteil der Aktivierungsanalyse ist, daß sie simultane Multielementbestimmungen mit sehr hohen Nachweisvermögen ermöglicht, die für viele Elemente noch unterhalb des ppb-Bereiches liegen. Bei einigen Elementen können noch Mengen in der Größenordnung  $10^{-14}$  bis  $10^{-15}$  g bestimmt werden. Bei der Aktivierungsanalyse fallen einige Quellen systematischer Fehler, hauptsächlich die durch den Blindwert verursachten, weg, die sich bei allen anderen spurenanalytischen Verfahren auswirken. Als Nachteil kann sich der Umgang mit Radioaktivität, die Abhängigkeit von Großgeräten für Bestrahlungen sowie die manchmal notwendige lange Bestrahlungs- und Abklingzeit erweisen. Wegen ihrer Leistungsfähigkeit findet die Aktivierungsanalyse Anwendung auf allen Gebieten, wo kleinste Elementmengen relevant sind, von der Werkstoffforschung über die Medizin bis zur Archäologie. Eine Steigerung der Leistungsfähigkeit und Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten liegt in der Entwicklung neuer Bestrahlungsquellen, Aktivierungstechniken, Meßsysteme und Trennverfahren.

## 1. Einleitung

Kenntnisse über Vorkommen und Gehalt an Spurenelementen sind heute z. B. in Medizin und Umweltforschung sowie den Bio-, Geo- und Werkstoffwissenschaften<sup>[1-5]</sup> eine unumgängliche Voraussetzung für die eigentlichen Untersuchungen. In vielen Industriezweigen ist die Spurenanalyse der Elemente bereits zur Routine geworden.

Die Aktivierungsanalyse spielte in der Spurenanalyse der Elemente immer eine große Rolle. Nach der stürmischen Entwicklung in den Nachkriegsjahren war die Attraktivität und Bedeutung der Aktivierungsanalyse zunächst hauptsächlich in ihrem einzigartigen Nachweisvermögen für zahlreiche Elemente begründet. Die Einführung hochauflösender Ge(Li)-Detektoren Mitte der sechziger Jahre ermöglichte dann die instrumentelle Multielementanalyse.

In den sechziger und siebziger Jahren wurden neben der Aktivierungsanalyse leistungsstarke atomspektroskopische und andere Bestimmungsverfahren entwickelt, die sich zum Teil durch vergleichbare Nachweisvermögen auszeichnen. Erst seit mehrere nachweisstarke Verfahren existieren, kann geprüft werden, wie zuverlässig die spurenanalytischen Ergebnisse wirklich sind. Vergleiche der mit mehreren Verfahren gewonnenen Analyseergebnisse, vor allem aber die Ergebnisse zahlreicher Ringuntersuchungen<sup>[6-8]</sup>, lassen die Grenzen aller dieser Verfahren erkennen: Je niedriger die zu bestimmenden Gehalte liegen, desto mehr weichen die Ergebnisse der einzelnen Laboratorien vom Mittelwert der Gesamtheit oder vom „wahren“ Wert ab. Im ppb-Bereich und darunter sind Abweichungen um mehrere Größenordnungen keine Seltenheit.

Das Hauptproblem der Spurenanalyse der Elemente ist demnach zweifellos das der Richtigkeit, d. h. das Problem der systematischen Fehler und ihrer Ausschaltung. Kriterien wie Nachweisvermögen, Genauigkeit, finanzieller und personeller Aufwand sind nach wie vor sehr wichtig, doch ist es letztlich entscheidend, wie gut sich die Quellen systematischer

Fehler überschauen und eliminieren lassen. Die auf unrichtigen Analysenergebnissen basierenden Fehlschlüsse können zu weitreichenden Konsequenzen führen. Die Verschwendung von großen finanziellen und personellen Mitteln wäre dabei noch nicht einmal das größte Übel. "Unfortunately, too many situations exist in which the price of some analytical errors, no matter how infrequent, is measured in lives, and is therefore unacceptable" – so hat *Hirschfeld* die Situation charakterisiert<sup>[9]</sup>.

Gerade mit diesen Problemen hängt die wieder zunehmende Bedeutung der Aktivierungsanalyse zusammen, denn eine ihrer Besonderheiten liegt darin, daß einige Quellen systematischer Fehler wegfallen, die sich bei allen anderen Verfahren auswirken. Abgesehen davon läßt sich eine Reihe spurenanalytischer Probleme nur aktivierungsanalytisch lösen, z. B. die Bestimmung von Sauerstoff im unteren ppb-Bereich. Wenn auch die große Bedeutung der Aktivierungsanalyse unumstritten ist, darf man sie doch nur als eines von mehreren unentbehrlichen Werkzeugen der modernen Elementanalytik betrachten.

## 2. Das Prinzip der Aktivierungsanalyse

Die Aktivierungsanalyse (Standardwerke siehe <sup>[10-15]</sup>) ist eine Methode der Element- und Isotopenanalyse. Sie beruht auf der Umwandlung der stabilen Nuklide der zu bestimmenden Elemente in radioaktive Nuklide des gleichen Elements oder benachbarter Elemente (Unterschied der Ordnungszahl bis  $\pm 2$ ). Diese Kernreaktionen werden durch Bestrahlung der Probe mit Neutronen, geladenen Teilchen oder Photonen hervorgerufen. Das durch eine Kernreaktion produzierte Indikator-Radionuklid zerfällt mit bekannter Halbwertszeit und sendet dabei charakteristische radioaktive Strahlen aus. Über diese beiden Eigenschaften werden die Indikator-Radionuklide identifiziert und unter Berücksichtigung der relevanten Reaktionsarten, die der Aktivierung zugrundeliegen, den stabilen Ausgangsnukliden der entsprechenden Elemente zugeordnet. Die quantitative Bestimmung basiert auf der Proportionalität zwischen der Elementmenge und der Aktivität des gebildeten Indikator-Radionuklids. Nach der Bestrahlung wird die Probe

[\*] Prof. Dr. V. Krivan  
Sektion Analytik und Höchstreinigung der Universität  
Oberer Eselsberg N-26, D-7900 Ulm

entweder direkt gemessen (instrumentelle Aktivierungsanalyse), oder es werden vor der Messung radiochemische Trennungen durchgeführt (radiochemische Aktivierungsanalyse). Die wichtigsten Schritte einer Aktivierungsanalyse sind in Abbildung 1 dargestellt.

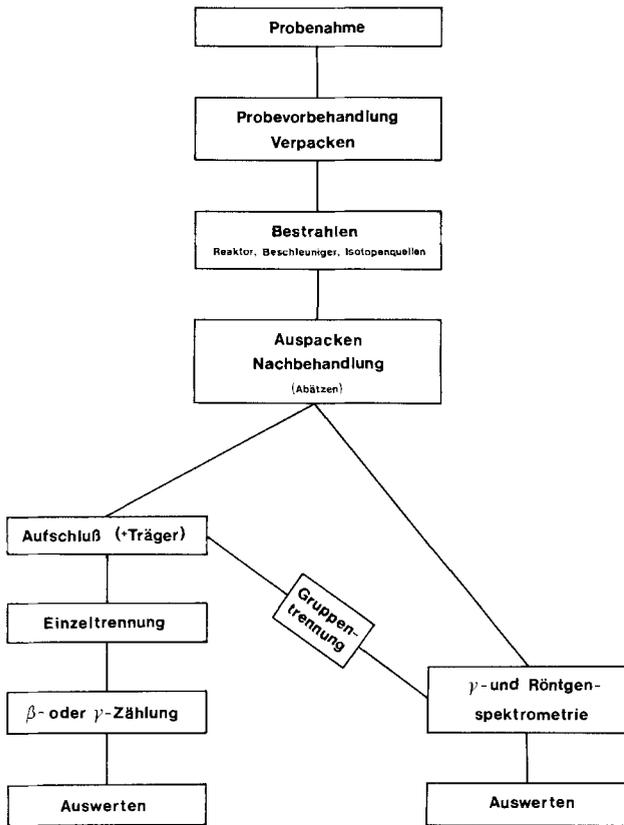


Abb. 1. Durchführung einer Aktivierungsanalyse, schematisch.

Den Zusammenhang zwischen der produzierten Aktivität des Indikator-Radionuklids, der Menge des zu bestimmenden Elements sowie den Aktivierungs- und Zerfallsparametern gibt die Aktivierungsgleichung wieder:

$$A = \Phi \sigma (m/A_r) h N_A (1 - e^{-0.693 t_B / t_{1/2}}) \quad (1)$$

wobei  $A$  die Aktivität des Indikator-Radionuklids (Zerfälle/s) ist,  $\Phi$  der Fluß der Projektile pro  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ,  $\sigma$  der Aktivierungswirkungsquerschnitt in  $\text{cm}^2$ ,  $m$  die Menge des interessierenden Elements in g,  $A_r$  das Atomgewicht des Elements,  $h$  die relative Häufigkeit des aktivierbaren Nuklids,  $N_A$  die Avogadro'sche Zahl,  $t_B$  die Bestrahlungsdauer und  $t_{1/2}$  die Halbwertszeit des Indikator-Radionuklids.

Entscheidend für die analytische Empfindlichkeit einer Kernreaktion ist das Produkt  $\Phi \sigma$ . Der in Klammern eingeschlossene Sättigungsfaktor trägt dem Zerfall der produzierten radioaktiven Kerne während der Bestrahlungsdauer Rechnung. Abbildung 2 zeigt ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Aktivität vom Bestrahlungsbeginn bis zur Durchführung der Messung.

Die durch Beziehung (1) gegebene Form der Aktivierungsgleichung gilt nur für den Fall, daß dem Projektil-Fluß  $\Phi$  und dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  diskrete Werte zugeschrieben werden können, wie z. B. bei der Aktivierung mit thermischen Reaktorneutronen oder 14 MeV-Neutronen. Muß die Energie- und Winkelverteilung der Projektile berücksichtigt werden,

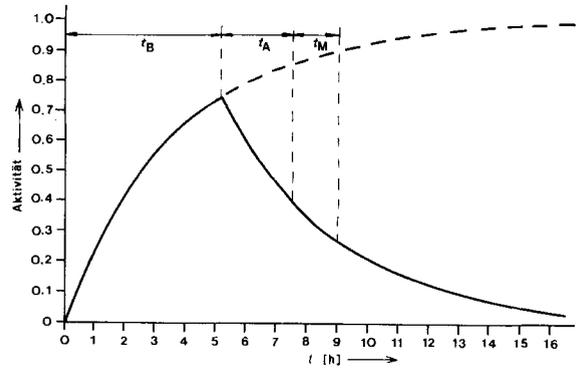


Abb. 2. Radioaktivität von  $^{56}\text{Mn}$  ( $t_{1/2} = 2.58 \text{ h}$ ) während und nach der Bestrahlung. Die Aktivität ist in willkürlichen Einheiten angegeben.  $t_B$  = Bestrahlungsdauer,  $t_A$  = Abklingzeit,  $t_M$  = Meßzeit.

wie z. B. bei Cyclotron-erzeugten schnellen Neutronen und Bremsstrahlungs-Photonen, wird das Produkt dieser beiden Größen über das gesamte Projektilspektrum und über den bei der Aktivierung relevanten Winkel integriert.

Neben der Aktivierung ist auch der spezifische Nachweis des Indikator-Radionuklids für die Aktivierungsanalyse von prinzipieller Bedeutung. Die möglichen Zerfallsprozesse und die Arten der dabei ausgesandten Strahlung, die mehrere meßtechnische Möglichkeiten für den Nachweis bieten (siehe Abschnitt 4), sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Nicht berücksichtigt in der Zusammenstellung wurde der  $\alpha$ -Zerfall, der nur bei Kernen mit  $Z > 83$  bevorzugt ist.

Die  $\beta$ -Strahlen lassen sich sehr einfach nachweisen; allerdings ermöglichen sie aufgrund ihres kontinuierlichen Spektrums einen spezifischen Nachweis eines Radionuklids normalerweise nur in Verbindung mit radiochemischen Trennungen. Im Gegensatz zu  $\beta$ -Strahlen zeichnen sich die  $\gamma$ -Quanten durch diskrete Energie aus, die für jeden Kern charakteristische Werte aufweist. Hierauf basiert die Gammaskopmetrie – das heute wichtigste Meßverfahren der instrumentellen Aktivierungsanalyse. Von meßtechnischer Bedeutung sind auch die charakteristischen Röntgenstrahlen, die als Begleiterscheinung bei jedem Elektroneneinfang und internen Konversionsprozeß auftreten.

Die quantitative Bestimmung kann entweder nach der absoluten oder relativen (komparativen) Methode ausgeführt werden.

Bei der absoluten Methode<sup>[16–18]</sup> wird die unbekannte Menge des Elements aus der mit einem absolut geeichten Gammaskopmetrier gemessenen Aktivität und den Aktivierungs- und Zerfallsparametern nach Gleichung (1) ermittelt. Dabei ist allerdings, hauptsächlich durch Unsicherheit der verwendeten Kerndaten<sup>[19]</sup>, das Einschleppen beträchtlicher systematischer Fehler möglich. Deshalb ist dieses Verfahren mit großer Zurückhaltung anzuwenden.

Aus diesen Gründen wird in der Praxis überwiegend die zeitaufwendigere relative Methode benutzt, bei der man die Probe zusammen mit einem Standard für jedes Element bestrahlt und anschließend mißt. Die unbekannte Menge der zu bestimmenden Komponente wird aus dem Verhältnis der Aktivitäten von Standard und Probe ermittelt. Die Standards können entweder synthetisch aus reinen Stoffen hergestellt werden oder sind gleichartige Proben bekannter Zusammensetzung. Dabei ist die genaue Kenntnis der experimentellen

Tabelle 1. Mögliche Zerfallsprozesse der Indikator-Radionuklide und Arten der dabei ausgesandten Strahlung.

Zerfalls- prozeß	mit/ohne $\gamma$ -Zerfall	Teilchen	Mögliche Arten der ausgesandten Strahlung Photonen
${}^A_ZX \xrightarrow{\beta^-} {}^A_{Z-1}X + \beta^- + \bar{\nu}$	ohne $\gamma$ mit $\gamma$	$\beta$ -Strahlung ( $e^-$ ) mit kontinuierlicher Energie $\beta$ -Strahlung ( $e^-$ ) mit kontinuierlicher Energie monoenergetische Konversionselektronen ( $e^-$ ) von $\gamma$	Bremsstrahlung kontinuierlicher Energie von $\beta^-$ monoenergetische $\gamma$ -Strahlung charakteristische Röntgenstrahlung von Konversionselektronen Bremsstrahlung kontinuierlicher Energie von Konversionselektronen und $\beta^-$
${}^A_ZX \xrightarrow{\beta^+} {}^A_{Z+1}X + \beta^+ + \nu$	ohne $\gamma$ mit $\gamma$	$\beta$ -Strahlung ( $e^+$ ) mit kontinuierlicher Energie $\beta$ -Strahlung ( $e^+$ ) mit kontinuierlicher Energie monoenergetische Konversionselektronen ( $e^-$ ) von $\gamma$	0,511 MeV-Vernichtungsstrahlung Bremsstrahlung kontinuierlicher Energie von $\beta^+$ monoenergetische $\gamma$ -Strahlung 0,511 MeV-Vernichtungsstrahlung charakteristische Röntgenstrahlung von Konversionselektronen Bremsstrahlung kontinuierlicher Energie von Konversionselektronen und $\beta^+$
Elektroneneinfang ${}^A_ZX + e^- \rightarrow {}^A_{Z-1}X + \nu$	ohne $\gamma$ mit $\gamma$	keine monoenergetische Konversionselektronen ( $e^-$ ) von $\gamma$	charakteristische Röntgenstrahlen vom Elektroneneinfang monoenergetische $\gamma$ -Strahlung charakteristische Röntgenstrahlung von Elektroneneinfang und Konversionselektronen Bremsstrahlung kontinuierlicher Energie von Konversionselektronen
Isomere Umwandlung ${}^A_ZX \rightarrow {}^A_ZX + \gamma$ (verzögerte Abgabe von Anregungsenergie)	nur mit $\gamma$	monoenergetische Konversionselektronen von $\gamma$	monoenergetische $\gamma$ -Strahlung charakteristische Röntgenstrahlung von Konversionselektronen Bremsstrahlung kontinuierlicher Energie von Konversionselektronen

Parameter, wie etwa Fluß der Projektile und Wirkungsgrad des Meßsystems, nicht erforderlich.

Speziell in der Neutronenaktivierungsanalyse setzt sich immer mehr das zeitsparende Monostandardverfahren<sup>[20-23]</sup> durch, bei dem für die Bestimmung aller in Frage kommenden Elemente nur ein Element, z.B. Co, Au, Ru oder Zr, als Standard bestrahlt und gemessen wird, nachdem man vorher das Verhältnis der spezifischen Aktivität von Standard-Element und jedem der interessierenden Elemente, die k-Faktoren, experimentell bestimmt hat.

Schließlich kann man auch eines der Matrixelemente der Probe selbst als Standard verwenden<sup>[24-26]</sup>, wenn geeignete Radionuklide bei der Aktivierung produziert werden.

### 3. Charakteristische Merkmale der Aktivierungsanalyse

Die Elementanalytik verfügt heute über eine stattliche Anzahl leistungsstarker Bestimmungsprinzipien, die entweder als instrumentelle Direktverfahren oder als mit Aufschluß, Trennung und gegebenenfalls anderen Operationen kombinierte Verfahren („Verbundverfahren“) angewendet werden.

Die spurenanalytischen Direktverfahren, z.B. die optische Emissionsspektroskopie mit Funken- und Bogenanregung, die Röntgenspektroskopie und die Festkörpermassenspektroskopie, lassen sich im allgemeinen – je nach Methode und Art von Matrix- und Spurenelement – bis zur Größenordnung der Gehalte von 10 bis 0.1 ppm anwenden.

In diesem Konzentrationsbereich und darunter sind gegenwärtig die Verbundverfahren das tragende methodische Gerüst

der Spurenanalyse. Das Problem bei den Verbundverfahren besteht darin, die  $\mu\text{g}$ -,  $\text{ng}$ - und  $\text{pg}$ -Mengen der zu bestimmenden Spurenelemente über alle Schritte von der Probenahme bis zur Detektion ohne Einschleppen von systematischen Fehlern zu überführen. Die systematischen Fehler umfassen Blindwerte und Verluste.

Durch den Blindwert, der weitgehend von der allgegenwärtigen Konzentration des jeweiligen Elements abhängt, sind der Spurenanalyse der Elemente prinzipielle Grenzen gesetzt. Der Blindwert legt die jeweiligen Nachweisgrenzen fest; bei kleinen Gehalten wird er zum dominierenden Faktor der Richtigkeit. Nach neueren Erfahrungen<sup>[27, 28]</sup> können richtige Ergebnisse in der extremen Spurenanalyse nur durch sehr aufwendige Maßnahmen zur Reduzierung des Blindwertes (Durchführung der Experimente in staubfreien Räumen und Werkbänken, Verwendung speziell gereinigter Reagentien u. a.) erhalten werden, wie das z.B. in analytischen Laboratorien des National Bureau of Standards in Gaithersburg (USA)<sup>[27]</sup> und im Laboratorium für Reinstoffe am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Schwäbisch Gmünd<sup>[29]</sup> praktiziert wird. Dies gilt für alle Verbundverfahren unabhängig vom Bestimmungsprinzip.

In bezug auf den Blindwert nimmt die Aktivierungsanalyse eine Sonderstellung ein, und dies auch dann, wenn radiochemische Trennungen erforderlich sind. Je nach Probenart werden die Blindwerte nahezu ganz oder mindestens zu einem wesentlichen Teil ausgeschaltet. Dies scheint gegenwärtig der bedeutendste Vorteil der Aktivierungsanalyse zu sein.

Bei der Analyse fester kompakter Proben entfallen die Blindwertprobleme praktisch vollständig. Beispielsweise wird bei einer Metallprobe die Oberflächenkontamination, die während der Vorbehandlung und Bestrahlung zustande kommen

kann, nach der Bestrahlung durch Abätzen beseitigt (Abb. 1). Allerdings muß dabei die Möglichkeit der bevorzugten Ab- oder Anreicherung des fraglichen Spurenelementes berücksichtigt werden<sup>[30]</sup>. Nach der Bestrahlung ist keine Kontamination mehr möglich; man gibt bei der radiochemischen Aktivierungsanalyse beim Aufschluß der Probe sogar inaktive Träger (1–10 mg) zu, um die radiochemischen Operationen besser ausführen zu können.

Bei nicht ätzbaren Proben, wie Umwelt- und biologischen Proben, können zwar nicht alle Blindwertquellen ausgeschaltet werden, doch entfällt eine der wichtigsten – die Kontamination durch Reagentien, die für den Aufschluß und die Trennung verwendet werden. Mögliche Kontamination und Verluste während der Probenahme, -lagerung und -vorbehandlung müssen auch bei Anwendung der Aktivierungsanalyse berücksichtigt werden. Hinzu kommt die Möglichkeit einer Kontamination durch die Bestrahlungsampulle<sup>[31]</sup>.

Von allen spurenanalytischen Bestimmungsverfahren besitzt dadurch die Aktivierungsanalyse die besten Voraussetzungen, auch im extremen Gehaltsbereich, d. h. im ppb-Bereich und darunter, richtige Resultate zu liefern.

Ein anderes hervorhebenswertes Merkmal der Aktivierungsanalyse ist ihr hohes Nachweisvermögen. Sie ist für eine große Anzahl von Elementen das nachweisstärkste Verfahren. Berücksichtigt man alle Arten der Aktivierung, der Trennung der Indikator-Radionuklide und der Aktivitätsmessung sowie die Möglichkeit, auch kurzlebige Indikator-Radionuklide zu verwenden, so läßt sich, wenn der Aufwand zu rechtfertigen ist, praktisch jedes in der Natur vorkommende Element im ng- bzw. ppb-Bereich bestimmen (siehe Abschnitt 4). Zugleich ist ein hohes Maß an Selektivität dadurch gewährleistet, daß die Indikator-Radionuklide durch zwei charakteristische Eigenschaften positiv identifiziert werden können: durch die Gamma- oder Röntgenlinien und durch die Halbwertszeiten. Kein anderes Analysenverfahren bietet eine solche Kombination entscheidender Vorteile für den extremen Bestimmungsbereich.

Die Aktivierungsanalyse als typisches Multielementverfahren läßt sich außerdem sogar zerstörungsfrei durchführen, was von Bedeutung ist, wenn wenig Probenmaterial zur Verfügung steht. Allerdings kann sich diese „Zerstörungsfreiheit“ ausschließlich auf die Elementzusammensetzung beziehen, nicht aber auf Struktur und Eigenschaften des bestrahlten Materials. Unsere Erfahrung mit der Aktivierungsanalyse mit Reaktorneutronen, Cyclotron-erzeugten schnellen Neutronen und geladenen Teilchen zeigt, daß Gehalte  $<0.1$  ppm mit herkömmlicher hochauflösender Gammaskopie instrumentell nur selten zuverlässig bestimmbar sind. Bei den anderen instrumentellen Multielementverfahren ist das Nachweisvermögen etwa ebenso groß (Festkörpermassenspektroskopie) oder um zwei bis drei Größenordnungen schlechter (direkte optische Emissionsspektroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse) als bei der Aktivierungsanalyse. In speziellen Fällen kann entscheidend sein, daß sich die aktivierungsanalytischen Verfahren außer für „Bulk-“ auch für die Mikrolokal- und Oberflächenanalyse sowie in situ und in vivo anwenden lassen.

Wie jedes andere Verfahren hat jedoch auch die Aktivierungsanalyse ihre Probleme und Grenzen. Da bei der Aktivierungsanalyse die Informationen auf dem Weg über Kernprozesse und -eigenschaften gewonnen werden, sind analytische Aussagen nur über Elemente und Isotope möglich, nicht aber

über die chemische Form, in der die Elemente vorliegen, es sei denn, man würde die schwierig zu behandelnden Szilard-Chalmers-Reaktionen analytisch verwerten<sup>[32]</sup>.

Nachteilig wirkt sich aus, daß man bei nachweisstarken Aktivierungsverfahren auf Großgeräte angewiesen ist, die entweder in Kernforschungszentren zu benutzen sind oder mit relativ hohen Investitionen beschafft werden müssen. Das letztere ist immer häufiger der Fall, obwohl der Bestrahlungsdienst in Kernforschungszentren, insbesondere an Kernreaktoren, für auswärtige Interessenten im allgemeinen gut organisiert ist.

Der Umgang mit radioaktivem Material erschwert zweifellos das Experimentieren. Manchmal sind lange Bestrahlungs- und Abklingzeiten (bis zu einigen Wochen) notwendig, um das gewünschte Nachweisvermögen zu erreichen bzw. um die Probe weiter bearbeiten zu können, so daß sich die Auswertung entsprechend lange verzögert.

Die Kosten der Aktivierungsanalyse hängen weitgehend von der Bestrahlungsquelle und vom Zeitaufwand (instrumentelle oder radiochemische Durchführung) ab. Die gewünschte Genauigkeit sowie die Anzahl der zu bestimmenden Elemente und der Proben fällt ebenfalls ins Gewicht. Kann man die Bestrahlung an einem Kernreaktor durchführen, so können die Kosten, z. B. für eine instrumentelle Multielementanalyse von Gesteinen<sup>[33]</sup>, bei nur etwa 15 DM pro Element und Probe liegen. Bei Bestrahlungen an größeren Beschleunigern ist die Bestrahlungszeit ausschlaggebend für die Kosten (bis 500 DM/h). Die besondere Leistungsfähigkeit der Aktivierungsanalyse muß also unter Umständen teuer bezahlt werden.

#### 4. Aktivierung

Die Quellen der für die Aktivierungsanalyse brauchbaren Projektile und deren wichtigste Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Drei Faktoren sind bei den Projektilen für die Aktivierung von entscheidender Bedeutung: Art, Energie und Intensität. Nach ihrer Art können die Projektile in drei Gruppen eingeteilt werden: Neutronen, geladene Teilchen und Photonen. Durch die Art der Geschoßteilchen ist die analytische Reaktion und das Indikator-Radionuklid bestimmt, wie am Beispiel der Aktivierung von Kupfer in Tabelle 3 gezeigt ist. Bei den meisten Elementen können mehrere sehr empfindliche Reaktionen zur Bestimmung herangezogen werden, je nachdem welche Bestrahlungsquellen zur Verfügung stehen.

Einige der in Tabelle 2 aufgeführten Quellen liefern Projektilen mit variabler Energie. Das ist oft ein sehr wichtiger Gesichtspunkt, da durch die Teilchenenergie Empfindlichkeit, Auftreten von Störreaktionen oder auch die instrumentelle Durchführung der Analyse gesteuert werden können. Von entscheidender Bedeutung ist der Projekttilfluß oder die Strahlintensität, weil die Empfindlichkeit dieser Größe direkt proportional ist [siehe Gl. (1)].

Die Bestrahlungsart ist auch maßgebend für das maximale Probenvolumen, für die Gleichmäßigkeit der Aktivierung der Probe, für die erforderliche Kühlung während der Bestrahlung und für die mögliche Bestrahlungsdauer. Außerdem müssen die Zugänglichkeit der Quelle, die Kosten und andere Faktoren berücksichtigt werden.

Tabelle 2. Übersicht über die Aktivierungstechniken.

Projektile/Quelle	Art der Projektilerzeugung	Projektilenergie	Typische analytische Reaktion	Projektilefluß [cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Analytischer Anwendungsbereich
<i>Neutronen:</i>					
Kernreaktor	Kernspaltung	Spaltspektrum	(n,γ)	Hoch, 10 <sup>12</sup> -10 <sup>15</sup>	Spuren- bis extreme Spurenbestandteile, Elemente mit Z > 10
Neutronengenerator	<sup>3</sup> T(d,n) <sup>4</sup> He	14 MeV	(n,p), (n,α) (n,2n)	Mittel, 10 <sup>8</sup> -10 <sup>10</sup>	Haupt- bis Spurenbestandteile
Cyclotron	d + Be → n	variables Spektrum	(n,p), (n,α) (n,2n)	Hoch, 10 <sup>10</sup> -10 <sup>12</sup>	Spuren- bis extreme Spurenbestandteile
<sup>252</sup> Cf/ <sup>235</sup> U	Spontan- und n-Kernspaltung	Spaltspektrum	(n,γ)	Mittel, 10 <sup>8</sup> -10 <sup>10</sup>	Neben- bis Spurenbestandteile, Elemente mit Z > 10
<sup>252</sup> Cf	Spontanspaltung	Spaltspektrum	(n,γ)	Niedrig, 10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup>	Haupt- bis Nebenbestandteile, Elemente mit Z > 10
(α,n)-Quellen	(α,n)-Reaktion	Mittlere Energie 4-6 MeV	(n,γ), (n,p) (n,α), (n,2n)	Niedrig, 10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>	Haupt- und Nebenbestandteile
<i>Geladene Teilchen (τ = p, d, <sup>3</sup>He, α):</i>					
Cyclotron, Linearbeschleuniger	Beschleunigung	variabel	(τ,n), (τ,2n) (τ,p), (τ,α)	Hoch, 10 <sup>13</sup> -10 <sup>14</sup> [a]	Spuren- bis extreme Spurenbestandteile
<i>Photonen:</i>					
Elektronenbeschleuniger	Bremsstrahlungserzeugung	variables Spektrum	(γ,n), (γ,p)	Hoch, 10 <sup>13</sup>	Spuren- bis extreme Spurenbestandteile

[a] Teilchenzahl pro Sekunde; Strahlintensität: 1 μA = 6.2 × 10<sup>12</sup> einfachgeladene Teilchen pro Sekunde.

Tabelle 3. Einige analytisch interessante Kernreaktionen zwischen Nukliden des Kupfers und verschiedenen Projektile. t<sub>1/2</sub> = Halbwertszeit des Reaktionsproduktes.

Projektile	Reaktion	Wirkungsquerschnitt [barn]	t <sub>1/2</sub>
Thermische und epithermische Neutronen 14MeV-Neutronen	<sup>63</sup> Cu(n,γ) <sup>64</sup> Cu	4.5	12.7 h
	<sup>63</sup> Cu(n,2n) <sup>62</sup> Cu	0.52	9.76 min
	<sup>65</sup> Cu(n,p) <sup>65</sup> Ni	0.024	2.52 h
Protonen	<sup>63</sup> Cu(p,n) <sup>63</sup> Zn	0.56 [a]	38.4 min
Deutronen	<sup>63</sup> Cu(d,p) <sup>64</sup> Cu	0.30 [a]	12.7 h
<sup>3</sup> He	<sup>65</sup> Cu( <sup>3</sup> He,2n) <sup>66</sup> Ga	0.28 [a]	9.3 h
α-Teilchen	<sup>65</sup> Cu(α,2n) <sup>67</sup> Ga	0.52 [a]	78.3 h
Photonen	<sup>63</sup> Cu(γ,n) <sup>62</sup> Cu	0.07 [a]	9.76 min

[a] Maximum der Anregungsfunktion.

#### 4.1. Aktivierung mit Neutronen

Da Neutronen keine elektrische Ladung tragen, durchdringen sie die Probe leicht. Dies ermöglicht eine recht gleichmäßige Aktivierung und eine relativ einfache Standardisierung, denn Probe und Standard können simultan bestrahlt werden. Aus dem hohen Durchdringungsvermögen der Neutronen ergeben sich auch weitere wichtige Vorteile. Die Bestrahlungen können in geschlossenen Gefäßen durchgeführt werden, wodurch auch die Aktivierung leicht flüchtiger Stoffe möglich ist und die Kontaminationsgefahr stark reduziert wird. Das Probenmaterial wird während der Bestrahlung nicht auf hohe Temperaturen erhitzt, was beispielsweise bei biologischem Material von großer Bedeutung ist.

Als Neutronenquellen werden in der Aktivierungsanalyse Kernreaktoren, Teilchenbeschleuniger und radioaktive Nuklide eingesetzt. Die Neutronen dieser Quellen unterscheiden sich jedoch stark im Energiespektrum (Abb. 3) und im Fluß (Tabelle 2) und bieten dadurch unterschiedliche Möglichkeiten für die Aktivierungsanalyse.

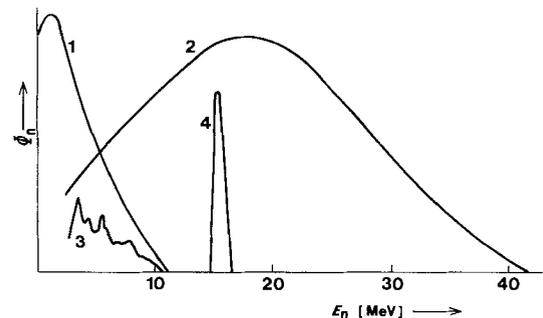


Abb. 3. Energiespektren von Neutronen aus verschiedenen Quellen: 1 Kernreaktor und <sup>252</sup>Cf-Isotopenquelle; 2 Cyclotron: Beschuß von Beryllium mit 40MeV-Neutronen; 3 <sup>241</sup>Am/<sup>241</sup>Be-Isotopenquelle; 4 14MeV-Neutronengenerator. Φ<sub>n</sub> = Neutronenfluß.

##### 4.1.1. Aktivierung mit Reaktorneutronen

Die Kernreaktoren sind die leistungsstärksten Projektilequellen. Je nach Bauart können sie gleichbleibende Flüsse bis etwa 10<sup>15</sup> n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> oder gepulste Neutronenflüsse bis etwa 10<sup>18</sup> n cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> liefern. Bei den meisten Kernreaktoren liegen die Flüsse im stationären Betrieb zwischen 10<sup>12</sup> und 10<sup>14</sup> n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>.

Bei der Entwicklung von Kernreaktoren für aktivierungsanalytische Zwecke wurden in letzter Zeit beachtliche Fortschritte erzielt. Die Kleinreaktoren der neuen Generation sind sehr preisgünstig, bedienungsfreundlich, betriebssicher und dabei doch relativ leistungsstark. Zum Beispiel wird im mini-Triga-Reaktor und im kürzlich entwickelten Slowpoke-2-Reaktor<sup>[33a]</sup> ein Fluß an thermischen Neutronen von ca. 3.5 × 10<sup>12</sup> n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> bzw. 10<sup>12</sup> n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> erreicht. Eine Rohrpostanlage sorgt für die schnelle Beförderung der Proben zu und von den Bestrahlungspositionen. Diese modernen Kleinreaktoren werden bei vielen spurenanalytischen Fragen den Anforderungen hinsichtlich des Nachweisvermögens durchaus gerecht, wie Erfahrungen bei der Analyse biologischer sowie Umwelt- und anderer Proben zeigen<sup>[34, 35]</sup>.

Die Aktivierungsanalyse mit Reaktorneutronen basiert, von wenigen Ausnahmen abgesehen, auf der Erzeugung der Indikator-Radionuklide über die  $(n,\gamma)$ -Reaktionen mit thermischen ( $0 < E_n < 0.2 \text{ eV}$ ) und epithermischen ( $0.2 \text{ eV} < E_n < 0.5 \text{ MeV}$ ) Neutronen, während die durch schnelle Neutronen ( $0.5 \text{ MeV} < E_n$ ) hervorgerufenen  $(n,p)$ - und  $(n,\alpha)$ -Schwellerreaktionen als primäre Störreaktionen berücksichtigt werden müssen. Der Wirkungsquerschnitt für die thermische Aktivierung,  $\sigma_{th}$ , und das Resonanz-Aktivierungsintegral,  $I$ , hängen stark vom Targetnuklid ab<sup>[36]</sup>. Für  $\sigma_{th}$  liegen die Werte zwischen  $2.4 \times 10^{-5}$  barn für die Reaktion  $^{15}\text{N}(n,\gamma)^{16}\text{N}$  und 5300 barn für  $^{151}\text{Eu}(n,\gamma)^{152g}\text{Eu}$ .

Prinzipiell kann die Aktivierung am Kernreaktor<sup>[12, 37]</sup> mit Neutronen unterschiedlicher Energie durchgeführt werden. Im Spaltneutronenspektrum, das normalerweise in den Bestrahlungskanaln vorhanden ist, kommen thermische, epithermische und schnelle Neutronen vor. Bei derartigen Bestrahlungen kann man den höchsten thermischen Fluß und damit auch die besten Empfindlichkeiten erreichen, wobei der Anteil der thermischen Neutronen an den Projektilen maßgebend für die  $(n,\gamma)$ -Reaktionen ist; die epithermischen Neutronen können jedoch über die  $(n,\gamma)$ -Resonanzaktivierung ebenfalls einen Beitrag zur Produktion der Indikator-Radionuklide leisten. Deshalb wird diese Bestrahlungsart am häufigsten angewendet.

Bei der instrumentellen Durchführung der Analyse können die Nachweisgrenzen oft entscheidend verbessert werden, wenn man die thermischen Neutronen eliminiert und nur mit Re-

sonanzneutronen aktiviert. Mitunter ist die instrumentelle Aktivierungsanalyse nur auf diese Weise möglich, etwa wenn durch Bestrahlung mit Resonanzneutronen die Produktion störender Aktivitäten aus den Matrixnukliden unterdrückt, aber die Produktion der Indikator-Radionuklide bevorzugt wird. Die Aktivierung durch den im allgemeinen wesentlich stärkeren thermischen Fluß kann durch ein Cadmium- oder Borfilter<sup>[38]</sup> ausgeschaltet werden, das die thermischen Neutronen nahezu vollständig absorbiert, die Resonanzneutronen hingegen praktisch ungeschwächt durchläßt. Die Aktivierung mit Resonanzneutronen wurde in den letzten Jahren vor allem zur Analyse von geologischen<sup>[39-42]</sup>, biologischen<sup>[43-46]</sup> und Umweltproben<sup>[47]</sup> herangezogen, wodurch die Nachweisgrenzen für viele Elemente erheblich herabgesetzt werden konnten, z. B. bei der Bestimmung von U, Th, Mo, W, As und Sb in granitartigen Gesteinen um mehr als einen Faktor 20.

Die Aktivierungsanalyse im Kernreaktor zeichnet sich durch ein extrem hohes Nachweisvermögen für die meisten Elemente aus. Die Angaben in Tabelle 4 vermitteln einen Eindruck der erreichbaren Nachweisgrenzen für die Aktivierung mit Reaktorneutronen, 14MeV-Neutronen und Photonen.

Die Aktivierungsanalyse mit Reaktorneutronen<sup>[12]</sup> ist methodisch gut entwickelt und in bezug auf den Aktivierungsprozeß nicht mehr wesentlich zu optimieren. Nachweisvermögen und Reaktionsstörungen können für alle Elemente ziemlich gut abgeschätzt werden. Wesentliche Verbesserungen sind nur noch bei den Trennungsgängen und Meßtechniken, die sich an die Aktivierung anschließen, zu erwarten.

Tabelle 4. Nachweisvermögen der Aktivierungsanalyse mit Reaktorneutronen, 14MeV-Neutronen und Photonen.

Größenordnung der Nachweisgrenze in g [a]	Reaktorneutronen [b]	Nachweisbare Elemente 14MeV-Neutronen [c]	Photonen [d]
$10^{-15}$	Eu		
$10^{-14}$	In, Dy		
$10^{-13}$	Mn, Sm, Ho, Lu, Re, Ir, Au		
$10^{-12}$	Na, Ar, V, Co, Cu, Ga, As, Br, Kr, Rh, Pd, Ag, I, Cs, La, Pr, Yb, W		
$10^{-11}$	Al, Cl, K, Sc, Ge, Se, Y, Sb, Xe, Ba, Gd, Tb, Er, Tm, Pt, Os, Hf, Hg, Th, U		
$10^{-10}$	Si, P, Cr, Ni, Zn, Sr, Nb, Ru, Cd, Sn, Te, Ce, Nd, Ta		Ho
$10^{-9}$	F, Ne, Mg, Ti, Rb, Mo, Tl, Bi		Cl, Ar, Cu, Zn, Br, Ag, Pr, Na, Er, Ta
$10^{-8}$	S, Ca, Zr, Pb	F	C, N, O, F, P, S, K, Ti, Cr, Ge, Zr, Nb, Mo, Ru, In, Sn, Sb, I, Cs, Sm, Gd, Re, Au
$10^{-7}$	Fe	Na, P, Sc, Cu, Zn, Ga, Br, Ag, Cd, Sb, Te, Ba, Ce, Pr, Ho, Ta	Mg, Si, Fe, Ni, As, Rb, Y, Cd, Ce, Tm, Yb, Os, Ir, Hg, Tl, Pb
$10^{-6}$		B, N, O, Mg, Al, Ar, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ge, Se, Sr, Zr, Pd, In, Sn, Xe, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, W, Os, Ir, Pt, Hg, Th	Mn, Co, Sr, Rh, Pd, Dy, Lu, W
$10^{-5}$		Cl, S, K, As, Kr, Rb, Nb, Mo, Rh, I, Cs, La, Re, Au, Pb	Na
$10^{-4}$	N, O	Ca, Ti, Y, Ru, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Bi, U	Tb
$10^{-3}$		Hf, Tl	

[a] Annahme für die Nachweisbarkeit der Indikator-Radionuklide: 0.1 nCi für  $t_{1/2} > 30$  min; 0.5 nCi für  $1 \text{ min} < t_{1/2} < 30$  min; 1 nCi für  $1 \text{ s} < t_{1/2} < 1$  min. [b] Thermischer Neutronenfluß =  $5 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ; epithermischer Neutronenfluß =  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ; Bestrahlungszeit  $t_B = 24$  h. [c] Neutronenfluß =  $10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , Bestrahlungszeit  $t_B = 1$  h. [d] Elektronenstrahlintensität = 100  $\mu\text{A}$ , Bestrahlungszeit  $t_B = 4$  h.

#### 4.1.2. Beschleuniger als Quellen schneller Neutronen

Viele Elemente lassen sich sehr gut durch Aktivierung mit schnellen Neutronen über Schwellenreaktionen vom (n,p)-, (n, $\alpha$ )-, (n,2n)- und (n,n' $\gamma$ )-Typ bestimmen, da dabei geeignete Indikator-Radionuklide mit relativ guten Ausbeuten produziert werden.

Die wichtigste Quelle schneller Neutronen ist der Neutronengenerator<sup>[13]</sup>, in dem Neutronen einer Energie um 14 MeV über die Reaktion  ${}^3\text{T}(d,n){}^4\text{He}$  produziert werden. Dazu werden hohe Ströme von Deuterium-Ionen mit einer Energie zwischen 50 und 600 keV erzeugt und auf ein Tritium-Target fokussiert, in dem Neutronen entstehen, die in der  $4\pi$ -Geometrie quasi gleichmäßig emittiert werden. Die üblichen Generatoren liefern Neutronenflüsse in der Größenordnung von  $10^9 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Diese Flüsse und die Aktivierungswirkungsquerschnitte, die schon relativ gut bekannt sind<sup>[36]</sup> und einen systematischen Trend aufweisen<sup>[48, 49]</sup>, führen bei einer stattlichen Anzahl von Elementen zu einem guten Nachweisvermögen (Tabelle 4). Der Aktivierungsanalyse mit 14MeV-Neutronen sind aber durch die folgenden drei Faktoren Grenzen gesetzt: durch den verhältnismäßig niedrigen erzielbaren Neutronenfluß, die konstante und für die Aktivierung vieler Elemente ungünstige Neutronenenergie um 14MeV und die beschränkte Lebensdauer des Tritium-Targets und die damit verbundenen Kosten.

Vor einiger Zeit wurde am Kernforschungszentrum Karlsruhe eine Hochleistungs-Neutronengenerator-Röhre mit der Quellenstärke  $5 \times 10^{12} \text{ n/s}$  entwickelt<sup>[50]</sup>. Daraus ergibt sich ein Fluß von  $6 \times 10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  für die Bestrahlung von Proben mit Volumina bis zu  $25 \text{ cm}^3$ . Die Lebensdauer der Röhre beträgt mehrere hundert Stunden. In den Sandia-Laboratorien wird an einem Hochleistungs-Neutronengenerator gearbeitet<sup>[51]</sup>, dessen totale Ausbeute gar  $5 \times 10^{13} \text{ n/s}$  betragen sollte, wodurch sich Neutronenflüsse bis zu  $5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  erreichen ließen. Diese neuen Generatoren machen es mög-

Neutronen variabler Energie. Prinzipiell kann zwar eine große Anzahl von neutronenproduzierenden Reaktionen verwendet werden<sup>[52-54]</sup>, doch hat sich die Neutronenerzeugung durch

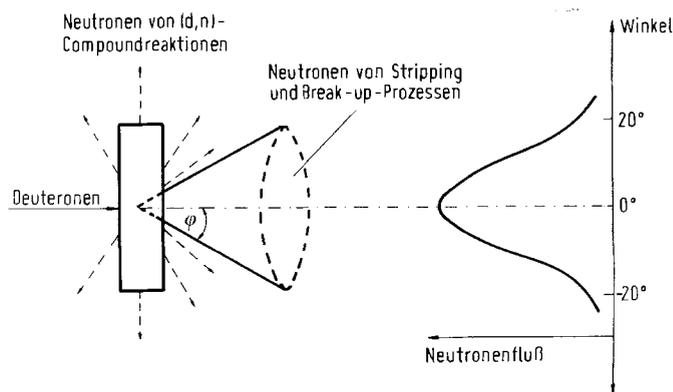


Abb. 4. Erzeugung von Neutronen durch Beschuss eines dicken Beryllium-Targets mit energiereichen Deuteronen.

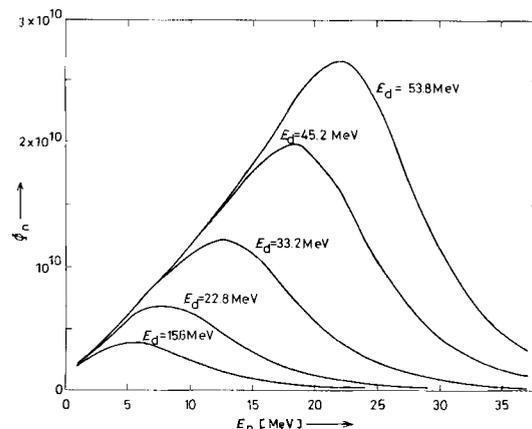


Abb. 5. Energieverteilung der Neutronen für verschiedene Deuteronenenergien  $E_d$  [55]. Targetmaterial: Beryllium.  $\phi_n$  = Neutronenemission in Vorwärtsrichtung [ $\text{n cm}^{-2} \text{ MeV}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ ].

Tabelle 5. Charakteristische Parameter für Cyclotron-erzeugte, in Vorwärtsrichtung emittierte Neutronen [55, 56].

$E_d$ [MeV]	Neutronen-Ausb. [ $\text{n s}^{-1} \mu\text{A}^{-1}$ ] [a]	Maximum der Energieverteilung [MeV]	HWB der Energieverteilung [b] [MeV]	HWB der Winkelverteilung [b, c] [°]
18	$1.2 \times 10^{10}$	6	8.3	31.6
23	$1.8 \times 10^{10}$	7.5	10.5	27.4
28	$2.6 \times 10^{10}$	10.5	12.4	24.6
33	$3.3 \times 10^{10}$	13	13.6	22.7
38	$3.9 \times 10^{10}$	15	15.4	21.3
45	$5.1 \times 10^{10}$	18	17.3	19.5
53	$7.3 \times 10^{10}$	22	19.0	19.0

[a] Für Neutronen mit der Energie  $E_n \geq 2 \text{ MeV}$  und einem Winkelbereich  $0 < \varphi < 20^\circ$  (siehe Abb. 5). [b] HWB bedeutet Halbwertsbreite. [c] Relativ zur ursprünglichen Deuteronenrichtung.

lich, die Aktivierungstechnik mit schnellen Neutronen zur Elementbestimmung auch im Bereich  $< 1 \text{ ppm}$  anzuwenden. In einigen Fällen wird man durch die hohen Neutronenflüsse völlig neue analytische Kernreaktionen anwenden können. So wird sich z. B. Silicium auch über die Reaktion  ${}^{29}\text{Si}(n,p){}^{29}\text{Al}$  ( $t_{1/2} = 6.6 \text{ min}$ ) bestimmen lassen, bei der keine primären Störreaktionen möglich sind, während bei der bisher allgemein benutzten Reaktion  ${}^{28}\text{Si}(n,p){}^{28}\text{Al}$  die Störreaktionen  ${}^{27}\text{Al}(n,\gamma){}^{28}\text{Al}$  und  ${}^{31}\text{P}(n,\alpha){}^{28}\text{Al}$  auftreten können.

Vielversprechende Entwicklungsmöglichkeiten bietet die Verwendung eines Cyclotrons zur Erzeugung von schnellen

Beschuss eines dicken Beryllium-Targets mit energiereichen Deuteronen besonders bewährt<sup>[55, 56]</sup>. Die Neutronen entstehen dabei vorwiegend über „Stripping“- und „Break-up“-Prozesse und werden bevorzugt in der Vorwärtsrichtung – beschränkt auf einen Kegel, der normalerweise der Probenposition entspricht – emittiert (Abb. 4). Abbildung 5 zeigt für einige Deuteronenenergien die Energiespektren der in Vorwärtsrichtung in einem Winkelbereich  $0 < \varphi < 20^\circ$  emittierten Neutronen. In Tabelle 5 sind die am Probenort erreichbaren Flüsse zusammen mit anderen charakteristischen Parametern für verschiedene Deuteronenenergien zusammengestellt. Da im allge-

meinen ein Deuteronenstrom zwischen 10 und 50  $\mu\text{A}$  verfügbar ist, sind die für die Aktivierung verwendbaren Flüsse an schnellen Neutronen höher als bei anderen Neutronenquellen.

Dies ermöglicht es, bei schnellen Neutronen ungewöhnlich hohe Empfindlichkeiten und niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen. Die aufgrund einer Systematik für Anregungsfunktionen<sup>[57]</sup> durchgeführte Abschätzung zeigt, daß sich hierdurch das Nachweisvermögen im Vergleich mit 14 MeV-Neutronen eines Flusses von  $10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  um einen Faktor zwischen 20 und 100 verbessern läßt<sup>[55]</sup>. Die für Cyclotron-Neutronen experimentell ermittelten Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen<sup>[58]</sup> für Mg, Al, Si, P, Zr und Mo werden in Tabelle 6 mit denen für 14 MeV-Neutronen verglichen.

Tabelle 6. Nachweisvermögen der Aktivierungsanalyse mit Cyclotron-erzeugten und 14 MeV-Neutronen für die Elemente Mg, Al, Si, P, Zr und Mo.

Analytische Kernreaktion	Nachweisgrenzen in g [a]			14 MeV-Neutronen [c]	
	Cyclotron-erzeugte Neutronen [b]	$E_d = 15 \text{ MeV}$	$E_d = 30 \text{ MeV}$		$E_d = 45 \text{ MeV}$
$\text{Mg} + \text{n} \rightarrow {}^{24}\text{Na}$		$1.1 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-7}$	$3.8 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-5}$
${}^{27}\text{Al}(\text{n,p}){}^{27}\text{Mg}$		$1.1 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-8}$	$5.8 \times 10^{-9}$	$2.1 \times 10^{-6}$
$\text{Si} + \text{n} \rightarrow {}^{28}\text{Al}$		$4.8 \times 10^{-8}$	$6.9 \times 10^{-9}$	$2.2 \times 10^{-9}$	$7.5 \times 10^{-7}$
${}^{31}\text{P}(\text{n},\alpha){}^{28}\text{Al}$		$1.4 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-8}$	$4.6 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-6}$
$\text{Zr} + \text{n} \rightarrow {}^{89\text{m}}\text{Zr}$		$5.5 \times 10^{-6}$	$8.5 \times 10^{-8}$	$1.6 \times 10^{-8}$	$8.5 \times 10^{-6}$
$\text{Mo} + \text{n} \rightarrow {}^{97}\text{Nb}$		$1.1 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-7}$	$7.4 \times 10^{-4}$

[a] Annahme für die Nachweisbarkeit der Indikator-Radionuklide: 0.1 nCi für  $t_{1/2} > 30 \text{ min}$  und 0.5 nCi für  $t_{1/2} < 30 \text{ min}$  am Ende der Bestrahlung. [b] Deuteronenstrahlintensität =  $10 \mu\text{A}$ . [c] Neutronenfluß =  $10^9 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Ein weiterer Vorteil der Aktivierung mit Cyclotron-Neutronen liegt darin, daß man die mittlere Neutronenenergie durch die Deuteronenenergie variieren kann. In jedem Fall kann so ein optimales Neutronenspektrum in bezug auf Empfindlichkeit und Störreaktionen gewählt werden; z. B. können das Maximum des Neutronenspektrums und das der Anregungsfunktion für die analytische Reaktion zur Deckung gebracht werden.

Die Aktivierung mit Cyclotron-Neutronen wurde vor kurzem zur Bestimmung von Fluor in Proben mehrerer Arten, darunter geologischen, über die  ${}^{19}\text{F}(\text{n},\text{n}){}^{18}\text{F}$ -Reaktion nach Abtrennung von  ${}^{18}\text{F}$  verwendet (Nachweisgrenze = 2.5 ng) sowie auch zu instrumentellen Multielementbestimmungen (K, Ca, Ti, Fe, Rb, Sr, Hg, Pb) in mehreren Bowen- und NBS-Referenzstandards<sup>[59]</sup> sowie zur Sauerstoffbestimmung in Metallen<sup>[60]</sup>.

#### 4.1.3. Neutronen aus Isotopenquellen

Die radioaktiven Neutronenquellen zeichnen sich durch besondere Vorteile aus. Sie sind vollkommen zuverlässige Systeme ohne mechanische und elektronische Komponenten; außerdem sind sie einfach, klein und billig. Zwei Arten von

Isotopenquellen werden angewendet: Quellen, die auf der Spontanspaltung basieren, und Zwei-Komponenten-Quellen. Die wichtigsten von ihnen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Seit einigen Jahren steht mit  ${}^{252}\text{Cf}$  ein Spaltneutronenstrahler zur Verfügung, der eine hohe Quellenstärke bei besonders kleinem Volumen aufweist (siehe Tabelle 2 und 7). Das Energiespektrum ist ähnlich wie bei den thermischen Spaltneutronen von  ${}^{235}\text{U}$ ; die analytischen Reaktionen sind meistens vom (n, $\gamma$ )-Typ. Die  ${}^{252}\text{Cf}$ -Neutronenquellen haben schon Eingang in viele Laboratorien gefunden<sup>[61-64]</sup>.

Eine neue Entwicklung basiert auf der Verwendung von angereichertem  ${}^{235}\text{U}$  als Neutronenvervielfacher, der um die  ${}^{252}\text{Cf}$ -Quelle angeordnet ist. Jedes Neutron, das die Uranum-

hüllung erreicht, wird viele weitere Neutronen erzeugen, die mit Polyethylen oder Wasser moderiert werden können. Unter Verwendung solcher nichtkritischer Systeme können für den thermischen Fluß Multiplikationsfaktoren zwischen 25 und 100 erzielt werden. Zum Beispiel liefert eine Quelle, die aus einem mg  ${}^{252}\text{Cf}$  und 1.4 kg  ${}^{235}\text{U}$  (auf 93.4% angereichert) besteht, bei einem Multiplikationsfaktor von 33 einen thermischen Fluß von  $4 \times 10^8 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ <sup>[65]</sup>. Eine ähnliche Anlage mit 2 mg  ${}^{252}\text{Cf}$  wurde vor kurzem in den analytischen Laboratorien bei Eastman Kodak installiert<sup>[66]</sup>. Die bisher stärkste  ${}^{252}\text{Cf}$ -Anlage wurde im Battelle-Laboratorium in Richland (USA) entwickelt und speziell für die Aktivierungsanalyse in Betrieb genommen<sup>[67]</sup>. Die Anlage (Abb. 6) besteht aus sechs  ${}^{252}\text{Cf}$ -Quellen mit einem Gesamtgewicht von 105 mg, die in einem nichtkritischen Gitter von Stäben aus angereichertem (93.2%) Uran plaziert sind. Das System produziert einen thermischen Fluß von  $3.5 \times 10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Dank der Konstanz der Neutronenflüsse und des Energiespektrums können bei kurzlebigen Indikator-Radionuklid zur Erhöhung des Nachweisvermögens auch cyclische Bestrahlungen durchgeführt werden. In Tabelle 8 sind Nachweisgrenzen zusammengestellt, die mit der oben beschriebenen  ${}^{252}\text{Cf}$ -Quelle der Battelle-Laboratorien erreicht wurden.

Tabelle 7. Charakteristika einiger wichtiger Neutronen-Nuklidquellen.

	Cf	Am/Be	Pu/Be	Ac/Be	Sb/Be
Radionuklid	${}^{252}\text{Cf}$	${}^{241}\text{Am}$	${}^{238}\text{Pu}$	${}^{227}\text{Ac}$	${}^{124}\text{Sb}$
Halbwertszeit	2.62 a	433 a	87.7 a	21.8 a	60.3 d
Neutronenerzeugungsreaktion	Spontanspaltung	${}^9\text{Be}(\alpha,\text{n}){}^{12}\text{C}$	${}^9\text{Be}(\alpha,\text{n}){}^{12}\text{C}$	${}^9\text{Be}(\alpha,\text{n}){}^{12}\text{C}$	${}^9\text{Be}(\gamma,\text{n}){}^4\text{He}$
Neutronenausbeute [ $\text{ns}^{-1} \text{ Ci}^{-1}$ ]	$4.3 \times 10^9$	$2.2 \times 10^6$	$2.3 \times 10^6$	$1.5 \times 10^7$	$1.3 \times 10^6$
Neutronenausbeute [ $\text{ns}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ]	$2.3 \times 10^{12}$	$7 \times 10^6$	$4.1 \times 10^7$	$1.1 \times 10^9$	—
Mittlere Energie [MeV]	<2	4-6	4-6	4-6	0.024
Erforderliches Volumen [ $\text{cm}^3 \text{ pro } 10^8 \text{ n/s}$ ]	<0.05	100	19	1	2

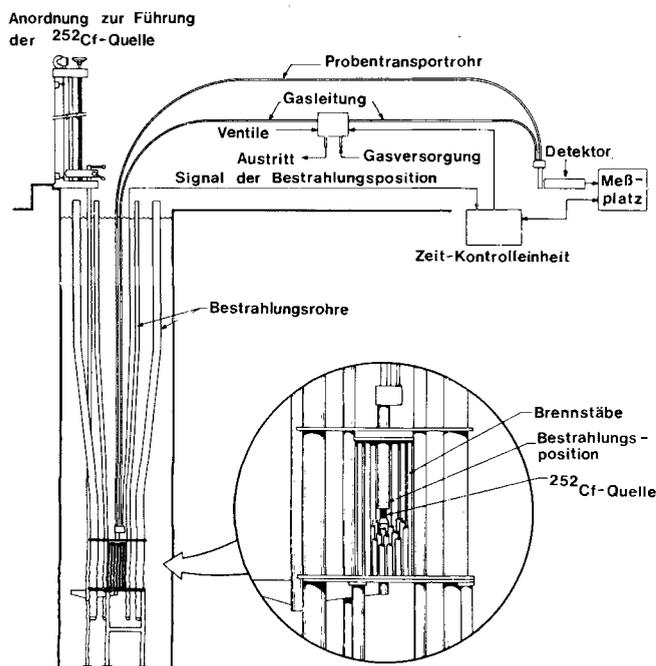


Abb. 6. Eine  $^{252}\text{Cf}$ -Neutronenquelle mit  $^{235}\text{U}$ -Neutronenvervielfacher, die einen thermischen Neutronenfluß von  $3.5 \times 10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  liefert [67].

Diese neuen Neutronenquellen werden für viele Anwendungszwecke eine Alternative zu den Großgeräten sein. Sie sind auch für Universitäten, Forschungsanstalten, Industriebetriebe und Krankenhäuser geeignet.

Tabelle 8. Nachweisgrenzen für die Aktivierungsanalyse mit Neutronen unter Verwendung einer subkritischen Anordnung aus 105 mg  $^{252}\text{Cf}$  mit  $^{235}\text{U}$  (angereichert auf 93.2%) als Neutronenmultiplikator [67].

Nachweisgrenze in ppm [a]	Element
0.001	Eu, Dy
0.001-0.01	Mn, In, $^{129}\text{I}$ , Ir, Au, Lu, Ho, Sm, Re
0.01 -0.1	Na, Sc, Co, Ga, Br, Ag, Sb, I, Cs, La, Pr, Tm, Yb, Ta, W, Pt, As, Se
0.1 -1.0	Ar, K, Cr, V, Cu, Cd, Ce, Nd, Gd, Tb, Er, Hg, Hf, Ge, Sr, Na
1.0 -10	Cl, Zn, Mo, Ru, Rh, Pd, Tc, Ba, Os
10 -100	F, Mg, Al, Ti, Ni, Sn, Rb, Y
100 -1000	Ca, Fe, Zr
1000	Pb, O, S

[a] Annahmen: Probemenge = 1 g, Peakinhalt = 200 Impulse, Wirkungsgrad des Ge(Li)-Detektors = 15%; die niedrigste Nachweisgrenze wurde aus vier Kombinationen von Bestrahlungszeit  $t_B$ , Abklingzeit  $t_A$ , Meßzeit  $t_M$  sowie Anzahl der Cyclen ausgewählt:

- 1) 6 s, 1 s, 6 s, für 50 Cyclen
- 2) 1 h, 5 min, 30 min, 1 Cyclen
- 3) 1 a, 1 h, 30 min, 1 Cyclen
- 4) 7 d, 1 h, 30 min, 1 Cyclen

Die Zwei-Komponenten-Quellen<sup>[68, 69]</sup> bestehen aus einem  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -emittierenden Radioisotop und Beryllium, wobei die Neutronen über ( $\alpha, n$ )- bzw. ( $\gamma, n$ )-Reaktionen erzeugt werden. Bei diesen Quellen betragen die erreichbaren Neutronenflüsse allerdings nur  $10^5$  bzw.  $10^7 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Sie eignen sich deshalb nur für die Bestimmung von Haupt- und Nebenkompnenten, wobei aber die außerordentliche zeitliche und räumliche Stabilität des Neutronenflusses hohe Genauigkeit und Richtigkeit der Analyse gewährleistet<sup>[70, 71]</sup>.

## 4.2. Aktivierung mit geladenen Teilchen

Im Gegensatz zu Neutronen und Photonen werden geladene Teilchen beim Durchgang in der Probe sehr schnell abgebremst (Abb. 7). Dies hat vielerlei Auswirkungen, besonders bei der Standardisierung. Eine Rolle spielt dabei, ob die Aktivierung an dünnen oder an dicken Proben ausgeführt wird. Für beide Fälle wurden für die Standardisierung notwendige rechnerische Verfahren ausgearbeitet, mit denen die Energiedegradation und ihre Folgen für die Aktivierung berücksichtigt werden können: das Verfahren der äquivalenten Schichtdicken für dünne Proben<sup>[73]</sup> und das Verfahren des mittleren Wirkungsquerschnittes für dicke Proben<sup>[74]</sup>. Bei dünnen Proben werden Probe und Standard simultan bestrahlt. Bei der häufiger praktizierten Bestrahlung dicker Proben erfolgt die Aktivierung

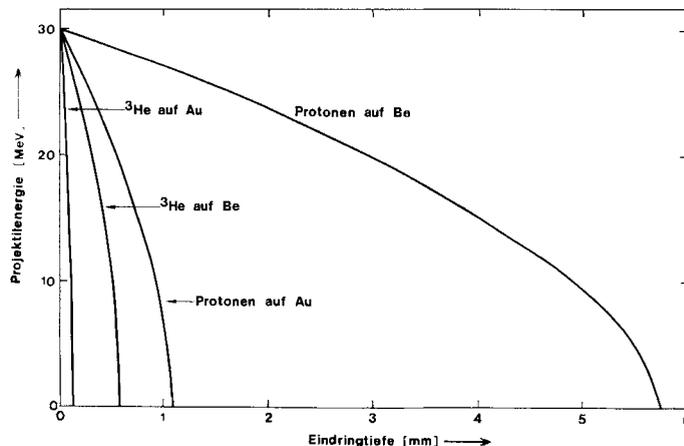


Abb. 7. Abbremsung von  $^3\text{He}$  und Protonen einer Anfangsenergie von 30 MeV beim Durchgang durch Beryllium und Gold [72].

mit einem kontinuierlichen Energiespektrum zwischen der Anfangsenergie (Probeoberfläche) und der dem Schwellenwert entsprechenden Energie (effektive Reichweite). Da aber der

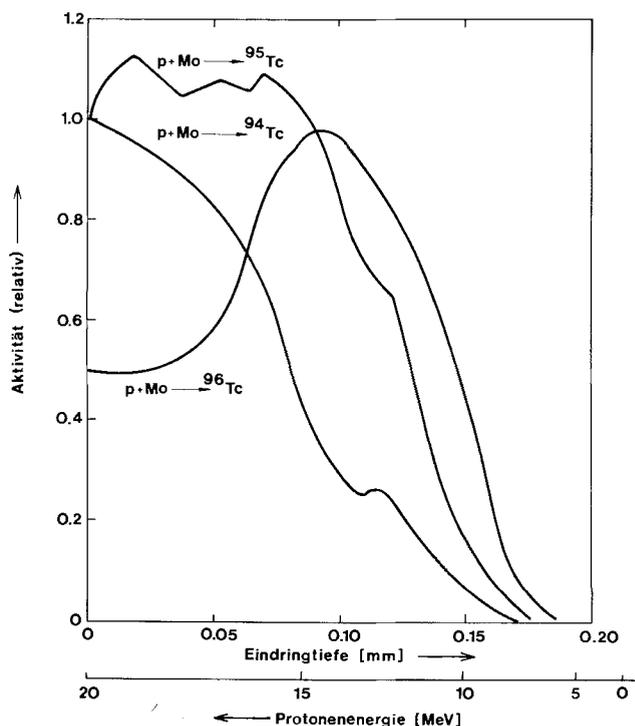


Abb. 8. Bestrahlung eines dicken Molybdän-Targets mit 20MeV-Protonen: Relative Verteilung der Radionuklide  $^{94}\text{Tc}$ ,  $^{95}\text{Tc}$  und  $^{96}\text{Tc}$  als Funktion der Eindringtiefe des Protonenstrahls.

Wirkungsquerschnitt stark von der Teilchenenergie abhängt, erhält man eine von der Eindringtiefe abhängige Verteilung des Indikator-Radionuklids in der Probe. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 8 gezeigt. Bei dicken Proben kann eine Simultanbestrahlung von Probe und Standards normalerweise nur mit einer Rotationsanordnung durchgeführt werden, die aber eine Reduzierung der erzeugten Aktivität zur Folge hat. Deshalb werden Probe und Standards meistens separat bestrahlt, wobei die Strahlintensität mit einem Faraday-Käfig oder einer Monitorfolie gemessen wird.

Die schnelle Abbremsung der energiereichen Teilchen kann zum Erhitzen der Probe auf hohe Temperaturen führen, was effektives Kühlen der Probe während der Bestrahlung notwendig macht. Auch dann können Strahlintensitäten über etwa 10  $\mu\text{A}$  kaum verwendet werden.

Tabelle 9. Zusammenstellung der wichtigsten Daten über Projektile und analytische Reaktionen bei der Aktivierung der geladenen Teilchen.  $\sigma_{\text{max}}$  = maximaler Wirkungsquerschnitt.

Projektile/ Bindungs- energie [MeV]	Wichtigste Reaktions- arten	$\sigma_{\text{max}}$ [mbarn]	Lage des Maximums [MeV]
p	(p,n)	100– 900	8–15
	(p,2n)	200–1300	17–27
	(p,pn)	100– 600	23–43
	( $\gamma,\alpha$ )	20– 200	7–23
d	(d,n)	30– 400	2–13
	(d,2n)	200–1100	11–17
	(d,p)	100– 500	4–15
$^3\text{He}$ 7.7	( $^3\text{He},n$ )	10– 100	5–13
	( $^3\text{He},2n$ )	20– 300	15–25
	( $^3\text{He},p$ )	40– 400	6–17
	( $^3\text{He},pn$ )	100– 700	12–20
	( $^3\text{He},\alpha$ )	20– 400	6–22
$\alpha$ 28.3	( $\alpha,n$ )	50–1000	12–23
	( $\alpha,2n$ )	100–1300	25–33
	( $\alpha,p$ )	100– 600	16–30
	( $\alpha,pn$ )	50–1000	27–42

Tabelle 9 zeigt eine Übersicht einiger wichtiger Aktivierungsparameter für die üblichen Projektile. Man sieht, daß an jedem Targetnuklid mit jeder Teilchenart eine Reihe von Kernreaktionen hervorgerufen wird, so daß für praktisch jedes Element mindestens eine, meistens sogar mehrere empfindliche Kernreaktionen zur Verfügung stehen, durch die ein Indikator-Radionuklid mit geeigneten Eigenschaften produziert werden kann. Tritonen<sup>[75]</sup> und schwerere Teilchen<sup>[76]</sup> wurden ebenfalls zur Aktivierung herangezogen. Dank der relativ hohen Aktivierungswirkungsquerschnitte von mehreren Hundert Millibarn sowie der hohen verwendbaren Strahlintensität ( $10^{12}$  bis  $10^{14}$  Teilchen/s) lassen sich auch Gehalte im ppb-Bereich und darunter bestimmen. Von großem Vorteil ist es, daß für jeden Fall die optimale Teilchenart und -energie ausgewählt werden kann. Typische Nachweisvermögen für einige Elemente sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Als Quelle geladener Teilchen<sup>[84, 85]</sup> sind für aktivierungsanalytische Zwecke die Cyclotrone am besten geeignet – von ihnen speziell die neuentwickelten Kompakt-Cyclotrone mit variabler Energie des externen Strahls. Sie sind klein, sehr bedienungsfreundlich und dabei wesentlich billiger als die großen Cyclotrone älterer Generation. Abbildung 9 zeigt als Beispiel das Kompakt-Cyclotron CV-28 (Cyclotron Corporation, Berkeley), mit dem man beim externen Strahl Teilchen-

energien in den folgenden Energieintervallen erhalten kann: Protonen 2–24 MeV, Deuteronen 4–14 MeV,  $^3\text{He}$  6–36 MeV und  $\alpha$ -Teilchen 8–28 MeV. Die Kompakt-Cyclotrone sind

Tabelle 10. Nachweisvermögen der Aktivierungsanalyse mit geladenen Teilchen für leichte sowie einige mittelschwere und schwere Elemente.

Element	Aktivierungs- reaktion	Projektile- energie [MeV]	Nachweis- grenze in ppb [a]	Lit.
Li	$^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$	15	19.4	77
Be	$^9\text{Be}(^3\text{He},n)^{11}\text{C}$	20	4.9	78
B	$^{11}\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$	15	0.2	78
C	$^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$	15	0.7	78
N	$^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$	15	0.3	78
O	$^{16}\text{O}(^3\text{He},p)^{18}\text{F}$	20	1.6	78
F	$^{19}\text{F}(p,pn)^{18}\text{F}$	15	2.4	78
P	$^{31}\text{P}(\alpha,n)^{34m}\text{Cl}$	25	0.4	79
Ti	$^{48}\text{Ti}(p,n)^{48}\text{V}$	12	25.7	80
Ni	$^{58}\text{Ni}(p,pn)^{57}\text{Ni}$	30	2.6	81
Cu	$^{63}\text{Cu}(p,n)^{63}\text{Zn}$	15	0.2	82
Zn	$^{66}\text{Zn}(p,n)^{66}\text{Ga}$	12	2.0	80
Ge	$^{70}\text{Ge}(p,n)^{70}\text{As}$	12	1.2	80
Zr	$^{90}\text{Zr}(p,n)^{90}\text{Nb}$	12	3.1	80
Nb	$^{93}\text{Nb}(p,n)^{93m}\text{Mo}$	12	20.0	80
Tl	$^{203}\text{Tl}(d,2n)^{203}\text{Pb}$	22	8.5	83
Pb	$^{206}\text{Pb}(p,n)^{206}\text{Bi}$	22	12.9	84

[a] Strahlintensität = 5  $\mu\text{A}$ , Bestrahlungszeit =  $2t_{1/2}$  oder maximal 5 h. Annahme für die Nachweisbarkeit der Indikator-Radionuklide: 0.1 nCi für  $t_{1/2} > 30$  min und 0.5 nCi für  $t_{1/2} < 30$  min.

nicht nur für die Aktivierungsanalyse, sondern auch für andere Gebiete der angewandten Forschung und für die Nuklearmedizin brauchbar. In letzter Zeit wurden allein in der Bundesrepublik Deutschland sieben Kompakt-Cyclotrone installiert, da-



Abb. 9. Das kompakte energievariable Cyclotron Modell CV-28 der Firma The Cyclotron Corporation (Berkeley).

von vier energievariable. Eine ähnliche Entwicklung ist auch in anderen Industriestaaten zu verzeichnen. Dadurch verbessern sich die Möglichkeiten für einen breiten Einsatz dieser Aktivierungstechnik entscheidend.

### 4.3. Aktivierung mit Photonen

Die Photonenaktivierungsanalyse ist eine interessante Ergänzung der oben diskutierten Verfahren. Sie weist gute Nachweisvermögen für eine große Zahl von Elementen (Tabel-

le 4) auf und vereinigt einige Vorteile der Aktivierung mit Neutronen und mit geladenen Teilchen. Wie bei Neutronen ist die Probe gegenüber den energiereichen Photonen durchlässig, was die Standardisierung vereinfacht. Die Ähnlichkeit mit geladenen Teilchen besteht in der Variabilität des Energiespektrums von Bremsstrahlungsfotonen.

Der Bestimmung der meisten Elemente liegen Reaktionen vom  $(\gamma, n)$ -Typ zugrunde<sup>186, 871</sup>. Sie haben den Nachteil, daß praktisch alle auf diese Weise erzeugten Radionuklide Positronenstrahler sind, bei denen die intensive Vernichtungsstrahlungslinie (0.511 MeV) in der Gammaskopmetrie oft Schwierigkeiten bereitet. Für mehrere Elemente sind auch  $(\gamma, p)$ - und  $(\gamma, \gamma)$ -Reaktionen von analytischem Interesse.

In der Photonenaktivierungsanalyse benötigt man  $\gamma$ -Strahlen mit variabler Energie bis zu etwa 30 MeV. Photonen dieser Energie können mit genügender Intensität nur als Bremsstrahlung durch Beschuß von Metallen hoher Ordnungszahl mit energiereichen Elektronen erzeugt werden. Die Bremsstrahlung bildet ein kontinuierliches Spektrum, dessen maximale Energie der kinetischen Energie der Elektronen gleich ist (Abb. 10), wobei die Form des Energiespektrums sowohl vom Target-

material als auch von der Elektronenenergie abhängt. Die Winkelverteilung der Photonen zeigt ein scharfes Maximum in der Vorwärtsrichtung der Elektronen<sup>1881</sup>.

Der wichtigste Elektronenbeschleuniger, der die in der Photonenaktivierungsanalyse benötigten Elektronenenergien und -intensitäten (bis etwa 100  $\mu$ A) liefern kann, ist der Linac<sup>189, 901</sup>. Man kann zwar Elektronen auch in einem Betatron auf die gewünschten Energien beschleunigen, doch ist dieses Gerät wegen ungenügender Energiestabilität und Strahlintensität für die Photonenaktivierungsanalyse nicht gut geeignet.

Die Anwendung der Photonenaktivierung ist dadurch begrenzt, daß nur relativ wenige geeignete Linearbeschleuniger zur Verfügung stehen, beispielsweise in der Bundesrepublik Deutschland und West-Berlin nur einer in der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin.

#### 4.4. Störende Kernreaktionen

Bei der Aktivierung können mehrere Arten von Reaktionen auftreten, die die Proportionalität zwischen der Menge des zu bestimmenden Elementes und der produzierten Aktivität des Indikator-Radionuklids stören. Sie können, wenn man sie nicht berücksichtigt, Ursache schwerwiegender systematischer Fehler sein. Man unterscheidet zwischen primären Störreaktionen, sekundären Störreaktionen und Störreaktionen zweiter Ordnung.

Primäre Störreaktionen sind durch Projektil hervorgerufene Kernreaktionen, bei denen das Indikator-Radionuklid von anderen Elementen als dem zu bestimmenden Element produziert wird. Tabelle 11 zeigt einige Beispiele solcher Störungen für einzelne Aktivierungsarten. Diese Störreaktionen können oft durch geeignete Wahl der Projektilenergie unterbunden werden. Sehr gut überschaubar und rechnerisch weitgehend auswertbar sind die primären Störreaktionen in der Aktivierung mit Reaktor-neutronen und zum großen Teil auch mit 14MeV-Neutronen<sup>1911</sup>. Bei anderen Aktivierungsverfahren genügt die Richtigkeit der Anregungsfunktionen im allgemeinen nicht für eine rechnerische Korrektur<sup>1921</sup>. Deshalb wird der Beitrag dieser Störreaktionen in den meisten Fällen experimentell über die Messung der Aktivierungskurven ermittelt. Abbildung 11 zeigt ein Beispiel.

Unter sekundären Störreaktionen versteht man Kernreaktionen, welche von sekundären Teilchen und anderen Elementen als dem nachzuweisenden ausgehen, aber zum Indikator-

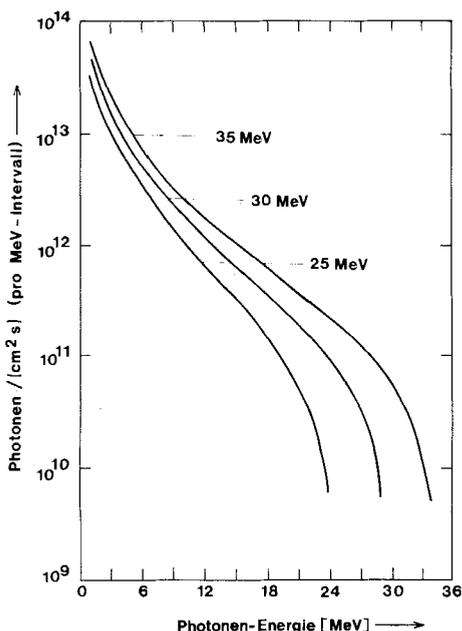


Abb. 10. Bremsstrahlungsspektren für Wolfram als Targetmaterial und Elektronenenergien von 25, 30 und 35 MeV [87]. Angenommene Elektronenstrahlintensität = 100  $\mu$ A.

Tabelle 11. Beispiele für primäre Störreaktionen.

Projektil	Analytische Reaktion	Schwellenwert [MeV]	Primäre Störreaktion	Schwellenwert [MeV]
Spaltneutronen	$^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$	0	$^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$	4.9
			$^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$	3.2
Schnelle Neutronen (14 MeV)	$^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$	4.0	$^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$	2.0
			$^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$	0
Protonen	$^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$	1.6	$^{55}\text{Mn}(p, \alpha n)^{51}\text{Cr}$	9.6
$^3\text{He}$	$^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$ + $^{16}\text{O}(^3\text{He}, n)^{18}\text{Ne}$ $\beta^+ \rightarrow ^{18}\text{F}$	0	$^{19}\text{F}(^3\text{He}, \alpha)^{18}\text{F}$	0
			$^{20}\text{Ne}(^3\text{He}, \alpha p)^{18}\text{F}$	3.1
			$^{23}\text{Na}(^3\text{He}, 2\alpha)^{18}\text{F}$	0.4
			$^{24}\text{Mg}(^3\text{He}, 2\alpha p)^{18}\text{F}$	13.5
			$^{27}\text{Al}(^3\text{He}, 3\alpha)^{18}\text{F}$	11.5
Photonen	$^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$	18.7	$^{14}\text{N}(\gamma, t)^{11}\text{C}$	22.7
			$^{16}\text{O}(\gamma, \alpha n)^{11}\text{C}$	26

Radionuklid führen. Sie treten praktisch nur bei Aktivierung mit energiereichen Projektilen auf. Sekundäre Teilchen können durch Reaktionen primärer Projektilen mit der Probe oder

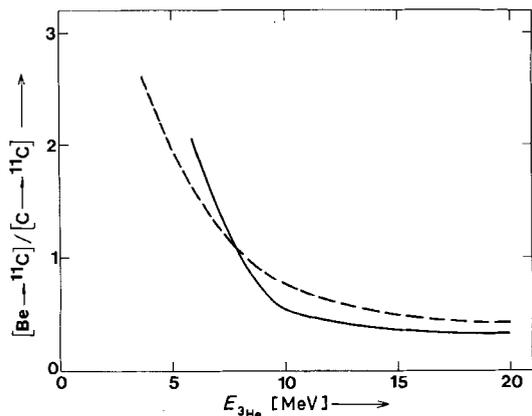


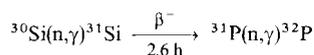
Abb. 11. Ausmaß der Störung von Beryllium bei der Bestimmung von Kohlenstoff durch Aktivierungsanalyse mit  $^3\text{He}$  als Funktion der  $^3\text{He}$ -Energie  $E_{^3\text{He}}$ : Vergleich des berechneten (---) [92] und experimentell erhaltenen (—) [93] Verhältnisses des von Beryllium und von Kohlenstoff produzierten  $^{11}\text{C}$ . Annahme: Die Gehalte von Beryllium und Kohlenstoff sind gleich.

ihrer Umgebung erzeugt werden (siehe Tabelle 12). Bei der Aktivierung mit geladenen Teilchen<sup>[52-54, 80]</sup> und Photonen<sup>[94]</sup> entstehen manchmal beträchtliche Neutronenflüsse (siehe Abschnitt 4.1.2). Wenn organisches Material mit schnellen Neutronen bestrahlt wird, werden Protonen durch Kollision mit H-Atomen erzeugt. Zum Beispiel kann der Beitrag der Störreaktion  $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$  bei der Bestimmung von Stickstoff über die Reaktion  $^{14}\text{N}(n,2n)^{13}\text{N}$  einige hundert ppm ausmachen<sup>[95]</sup>.

Tabelle 12. Beispiele für sekundäre Störreaktionen.

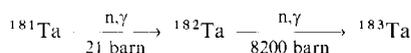
Primäre Projektilen	Analytische Reaktion	Entstehung sekundärer Teilchen	Störreaktion
Schnelle Neutronen	$^{14}\text{N}(n,2n)^{13}\text{N}$	p-Ausstoß	$^{13}\text{C}(p,n)^{12}\text{N}$ $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$
Protonen	$^{51}\text{V}(p,n)^{51}\text{Cr}$	(p,xn)	$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$ $^{52}\text{Cr}(n,2n)^{51}\text{Cr}$
Deuteronen	$^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$	Stripping, Break-up und (d,xn)	$^{14}\text{N}(n,2n)^{13}\text{N}$
Photonen	$^{25}\text{Mg}(\gamma,p)^{24}\text{Na}$	( $\gamma$ ,xn)	$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$ $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$

Die Störreaktionen zweiter Ordnung sind Reaktionen, die mit den primär gebildeten Reaktionsprodukten auftreten. Es gibt zwei Typen dieser Störreaktionen. 1. Radioaktive Folgeprodukte eines benachbarten Radionuklids können die Menge des Targetnuklids des zu bestimmenden Elements oder die des Indikator-Radionuklids erhöhen. Will man z. B. Phosphor in Silicium über die Reaktion  $^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$  bestimmen, muß die Störung über



bei Phosphorgehalten  $< 0.1$  ppm berücksichtigt werden<sup>[96]</sup>. In ca. 65 Fällen der Aktivierung mit thermischen Neutronen sind solche Störungen bisher erfaßt worden<sup>[97-100]</sup>. 2. Merklich

reduziert werden kann die Menge des Indikator-Radionuklids, wenn dieses Nuklid einen sehr hohen Wirkungsquerschnitt (größenordnungsmäßig  $10^3-10^4$  barn) für die (n, $\gamma$ )-Reaktion, den „doppelten Einfang“, besitzt. So kann z. B. bei der Bestimmung von Tantal über  $^{182}\text{Ta}$  als Indikator-Radionuklid bei Langzeitbestrahlungen die Aktivität des  $^{182}\text{Ta}$  bis zu 10 % mit der des  $^{183}\text{Ta}$  überlagert sein<sup>[101]</sup>:



Diese Art von Störreaktionen tritt nur bei sehr langen Bestrahlungszeiten und hohen Projektilflüssen auf, d. h. praktisch nur bei der Aktivierung mit Reaktor-neutronen.

Erwähnt werden muß noch die Schwächung des Projektilflusses in der Probe. Dieser Effekt ist bei der Aktivierung mit thermischen und epithermischen Neutronen von besonderer Bedeutung, da hier mehrere Elemente besonders hohe totale Absorptionswirkungsquerschnitte besitzen. Im allgemeinen muß dieser Effekt für 1 g eines Matrixelementes berücksichtigt werden, wenn der Absorptionswirkungsquerschnitt größer ist als etwa 1 barn. Die Schwächung des Flusses läßt sich nach mehreren rechnerischen oder graphischen Korrekturverfahren<sup>[102-105]</sup> zufriedenstellend erfassen. Solche Korrekturverfahren existieren auch für 14 MeV-Neutronen<sup>[106, 107]</sup> und Photonen<sup>[86, 108]</sup>. Bei der Aktivierung mit geladenen Teilchen muß dagegen das Problem der Energiedegradation berücksichtigt werden<sup>[109]</sup>.

## 5. Instrumentelle Aktivierungsanalyse

Ausschlaggebend dafür, ob nach einer Aktivierung der spezifische Nachweis der Indikator-Radionuklide direkt instrumentell oder nur über radiochemische Trennungen gelingt (siehe Abb. 1), sind das Maß der Aktivierung der Matrix und anderer in der Probe anwesender Elemente, die Zerfalleigenschaften der Aktivierungsprodukte sowie auch die Meßtechnik.

### 5.1. Gamma- und Röntgenspektrometrie

Die meßtechnische Grundlage der instrumentellen Aktivierungsanalyse ist die Gammaskpektrometrie<sup>[110-112]</sup>, deren sinnvolle Ergänzung die Röntgenspektrometrie ist. Abbildung 12 zeigt den schematischen Aufbau eines Gammaskpektrometers. Gegenwärtig werden fast ausschließlich hochauflösende Halbleiterdetektoren, d. h. Si(Li)-, Ge- und Ge(Li)-Detektoren, verwendet. Die wichtigsten Gütefiguren eines Detektors sind:

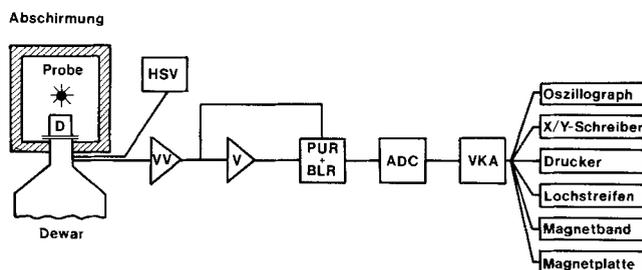


Abb. 12. Schematischer Aufbau eines Gammaskpektrometers: HSV = Hochspannungsversorgung, VV = Vorverstärker, V = Linearverstärker (Hauptverstärker), PUR = Pileup-Rejektor, BLR = Baseline-Restorer, ADC = Analog/Digital-Wandler, VKA = Vielkanalimpulshöhenanalysator.

das Energieauflösungsvermögen, das Ansprechvermögen, das Peak/Compton-Verhältnis und die Linearität zwischen der Impulshöhe und der Energie. Jeder dieser drei Detektortypen ist für einen bestimmten Energiebereich optimal. Alle zeichnen sich durch hervorragende Linearität aus.

Die Si(Li)-Detektoren haben für Energien zwischen 1 und 30 keV ein ausgezeichnetes Ansprechvermögen und auch die beste Energieauflösung. Für Energien der Photonenstrahlung zwischen etwa 30 keV bis etwa 150–200 keV eignen sich die Reinstgermanium-Detektoren am besten. Einer der Vorteile dieser neuartigen Detektoren ist, daß sie bei Raumtemperatur aufbewahrt werden können, während die Lithium-gedrifften Detektoren ständig mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden müssen. Diese Detektoren zeichnen sich durch einen relativ kleinen Compton-Untergrund in Anwesenheit von Photonen höherer Energie aus.

Für Photonenstrahlen mit höherer Energie als etwa 150–200 keV wird normalerweise ein Ge(Li)-Detektor verwendet. Seit kurzem sind große Ge(Li)-Detektoren mit einer Energieauflösung bis hinunter zu 1.7 keV (Halbwertsbreite) für 1.33 MeV, einem Wirkungsgrad bis über 30% von dem eines NaI(Tl)-Detektors 7.62 cm × 7.62 cm und einem Peak/Compton-Verhältnis bis über 50:1 kommerziell erhältlich, allerdings zu hohen Preisen. Das Ansprechvermögen hängt sowohl von der Größe als auch von der Form des Detektors ab. Das maximale Ansprechvermögen kann bei einer bestimmten Größe mit einer Bohrlochform erreicht werden<sup>[113, 114]</sup>. Allerdings verschlechtert sich normalerweise bei dieser Detektorform das Peak/Compton-Verhältnis sowie auch das Auflösungsvermögen.

Beachtet werden muß, daß die Halbleiterdetektoren auch Fehlerquellen sein können, z. B. aufgrund unrichtiger Meßgeometrie<sup>[115]</sup>, zeitlicher Abnahme des Ansprechvermögens<sup>[116]</sup> oder örtlicher Schwankungen im Wirkungsgrad<sup>[117]</sup>.

Neben dem Detektor ist auch das Elektroniksystem<sup>[118, 119]</sup> für die Leistungsfähigkeit des Energiespektrometers von entscheidender Bedeutung, denn Parameter wie Energieauflösung, Peaksymmetrie, Linearität und Zeitauflösung hängen außer vom Detektor auch von den Eigenschaften des amplitudenbewertenden Systems ab. In modernen Energiespektrometern werden die FET-Vorverstärker und Linearverstärker mit „Pole-Zero-Kontrolle“ und „Baseline-Restorer“ benutzt. Unter Verwendung eines solchen Elektroniksystems ist die Energieauflösung bis zu einer Zählrate<sup>[\*]</sup> von etwa  $10^4$  Imp/s für Energien größer als etwa 0.1 MeV hauptsächlich durch den Detektor bestimmt. Bei der niederenergetischen Photonen-spektroskopie hat man durch Verwendung von Vorverstärkern mit „Pulsed-Optical-Feedback“ eine erhebliche Verbesserung der Systemenergieauflösung erreicht – bis zu 145 eV bei 5.9 keV für einen Si(Li)- oder Reinstgermanium-Detektor. Das Einschalten eines Pileup-Rejektors in die Verstärkungskette bringt eine wesentliche Verbesserung bei hohen Zählraten<sup>[120]</sup>, da sich mit dieser elektronischen Schaltung die überlagerten Impulse von „sauberen“ trennen lassen. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung 13. Allerdings läßt sich der Pileup-Effekt mit dem Rejektor nicht vollkommen beseitigen.

Ein jüngst entwickeltes Gammaskpektrometer-System<sup>[122, 123]</sup> ermöglicht es, Spektren hoher Qualität sogar

bei einer Eingangszählrate von  $10^6$  Imp/s zu messen, wobei die Energieauflösung bis zu einer Zählrate von  $3.2 \times 10^5$  Imp/s

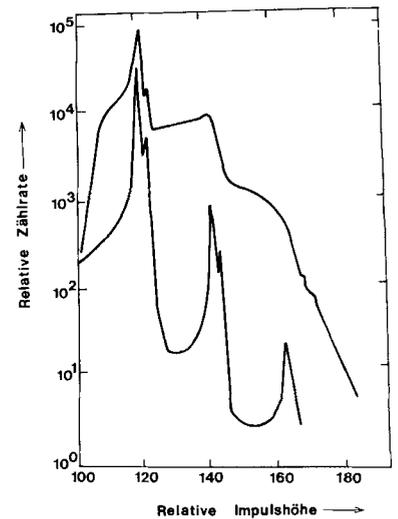


Abb. 13. Spektren von  $^{55}\text{Fe}$ , aufgenommen ohne (oben) und mit (unten) Pileup-Rejektor unter Verwendung eines Ge(Li)-Detektorsystems bei einer Zählrate von 40000 Imp/s [121].

für  $^{60}\text{Co}$  konstant bleibt (siehe Abb. 14). Solche Systeme werden für die instrumentelle Aktivierungsanalyse zweifellos eine sehr große Bedeutung gewinnen, denn beim Nachweis kurzlebiger Indikator-Radionuklide ist die Gegenläufigkeit von Auflösung und Zählrate eines der größten Probleme.

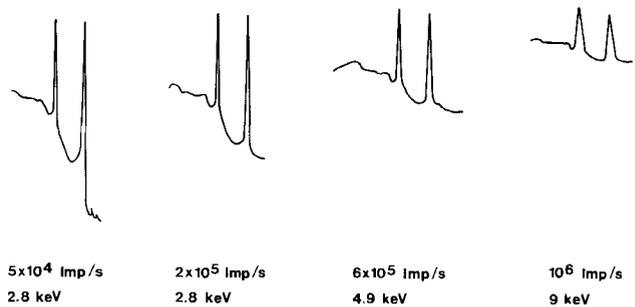


Abb. 14. Ausschnitte der Spektren von  $^{60}\text{Co}$ , aufgenommen mit einem verbesserten Hochleistungs-Gammaskpektrometer-System bei verschiedenen Zählraten [123]. Darunter ist die Energieauflösung bei 1.33 MeV angegeben.

Für die Auswertung und Interpretation der gemessenen Spektren sind heute Computer-gesteuerte Vielkanalanalysator-Systeme unentbehrlich. Die wichtigsten Aspekte bei praktisch jeder Auswertung sind: Glättung, Auffinden und Bestimmung der Lage und der Intensitäten der Peaks, Trennung komplexer Peaks, Identifizierung der beteiligten Radionuklide, Berechnung der Menge des dem Indikator-Radionuklid zugrundeliegenden Elements und Angabe der Nachweisgrenzen. Es gibt hierfür zahlreiche Auswertemethoden und Programme (kritische Analyse siehe<sup>[124]</sup>).

Wegen des großen Umfangs und der Komplexität der gemessenen spektrometrischen Daten wurde versucht, die Auswertung und Interpretation der Gamma- und Röntgenspektren oder gar das gesamte Meßverfahren unter Verwendung selbsttätiger Probenwechsler zu automatisieren<sup>[125–127]</sup>.

[\*] Die Zählrate ist die mit einem Meßsystem registrierte Anzahl der Impulse pro Zeiteinheit.

## 5.2. Spezielle Meßtechniken

Ein großes Problem der Gammaskpektrometrie ist nach wie vor das Erscheinen der Compton-Kontinua in den Spektren, die das Nachweisvermögen oft drastisch verschlechtern. Der Anwendungsbereich der instrumentellen Aktivierungsanalyse kann wesentlich erweitert werden, wenn man sich spezieller Meßtechniken bedient, die hohe Spezifität besitzen oder den Compton-Untergrund unterdrücken.

Mit Koinzidenzanordnungen<sup>[111, 128]</sup> lassen sich sowohl die Selektivität als auch das Nachweisvermögen steigern. Für die Koinzidenzmessungen wird meistens das Zwei-Kanal-System verwendet, das aus zwei Detektoren besteht, wobei die Energien der zu messenden Strahlungen in beiden Meßbereichen mit einem Impulshöhenanalysator ausgewählt werden. Die Koinzidenzverfahren ermöglichen die Anwendung der instrumentellen Aktivierungsanalyse auch im ppb-Bereich, manchmal sogar darunter. Ihre Nachteile sind die Verminderung der Zählausbeute, wodurch Langzeitmessungen notwendig werden, sowie die Erfassung nur eines Radionuklids durch jede Messung.

Die Leistungsfähigkeit der Gammaskpektrometrie kann erheblich erhöht werden, wenn der Compton-Anteil in den Spektren mit dem Antikoinzidenz-Verfahren<sup>[128-130]</sup> unterdrückt wird. Bei diesem Verfahren wird die in einem Detektor Compton-gestreuete Strahlung mit einem zweiten Detektor abgefangen. Die Elektronik ist dabei so abgestimmt, daß nur solche Impulse bewertet und registriert werden, die nicht mit Ereignissen im zweiten Detektor koinzidieren. Das Maß der Unterdrückung des Compton-Untergrundes hängt stark von Größe, Form und geometrischer Anordnung der beiden Detektoren ab. Sehr gute Ergebnisse erreicht man mit einer asymmetrischen Anordnung, wie sie in Abbildung 15 dargestellt ist.

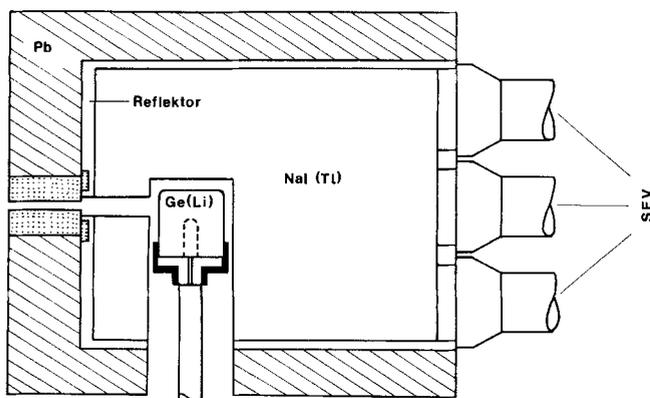


Abb. 15. Aufbau eines Detektorsystems für die Antikoinzidenz-Spektrometrie.

Wie man aus dem Beispiel in Abbildung 16 sehen kann, ist es mit heutigen Antikoinzidenzspektrometern möglich, den Compton-Untergrund im niederenergetischen Bereich, wo er eine besonders große Rolle spielt, um einen Faktor bis zu 20 zu unterdrücken, was das Nachweisvermögen der instrumentellen Aktivierungsanalyse erheblich verbessert<sup>[131]</sup>. Dieses Verfahren wurde schon mit Erfolg zur Analyse von biologischen und Umweltproben<sup>[129, 130]</sup>, von Meteoriten und Mondproben<sup>[132]</sup> sowie von Reinstoffen<sup>[133]</sup> angewendet. Im Gegensatz zum Koinzidenzverfahren bleibt beim Antikoinzidenz-

verfahren die Möglichkeit des gleichzeitigen Nachweises vieler Indikator-Radionuklide erhalten.

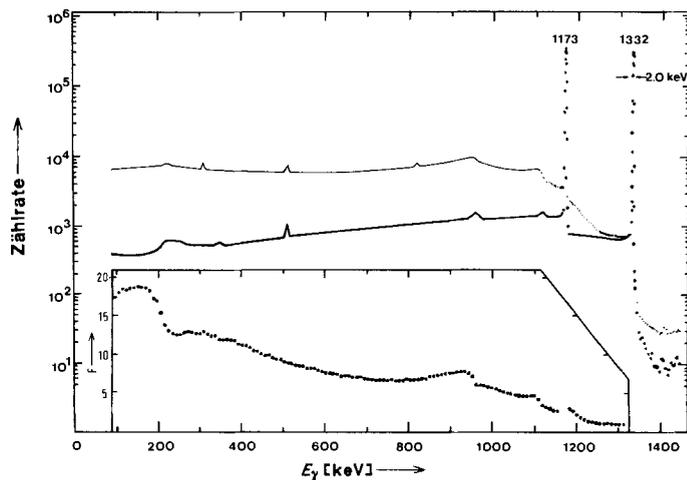


Abb. 16. Spektren von  $^{60}\text{Co}$ , aufgenommen mit einem herkömmlichen Gammaskpektrometer (ohne Compton-Unterdrückung, oberes Spektrum) und einem Antikoinzidenzspektrometer (mit Compton-Unterdrückung, unteres Spektrum) [131]. Unterhalb der Spektren ist der Compton-Unterdrückungsfaktor  $F$  als Funktion der Gammaenergie dargestellt. Verwendete Detektoren: Ge(Li)-100 cm<sup>3</sup>, NaI(Tl) 23 cm × 23 cm. Die Zahlen über den Peaks bedeuten die Energie der Gammalinien in keV.

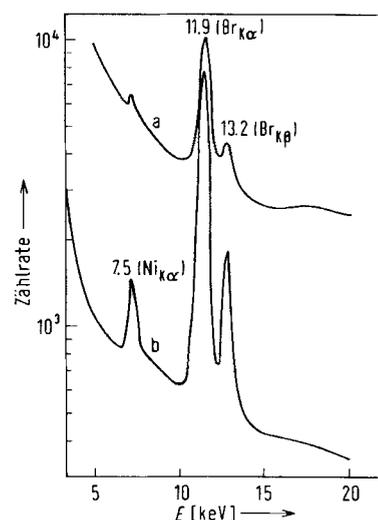


Abb. 17. Röntgenspektren einer mit Reaktor-neutronen bestrahlten Haarprobe [133b] (Probenmenge = 90 mg, Bestrahlungszeit = 30 min, Meßzeit = 40 min). a) ohne Magnetfeld, b) mit Magnetfeld.

Ein weiteres Problem der Röntgen- und Gammaskpektrometrie sind die störenden Einflüsse der  $\beta$ -Teilchen. Über die Bremsstrahlung tragen die  $\beta$ -Teilchen wesentlich zum Untergrund im niederenergetischen Bereich bei; sie erhöhen die Totzeit und verschlechtern die Energieauflösung des Spektrometersystems. Mit einem zwischen Probe und Detektor angeordneten Magneten können die  $\beta$ -Teilchen abgelenkt und ihre Störeinflüsse weitgehend eliminiert werden<sup>[133a, 133b]</sup>. Dadurch kann eine Verminderung dieses Untergrundes bis zu 99% erreicht werden (Abb. 17).

## 6. Radiochemische Trennungen

Der instrumentellen Aktivierungsanalyse sind, wie bereits erwähnt, prinzipielle Grenzen gesetzt, hauptsächlich durch

den Compton- und Bremsstrahlungsuntergrund, durch den relativ geringen Wirkungsgrad der Halbleiterdetektoren gegenüber der Photonenstrahlung sowie durch mögliche Überlagerungen der Linien. Aus diesen Gründen sind radiochemische Trennungen oft unumgänglich.

Alle in der Spurenanalyse üblichen und einige spezielle Trennprinzipien finden in der Aktivierungsanalyse Anwendung. Funktionell unterscheidet man zwischen a) der Abtrennung der aus der Matrix erzeugten Radionuklide, b) den Gruppentrennungen und c) den selektiven individuellen Trennungen. Besondere Anforderungen an die Trennverfahren sind hohe Geschwindigkeit – abhängig von der Halbwertszeit der Indikator-Radionuklide –, hohe Trennausbeute und hohe Selektivität.

### 6.1. Entfernung der Matrixaktivität

Oft genügt es, wenn man nur die Matrix- oder eine andere dominierende Aktivität durch eine geeignete Einzeltrennung entfernt und die weitere Auflösung der Indikator-Radionuklide dem Gamma- oder Röntgenspektrometer überläßt. Wird z. B. die Neutronenaktivierungsanalyse zur analytischen Charakterisierung von Reinstselen verwendet, so kann das aus dem Matrixelement mit sehr hoher Aktivität erzeugte Radionuklid,  $^{75}\text{Se}$ , nach Bromierung als  $\text{SeBr}_4$  mit 99.9999% Ausbeute abdestilliert und das restliche Radionuklidgemisch mit einem Ge(Li)-Detektor gemessen werden; dabei lassen sich 14 Spurenelemente bestimmen<sup>[134]</sup>.

### 6.2. Gruppentrennungen

Wenn die Analyse weder instrumentell noch durch Entfernung der Matrixaktivität möglich ist, versucht man das Problem durch eine Gruppentrennung zu lösen. Dabei wird das durch die Aktivierung entstandene Nuklidgemisch in Gruppen getrennt, in denen die Indikator-Radionuklide durch gamma-spektrometrische Messungen bestimmt werden können.

Man ist bemüht, die Gruppentrennungen so zu gestalten, daß die Indikator-Radionuklide in den einzelnen Gruppen mit etwa vergleichbaren Aktivitäten vorliegen und daß sich die Energien der Gammastrahlen und gegebenenfalls auch die Halbwertszeiten der Radionuklide innerhalb einer Gruppe genügend unterscheiden. Es wurden bisher viele nützliche Gruppentrennungsgänge entwickelt, die auf verschiedenen Trennprinzipien und ihrer Kombination, hauptsächlich aber auf Extraktion, Ionenaustausch, Säulenchromatographie und Destillation beruhen (Beispiele siehe Tabelle 13). Die Gruppentrennungen benötigen weniger Zeit als individuelle Trennungen und lassen sich relativ leicht automatisieren.

### 6.3. Individuelle Trennungen

Das Maximum an Leistungsfähigkeit der Aktivierungsanalyse bezüglich Nachweisvermögen, Richtigkeit und Anzahl der bestimmbarer Elemente erreicht man, wenn das jeweilige Indikator-Radionuklid nach der Bestrahlung selektiv abgetrennt wird. Seine Aktivität kann danach durch eine einfache

Tabelle 13. Beispiele der Gruppentrennungen für die Aktivierungsanalyse.

Elemente und Gruppen	Trenntechniken	Matrix-Material	Lit.
[Br, I, Os] [Ir, Mo, Pa, W] [Cd] [Zn] [Fe, Ga, In] [Co, Cu, Np] [Hf, Sc, Zr] [Lanthanoide] [Ag] [Cr, Mn, Ni] [Ba, Ca, Mg, Sr] [Cs, K, Rb] [Na, P] [Au, Hg, Re, Tc] [Sb, Sn] [As, Se]	Destillation, Ionenaustausch, Extraktions- Chromatographie	biologisch	[152]
[Ag, Cl, Br] [Au, Ba, Pt, Ta] [Mn] [In] [Cu, As, Se, Sb, Pd] [Fe] [Lanthanoide] [Cr, Hf, Sc] [Ni] [Co, Ga, Zn] [Ca, Sr] [K, Rb, Cs]	Flüssig-flüssig- Extraktion, Fällung	geologisch	[153]
[As, Br] [Na, Ta] [Zn, Sb, Hg] [Fe, Co, Cu, Ga, Np, W, Mo] [Hf, Zr, Sc, Pa] [K, Rb, Cs, Sc, Ba, Sr, Lanthanoide, Cr, Ca]	Destillation, Adsorption, Ionenaustausch, Flüssig-flüssig- Extraktion	geologisch, biologisch	[154]

Bei der Aktivierung von biologischen Proben mit Reaktor-neutronen bildet die dominierende Aktivität des  $^{24}\text{Na}$ , die in vielen Fällen über 99% der gesamten Probenaktivität ausmacht, ein spezielles Problem. Trennt man das Natrium nach der Bestrahlung spezifisch ab, so können viele Elemente mit einem Gammaskpektrometer simultan bestimmt werden. Mehrere Verfahren, denen sehr unterschiedliche Trennprinzipien zugrunde liegen, wurden für die Entfernung des Natriums vorgeschlagen. Die größte praktische Bedeutung hat das einfache Verfahren von Girardi et al.<sup>[135, 136]</sup>, bei dem das Natrium an hydratisiertem Antimonpentoxid selektiv festgehalten wird, während 58 Ionen mit 12M HCl quantitativ eluiert werden (97–100%). Unter ihnen befinden sich praktisch alle essentiellen und toxischen Spurenelemente. Manchmal ist auch die Abtrennung von  $^{32}\text{P}$ ,  $^{82}\text{Br}$  und  $^{42}\text{K}$  notwendig, für die ähnliche Verfahren ausgearbeitet wurden<sup>[137–139]</sup>.

Messung mit einem energieunspezifischen Detektor hohen Ansprechvermögens, z. B. einem Geiger-Müller- oder NaI-Bohrlochszintillationszähler, ermittelt werden. Bei dieser Ausführung der Aktivierungsanalyse kann ihre Nachweisstärke voll ausgenutzt werden.

#### 6.3.1. Einzeltrennungen mit Ausbeutebestimmung

Bei diesen Trennverfahren wird die Probe nach der Bestrahlung mit einer bekannten Menge (1–10 mg) an inaktivem Träger für das interessierende Indikator-Radionuklid versetzt. Dadurch wird eine relativ hohe und stets konstante Konzentration der abzutrennenden Komponente erreicht – vorausgesetzt, daß die Menge des fraglichen Elements in der Probe vernachlässigbar klein ist im Vergleich zur Menge des Trägers. Anschließend wird der Träger mit dem Indikator-Radionuklid

aus dem Nuklidgemisch selektiv abgetrennt. Diese Trennung braucht nicht quantitativ zu sein, denn eine korrekte Bestimmung der chemischen Ausbeute kann durch beliebige klassische analytische Methoden erfolgen, z. B. durch Gravimetrie, Titrimetrie, Spektralphotometrie und Atomabsorptionsspektrometrie. Ein Radioisotop, das nicht durch die Aktivierung der Probe erzeugt wird, kann gegebenenfalls zur Bestimmung der Ausbeute verwendet werden. Diese günstigen Umstände bewirken, daß die Aktivierungsanalyse, verbunden mit Einzel-trennungen und Ausbeutebestimmung, auch bei extrem kleinen Elementgehalten ( $\approx$  ppb) richtige Ergebnisse liefern kann.

Durch die Bestimmung der chemischen Ausbeute wird das aktivierungsanalytische Verfahren allerdings zeit-, personal- und eventuell auch apparate-intensiver.

### 6.3.2. Substöchiometrische Trennungen

Die Ausbeutebestimmung kann durch Anwendung des substöchiometrischen Trennprinzips<sup>[140]</sup> umgangen werden. Dabei werden sowohl die Probe als auch der simultan bestrahlte Standard genau gleich behandelt. Nach Bestrahlung und Auflösung werden Probe und Standard mit der gleichen Menge an inaktivem Träger versetzt. Aus den so erhaltenen Mischungen wird jeweils eine zwar beliebige, aber wiederum bei Probe und Standard gleiche Menge des Trägerelements isoliert, wobei man das für die Trennreaktion notwendige Reagens in gleichmäßig substöchiometrischer Menge zugebt. An diesen isolierten Portionen wird die relative Aktivität unter gleichen Bedingungen gemessen und die gesuchte Menge des Elementes in der Probe aus den Aktivitätswerten ermittelt – ohne daß man die Trenn-Ausbeute berücksichtigen muß.

Die meisten bisher ausgearbeiteten substöchiometrischen Techniken basieren auf der Flüssig-flüssig-Extraktion von Metallchelaten unter Verwendung von Komplexbildnern als Trennreagentien<sup>[141–143]</sup>. Aber auch andere Trennverfahren wie Fällung, Ionenaustausch und elektrolytische Abscheidung wurden öfter mit Erfolg angewendet.

Hierfür muß die Bedingung erfüllt werden, daß das in Unterschub zugegebene Reagens quantitativ durch das Trägerelement verbraucht wird, was oft Schwierigkeiten bereitet. Kürzlich wurde ein neues und umfassend anwendbares substöchiometrisches Verfahren entwickelt<sup>[144]</sup>, das einen wesentlichen Fortschritt für die radiochemische Aktivierungsanalyse bedeutet, besonders wenn man bedenkt, auf welch verblüffend einfachem Wege sogar im ppb-Bereich äußerst genaue und richtige Ergebnisse erzielt werden können. Bei diesem Verfahren kann das Reagens auch durch andere Komponenten als das Trägerelement verbraucht werden. Hierfür werden Probe- und Standardlösung nach der Bestrahlung mit gleichen Mengen an allen Matrixionen versetzt. Die Zugabe der gleichen Menge von nichtbestrahlter Probe zur Lösung des bestrahlten Standards ist der einfachste und eleganteste Weg für das Erreichen identischer chemischer Zusammensetzungen von Probe- und Standardlösung. Unter diesen Bedingungen beeinflussen die Störungen die Trennausbeute des Trägerelements bei Probe und Standard im gleichen Ausmaß, so daß die Bestimmung fehlerfrei bleibt. Mit dieser substöchiometrischen Methode konnten Spuren von Gold neben Gallium, das normalerweise stark stört, in Siliciumdioxid bestimmt werden. Die außerordentlich hohe Genauigkeit für Gold von  $26.6 \pm 0.3$  ng konnte sogar bei einer Variation der Galliummengen zwischen 0 und 2.5 mg in Probe und Standard erreicht werden!

### 6.3.3. Andere Trennungen

Neben den beschriebenen Methoden wurden auch Isotopenaustauschverfahren<sup>[145]</sup> und Massenseparatoren<sup>[146, 147]</sup> zur spezifischen Abtrennung von Indikator-Radionukliden eingesetzt. Die bei der Entwicklung sehr schneller Trennverfahren erhaltenen Resultate<sup>[147a, 147b]</sup> lassen hoffen, daß die Leistungsfähigkeit der Aktivierungsanalyse über kurzlebige Indikator-Radionuklide noch wesentlich verbessert werden kann.

## 6.4. Trennung und Anreicherung vor der Bestrahlung

In manchen Fällen gelingt die Aktivierungsanalyse nur in Verbindung mit einer Trennung oder Anreicherung vor der Bestrahlung.

Eine Trennung vor der Bestrahlung ist unumgänglich, wenn durch die Aktivierung nur eine geringe Aktivität eines kurzlebigen Indikator-Radionuklids entsteht, gleichzeitig jedoch hohe Aktivitäten an störenden Radionukliden produziert werden, die vergleichbare oder längere Halbwertszeiten besitzen, und kein extrem schnelles Aufschluß- und Trennverfahren zur Verfügung steht.

Anreicherungen vor der Bestrahlung sind notwendig, wenn die Gehalte der zu bestimmenden Elemente sehr niedrig sind und deshalb sehr großvolumige Proben bestrahlt werden müßten, um ausreichende Aktivitäten der Indikator-Radionuklide zu erzeugen. Aus technischen Gründen sind bei den meisten Bestrahlungsquellen die Probenvolumina aber limitiert; Langzeitbestrahlungen von flüssigen Proben sind nicht möglich. Solche Probleme treten bei mehreren natürlichen Materialien auf, z. B. bei Wasser, Luft und Blut. Trocknung, Veraschung, Chromatographie, Ionenaustausch, Extraktion, Mitfällung und andere Verfahren werden zur Anreicherung der Spurenelemente herangezogen<sup>[148]</sup>.

Beispielsweise wird bei der neutronenaktivierungsanalytischen Bestimmung von Spurenelementen im Gletschereis<sup>[149]</sup> das Bohrkern-Eisstück geschmolzen und über ein Membranfilter filtriert. Das Filtrat wird mit einer kleinen Menge Ammoniumnitrat als Trägermaterial für gelöste Spurenelemente versetzt und gefriergetrocknet. Im Trockengut werden die Elemente Al, V, Ca, Cl, Mn, Na, K und Br durch instrumentelle und die Elemente Cu, Mo, Cd, Zn, As, Sb, Fe, Co und Se sowie die Lanthanoide durch radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt. Die Bestimmungsgrenze liegt zwischen  $2 \times 10^{-6}$  (Co) und  $2 \times 10^{-11}$  g (Sm).

In Meer- und Frischwasser konnten durch die Neutronenaktivierungsanalyse die Elemente Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Se, V, Y und Zn durch Anreicherung an einem Gemisch von Chelex-100<sup>[\*]</sup> und Glaspulver (1:1) bestimmt werden<sup>[150]</sup>. Aktivkohle<sup>[151]</sup> und andere Träger-substanzen wurden ebenfalls zur Anreicherung der Spurenelemente in Wasser herangezogen.

Die recht häufige Anwendung dieser Arbeitsweise sollte aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß der einzigartige Vorteil der Aktivierungsanalyse in bezug auf systematische Fehler durch Blindwerte oder Verluste (siehe Abschnitt 3) zum Teil oder ganz verloren geht, wenn vor der Bestrahlung Trennungen oder/und Anreicherungen vorgenommen werden. Man sollte

[\*] Der Ionenaustauscher Chelex-100 ist ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit Aminodiessigsäure-Gruppen.

deshalb diesen Weg in der Aktivierungsanalyse, wenn irgend möglich, meiden.

## 7. Spezielle aktivierungsanalytische Verfahren

### 7.1. Aktivierungsanalyse mit extrem kurzlebigen Indikator-Radionukliden

In den letzten Jahren wurden die technischen Voraussetzungen für die Verwendung extrem kurzlebiger Indikator-Radionuklide mit  $t_{1/2} < 1$  s geschaffen. Es wurden ultraschnelle Transportsysteme mit automatischer Trennung der Probe von der Rohrpost-Kapsel entwickelt<sup>[155, 156]</sup>, die es ermöglichen, 30 ms nach der Bestrahlung mit der Aktivitätsmessung anzufangen; die Transportzeit wird dabei besser als  $\pm 1.5\%$  eingehalten.

Eine weitere wesentliche Voraussetzung für den Nachweis kurzlebiger Radionuklide ist die Entwicklung von Gammapektrometern, die mit extrem hohen Zählraten belastbar sind<sup>[122, 123]</sup> (siehe Abschnitt 5.1). Unter Verwendung solcher schneller Transport- und Meßsysteme sowie gepulster Reaktoren, 14 MeV-Neutronengeneratoren und Cyclotrone können 34 Elemente über Indikator-Radionuklide mit  $t_{1/2} < 1$  s bestimmt werden, davon 28 selbst über Neutronenaktivierung – unter ihnen auch Li, Be, B, die mit der konventionellen Neutronenaktivierungsanalyse nicht erfaßbar sind. In Tabelle 14 sind die Daten für die analytisch interessantesten Kernreaktionen dieser Art zusammengestellt. Die harte  $\beta$ -Strahlung wird mit einem Cherenkov-Zähler oder durch eine Koinzidenztechnik nachgewiesen, die auf Verwendung von zwei dünnen Kunststoff-Szintillatorscheiben basiert<sup>[157]</sup>. In einigen Fällen konnten gute Nachweisvermögen erreicht werden, z. B. 0.5  $\mu$ g für die Bestimmung von Pb über eine Reaktoraktivierung<sup>[156]</sup> und  $< 1$  ppm für Li, B und C über Aktivierungen mit geladenen Teilchen<sup>[157]</sup>.

Tabelle 14. Kernreaktion mit Bildung von Radionukliden der Halbwertszeit  $t_{1/2} < 1$  s; Eigenschaften der Reaktionsprodukte.

Reaktion	$t_{1/2}$ [ms]	$E_{\max}$ von $\beta$ [MeV]	$E_{\gamma}$ [MeV]
<i>Aktivierung mit Neutronen</i>			
${}^7\text{Li}(n,\gamma){}^8\text{Li}$	844	12.5	—
${}^6\text{Li}(n,p){}^6\text{He}$	802	3.5	—
${}^7\text{Li}(n,pn){}^6\text{He}$	—	—	—
${}^9\text{Be}(n,p){}^9\text{Li}$	176	13.5	—
${}^9\text{Be}(n,\alpha){}^6\text{He}$	802	3.5	—
${}^{11}\text{B}(n,\gamma){}^{12}\text{B}$	20.3	13.4	4.439 (1.3 %)
${}^{11}\text{B}(n,\alpha){}^8\text{Li}$	844	12.5	—
${}^{12}\text{C}(n,p){}^{12}\text{B}$	20.3	13.4	4.439 (1.3 %)
${}^{13}\text{C}(n,p){}^{13}\text{B}$	17.3	13.4	3.684 (7.0 %)
${}^{206}\text{Pb}(n,\gamma){}^{207m}\text{Pb}$	—	—	—
${}^{207}\text{Pb}(n,n'){}^{207m}\text{Pb}$	795	—	0.570 (98.0 %)
${}^{208}\text{Pb}(n,2n){}^{207m}\text{Pb}$	—	—	1.063 (90.0 %)
<i>Aktivierung mit geladenen Teilchen</i>			
${}^7\text{Li}(d,p){}^8\text{Li}$	844	12.5	—
${}^{11}\text{B}(d,p){}^{12}\text{B}$	20.3	13.4	4.439 (1.3 %)
${}^{12}\text{C}(p,n){}^{12}\text{N}$	11	16.4	4.439 (1.3 %)
${}^{28}\text{Si}(p,n){}^{28}\text{P}$	268	11.5	1.779 (100.0 %)
			4.497 (29.0 %)
${}^{32}\text{S}(p,n){}^{32}\text{Cl}$	291	11.7	2.230 (89.0 %)
			4.770 (25.0 %)
${}^{32}\text{S}({}^3\text{He},n){}^{34}\text{Ar}$	839	5.0	0.665

### 7.2. Analyse durch Nachweis prompter Strahlung

Die Messung der bei einer Kernreaktion emittierten neuen Teilchen oder  $\gamma$ -Quanten ist heute eine bedeutende Ergänzung

der konventionellen Aktivierungstechniken. Anders als bei diesen wird die prompte Strahlung normalerweise innerhalb von  $10^{-14}$  s oder weniger produziert.

Die Messung prompter Gammastrahlung nach dem Neutroneneinfang ermöglicht es, zahlreiche Elemente mit hohem Nachweisvermögen zu bestimmen<sup>[158]</sup>. Die Energie der Gammastrahlung umfaßt einen Bereich von 50 keV bis etwa 10 MeV. Das Gammasktrum ist aufgrund zahlreicher Energie-Zwischenniveaus relativ komplex, aber charakteristisch für jedes Targetnuklid. Die Nachweisstärke dieses Verfahrens hängt nur vom Produkt  $\Phi\sigma$  ab (siehe Abschnitt 2); die Kerneigenschaften des Produktnuklids, das auch stabil sein darf, sind ohne Bedeutung. Dieses Verfahren ist besonders interessant für solche Elemente, die mit der konventionellen Neutronenaktivierungsanalyse wegen ungünstiger Kerneigenschaften des Reaktionsproduktes gar nicht oder nur bedingt bestimmt werden können. Als Beispiel wäre Bor zu nennen, das mit der konventionellen Technik überhaupt nicht, mit der prompten jedoch sehr empfindlich bestimmt werden kann. In Tabelle 15 sind Daten für einige Elemente zusammengestellt, die sich gut über die prompte Gammastrahlung bestimmen lassen. Sehr interessant sind die „gamma-prompten“ Techniken auch für die Analyse in situ (siehe Abschnitt 8.2). Auch bei einer Neutronenbestrahlung können prompte geladene Teilchen gemessen werden, die dann Anwendungen anderer Art ermöglichen.

Tabelle 15. Nachweisvermögen der Analyse über die prompte Gammastrahlung beim Neutroneneinfang [158].

Element	Niederenerg. Gebiet		Hochenerg. Gebiet	
	$E_{\gamma}$ [MeV]	Nachweisgrenze in g [a]	$E_{\gamma}$ [MeV]	Nachweisgrenze in g [a]
B	0.477	$2 \times 10^{-10}$	—	—
Cl	1.163	$4.6 \times 10^{-8}$	6.111	$5 \times 10^{-7}$
Sc	0.228	$2.4 \times 10^{-8}$	8.175	$1.6 \times 10^{-6}$
Ti	1.378	$1 \times 10^{-7}$	6.759	$1 \times 10^{-6}$
Mg	0.212	$2.8 \times 10^{-7}$	7.243	$2.4 \times 10^{-6}$
Fe	0.353	$8 \times 10^{-7}$	7.631	$6 \times 10^{-6}$
Co	0.230	$2.6 \times 10^{-6}$	6.877	$1.5 \times 10^{-6}$
Ni	0.465	$3 \times 10^{-7}$	8.999	$2.0 \times 10^{-6}$
Cu	0.279	$2.2 \times 10^{-7}$	7.914	$4.3 \times 10^{-6}$
Rh	0.181	$1.1 \times 10^{-8}$	5.917	$7.0 \times 10^{-6}$
Ag	0.198	$1.6 \times 10^{-8}$	—	—
Cd	0.559	$7 \times 10^{-10}$	5.824	$2 \times 10^{-7}$
In	0.276	$5.3 \times 10^{-9}$	—	—
Gd	0.182	$1 \times 10^{-10}$	6.749	$8 \times 10^{-8}$
Ir	0.217	$1.2 \times 10^{-8}$	5.958	$5.4 \times 10^{-6}$
Au	0.216	$6.5 \times 10^{-8}$	6.252	$3.2 \times 10^{-6}$
Hg	0.371	$2.9 \times 10^{-9}$	5.967	$2.5 \times 10^{-7}$

[a] Annahmen: thermischer Neutronenfluß =  $1.5 \times 10^{10}$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>; Meßzeit = 20 min; Nachweisgrenze = die Menge eines Elements, die die doppelte Zählrate relativ zur Standardabweichung des Untergrundes erzeugt.

Werden geladene Teilchen als Projektile verwendet, so kann die Analyse auf der Messung von elastisch gestreuten Originalteilchen<sup>[159–162]</sup>, von neuen geladenen, durch eine Kernreaktion erzeugten Teilchen<sup>[163, 164]</sup> oder von Neutronen, Gamma<sup>[165, 166]</sup> und Röntgenstrahlen<sup>[167, 168]</sup> basieren. Jede dieser Arten der prompten Strahlung zeichnet sich, bezogen auf ein Nuklid, durch eine charakteristische Energie aus, die ihre analytische Verwertung ermöglicht. Die neuesten Entwicklungen gehen dahin, daß man mit verschiedenen Detektoren mehrere dieser Prozesse bei ein und derselben Bestrahlung simultan beobachtet. Abbildung 18 zeigt das Schema einer derartigen Anordnung.

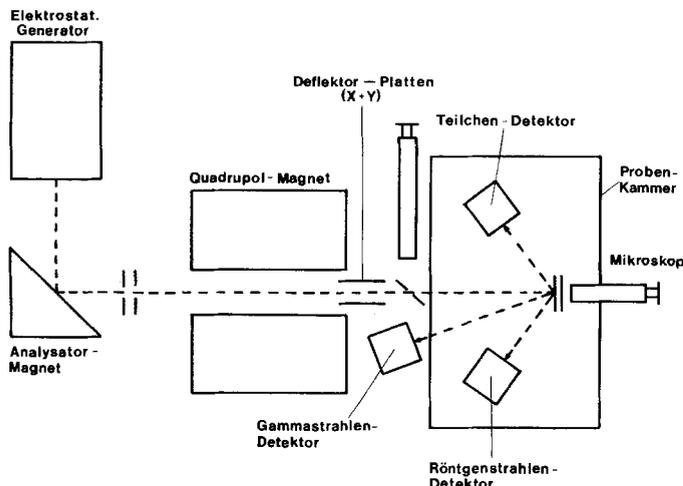


Abb. 18. Schematischer Aufbau einer nuklearen Mikrosonde [169].

## 8. Anwendungen

Die Aktivierungsanalyse nimmt eine wichtige, oft sogar eine Schlüsselposition in all den Gebieten der Naturwissenschaft, Industrie und Medizin ein, wo kleinste Elementmengen nachgewiesen werden müssen. In Tabelle 16 sind ihre wichtigsten Anwendungsbereiche, zusammen mit allgemeinen Hinweisen über die Einsatzmöglichkeit der einzelnen Aktivierungsverfahren, wiedergegeben.

Tabelle 16. Anwendungsgebiete der Aktivierungsanalyse. MEA = Multielementanalyse. ●: Das Verfahren ist sehr gut geeignet; ○: das Verfahren ist nur bedingt geeignet; —: das Verfahren hat geringe oder keine Bedeutung.

Anwendungsgebiet	Aktivierungsverfahren					Photonen
	Reaktor-Neutronen	14MeV-Neutronen	Cyclotron-Neutronen	Neutronen aus Isotopenquellen	Geladene Teilchen	
MEA, $Z \geq 11$	●	○	○	●	●	●
Geologie und Kosmochemie	●	○	○	○	●	○
MEA, $Z \geq 11$	●	○	○	○	○	○
Reinst- und Werkstoffe	●	○	○	○	○	○
MEA, $Z \geq 11$	●	○	○	○	○	○
Reinstreagentien	●	○	○	○	○	○
Bestimmung leichter Elemente (Li, Be, B, C, N, O, F)	—	○	○	○	●	●
MEA, $Z \geq 11$	●	○	●	○	○	●
Aerosole und Wasser	●	○	●	○	○	●
MEA, $Z \geq 11$	●	○	○	○	○	●
Biologisches Material	●	○	○	○	○	●
on-line-Prozeßkontrolle	—	○	—	●	—	—
in-situ-Analyse	—	●	—	●	—	—
in-vivo-Analyse	—	●	●	●	—	—
Oberflächen- und Lokalanalyse	—	—	—	—	●	—

### 8.1. Reinstwerkstoffe und -reagentien

Für die spurenanalytische Charakterisierung von hochreinen Werkstoffen und Reagentien ist die Aktivierungsanalyse wahrscheinlich das effektivste bekannte Analyseverfahren. Für Elemente mit  $Z \geq 11$  hat die Aktivierung mit Reaktorneutronen die größte praktische Bedeutung. Es gibt kaum einen wissenschaftlich oder technisch interessanten Werkstoff, der mit dieser Technik nicht untersucht worden wäre<sup>[170]</sup>. Multielementbestimmungen im ppb- bis ppt-Bereich wurden an verschiedenen Reinstmaterialien durchgeführt, z. B. Siliciumdioxid<sup>[171]</sup>, optischen Gläsern<sup>[172]</sup>, Aluminium<sup>[173]</sup>, Titan<sup>[174]</sup>, Selen<sup>[134]</sup>, Palladium, Platin, Rhodium und Gold<sup>[175]</sup>, Galliumphosphid<sup>[176]</sup>, diversen Reagentien<sup>[176–178]</sup> sowie Katalysatoren<sup>[179]</sup>. Mit einem Verfahren, das auf

einer Langzeitbestrahlung an einem Mittelflußreaktor und einer spezifischen Abtrennung der Indikator-Radionuklide basiert, konnte man 25 ppt Chrom, 7 ppb Eisen und 19 ppt Cobalt in Reinstniob bestimmen<sup>[179a]</sup>. Unter Verwendung eines Anti-Compton-Spektrometers war die instrumentelle Bestimmung von 24 Elementen in hochreinem Blei<sup>[133]</sup> im Gehaltsbereich <1 ppm möglich.

Für manche Probleme eignet sich die Aktivierungsanalyse mit geladenen Teilchen besser. Während sich z. B. Cobalt in einer Matrix außerordentlich empfindlich mit der Neutronenaktivierungsanalyse nachweisen läßt – (in Blei liegt die Nachweisgrenze bei 0,08 ppb<sup>[133]</sup>) –, konnten durch Protonenaktivierungsanalyse in Cobalt als Matrix 14 Elemente zerstörungsfrei bestimmt werden<sup>[180]</sup>. Die instrumentelle Protonenaktivierungsanalyse wurde auch zur analytischen Charakterisierung von Tantal<sup>[180a]</sup>, Rhodium<sup>[180b]</sup>, Aluminium<sup>[180c]</sup>, diversen Halbleitern<sup>[180d]</sup>, Niob<sup>[181]</sup> u. a. verwendet. Die radiochemische Protonenaktivierungsanalyse ermöglicht noch 0,2 ppb Chrom und 5 ppb Eisen in hochreinem Niob nachzuweisen<sup>[181a]</sup>.

Die Aktivierung mit geladenen Teilchen ist das einzige Verfahren, das die Bestimmung von praktisch allen leichten Elementen (H, Li, Be, B, C, N, O und F) im ppb-Bereich ermöglicht (Tabelle 10). Eingehende Untersuchungen der systematischen Fehler durch Oberflächen- und Rückstoß-Sauerstoff<sup>[182–185]</sup> haben es ermöglicht, daß Sauerstoffgehalte von etwa 1 ppm derzeit mit einer Richtigkeit von  $\approx 10\%$  bestimmt werden

können<sup>[186]</sup>. Die Elemente C, N, O und F lassen sich aber auch gut mit der Photonenaktivierungsanalyse bestimmen<sup>[187, 188]</sup>. Für Sauerstoffgehalte oberhalb 1–5 ppm scheint die Aktivierung mit 14MeV-Neutronen das optimale Verfahren zu sein<sup>[13, 189, 190]</sup>, das auch in der Industrie routinemäßig benutzt wird. Dabei sind Genauigkeiten bis zu 1% relativ erreichbar<sup>[191]</sup>.

### 8.2. Geo- und kosmochemische Anwendungen

Auch für die Geo- und Kosmowissenschaften ist die Neutronenaktivierungsanalyse eine der wichtigsten Bestimmungsmethoden<sup>[192–195]</sup>. Von den 74 in den Standardgesteinen G-1 und W-1 erfaßten Elementen wurden 63 aktivierungsanalytisch bestimmt, sieben ausschließlich mit diesem Verfahren<sup>[196]</sup>.

Mindestens 60 Elemente wurden bisher in Eisen- und Stein-Meteoriten bestimmt.

Durch Aktivierung mit Reaktorneutronen, verbunden mit radiochemischen Trennungen, konnten einige Elemente im ppt-Bereich bestimmt werden, z. B. 4 ppt Ir im Basalt BCR-1, einem USGS-Silicatgestein-Standard, oder 9 ppt im Andesit AGV-1<sup>[197]</sup>. Unter Verwendung eines radiochemischen Trennungsganges wurden 39 Elemente in geologischen Proben<sup>[153]</sup>, 42 in Mondproben<sup>[198]</sup> und 38 in Meteoriten<sup>[199]</sup> bestimmt. Häufig führt auch die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse zum Ziel; je nach Probenart ermöglicht sie eine Multielementbestimmung für über 20 Elemente, z. B. 23 in USGS-Standards, einem sub-alkalischen Basalt und Rhyolith<sup>[200]</sup>, 24 in Granitgesteinen<sup>[201]</sup>, 25 in Plagioklasen, Pyroxenen und Magnesit<sup>[202]</sup> sowie 23 in Eisen-Meteoriten<sup>[203]</sup>.

Wird die Probe außer mit einem konventionellen Ge(Li)-Detektor auch noch mit einem planaren niederenergetischen Ge(Li)- oder Ge-Detektor gemessen, werden nicht nur die Genauigkeit und Richtigkeit verbessert, sondern es wird auch die Anzahl der instrumentell bestimmbarer Elemente erhöht, z. B. in basaltischen Gesteinen auf bis zu 34<sup>[204]</sup>. Manchmal kann auch die Aktivierung mit epithermischen Neutronen vorteilhaft sein<sup>[39-42]</sup>. Zur Bestimmung von O, F, Si, Al, P wird meistens die Aktivierung mit 14MeV-Neutronen herangezogen<sup>[190]</sup>.

Bei den Geowissenschaften beginnt die in-situ-Technik einen zunehmend größeren Raum einzunehmen. Es wurden Bohrlochsonden mit einem Durchmesser von nur 4,3 cm entwickelt<sup>[204]</sup>, die eine Quelle gepulster 14MeV-Neutronen sowie einen Gamma- und einen Neutronendetektor enthalten. Diese Sondentypen bieten besondere Vorteile unter dem Aspekt des Strahlenschutzes. Ähnliche Sonden wurden auch auf der Basis von <sup>252</sup>Cf konstruiert; eine Sonde, die 170 µg <sup>252</sup>Cf und einen planaren Reinstgermaniumdetektor mit 200 mm<sup>2</sup> enthält, hat einen Durchmesser von 7,3 cm und ist 1,7 m lang<sup>[205]</sup>. Solche Bohrlochsonden können als mobile Analytoren (Abb. 19) zur Ermittlung der Porosität und der Mineral-Zusammensetzung sowie zur Prospektion von Wertmetallen in Gestein<sup>[204-207]</sup> und zur Untersuchung von Tiefsee-Sedi-



Abb. 19. Ein mobiles Feldlaboratorium (Mobil Research and Development Corp., Dallas) für die Aktivierungsanalyse mit 14MeV-Neutronen unter Verwendung einer Bohrlochsonde, bestehend aus einer gepulsten 14MeV-Neutronenquelle, einem Gamma- und einem Neutronendetektor.

menten<sup>[208]</sup> eingesetzt werden. Diese Technik ist auch zur Elementanalyse der Oberfläche anderer Planeten geeignet<sup>[209]</sup>.

Durch Aktivierung mit geladenen Teilchen wurden u. a. auch Li und B bestimmt<sup>[210, 211]</sup>. In Gartenerde ließen sich bis zu 30 Elemente durch Photonenaktivierungsanalyse nachweisen<sup>[212]</sup>.

### 8.3. Umweltanalytik

In zunehmendem Maße wird die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse auch zur Elementaranalyse von Umweltproben eingesetzt. Viel bearbeitet wird die Analyse von atmosphärischen Proben (z. B. <sup>[213-221]</sup>). Kombiniert man etwa bei einem Neutronenfluß von  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  zwei Bestrahlungszeiten (5 min und 7–21 h) mit jeweils drei Abklingzeiten, so können instrumentell 33 Elemente bestimmt werden, unter ihnen auch die meisten toxischen wie As, Sb und Hg<sup>[213]</sup>. Werden drei Bestrahlungen – von 2 min (Abklingzeit 10 min), 10 min (Abklingzeit 10–15 h) und 7 Tagen (Abklingzeit 1–3 Wochen) – mit einem Neutronenfluß von  $9 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  vorgenommen, können 42 Elemente in atmosphärischen Aerosolen durch instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse, Si und O zusätzlich durch 14MeV-Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt werden<sup>[221]</sup>. Ist es notwendig, die Nachweisvermögen und die Richtigkeit zu verbessern, werden zusätzlich radiochemische Trennungen durchgeführt. Mit der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse wurde auch untersucht, inwieweit sich Haare als Monitor für die Umweltbelastung durch anorganische Schadstoffe eignen<sup>[35, 221a]</sup>.

Instrumentelle und radiochemische Neutronenaktivierungsanalysen wurden häufig auch zur Multielementbestimmung in Trinkwasser<sup>[222-224]</sup>, Regenwasser<sup>[225, 226]</sup>, Flußwasser<sup>[218, 222, 227]</sup>, Seewasser<sup>[222]</sup> und Meerwasser<sup>[225, 228]</sup> sowie von Sedimenten in Fluß-, See- und Meerwasser<sup>[218, 229]</sup> herangezogen.

Weitere Umweltproben wie Flugasche und andere Industrieemissionen<sup>[230-232]</sup> sowie Autoemissionen<sup>[233]</sup> und Zigarettenrauch<sup>[234]</sup> wurden ebenfalls bereits mit Erfolg untersucht.

Auch die Aktivierungsanalyse mit Photonen<sup>[235-238]</sup> und geladenen Teilchen<sup>[239-242]</sup> läßt sich vorteilhaft auf spezielle umweltanalytische Probleme anwenden.

### 8.4. Biologische und medizinische Anwendungen

Als essentiell für das Säugetier und den Menschen gelten heute neben den Haupt- und Mineralelementen auch die Spurenelemente F, Si, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Sn und I. Wichtig ist aber ebenfalls die Erkennung toxischer Spurenelemente wie Li, Be, As, Br, Ag, Cd, Sb, Ba, Pb und Bi. Für die meisten dieser Spurenelemente in biologischen Proben ist die Aktivierungsanalyse mit Reaktorneutronen ein sehr effektives und häufig verwendetes Verfahren<sup>[243-247]</sup>. Insgesamt konnten bisher bis zu 43 Elemente durch die instrumentelle Aktivierungsanalyse bestimmt werden. Wenn notwendig, stehen Trennungsgänge zur Verfügung<sup>[248]</sup> (siehe auch Abschnitt 6). Die überragende Nachweisstärke der Neutronenaktivierungsanalyse kommt bei der Analyse von Biopsie-Proben, die normalerweise in Mengen von nur 10 mg entnommen werden, voll zur Geltung: es sind mikro-spurenanalytische Multielementbestimmungen möglich.

Mit dieser Technik wurden Proben von jedem Teil des menschlichen Organismus analysiert: Vollblut, Blutplasma und -serum<sup>[249, 250]</sup>, Urin<sup>[251]</sup>, Lunge<sup>[252]</sup>, Leber<sup>[253]</sup>, Nieren<sup>[254]</sup>, Placenta<sup>[240]</sup>, Knochen<sup>[255]</sup>, Haare<sup>[256]</sup> usw. Aus der Zusammenarbeit der Aktivierungsanalytiker und Mediziner resultieren neue Erkenntnisse über die Funktionen der Spurenelemente und die Korrelation zwischen ihrem Gehalt und krankhaften Zuständen. Die Aktivierungsanalyse nimmt heute auch schon in der Diagnostik eine wichtige Stellung ein<sup>[257]</sup>. Von großer praktischer Bedeutung ist hier die Ermittlung von krankheitsbedingten abweichenden Gehalten an Spurenelementen im Blut oder in Organgeweben. Es ist leicht ersichtlich, welche gewichtige Rolle die Richtigkeit der Analyseergebnisse sowohl bei der Bestimmung der „Normalwerte“ als auch bei der Untersuchung der klinischen Proben spielt. Ernsthafte Probleme bereitet bei biologischen Materialien nach wie vor die Entnahme einer repräsentativen Probe, deren Homogenität und Behandlung<sup>[258, 259, 259a]</sup>.

Verschiedenartige Proben aus Tieren<sup>[260–263]</sup> und Pflanzen<sup>[264, 265]</sup> sowie Lebensmitteln<sup>[266–269]</sup> wurden ebenfalls analysiert. Kürzlich wurde die Neutronenaktivierungsanalyse eingesetzt, um die Wege der Spurenelemente von der Umwelt in den menschlichen Körper zu untersuchen<sup>[270]</sup>.

Ein spezielles Anwendungsgebiet der Neutronenaktivierungsanalyse ist die Untersuchung *in vivo*. Zu diesem Zweck werden Neutronen aus Isotopenquellen<sup>[271–274]</sup>, 14 MeV-Neutronen<sup>[275]</sup> und Cyclotron-erzeugte Neutronen<sup>[276–278]</sup>

## 8.6. Lokal- und Oberflächenanalyse

Neben der integralen Erfassung der Spurenelemente interessiert immer mehr auch ihre örtliche Verteilung in Matrixmaterialien, da diese für viele physikalische und technische Eigenschaften von ausschlaggebender Bedeutung ist. In vielen Fällen lassen sich solche Probleme durch die Neutronenaktivierungsanalyse in Verbindung mit der Autoradiographie lösen<sup>[30, 291, 292]</sup>. Ein Beispiel einer solchen Anwendung ist in Abbildung 20 gezeigt. Eine wesentliche Verbesserung der quantitativen Auswertung der zweidimensionalen Bilder gelang in den letzten Jahren durch farbige Autoradiogramme<sup>[293]</sup>. Die kontinuierlichen Grautöne der Autoradiogramme werden in einem speziellen Verfahren in besser unterscheidbare Farbtöne umgesetzt. Die quantitative Beziehung zwischen Farbton und Elementgehalt wird durch Untersuchung von Eichproben er-

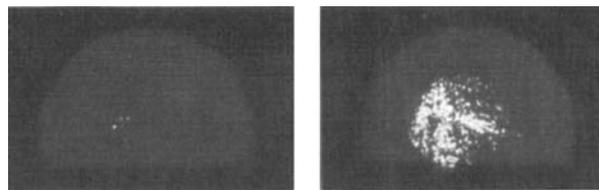


Abb. 20. Autoradiographien von Eisen-dotiertem Silicium nach Neutronenaktivierung [30]. Links: Beginn der Fe-Ausscheidungen; rechts: starke Fe-Ausscheidungen. Abstand der Proben im Siliciumstab: 5 cm.

Tabelle 17. Beispiele für die Oberflächenanalyse durch Messung prompter Strahlung nach Bestrahlung mit geladenen Teilchen.

Zu bestimmen- des Element/ Targetnuklid	Reaktion	Projektile- energie [MeV]	Probe	Nachweisvermögen
H/ <sup>1</sup> H	<sup>19</sup> F, $\alpha$	16,3–17,5	Mondmaterial	Tiefenauflösung 10 nm
N/ <sup>14</sup> N	d, p	1–3	Eisen	0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
O/ <sup>16</sup> O	d, p	1,2–3	Diverse Metalle	0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Al/ <sup>27</sup> Al	p, $\gamma$	2,5	Oxide	Tiefenauflösung 10 nm
S/ <sup>32</sup> S	p, p'	3–4	GaSb	$2 \times 10^{18}$ Atome/ $\text{m}^2$

eingesetzt, um (meistens) N, Na, P, Cl, Ca, Cu, Cd und I in einem Organ oder im Gesamtkörper zu bestimmen. Die *in-vivo*-Technik wirft allerdings einige ethische (Strahlendosis) wie experimentelle (Standardisierung) Probleme auf; sie entwickelt sich jedoch augenscheinlich zu einem nützlichen Verfahren. Bei der Standardisierung zur Bestimmung des Elementgehalts im Gesamtkörper wurden Fortschritte durch die Verwendung von anthropomorphen Phantomen erzielt<sup>[278a]</sup>.

Ergänzend zur Neutronenaktivierungsanalyse bietet die Aktivierung mit Photonen<sup>[279, 280]</sup> und mit geladenen Teilchen<sup>[281]</sup> auch auf diesen Gebieten interessante Möglichkeiten, die den Kreis der bestimmbar Elemente wesentlich erweitern. Durch Aktivierung mit <sup>3</sup>He wurde z. B. der Bleigehalt in Zähnen untersucht<sup>[282]</sup>.

## 8.5. Andere Anwendungsgebiete

Daneben haben sich aktivierungsanalytische Verfahren auch in anderen Anwendungsgebieten wie Archäometrie<sup>[283]</sup>, Archäologie und Kunsthistorik<sup>[284–287]</sup>, Kriminalistik<sup>[288]</sup> sowie Isotopenbestimmung<sup>[289, 290]</sup> bereits einen wichtigen Platz erobert.

Mit dieser Technik wurde die Verteilung von Dotierstoffen und Verunreinigungen in Silicium und von Tantal und Wolfram in Reinstniob für Supraleitungszwecke ermittelt, wobei Konzentrationen im ppb-Bereich (z. B. P und Au in Silicium) bestimmbar sind. Neutronenbestrahlung und Autoradiographie wurden auch zur Untersuchung der örtlichen Verteilung im geologischen und biologischen Material angewendet.

In den letzten Jahren wurden zur Untersuchung der örtlichen Verteilung nukleare Mikrosonden entwickelt, mit denen man – mit Hilfe eines fokussierenden Quadrupol-Magnets – Strahlenbündel mit einem Durchmesser von ca. 3  $\mu\text{m}$  erhalten kann<sup>[294–296]</sup>. Die analytische Bestimmung kann auf folgenden vier Prinzipien basieren: 1. Auf der herkömmlichen Aktivierung, verbunden mit einer Messung der Aktivität der Indikator-Radionuklide, 2. auf der Messung der durch die Reaktion entstehenden neuen Teilchen oder  $\gamma$ -Quanten, 3. auf der Messung der elastisch gestreuten Primärteilchen und 4. auf Anregung von Röntgenstrahlung.

In der Oberflächenanalyse<sup>[162, 164, 297–299]</sup> sind Nachweisgrenzen von 0,01  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  und eine Tiefenaufklärung von 10–20  $\mu\text{m}$  erreichbar, wobei alle leichten Elemente inklusive Was-

serstoff bestimmt werden können. In Tabelle 17 sind Beispiele zusammengestellt; Abbildung 21 zeigt eine gemessene Profilkurve. Mit diesem Verfahren wurde das Konzentrationsprofil einiger Elemente in menschlichen Zähnen bestimmt<sup>[300]</sup>.

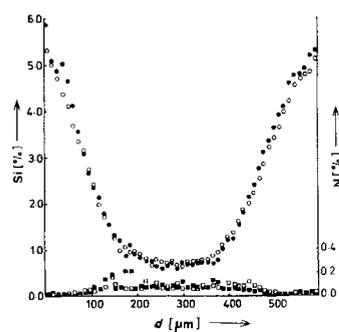


Abb. 21. Silicium- und Stickstoffprofile in einem 20/25/Nb-Stahl nach 1173stündigem Kontakt mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei  $1000^\circ\text{C}$ , aufgenommen mit einer nuklearen Mikrosonde [169].  $\circ$ ,  $\bullet$ : Silicium, Messung 1 bzw. 2;  $\square$ ,  $\blacksquare$ : Stickstoff, Messung 1 bzw. 2.  $d$  = Abstand von der Oberfläche.

## 8.7. Industrielle Anwendungen

Viele Branchen der Industrie bedienen sich bereits der Aktivierungsanalyse, nicht nur in der Forschung und Entwicklung, sondern häufig auch in der Produktion. Diese Methode wird zur Analyse von Ausgangsmaterialien, Zwischen- und Endprodukten sowie Umweltproben herangezogen. Die größte Rolle spielt sie wahrscheinlich in der metallurgischen Industrie<sup>[301]</sup>, obwohl sie auch in anderen Industriezweigen<sup>[302, 303]</sup>, z.B. in der elektronischen, ölverarbeitenden, nuklearen, Bau-, Papier-, Textil- und Lebensmittelindustrie, oft zur Lösung der analytischen Probleme und zur kontinuierlichen Prozeßkontrolle herangezogen wird. Auch viele spezielle Probleme, z.B. die Untersuchung des Materialübergangs bei elektrischen Schaltvorgängen an Schwachstromkontakten, wurden aktivierungsanalytisch gelöst<sup>[304]</sup>. Es gibt viele Bestrahlungsquellen mit eingerichteten Laboratorien, die dem Benutzer aus der Industrie zur Verfügung stehen (Tabelle 18). Mehrere Firmen haben sich für analytische Zwecke Kernreaktoren angeschafft,

Tabelle 18. Bestrahlungsquellen mit eingerichteten Laboratorien in der EG für Benutzer aus der Industrie (zusammengestellt nach [305]).

Bestrahlungsquelle	Anzahl
Reaktoren	25
Isotopenquellen	15
14MeV-Neutronengeneratoren	17
Cyclotrone	9
Niederenergetische Teilchenbeschleuniger	6
Linearbeschleuniger	4

z.B. das Hütten-metallurgische Kombinat in Noril'sk (UdSSR)<sup>[306]</sup> oder Dow Chemical Co. (USA)<sup>[307]</sup>; eine große Anzahl von Industriefirmen verfügt über 14MeV-Generatoren, Isotopenquellen und Van-de-Graff-Generatoren.

Eingegangen am 3. April 1978 [A 253]

- [1] N. B. Hannay in W. W. Meinke, B. F. Scribner: Trace Characterization, Chemical and Physical. NBS Monograph No. 100, U.S. Government Printing Office, Washington 1967, S. 5.  
 [2] M. Balarin, Wiss. Fortschr. 21, 111 (1971).  
 [3] J. J. Dulka, T. H. Risby, Anal. Chem. 48, 640A (1976).

- [4] M. C. Lovell, A. J. Avery, M. W. Vernon: Physical Properties of Materials. Van Nostrand Reinhold, New York 1976.  
 [5] E. J. Underwood: Trace Elements in Human and Animal Nutrition. 4. Aufl. Academic Press, New York 1977.  
 [6] J. Heinonen, O. Suschny, J. Radioanal. Chem. 20, 499 (1974); G. Tölg, Erzmetall 28, 390 (1975).  
 [7] Ph. D. LaFleur: Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, Analysis. NBS Spec. Publ. 422, Vol. II. U.S. Depart. of Commerce 1976.  
 [8] Ph. Albert in [7], dort S. 759.  
 [9] T. Hirschfeld, Anal. Chem. 48, 16A (1976).  
 [10] H. J. M. Bowen, D. Gibbons: Radioactivation Analysis. Clarendon Press, Oxford 1963.  
 [11] P. Kruger: Principles of Activation Analysis. Wiley, New York 1971.  
 [12] D. De Soete, R. Gijbels, J. Hoste: Neutron Activation Analysis. Wiley, New York 1972.  
 [13] S. S. Nargolwalla, E. P. Przybyłowicz: Activation Analysis with Neutron Generators. Wiley, New York 1973.  
 [14] J. M. A. Lenihan, S. J. Thomson, Advances in Activation Analysis. Vol. 1. Academic Press, London 1969.  
 [15] J. M. A. Lenihan, S. J. Thomson, V. P. Guinn, Advances in Activation Analysis. Vol. 2. Academic Press, London 1972.  
 [16] F. F. Dyer, L. C. Bate: Nuclear Data in Science and Technology. Proc. Symp., Vol. II, IAEA, Wien 1973, S. 386.  
 [17] J. M. Bewers, G. J. Pearson: Nuclear Data in Science and Technology. Proc. Symp., Vol. II, IAEA, Wien 1973, S. 229.  
 [18] P. F. Schmidt, D. J. McMillan, Anal. Chem. 48, 1962 (1976).  
 [19] V. Krivan: Nuclear Data in Science and Technology. Proc. Symp., Vol. II, IAEA, Wien 1973, S. 193.  
 [20] F. Girardi, G. Guzzi, J. Pauly, Anal. Chem. 37, 1085 (1965).  
 [21] A. Alian, H.-J. Born, J. I. Kim, J. Radioanal. Chem. 15, 535 (1973).  
 [22] A. Simonits, F. De Corte, J. Hoste, J. Radioanal. Chem. 24, 31 (1975).  
 [23] A. Simonits, F. De Corte, J. Hoste, J. Radioanal. Chem. 31, 467 (1976).  
 [24] M. Heurtebise, J. A. Lubkowitz, Anal. Chem. 43, 1218 (1971).  
 [25] Y. Oka, T. Kato, H.-T. Tsai, K. Nomura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 329 (1968).  
 [26] Y. Oka, T. Kato, H.-T. Tsai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 2427 (1968).  
 [27] T. J. Murphy in [7], dort S. 509.  
 [28] M. Zief, J. W. Mitchell: Contamination Control in Trace Element Analysis. Wiley Interscience, New York 1976.  
 [29] G. Tölg, Naturwissenschaften 63, 99 (1976).  
 [30] J. A. Martin, E. Haas, G. Fischer, Z. Anal. Chem. 265, 122 (1973).  
 [31] B. Maziere, A. Gaudry, J. Gross, D. Comar, Radiochem. Radioanal. Lett. 28, 155 (1977).  
 [32] L. J. Walters, Jr., J. W. Winchester, Anal. Chem. 43, 1020 (1971).  
 [33] A. Schubiger, A. Wytttenbach, Chem. Rundsch. 30, Nr. 20, S. 16 (1977).  
 [33a] R. E. Kay, J. W. Hilborn, P. D. Stevens-Guille, R. E. Jervis, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 24, 509 (1973).  
 [34] R. E. Jervis, J. J. Paciga, A. Chattopadhyay: Measurement, Detection, and Control of Environmental Pollutants. Proc. Symp., IAEA, Wien 1976, S. 125.  
 [35] R. E. Jervis, B. Tiefenbach, A. Chattopadhyay, J. Radioanal. Chem. 37, 751 (1977).  
 [36] Handbook on Nuclear Activation Cross-Sections. Technical Report Series No. 156, IAEA, Wien 1974.  
 [37] W. Marth: Bestrahlungstechnik an Forschungsreaktoren. Thieme, München 1969.  
 [38] F. Rossitto, M. Terrani, S. Terrani, Nucl. Instrum. Methods 103, 77 (1972).  
 [39] A. O. Brunfelt, E. Steinnes, Anal. Chim. Acta 48, 13 (1969).  
 [40] M. Janssens, B. Desmet, R. Dams, J. Hoste, J. Radioanal. Chem. 26, 305 (1975).  
 [41] E. Steinnes, Anal. Chem. 48, 1440 (1976).  
 [42] A. O. Brunfelt, I. Roelandts, E. Steinnes, J. Radioanal. Chem. 38, 451 (1977).  
 [43] D. Brune, Anal. Chim. Acta 46, 17 (1969).  
 [44] H. Al-Shahristani, K. Abbass, J. Radioanal. Chem. 27, 105 (1975).  
 [45] N. V. Bagdadadze, L. M. Mosulishvili, J. Radioanal. Chem. 24, 65 (1975).  
 [46] A. G. Hanna, H. Al-Shahristani, J. Radioanal. Chem. 37, 581 (1977).  
 [47] J. Rowe, E. Steinnes, J. Radioanal. Chem. 37, 849 (1977).  
 [48] S. M. Qaim, Z. Naturforsch. 25, 1977 (1970).  
 [49] S. M. Qaim: Nuclear Cross Sections and Technology. Vol. II, Proc. Conf., Washington, D.C., 3.-7. März 1975, NBS Spec. Publ. 425, S. 664.  
 [50] K. A. Schmidt, H. Dohrmann, Atomkernenergie 27, 159 (1976).  
 [51] R. E. Wainerdi, R. Zeisler, E. A. Schweikert, J. Radioanal. Chem. 37, 307 (1977).  
 [52] J. R. DeVoe, Ph. D. LaFleur: Modern Trends in Activation Analysis. Proc. 1968 Intern. Conf., NBS Spec. Publ. 312, Vol. II, U.S. Depart. of Commerce 1969.  
 [53] A. A. Fleischer in [52], dort S. 868.  
 [54] L. Hannappel, H. Schneider, Kerntechnik 17, 36 (1975).

- [55] V. Krivan, H. Münzel, J. Radioanal. Chem. 15, 575 (1973).
- [56] K. Schmidt, H. Münzel, KFK-Bericht 1288, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1970.
- [57] V. Krivan, H. Münzel, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 2093, 2989 (1972).
- [58] W. Büerle, V. Krivan, H. Münzel, Anal. Chem. 48, 1434 (1976).
- [59] C. Vandecastelle, A. Speecke, J. Hoste, J. Radioanal. Chem. 37, 255 (1977).
- [60] H. Münzel, F. Michel, M. R. Coetzee, V. Krivan, J. Radioanal. Chem. 37, 267 (1977).
- [61] K. Boddy, I. Robertson, J. E. Harrison, J. Nucl. Med. 14, 427 (1974).
- [62] T. B. Pierce: IFE-Report No. 83. Commission of the European Communities, Euroisotop Office, 1975.
- [63] Californium-252 Progr. 18, 30 (1975).
- [64] G. J. Lutz: Proceedings of an Education Seminar on the Uses of Californium-252 in Teaching and Research. Karlsruhe, 14.-18. April 1975, IAEA, Wien 1976, S. 73.
- [65] Californium-Progr. 18, 27 (1976).
- [66] Californium-Progr. 20, 31 (1976).
- [67] N. A. Wogman, H. G. Rieck, J. C. Laul, Nucl. Instrum. Methods 141, 539 (1977).
- [68] J. R. Beyster, L. A. Kull, Report BNL 50267 (T-596). Brookhaven National Laboratory, 1970.
- [69] N. D. Tyufyakov, L. A. Trykov, A. S. Shtan, At. Energ. (UdSSR) 34, 349 (1973).
- [70] L. Alaerts, J. Op de Beeck, J. Hoste, Anal. Chim. Acta 69, 1 (1974).
- [71] L. Alaerts, J. Op de Beeck, J. Hoste, J. Radioanal. Chem. 38, 205 (1977).
- [72] V. Krivan, Z. Anal. Chem. 290, 193 (1978).
- [73] Ch. Engelmann: Radiochemical Methods of Analysis, Proc. Symp. Salzburg, 19.-23. Okt. 1964, IAEA Wien 1965, S. 405.
- [74] E. Ricci, R. L. Hahn, Anal. Chem. 39, 794 (1967).
- [75] B. Broderie, J. N. Barrandon, J. L. Debrun, J. Radioanal. Chem. 37, 297 (1977).
- [76] J. R. McGinley, L. Zikovsky, E. A. Schweikert, J. Radioanal. Chem. 37, 275 (1977).
- [77] P. P. Dmitriev, N. N. Krasnov, G. A. Molin, M. V. Panarin, At. Energ. (UdSSR) 31, 157 (1971).
- [78] Ch. Engelmann, J. Radioanal. Chem. 7, 89 (1971).
- [79] B. V. Zatolokin, I. O. Konstantinov, N. N. Krasnov, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 27, 159 (1976).
- [80] K. Krivan, V. Krivan, Z. Anal. Chem., im Druck.
- [81] D. L. Swindle, E. A. Schweikert, Anal. Chem. 45, 2111 (1973).
- [82] V. Krivan, J. Radioanal. Chem. 26, 251 (1975).
- [83] P. P. Dmitriev, Z. P. Dmitrieva, N. N. Krasnov, G. A. Molin, M. V. Panarin, At. Energ. (UdSSR) 38, 100 (1975).
- [84] P. P. Dmitriev, N. N. Krasnov, G. A. Molin, M. V. Panarin, At. Energ. (UdSSR) 33, 853 (1972).
- [85] M. S. Livingston, J. P. Blewett: Particle Accelerators, McGraw-Hill, New York 1962.
- [86] G. J. Lutz, Anal. Chem. 43, 93 (1971).
- [87] G. J. Lutz, Anal. Chem. 41, 424 (1969).
- [88] L. I. Schiff, Phys. Rev. 70, 87 (1946).
- [89] P. Jost, P. Reimers, P. Weise: BAM-Bericht Nr. 26. Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin 1974.
- [90] M. Yagi, K. Kondo, J. Radioanal. Chem. 36, 247 (1977).
- [91] V. Krivan, K. Krivan, J. Radioanal. Chem. 29, 145 (1976).
- [92] V. Krivan in [7], dort S. 1189.
- [93] J. L. Debrun, J. H. Barrandon, Ph. Albert in [52], dort S. 768.
- [94] J. S. Hewitt, K. G. McNeill, J. W. Jury, Nucl. Instrum. Methods 80, 77 (1970).
- [95] S. C. Mathur, G. Oldham, Nucl. Energy 1967, Sept./Okt., S. 136.
- [96] A. Kant, J. P. Cali, H. D. Thompson, Anal. Chem. 28, 1867 (1956).
- [97] J. P. Op de Beeck, J. Radioanal. Chem. 3, 431 (1969).
- [98] J. P. Op de Beeck, J. Radioanal. Chem. 4, 137 (1970).
- [99] W. Maenhaut, J. P. Op de Beeck, J. Radioanal. Chem. 5, 115 (1970).
- [100] V. K. Yurtchenko, E. N. Gilbert, G. V. Veriokvin, V. A. Mikhailov, J. Radioanal. Chem. 41, 137 (1977).
- [101] W. Gebauer, Z. Anal. Chem. 185, 339 (1962).
- [102] P. F. Zweifel, Nucleonics 18, 174 (1960).
- [103] J. Gilat, Y. Gurfinkel, Nucleonics 21, 143 (1963).
- [104] O. T. Hogdal: Radiochemical Methods of Analysis. Proc. Symp. Salzburg, 19.-23. Okt. 1964, IAEA Wien 1965, S. 23.
- [105] E. Gruber, Z. Anal. Chem. 263, 194 (1973).
- [106] S. S. Nargolwalla, M. R. Crambers, J. A. DeVoe, Anal. Chem. 40, 666 (1968).
- [107] C. Vandecastelle, R. van Grieken, R. Gijbels, A. Speecke, Anal. Chim. Acta 64, 187 (1973).
- [108] G. J. Lutz in [52], dort S. 829.
- [109] E. Ricci, Adv. Act. Anal. 2, 221 (1972).
- [110] C. E. Crouthamel: Applied Gamma-Ray Spectrometry, 2. Aufl., Pergamon Press, New York 1970.
- [111] K. Siegbahn: Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, 3. Aufl. North-Holland, Amsterdam 1974.
- [112] R. G. Helmer, J. E. Cline, R. C. Greenwood in W. D. Hamilton: The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy. North-Holland, Amsterdam 1975, S. 775.
- [113] I. L. Fowler, R. J. Toome, Nucl. Instrum. Methods 98, 183 (1972).
- [114] H. Biker, Nucl. Instrum. Methods 69, 293 (1969).
- [115] D. A. Becker in [7], dort S. 1143.
- [116] S. Wagner, R. Trammel, F. J. Walter, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-19, 380 (1972).
- [117] W. E. Haas, R. Hofmann, J. A. Martin, Radiochem. Radioanal. Lett. 19, 207 (1974).
- [118] F. S. Goulding, D. A. Landis in J. Cerny: Nuclear Spectroscopy and Reactions. Part A. Academic Press, New York 1974, S. 413.
- [119] P. W. Nicholson: Nuclear Electronics. Wiley, New York 1974.
- [120] J. Bartosek, J. Masek, F. Adams, J. Hoste, Nucl. Instrum. Methods 104, 221 (1972).
- [121] L. Wielopolski, R. P. Gardner, Nucl. Instrum. Methods 140, 297 (1977).
- [122] G. P. Westphal, Nucl. Instrum. Methods 136, 271 (1976).
- [123] G. P. Westphal, Nucl. Instrum. Methods 138, 467 (1976).
- [124] J. Op de Beeck, At. Energy Rev. 13, 743 (1975).
- [125] H. Weigel, J. Dank, J. Radioanal. Chem. 23, 171 (1974).
- [126] G. W. Phillips, K. W. Marlow, Nucl. Instrum. Methods 137, 525 (1976).
- [127] P. J. M. Korthoven, M. De Bruin, J. Radioanal. Chem. 35, 127 (1977).
- [128] A. Speecke, B. De Soete: Informationsheft des Büro EUROISOTOP 18. Serie: Monographien-4, Information und Dokumentation des Büro EUROISOTOP, 1972.
- [129] J. A. Cooper, R. W. Perkins, Nucl. Instrum. Methods 99, 125 (1972).
- [130] U. Rösick, P. Brätter, Z. Anal. Chem. 286, 336 (1977).
- [131] M. A. van Driel, Dissertation, Universität Utrecht, September 1976.
- [132] A. Schroeder, Dissertation, Universität Köln, Februar 1974.
- [133] V. R. Burmistrov, B. Koshenov, V. A. Shilin, V. A. Didorenko, Zh. Anal. Chim. 31, 81 (1976).
- [133a] S. Amiel, M. Mantel, Z. B. Alfassi, J. Radioanal. Chem. 37, 189 (1977).
- [133b] M. Mantel, Z. B. Alfassi, S. Amiel, Anal. Chem. 50, 441 (1978).
- [134] C. Ballaux, R. Dams, J. Hoste, Anal. Chim. Acta 47, 397 (1969).
- [135] F. Girardi, E. Sabbioni, J. Radioanal. Chem. 1, 169 (1968).
- [136] S. S. Krishnan, D. R. Crapper, Radiochem. Radioanal. Lett. 20, 287 (1975).
- [137] E. Sabbioni, R. Pietra, F. Girardi, J. Radioanal. Chem. 4, 289 (1970).
- [138] M. Heurtebise, W. J. Ross, Anal. Chem. 44, 596 (1972).
- [139] D. L. Massart, J. Radioanal. Chem. 4, 265 (1970).
- [140] J. Ruzicka, J. Stary, Talanta 10, 287 (1963).
- [141] J. Stary, J. Ruzicka, Talanta 18, 1 (1971).
- [142] R. A. Nadkarni, J. Radioanal. Chem. 20, 139 (1974).
- [143] K. Kudo, N. Suzuki, J. Radioanal. Chem. 26, 327 (1975).
- [144] J. W. Mitchell, Radiochem. Radioanal. Lett. 24, 123 (1976).
- [145] R. Keim, Chem.-Ztg. 94, 559 (1970).
- [146] E. A. Schweikert, Talanta 15, 883 (1968).
- [147] H. L. Rook, G. J. Lutz, P. D. LaFleur, J. Radioanal. Chem. 15, 557 (1973).
- [147a] N. Trautmann, G. Herrmann, J. Radioanal. Chem. 32, 533 (1976).
- [147b] M. Zenzel, E. Stender, N. Trautmann, G. Herrmann, Nucl. Instrum. Methods 153, 149 (1978).
- [148] J. M. Rottschafer, Talanta 19, 163 (1972).
- [149] R. E. H. Reuter, Dissertation, Universität Zürich 1977.
- [150] C. Lee, N. B. Kim, I. C. Lee, K. S. Chung, Talanta 24, 241 (1977).
- [151] B. M. Vanderborcht, R. E. Van Grieken, Anal. Chem. 49, 311 (1977).
- [152] K. Samsahl, P. Wester, O. Landström, Anal. Chem. 40, 181 (1968).
- [153] R. O. Allen, L. A. Haskin, M. R. Anderson, O. Müller, J. Radioanal. Chem. 6, 115 (1970).
- [154] G. H. Morrison, J. T. Gerard, A. Traven, R. L. Currie, S. F. Peterson, N. M. Potter, Anal. Chem. 41, 1633 (1969); 44, 839 (1972).
- [155] O. Brandstadter, F. Girsig, F. Grass, R. Klenk, Nucl. Instrum. Methods 104, 45 (1972).
- [156] H.-J. Kreiner, Nucl. Instrum. Methods 141, 119 (1977).
- [157] J. R. McGinley, E. A. Schweikert, Anal. Chem. 47, 2403 (1975).
- [158] R. Hlenkelmann, H.-J. Born, J. Radioanal. Chem. 16, 473 (1973).
- [159] V. Krivan, Z. Anal. Chem. 262, 1 (1972).
- [160] R. K. Jolly, H. B. White, Jr., Nucl. Instrum. Methods 97, 299 (1971).
- [161] M. A. Wheeler, Anal. Chem. 47, 146 (1975).
- [162] P. Müller, G. Ischenko, J. Appl. Phys. 47, 2811 (1976).
- [163] F. Abel, G. Amsel, E. D'Artemare, M. Bruneaux, C. Cohen, B. Mauvel, C. Ortega, S. Rigo, J. Siejka, M. Croset, D. Dieumegard, J. Radioanal. Chem. 16, 567 (1973).
- [164] J. R. Bird, B. L. Campbell, P. B. Price, At. Energy Rev. 12, 275 (1974).
- [165] L. Shabason, B. L. Cohen, Anal. Chem. 45, 284 (1973).
- [166] R. B. Boulton, G. T. Ewan, Anal. Chem. 49, 1297 (1977).
- [167] G. Decoininck, N. Longueue, Phys. Rev. Lett. 30, 863 (1973).
- [168] G. Decoininck, G. Demortier, F. Bodart, At. Energy Rev. 13, 367 (1975).
- [169] J. W. McMillan, F. C. W. Pummery, J. Radioanal. Chem. 38, 51 (1977).
- [170] G. J. Lutz, R. J. Boreni, R. S. Maddock, W. W. Meinke: Activation Analysis - A Bibliography. NBS Techn. Note 467, U.S. Depart. of Commerce 1972.

- [171] J. W. Mitchell, J. E. Riley, J. Radioanal. Chem. 38, 79 (1977).
- [172] K. Kudo, K. Kobayashi, T. Shigematsu, J. Radioanal. Chem. 27, 329 (1975).
- [173] G. Beurton, B. Beyssier, Y. Angella, J. Radioanal. Chem. 38, 257 (1977).
- [174] R. Neirinckx, F. Adams, J. Hoste, Anal. Chim. Acta 43, 369 (1968).
- [175] E. N. Gilbert, G. V. Veriovkina, V. I. Semenov, V. A. Mikhailov, J. Radioanal. Chem. 38, 229 (1977).
- [176] S. Agarwal, G. Pinte, S. May, J. Radioanal. Chem. 38, 165 (1977).
- [177] N. V. Filippova, L. A. Smakhtin, N. V. Miglina, Zh. Anal. Chim. 25, 2001 (1970).
- [178] J. W. Mitchell, C. L. Luke, W. R. Northover, Anal. Chem. 45, 1503 (1973).
- [179] H. D. Buenofama, J. A. Lubkowitz, Anal. Chim. Acta 96, 285 (1978).
- [179a] W. Fuix, V. Krivan, noch nicht veröffentlichte Resultate.
- [180] V. Krivan, Talanta 23, 621 (1976).
- [180a] V. Krivan, D. L. Swindle, E. A. Schweikert, Anal. Chem. 46, 1626 (1974).
- [180b] J. L. Debrun, J. N. Barrandon, P. Benaben, Ch. Rouxel, Anal. Chem. 47, 637 (1975).
- [180c] J. L. Debrun, J. N. Barrandon, J. Radioanal. Chem. 17, 291 (1973).
- [180d] E. A. Schweikert, J. R. McGinley, G. Francis, D. L. Swindle, J. Radioanal. Chem. 19, 89 (1974).
- [181] V. Krivan, Anal. Chem. 47, 469 (1975).
- [181a] W. Fuix, J. W. Mitchell, V. Krivan, noch nicht veröffentlichte Resultate.
- [182] Ch. Engelmann, B. Fritz, J. Gosset, P. Graeff, M. Locuillet: Proc. Conf. on Practical Aspects of Activation Analysis with Charged Particles. Liège, 21. 22. Sept. 1967, Report EUR 3896, S. 319.
- [183] H. L. Rook, E. A. Schweikert, R. E. Wainerdi, Anal. Chem. 40, 1194 (1968).
- [184] C. Vandecasteele, F. Adams, J. Hoste, Anal. Chim. Acta 71, 67 (1974).
- [185] G. Y. Weber, D. David, L. Quaglia, J. Pauwels, J. Vanaudenhove, J. Radioanal. Chem. 39, 343 (1977).
- [186] R. Cornelis, J. Hoste, A. Speecke, C. Vandecasteele, J. Versieck, R. Gijbels in T. S. West: Analytical Chemistry - Part 1. Butterworths, London 1976, S. 137.
- [187] Ch. Engelmann: Bericht Nr. 69, Euroisotop, 1971.
- [188] Ch. Engelmann in J. M. A. Lenihan, S. J. Thomson, V. P. Gunn: Advances in Activation Analysis, Vol. 2, Academic Press 1972, S. 1.
- [189] R. Van Grieken, J. Hoste: Annotated Bibliography on 14-MeV Neutron Activation Analysis. Euroisotop Office 65 8, 1972.
- [190] C. Vandecasteele, A. Speecke, J. Hoste: Euroisotop Office Information Booklet 68. Series: Monographies-22, Commission of the European Communities, 1972.
- [191] Op de Beeck, J. Hoste, Analyst 99, 973 (1974).
- [192] G. H. Morrison, J. Radioanal. Chem. 18, 9 (1973).
- [193] P. Dulski, P. Möller: HMI-B177. Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin 1975.
- [194] H. Onishi in [7], dort S. 773.
- [195] R. Cornelis, J. Hoste, A. Speecke, C. Vandecasteele, R. Gijbels in T. S. West, Analytical Chemistry - Part 1. Butterworths, London 1976, S. 71.
- [196] H. J. M. Bowen in D. I. Coomber: Radiochemical Methods in Analysis. Plenum Press, New York 1975, S. 288.
- [197] R. Gijbels, A. Govaerts, J. Radioanal. Chem. 16, 7 (1973).
- [198] A. O. Brunfelt, Talanta 18, 1197 (1971).
- [199] A. O. Brunfelt, B. Sundröf, Radiochem. Radioanal. Lett. 28, 181 (1977).
- [200] E. G. Gordon, K. Randle, G. G. Goles, J. B. Gorriss, M. H. Beeson, S. S. Oxley, Geochim. Cosmochim. Acta 32, 169 (1968).
- [201] J. I. Waterson, J. P. F. Sellschop, J. Radioanal. Chem. 38, 301 (1977).
- [202] H. H. Schock, J. Radioanal. Chem. 38, 327 (1977).
- [203] A. M. Davis, R. Ganapathy, L. Grossman, Earth Planet. Sci. Lett. 35, 19 (1977).
- [204] R. L. Caldwell, K. P. Desai, W. R. Mills, Jr., in: Nuclear Techniques in Geochemistry and Geophysics. IAEA, Wien 1976, S. 3.
- [205] W. W. Givens, W. R. Mills, C. L. Dennis, R. L. Caldwell, Geophysics 41, 468 (1976).
- [206] F. E. Senftle, R. M. Moxham, A. B. Tanner, B. R. Boynton, P. W. Philbin, Nucl. Instrum. Methods 138, 371 (1976).
- [207] F. E. Senftle, R. M. Moxham, A. B. Tanner, P. W. Philbin, G. R. Boynton, R. E. Wagner, Geoexploration 15, 121 (1977).
- [208] R. M. Moxham, A. B. Tanner, F. E. Senftle, MTS Journal 11, 14 (1976).
- [209] F. E. Senftle, P. W. Philbin, R. M. Moxham, G. R. Boynton, Nucl. Instrum. Methods 117, 435 (1974).
- [210] R. Pretorius, F. Odendaal, M. Peisach, J. Radioanal. Chem. 12, 139 (1972).
- [211] R. Delmas, J. N. Barrandon, J. L. Debrun, Analisis 4, 339 (1976).
- [212] A. Chattopadhyay, R. E. Jervis, Anal. Chem. 46, 1630 (1974).
- [213] R. Dams, J. A. Robbins, K. A. Rahn, J. W. Winchester, Anal. Chem. 42, 861 (1970).
- [214] W. H. Zoller, G. E. Gordon, Anal. Chem. 42, 257 (1970).
- [215] K. K. Pillay, C. C. Thomas, Jr., J. Radioanal. Chem. 7, 107 (1971).
- [216] O. J. Kronborg, E. Steinnes, Radiochem. Radioanal. Lett. 21, 379 (1975).
- [217] A. Mizohata, T. Matsunami, T. Mamuro, Annu. Rep. Radiat. Cent. Osaka Prefect. 17, 1 (1976).
- [218] L. C. Bate, S. E. Lindberg, A. W. Andren, J. Radioanal. Chem. 32, 125 (1976).
- [219] W. Maenhaut, W. H. Zoller, J. Radioanal. Chem. 37, 637 (1977).
- [220] P. E. Wilkins, D. J. Bressan, W. H. Cullen, F. K. Lepple, G. W. Phillips, K. W. Marlow, J. Radioanal. Chem. 37, 661 (1977).
- [221] H. Vogt, R. Härtel, J. Radioanal. Chem. 37, 857 (1977).
- [221a] I. Oshman, N. M. Spyrou: Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences, Proc. Symp., IAEA, Wien 1978, SM-227, 33.
- [222] K. H. Lieser, V. Neitzert, J. Radioanal. Chem. 31, 397 (1976).
- [223] B. Salbu, E. Steinnes, J. Radioanal. Chem. 47, 1011 (1975).
- [224] J. Schneider, R. Geisler, Z. Anal. Chem. 267, 270 (1973).
- [225] J. B. Luten, J. Radioanal. Chem. 37, 897 (1977).
- [226] H. A. van der Sloot, J. B. Luten: Measurement, Detection, and Control of Environmental Pollutants. Proc. Symp., IAEA, Wien 1976, S. 435.
- [227] R. I. Draskovic, R. Radosavljevic, T. Tasovac, J. Radioanal. Chem. 28, 231 (1975).
- [228] C. Schmier, L. Karbe: Measurement, Detection, and Control of Environmental Pollutants. Proc. Symp., IAEA, Wien 1976, S. 415.
- [229] G. Grancini, M. B. Stievano, F. Girardi, G. Guzzi, R. Pietra, J. Radioanal. Chem. 34, 65 (1976).
- [230] I. Oshman, B. Starkova, J. Blazek, J. Radioanal. Chem. 31, 495 (1976).
- [231] C. Block, R. Dams, J. Hoste: Measurement, Detection, and Control of Environmental Pollutants. Proc. Symp., IAEA, Wien 1976, S. 101.
- [232] J. J. Rowe, E. Steinnes, Talanta 24, 433 (1977).
- [233] T. W. Oakes, A. K. Furr, D. J. Adair, T. F. Parkinson, J. Radioanal. Chem. 37, 881 (1977).
- [234] Z. Abedinzadeh, M. Ruzeghi, B. Parsa, J. Radioanal. Chem. 35, 373 (1977).
- [235] N. K. Aras, W. H. Zoller, G. E. Gordon, G. J. Lutz, Anal. Chem. 45, 1481 (1973).
- [236] G. J. Lutz, N. K. Arasm, W. H. Zoller, G. Gordon, J. Radioanal. Chem. 16, 609 (1973).
- [237] T. Kato, N. Sato, N. Suzuki, Talanta 23, 517 (1976).
- [238] A. Chattopadhyay, J. Radioanal. Chem. 37, 785 (1977).
- [239] S. F. Bankert, S. D. Bloom, G. D. Santer, Anal. Chem. 45, 692 (1973).
- [240] D. C. Riddle, E. A. Schweikert, Anal. Chem. 46, 395 (1974).
- [241] B. Parsa, S. S. Markowitz, Anal. Chem. 46, 186 (1974).
- [242] R. D. Vis, H. Verheul, J. Radioanal. Chem. 25, 293 (1975).
- [243] B. Maziere, A. Gaudry, W. Stanilewicz, D. Comar, J. Radioanal. Chem. 16, 281 (1973).
- [244] R. A. Nadkarni, G. H. Morrison, Anal. Chem. 45, 1957 (1973).
- [245] J. A. Valencia, A. K. Perkons, J. Radioanal. Chem. 20, 715 (1974).
- [246] J. M. A. Lenihan, Pure Appl. Chem. 44, 509 (1975).
- [247] B. Maziere, Bull. Inf. Sci. Tech. Commis. Energ. At. (Fr.) Nr. 220, 61 (1976).
- [248] F. Girardi, R. Pietra, At. Energy Rev. 14, 521 (1976).
- [249] A. Mizohata, T. Matsunami, T. Mamuro, Annu. Rep. Radiat. Cent. Osaka Prefect 17, 1 (1976).
- [250] R. A. Nadkarni, G. H. Morrison, Radiochem. Radioanal. Lett. 24, 103 (1976).
- [251] R. Cornelis, A. Speecke, J. Hoste, Anal. Chim. Acta 78, 317 (1975).
- [252] R. E. J. Porritt, C. J. Bowles, J. W. Kelly, Radiochem. Radioanal. Lett. 26, 27 (1976).
- [253] P. Lievens, J. Versieck, R. Cornelis, J. Hoste, J. Radioanal. Chem. 37, 483 (1977).
- [254] H. Schicha, L. E. Feinendegen, K. Kasperek, H. J. Klein, V. Siller, Beitr. Pathol. 146, 55 (1972).
- [255] P. Brätter, D. Gawlik, J. Lausch, V. Rösick, J. Radioanal. Chem. 37, 393 (1977).
- [256] G. C. Verghese, R. Kishon, V. P. Guin, J. Radioanal. Chem. 15, 329 (1973).
- [257] I. H. Qureshi, M. N. Cheema: Trace Element Analysis: A Diagnostic Tool. NCD-2 (ACG), Pakistan Inst. of Nuclear Technology, Rawalpindi 1976.
- [258] G. V. Iyengar, Radiochem. Radioanal. Lett. 24, 35 (1976).
- [259] A. Speecke, J. Hoste, J. Versieck in [7], dort S. 299.
- [259a] B. Sansoni, V. Iyengar: Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences. Proc. Symp., IAEA, Wien 1978, SM-227/107.
- [260] E. P. Mignonsin, Radiochim. Acta 22, 183 (1975).
- [261] E. J. Underwood, At. Energy Rev. 14, 591 (1976).
- [262] B. Maziere, C. Loc'h, O. Stulzajt, A. Gaudry, D. Comar, J. Radioanal. Chem. 37, 617 (1977).
- [263] J. Turbstra, A. M. Harthoorn, P. J. L. Beukes, R. J. N. Brits, J. Radioanal. Chem. 37, 473 (1977).
- [264] P. J. Peterson, Sci. Prog. (Oxford) 59, 505 (1971).
- [265] R. E. Tout, W. B. Gilboy, N. N. Spyrou, J. Radioanal. Chem. 37, 705 (1977).
- [266] J. F. Diehl, R. Schelenz, Lebensm.-Wiss. Technol. 8, 154 (1975).

- [267] S. Meloni, V. Caramella-Crespi, G. Fassi, J. Radioanal. Chem. 34, 113 (1976).
- [268] J. T. Tanner, M. H. Friedman, J. Radioanal. Chem. 37, 529 (1977).
- [269] R. Schelezn, J. Radioanal. Chem. 37, 539 (1977).
- [270] G. F. Clemente, J. Radioanal. Chem. 32, 25 (1976).
- [271] K. Broddy, D. Claros, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 24, 179 (1973).
- [272] B. Maziere, D. Comar, D. Kuntz, J. Radioanal. Chem. 37, 357 (1977).
- [273] K. J. Ellis, S. H. Cohn, A. Vaswani, I. Zanzi, M. Roginsky, J. Alvia, J. Radioanal. Chem. 37, 333 (1977).
- [274] J. R. Mernagh, J. E. Harrison, K. G. McNeil, Phys. Med. Biol. 22, 831 (1977).
- [275] K. Boddy, I. Holloway, A. Elliot, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 24, 428 (1973).
- [276] M. I. Chamberlain, J. H. Fremlin, I. Holloway, D. K. Peters, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 21, 725 (1970).
- [277] C. D. Bond, R. B. Theus, L. S. August, P. Shapiro, C. C. Rogers, Med. Phys. 3, 248 (1976).
- [278] T. J. Spinks, D. K. Bewley, A. S. O. Ranicar, G. F. Joplin, J. Radioanal. Chem. 37, 345 (1977).
- [278a] E. D. Williams, K. Boddy, I. Harvey, J. K. Haywood, Phys. Med. Biol. 23, 405 (1978).
- [279] T. Kato, N. Sato, N. Suzuki, Anal. Chim. Acta 81, 337 (1976).
- [280] D. Gawlik, J. Möller, Z. Anal. Chem. 283, 121 (1977).
- [281] L. Zikorsky, E. A. Schweikert, J. Radioanal. Chem. 37, 571 (1977).
- [282] J. H. Fremlin, W. Tanti-Wipawin, Proc. Anal. Div. Chem. Soc. 13, 195 (1976).
- [283] R. G. V. Hancock, Anal. Chem. 48, 1443 (1976).
- [284] E. V. Sayre, P. Meyers, Art Archaeol. Techn. Abstr. 8, 115 (1971).
- [285] P. Meyer in E. T. Hall, D. M. Metcalf: Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage. Spec. Publ. No. 8, Royal Numismatic Society, University Press, Oxford 1972, S. 183.
- [286] E. V. Sayre, Act. Anal. 2, 157 (1972).
- [287] G. Harbottle, Radiochemistry (London) 3, 33 (1976).
- [288] V. P. Guinn, Annu. Rev. Nucl. Sci. 24, 561 (1974).
- [289] R. A. Wood, K. A. Nagy, N. S. MacDonald, S. T. Wakakuwa, R. J. Beckman, H. Kaaz, Anal. Chem. 47, 646 (1975).
- [290] C. Engelmann, G. Filippi, J. Gosset, F. Moreau, J. Radioanal. Chem. 37, 559 (1977).
- [291] H. Rausch, J. Radioanal. Chem. 33, 201 (1976).
- [292] H. Jaskolska, L. Rowinska, L. Wah's, J. Radioanal. Chem. 38, 29 (1977).
- [293] J. A. Martin, M. Angenendt, E. Haas, Vortrag beim 4th Symposium on the Recent Developments in Neutron Activation Analysis. 4.-7. August 1975, Cambridge, Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Büro Euroisotop, Brüssel.
- [294] J. A. Cookson, A. T. G. Ferguson, F. D. Pilling, J. Radioanal. Chem. 12, 39 (1972).
- [295] C. Olivier, T. B. Pierce, J. Radioanal. Chem. 24, 21 (1975).
- [296] T. B. Pierce, J. Radioanal. Chem. 37, 285 (1977).
- [297] E. A. Wolicki: NRL Report 7477. Naval Research Laboratories, 1972.
- [298] R. P. Meshcheryakov, I. P. Chernow, A. N. Oblivantsev, B. I. Kuznetsov, G. I. Tronov, A. G. Rybasov, J. Radioanal. Chem. 16, 427 (1973).
- [299] G. Baudin, Analisis 4, 320 (1976).
- [300] J. Baijot-Stroobants, G. Debras, G. Demortier, Radiochem. Radioanal. Lett. 27, 271 (1976).
- [301] J. Holzhey: Aktivierungsanalyse - Anwendung in der Metallurgie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975.
- [302] J. Pauwels, G. Pröpstl: Technical and Economic ITE-Report No. 68. Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Büro Euroisotop, Brüssel 1973.
- [303] J. A. Heslop, Radiochemistry (London) 3, 1 (1976).
- [304] W. Dehnke, Isotopenpraxis 13, 362 (1977).
- [305] J. Pauwels: Euroisotop Office Information Booklet No. 99. Series: Data-2. Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Büro Euroisotop, Brüssel 1975.
- [306] V. N. Nikitin, V. N. Pavlova, A. I. Petrov, A. M. Shchetinin, At. Energ. (UdSSR) 40, 11 (1976).
- [307] G. L. Jewett, R. P. Himes, O. V. Anders, J. Radioanal. Chem. 37, 813 (1977).

## ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### Selektive elektrochemische Schutzgruppenabspaltung in der Nucleotidsynthese

Von Joachim Engels<sup>[\*]</sup>

Zur Nucleotidsynthese nach der Triestermethode<sup>[1]</sup> bietet sich für den Aufbau der Oligonucleotidkette ein vollständig geschütztes Nucleosid-3'-phosphat in der Triesterform (2) als Synthone an. Ein wesentliches Problem der Synthese ist die selektive Abspaltung eines Esterrestes. Wir berichten über die selektive Entblockierung solcher Synthone durch potentialgesteuerte Elektroreduktion<sup>[2]</sup>. Zwei wichtige Vorteile machen diesen Ansatz attraktiv: Erstens sind die 2,2,2-Trichlor- und -bromalkylester der Phosphorsäure gegen basische und gegen saure Hydrolyse recht beständig<sup>[3]</sup>, so daß eine große Vielfalt an säure- und alkalilabilen Schutzgruppen am Zucker und an der Base Verwendung finden kann. Zweitens ist aufgrund des Reaktionsverlaufs<sup>[4]</sup> die Gefahr einer Isomerisierung bei

[\*] Dr. J. Engels  
Fachbereich Chemie der Universität  
Universitätsstraße 10, D-7750 Konstanz