

## 3.6 Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

ERNST PERNICKA

### 3.6.1 Prinzip

Durch Bestrahlung einer Probe mit Neutronen werden radioaktive Nuklide erzeugt, deren Strahlung sowohl eine sichere qualitative Identifizierung ermöglicht als auch proportional der Menge der in der Probe vorhandenen Elemente ist und daher eine Quantifizierung erlaubt. Da bereits sehr geringe Intensitäten radioaktiver Strahlung meßbar sind, wird die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) üblicherweise zur Bestimmung von Elementen, die in Mikro- oder Spurenkonzentrationen vorliegen, verwendet. Sie ist in mehreren Monographien und Übersichtsartikeln beschrieben (KRUGER 1971, DE SOETE et al. 1972, KELLER 1980, KRIVAN 1985, ALFASSI 1990).

Die Grundlage der NAA sind kernphysikalische Prozesse, die allgemein folgendermaßen formuliert werden können:



bzw.  $A(x, y)B$

wobei  $A$  ein bestimmtes (in der Regel stabiles) Nuklid eines Elementes in der Probe ist und  $x$  das eingestrahelte Teilchen (bei der NAA ein Neutron).  $B$  ist das neue, radioaktive Nuklid (Indikator-nuklid) und  $y$  ein bei der Reaktion emittiertes Teilchen (Proton, Neutron, Alphateilchen oder Photon).  $E$  ist die Energietönung der Reaktion. Wenn  $\Delta E$  negativ ist, muß dieser Energiebetrag (Schwellenenergie) vom einfallenden Teilchen in Form von kinetischer Energie geliefert werden, um die Reaktion stattfinden zu lassen (LIESER 1980).

Tabelle 3.6.1. Kernreaktionen mit Neutronen an  $^{23}_{11}\text{Na}$ .

- a)  $^{23}_{11}\text{Na} (n, \gamma) ^{24}_{11}\text{Na}$
- b)  $^{23}_{11}\text{Na} (n, p) ^{23}_{10}\text{Ne}$
- c)  $^{23}_{11}\text{Na} (n, \alpha) ^{20}_{9}\text{F}$
- d)  $^{23}_{11}\text{Na} (n, 2n) ^{22}_{11}\text{Na}$

Für die Analytik sind die  $(n, \gamma)$ -Reaktionen am wichtigsten, weil sie vorwiegend exoenergetisch sind und besonders bei energiearmen Neutronen mit hoher Wahrscheinlichkeit eintreten. Außerdem sind Neutronen in hoher Flußdichte in Kernreaktoren relativ leicht zugänglich. Schließlich werden Neutronen in Materie im Vergleich zu geladenen Teilchen nur wenig gestreut, so daß auch relativ große Proben leicht homogen bestrahlt werden können. Als Beispiel dient die Reaktion a) in Tabelle 3.6.1. Daneben treten noch andere Kernreaktionen auf [b) – d) in Tabelle 3.6.1], die nur selten zur Produktion von Indikator nukliden genutzt werden, aber als mögliche Störreaktionen beachtet werden müssen (Tab. 3.6.1 siehe S. 151).

Das Indikator nuklid zerfällt mit charakteristischer Halbwertszeit unter Aussendung von Strahlung charakteristischer Energie in ein (meist stabiles) Nuklid  $C$  eines benachbarten Elementes



Der Zerfall ist in der Regel ein Betazerfall (d.h.  $z$  ist ein Elektron oder Positron) oder ein Elektroneneinfang (ein Proton wird durch Reaktion mit einem Elektron aus der Hülle des Atoms in ein Neutron umgewandelt,  $z$  ist in diesem Fall ein Röntgenphoton aus der Hülle des Atoms  $C$ ). Die Ordnungszahl ändert sich dabei um  $+1$  oder  $-1$ ; die Massenzahl bleibt gleich.

Die Aktivität von  $B$  nach einer Bestrahlungszeit  $t$  läßt sich nach (3.6.3) berechnen, wobei  $\sigma$  der Wirkungsquerschnitt in  $\text{cm}^2$  meist in der Einheit barn =  $10^{-24} \text{cm}^2$  angegeben,  $\phi$  die Neutronenflußdichte in  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $m$  die Masse des betrachteten Elementes und  $M$  die Atommasse des Nuklids  $A$  in g,  $N$  die Avogadro'sche Zahl,  $h$  die Isotopenhäufigkeit des Nuklids  $A$  und die Zerfallskonstante  $\lambda$  des Nuklids  $B$  ist.

$$A_{(t)} = \sigma \phi \frac{m}{M} N h (1 - e^{-\lambda t}), \quad (3.6.3)$$

wobei die Halbwertszeit mit der Zerfallskonstante in folgender Beziehung steht:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (3.6.4)$$

Da zwischen dem Ende der Bestrahlung und der Messung immer eine gewisse Zeitspanne  $t'$  (Abklingzeit) liegt, ist die Aktivität  $A_{(t')}$  nach dieser Zeit

$$A_{(t')} = A_{(t)} e^{-\lambda t'}. \quad (3.6.5)$$

Aus der graphischen Darstellung der Beziehung zwischen Aktivität und Zeit (Abb. 3.6.1) ist zu erkennen, daß die Aktivität einem Sättigungswert zustrebt, der für die Nachweisgrenze eines Elementes bestimmend ist, wenn das Indikator nuklid eine kurze Halbwertszeit besitzt. Nach praktischen Gesichtspunkten ist die Sättigungsaktivität nach fünf Halbwertszeiten ( $A_{(t)} = 0.97 A_{max}$ ) erreicht. Für Bestrahlungszeiten  $t < 0.15 t_{1/2}$  gilt mit einem Fehler von  $< 5\%$

$$A_{(t)} = A_{max} \lambda t. \quad (3.6.6)$$

Daraus ist ersichtlich, daß bei sehr langer Halbwertszeit des Indikator nuklids die Aktivität und damit die Nachweisgrenze durch die Bestrahlungszeit bestimmt wird, die aus praktischen Gründen (und gegebenenfalls wegen der Bestrahlungskosten) selten mehr als 24 h beträgt.

Bei Vorliegen mehrerer Elemente, wie bei geologischen Proben üblich, können durch geeignete Variation von Bestrahlungs- und Abklingzeit die optimalen Meßbedingungen für jedes einzelne Element oder für Elementgruppen erzielt werden.

## 3.6.2 Neutronenquellen

Für die NAA sind Kernreaktoren die wichtigsten und leistungstärksten Neutronenquellen, die konstante Flußdichten von ca.  $10^{11}$  bis  $10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-2}$  liefern. In solchen Reaktoren werden Neutronen durch kontrollierte Spaltung von  $^{235}\text{U}$  erzeugt (HECHT 1968). Das Energiespektrum der Spalt-

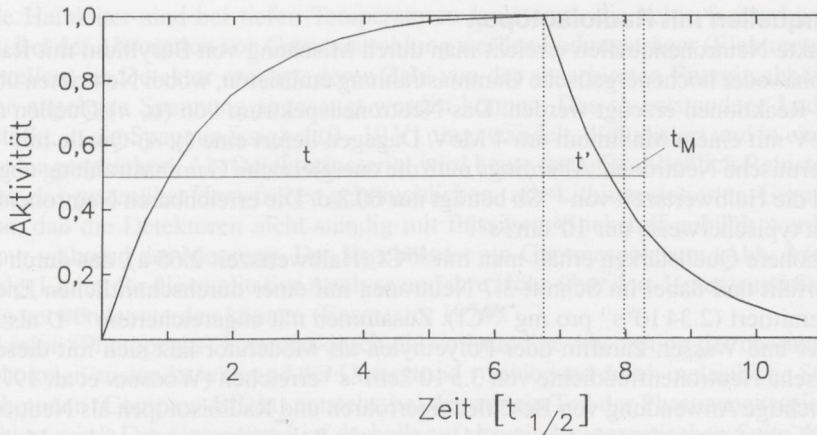


Abb. 3.6.1. Verlauf der Aktivität mit der Zeit bei der Neutronenaktivierungsanalyse ( $t$  = Bestrahlungszeit,  $t'$  = Abklingzeit,  $t_M$  = Meßzeit).

neutronen hat ein Maximum bei etwa 0.7 MeV und reicht bis etwa 25 MeV. In Forschungsreaktoren werden die Neutronen durch Wasser oder andere Substanzen mit niedriger Ordnungszahl abgebremst („moderiert“), so daß das Maximum des Energiespektrums bei etwa 0.025 eV liegt. Man spricht dann von „thermischen“ Neutronen ( $0 < E_n < 0.2$  eV), weil ihre Energieverteilung den Molekülen eines Gases bei Zimmertemperatur entspricht. Bei diesen Energien sind im allgemeinen die Wirkungsquerschnitte für  $(n, \lambda)$ -Reaktionen am größten. In geringerem Maß tragen noch die epithermischen Neutronen ( $0.2 \text{ eV} < E_n < 0.5 \text{ MeV}$ ) bei, während die schnellen Neutronen ( $E_n > 0.5 \text{ MeV}$ ) vorwiegend Störreaktionen hervorrufen.

Die Bestrahlungseinrichtungen der meisten Reaktoren können nur relativ kleine Proben aufnehmen, typischerweise Zylinder mit 2 - 3 cm Durchmesser und 10 - 15 cm Länge. Da geologische Proben meist in Pulverform analysiert werden, ist dies kaum ein Nachteil. Allerdings muß bei der Bestimmung von inhomogen verteilten Elementen (z.B. Gold in Erzen) sichergestellt sein, daß Probengrößen von etwa 1 g repräsentativ sind.

### Beschleuniger

In manchen Fällen ist es vorteilhaft, das Indikatornuklid mit schnellen Neutronen über Schwellenreaktionen vom Typ  $(n, p)$ ,  $(n, \alpha)$  oder  $(n, 2n)$  zu erzeugen. Für die Aktivierung mit schnellen Neutronen (ohne in diesem Falle störende thermische Neutronen) werden üblicherweise Kernreaktionen verwendet, bei denen Neutronen durch Beschuß eines geeigneten Targets mit geladenen Teilchen erzeugt werden. Die größte Bedeutung hat die Reaktion  ${}^3\text{H} (d, n) {}^4\text{He}$ , bei der Deuteriumionen auf etwa 150 keV beschleunigt und auf ein Tritiumtarget in Form von Zirkoniumhydrid gelenkt werden. Die solchermaßen in Neutronengeneratoren (als handliche Röhren auch kommerziell erhältlich) erzeugten Neutronen haben eine Energie von ca. 14 MeV. Der wichtigste Anwendungsbereich dieser Aktivierungsart ist die Analyse von Elementen, die mit thermischen Neutronen nicht nur oder nur schwierig erfaßbar sind (z.B. Bor, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Silicium, Phosphor). Allerdings sind die erreichbaren Nachweisgrenzen wegen der geringen Neutronenflußdichte (ca.  $10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) und der allgemein niedrigeren Wirkungsquerschnitte bei Schwellenreaktionen wesentlich höher (typischerweise  $10^{-6} \text{ g}$ ) als bei der NAA mit thermischen Neutronen (NARGOLWALLA & PRZYBYLOWICZ 1973).

### Neutronenquellen mit Radioisotopen

Sehr kompakte Neutronenquellen erreicht man durch Mischung von Beryllium mit Radioisotopen, die Alpha- oder hochenergetische Gammastrahlung emittieren, wobei Neutronen über ( $\alpha, n$ ) und ( $\gamma, n$ ) - Reaktionen erzeugt werden. Das Neutronenspektrum von ( $\alpha, n$ )-Quellen reicht bis etwa 10 MeV mit einem Maximum um 4 MeV. Dagegen liefert eine ( $\gamma, n$ )-Quelle mit  $^{124}\text{Sb}$  vorwiegend thermische Neutronen. Allerdings muß die energiereiche Gammastrahlung abgeschirmt werden und die Halbwertszeit von  $^{124}\text{Sb}$  beträgt nur 60.3 d. Die erreichbaren Neutronenflußdichten betragen typischerweise nur  $10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Etwas höhere Quellstärken erhält man mit  $^{252}\text{Cf}$  (Halbwertszeit 2.65 a), das durch Spontanzerspaltung zerfällt und dabei im Schnitt 3.7 Neutronen mit einer durchschnittlichen Energie von 2.35 MeV emittiert ( $2.34 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  pro mg  $^{252}\text{Cf}$ ). Zusammen mit angereichertem  $^{235}\text{U}$  als Neutronvervielfacher und Wasser, Paraffin oder Polyethylen als Moderator läßt sich mit dieser Quelle eine thermische Neutronenflußdichte von  $3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  erreichen (WOGMAN et al. 1977).

Eine wichtige Anwendung von Beschleunigerröhren und Radioisotopen als Neutronenquellen in den Geowissenschaften sind in-situ Messungen in Bohrlöchern und auf dem Meeresboden zur Ermittlung der Porosität und der mineralogischen Zusammensetzung oder zur Prospektion von Wertmetallen (SENFLE 1980).

### 3.6.3 Meßtechnik

Obwohl es zwar grundsätzlich möglich ist, auch die Betastrahlung zur Identifizierung und Quantifizierung eines Nuklids zu nutzen, wird heute praktisch nur noch die Gammaspktrometrie verwendet (Abb. 3.6.2). Ein Detektor wandelt die von der Probe ausgesandte Gammastrahlung in eine der abgegebenen Energie proportionale elektrische Ladungsmenge um. Prinzipiell stehen dafür Gasdetektoren (z.B. Proportionalzählrohr), Szintillationsdetektoren (z.B. NaJ(Tl) Einkristalle) und Halbleiterdetektoren (Einkristalle aus Ge) zur Verfügung (QUITTNER 1972).

Szintillationsdetektoren sind zwar wesentlich billiger, robuster und empfindlicher als Halbleiterdetektoren, aber ihr Auflösungsvermögen ist um mehr als einen Faktor 20 schlechter. Deshalb sind mit Halbleiterdetektoren wesentlich mehr Radionuklide gleichzeitig in einer Probe bestimmbar als mit Szintillationsdetektoren, die heute fast nur mehr als integrale Detektoren, z.B. für Radionuklide nach chemischer Trennung, verwendet werden.

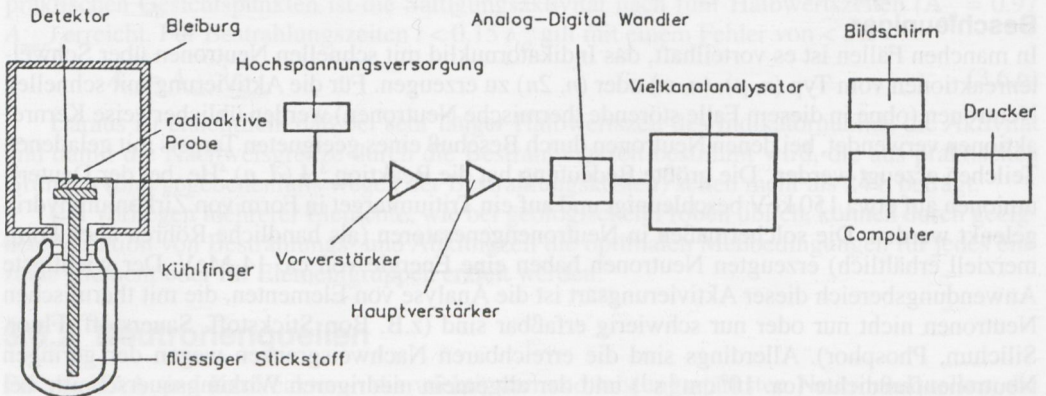


Abb. 3.6.2. Prinzipieller Aufbau eines Gammaspktrometers

Ideale Halbleiter sind bei tiefen Temperaturen Isolatoren, die keine freien Ladungsträger enthalten. Bei der Absorption von Gammastrahlung werden Ladungsträger (Elektronen und positive Fehlstellen) im Detektor erzeugt, deren Zahl von der absorbierten Energie abhängt und die durch eine angelegte Spannung abgesaugt werden können. Das so entstandene Ladungssignal wird verstärkt, in ein Spannungssignal (0 - 10 V) umgewandelt, digitalisiert und in einem Vielkanalanalysator gespeichert. Als Detektormaterial wird heute fast ausschließlich Reinstgermanium verwendet, das gegenüber dem früher gebräuchlichen, mit Lithium dotierten Germanium den Vorteil hat, daß die Detektoren nicht ständig mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden müssen sondern nur während der Messung. Das Ergebnis ist ein Gammaspektrum (Abb. 3.6.3), in dem die Lage der Linien für die qualitative Analyse und ihre Höhe über dem Untergrund für die Quantifizierung verwendet werden können (ERDTMANN 1976).

Die Linien (Photopeaks) kommen durch die vollständige Absorption der charakteristischen Gammaphotonen zustande, während der Untergrund vorwiegend durch inelastische Streuung der Gammaphotonen (Compton-Effekt) entsteht, bei der nur ein Teil der Photonenenergie im Detektor absorbiert wird. Der Untergrund ist deshalb auf der niederenergetischen Seite der Gamma-

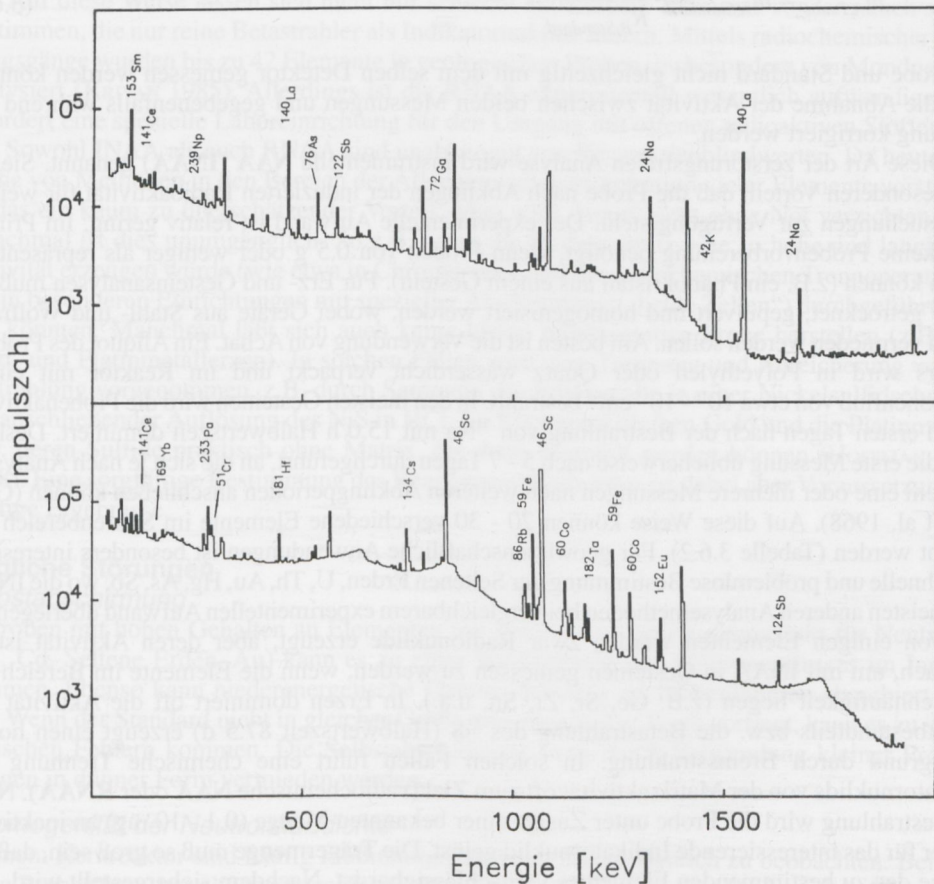


Abb. 3.6.3. Gammaspektrum einer Obsidianprobe 7 d (oben) und 40 d (unten) nach einer Neutronenbestrahlung ( $\phi = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ).

linien immer höher als auf der höherenergetischen Seite. Er ist ein limitierender Faktor für das Nachweisvermögen eines bestimmten Nuklids in einer Probe und für die Präzision dessen Konzentrationsbestimmung.

### Praktische Durchführung

Obwohl die NAA im Prinzip als Absolutmethode eingesetzt werden kann, indem aus der gemessenen Aktivität unter Verwendung der Gleichung (3.6.3) und (3.6.5) die Elementmenge berechnet wird, verzichtet man in der Praxis im allgemeinen darauf, weil die Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  und die Neutronenflußdichte  $\phi$  in der Regel nicht genau genug bekannt sind.

Am häufigsten wird zusammen mit der zu untersuchenden Probe ein Standard mit möglichst ähnlicher bekannter Zusammensetzung bestrahlt. Wenn Probe und Standard nach der Bestrahlung mit demselben Detektor in gleicher Position gemessen werden, läßt sich die Menge des zu bestimmenden Elementes sehr einfach aus den gemessenen Zählraten des Indikatornuklids in Probe und Standard bestimmen:

$$m_{A,Probe} = m_{A,Standard} \cdot \frac{R_{B,Probe}}{R_{B,Standard}} \quad (3.6.6)$$

Da Probe und Standard nicht gleichzeitig mit dem selben Detektor gemessen werden können, muß die Abnahme der Aktivität zwischen beiden Messungen und gegebenenfalls während der Messung korrigiert werden.

Diese Art der zerstörungsfreien Analyse wird instrumentelle NAA (INAA) genannt. Sie hat den besonderen Vorteil, daß die Probe nach Abklingen der induzierten Radioaktivität für weitere Untersuchungen zur Verfügung steht. Der experimentelle Aufwand ist relativ gering. Im Prinzip wird keine Probenvorbereitung benötigt, wenn Proben von 0.5 g oder weniger als repräsentativ gelten können (z.B. ein Phänokristall aus einem Gestein). Für Erz- und Gesteinsanalysen muß die Probe getrocknet, gepulvert und homogenisiert werden, wobei Geräte aus Stahl- und Wolframcarbid vermieden werden sollen. Am besten ist die Verwendung von Achat. Ein Aliquot des Probenpulvers wird in Polyethylen oder Quarz wasserdicht verpackt und im Reaktor mit einem Neutronenfluß von etwa  $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt. In den meisten Gesteinen wird die Probenaktivität in den ersten Tagen nach der Bestrahlung von  $^{24}\text{Na}$  mit 15.0 h Halbwertszeit dominiert. Deshalb wird die erste Messung üblicherweise nach 5 - 7 Tagen durchgeführt, an die sich je nach Analysenproblem eine oder mehrere Messungen nach weiteren Abklingperioden anschließen können (GORDON et al. 1968). Auf diese Weise können 20 - 30 verschiedene Elemente im Spurenbereich bestimmt werden (Tabelle 3.6.2). Für geowissenschaftliche Anwendungen ist besonders interessant die schnelle und problemlose Bestimmung der Seltenen Erden, U, Th, Au, Hg, As, Sb, wo die INAA den meisten anderen Analysemethoden bei vergleichbarem experimentellen Aufwand überlegen ist.

Von einigen Elementen werden zwar Radionuklide erzeugt, aber deren Aktivität ist zu schwach, um mit INAA in Gesteinen gemessen zu werden, wenn die Elemente im Bereich der Krustenhäufigkeit liegen (z.B. Ge, Sr, Zr, Sn, u.a.). In Erzen dominiert oft die Aktivität des Hauptbestandteils bzw. die Betastrahlung des  $^{35}\text{S}$  (Halbwertszeit 87.5 d) erzeugt einen hohen Untergrund durch Bremsstrahlung. In solchen Fällen führt eine chemische Trennung des Indikatornuklids von der Matrixaktivität oft zum Ziel (radiochemische NAA oder RNAA). Nach der Bestrahlung wird die Probe unter Zusatz einer bekannten Menge (0.1 - 10 mg) an inaktivem Träger für das interessierende Indikatornuklid gelöst. Die Trägermenge muß so groß sein, daß die Menge des zu bestimmenden Elementes vernachlässigbar ist. Nachdem sichergestellt wird, daß zugesetzter Träger und Indikatornuklid in der gleichen chemischen Form vorliegen (z.B. durch Oxidation oder Reduktion), wird ein beliebiger Teil des Trägers radiochemisch rein isoliert, gemessen und die chemische Ausbeute bestimmt.

Tabelle 3.6.2. Bei Gesteinsanalysen häufig mit INAA bestimmte Elemente ( $t$  = Bestrahlungszeit,  $t'$  = Abklingzeit,  $t_M$  = Meßzeit) unter Annahme einer Neutronenflußdichte von  $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und zwei Bestrahlungen.

#### Erste Bestrahlung

$t$  = 2 - 5 m

$t'$  = 30 - 60 m

$t_M$  = 2 - 20 m

$^{24}\text{Na}$ ,  $^{38}\text{Cl}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{87\text{m}}\text{Sr}$ ,  $^{139}\text{Ba}$ ,  $^{165}\text{Dy}$ ,  $^{166}\text{Ho}$ ,  $^{198}\text{Au}$

#### Zweite Bestrahlung

$t$  = 2 - 4 h

$t'$  = 4 - 5 d

$t_M$  = 1 - 3 h

$^{24}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{72}\text{Ga}$ ,  $^{76}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{166}\text{Ho}$ ,

$^{175}\text{Yb}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{187}\text{W}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{239}\text{Np}$  (von U)

$t'$  = 25 - 30 d

$t_M$  = 2 - 15 h

$^{46}\text{Sc}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{58}\text{Co}$  (von Ni),  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{Se}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{131}\text{Ba}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,

$^{160}\text{Tb}$ ,  $^{169}\text{Yb}$ ,  $^{181}\text{Hf}$ ,  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ,  $^{233}\text{Pa}$  (von Th)

$t'$  = 120 - 150 d

$t_M$  = 10 - 20 h

$^{65}\text{Zn}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{153}\text{Gd}$ ,  $^{170}\text{Tm}$

Auf diese Weise lassen sich nicht nur schlecht aktivierbare Elemente sondern auch solche bestimmen, die nur reine Betastrahler als Indikatornuklide liefern. Mittels radiochemischer Trennungsgänge wurden bis zu 42 Elemente in geologischen Proben, insbesondere von Mondgestein, analysiert (KRIVAN 1985). Allerdings ist die RNAA experimentell wesentlich aufwendiger und erfordert eine spezielle Laboreinrichtung für den Umgang mit offenen radioaktiven Stoffen.

Sowohl INAA als auch RNAA sind unabhängig von Reagenzienblindwerten. Da heute eine Reihe von Methoden in den Bereich der Allgegenwartskonzentration vieler Elemente vorstoßen, ist das ein kaum zu überschätzender Vorteil. Man wird darauf nicht ohne Not verzichten, aber manchmal ist dies unumgänglich. So z.B. wenn die Probenmatrix eine so hohe und langlebige Aktivität erzeugen würde (wie etwa in Chromerzen), daß die radiochemischen Trennoperationen nur in besonderen Einrichtungen mit spezieller Abschirmung („heiße Zellen“) durchgeführt werden könnten. Manchmal läßt sich auch keine kleine repräsentative Probe herstellen (z.B. von Gold- und Platinmetallerzen). In solchen Fällen wird eine Trennung und Anreicherung vor der Bestrahlung vorgenommen, z.B. durch Sammeln der Edelmetalle in einer Nickelsulfidschmelze mit anschließender Auflösung des NiS in HCl. Im Rückstand bleiben Gold und die Platinmetalle bzw. deren Sulfide praktisch ohne Matrix, die dann bestrahlt werden können (HOFFMAN et al. 1978). Eine sorgfältige Bestimmung des Reagenzienblindwertes ist dabei aber Voraussetzung für richtige Ergebnisse.

## Mögliche Störungen

### Selbstabschirmung

In Proben mit hohen Gehalten an Elementen mit hohem Absorptionsquerschnitt für Neutronen (z.B. Cd, Seltene Erden, Au) kann es zu einer Verringerung des Neutronenflusses im Inneren kommen. Ebenso kann niederenergetische Gammastrahlung im Probeninneren absorbiert werden. Wenn der Standard nicht in gleicher Größe und chemischer Form vorliegt, kann es zu systematischen Fehlern kommen. Die Selbstabschirmung kann durch Verwendung kleiner Probenmengen in dünner Form vermieden werden.

### Inhomogenität der Neutronenflußdichte

In einem Kernreaktor sind häufig Flußinhomogenitäten im cm-Bereich zu beobachten. Bei größeren Proben bzw. bei gleichzeitiger Bestrahlung mehrerer Proben empfiehlt es sich daher, mindestens zwei Standards jeweils am Ende der Probenserie zu plazieren. Alternativ kann man einen Flußmonitor (z.B. Eisendraht mit 1% Co) an verschiedenen Stellen der Bestrahlungskapsel montieren, um den genauen Verlauf der Neutronenflußdichte zu bestimmen.

Tabelle 3.6.3. Bestimmungsgrenzen der mit NAA und Gammaskopmetrie bestimmbarcn Elemente bei einer Flußdicke an thermischen Neutronen von  $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und einer Bestrahlungszeit von 24 h oder bei kurzlebigen Nukliden bis zur Sättigung. Es wird angenommen, daß eine Aktivität von  $10 \text{ s}^{-1}$  eine quantitative Bestimmung erlaubt. Die mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Elemente sind in der angegebenen Menge nur über kurzlebige Radionuklide mit Halbwertszeiten zwischen 2 und 30 Minuten bestimmbar.

Menge	Element
$10^{-12} - 10^{-11} \text{ g}$	Mn, Rh*, In, Eu, Dy, Ho, Re, Au
$10^{-11} - 10^{-10} \text{ g}$	Na, V*, Cu, Ga, As, Br, J, Cs, La, Sm, Lu, W, Ir, U*
$10^{-10} - 10^{-9} \text{ g}$	Al*, Cl, Sc, Co*, Y, Pd, Ag*, Sb, Ba, Pr, Er, Yb, Hg
$10^{-9} - 10^{-8} \text{ g}$	K, Co, Ni, Zn, Ge, Sr, Ru, Cd, Te*, Gd, Tm, Hf, Ta, Os, Th, U
$10^{-8} - 10^{-7} \text{ g}$	Ca*, Cr, Se, Rb, Nb*, Mo, Ag, Sn, Te, Nd, Tb, Pt
$10^{-7} - 10^{-6} \text{ g}$	Mg*, Zr, Ce
$10^{-6} - 10^{-5} \text{ g}$	Ca, Fe

### Störreaktionen

In manchen Fällen kann das Indikatornuklid durch unterschiedliche Kernreaktionen aus anderen Elementen gebildet werden. So entsteht  $^{24}\text{Na}$  außer durch  $(n, \alpha)$ -Reaktion aus  $^{23}\text{Na}$  auch durch  $(n, p)$ -Reaktion aus  $^{24}\text{Mg}$  und  $(n, \alpha)$ -Reaktion aus  $^{27}\text{Al}$ . Der Einfluß dieser Störreaktionen kann gering gehalten werden, wenn man eine Bestrahlungsposition mit geringem Anteil an schnellen Neutronen wählt und wenn das Na/Mg- bzw. Na/Al-Verhältnis in Probe und Standard ähnlich ist. Wichtig für geologische Proben sind auch Störungen durch die durch Neutronen induzierte Spaltung von  $^{235}\text{U}$  (LANDSBERGER 1986).

Als Störreaktionen 2. Ordnung werden Reaktionen bezeichnet, bei denen die primär gebildeten Nuklide Folgereaktionen unterliegen (OP DE BEECK 1970), z.B.  $^{197}\text{Au} (n, \gamma) ^{198}\text{Au}$ . In diesem Fall ist eine Weiterreaktion zu  $^{199}\text{Au}$  wegen des außerordentlich hohen Wirkungsquerschnittes von  $^{198}\text{Au}$  möglich. Da Pt häufig über die Reaktion  $^{198}\text{Pt} (n, \gamma) ^{199}\text{Pt} \xrightarrow{\beta^-} ^{199}\text{Au}$  bestimmt wird, stört die Anwesenheit von Au.

### Nachweisgrenzen

Das Nachweisvermögen der NAA für Reinelemente läßt sich leicht aus den Gleichungen (3.6.3) und (3.6.5) berechnen, wenn man die nuklidspezifischen Konstanten aus Tabellenwerken entnimmt und realistische experimentelle Bedingungen annimmt. Aus Tabelle 3.6.3 ist ersichtlich, daß sich die NAA durch ein sehr hohes Nachweisvermögen für viele Elemente auszeichnet. Es ist allerdings zu beachten, daß diese Nachweisgrenzen in komplexen Proben, wie sie in den Geowissenschaften typisch sind, nur selten realisiert werden können.