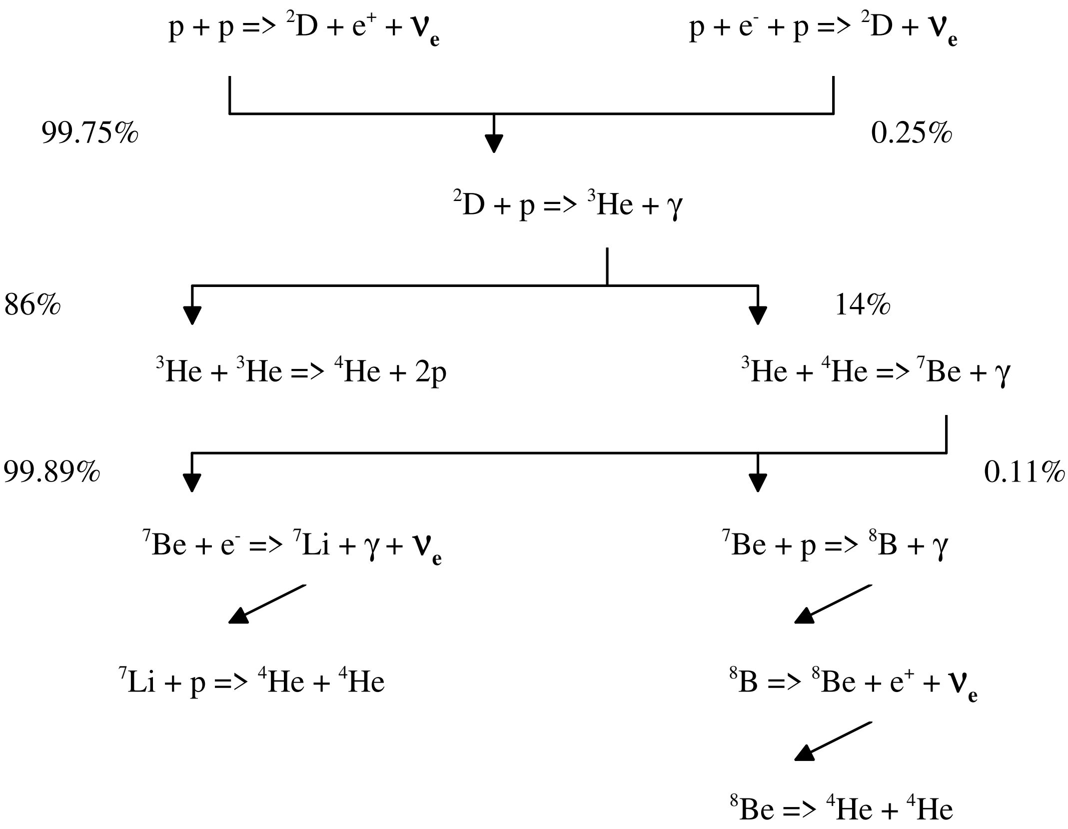
1 Solare Neutrinos

1.1 Ursprung solarer Neutrinos

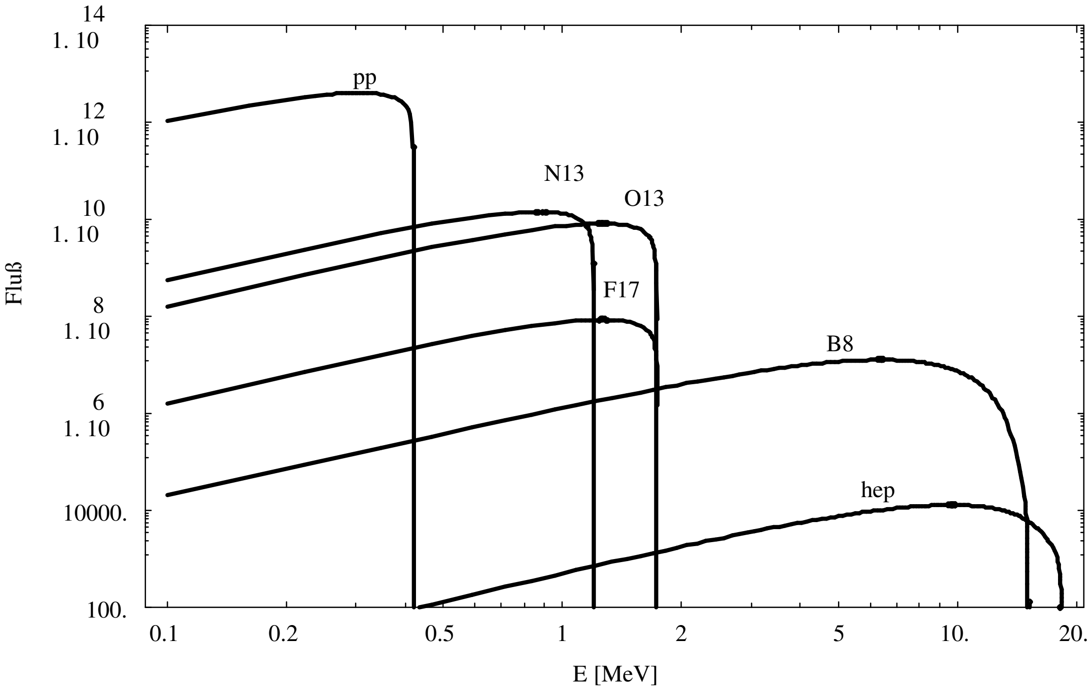
Bis zum Anfang unseres Jahrhunderts war der Energieerzeugungsmechanismus der Sonne eine ungeklärte Frage. Schon in den 30er Jahren schlugen H. Bethe[1], C. F. von Weizsäcker[2] und S. Chandrasekhar Kernfusion als Produktionsmechanismus von Energie in der Sonne vor und legten damit den Grundstein zu einem Modell, das heute unser Bild von Hauptreihensternen und deren innerem Aufbau prägt. Die Erzeugung von Energie in Fusionsprozessen ist eng mit der Produktion von Neutrinos verknüpft, die bei semileptonischen Reaktionen freigesetzt werden. Im Gegensatz zu den elektromagnetisch wechselwirkenden Photonen tragen die schwach wechselwirkenden Neutrinos Energie aus dem Kern der Sonne, ohne diese im Kern oder in der Schale zu dissipieren. Sie können daher nicht wie Photonen thermalisieren und bieten uns damit die Möglichkeit, die Fusionsreaktionen im Kern unseres Zentralgestirns direkt zu beobachten.



1. Fig. Der pp-Zyklus des Standardsonnenmodells mit den Verzweigungsverhältnissen. Bei einem vollen Durchlauf des pp-Zyklus werden 26.7MeV freigesetzt, die über kinetische Energie, Photonen und Neutrinos abgeführt werden[3].

Die Energieproduktion im Sonneninneren wird durch die Fusion von Protonen und leichten Kerne getragen. Den dominanten Anteil der Energie erzeugt der pp-Zyklus, während der

CNO-Zyklus nach dem SSM nur etwa 1.6% zur gesamten solaren Luminosität beiträgt. Ein vollständig durchlaufener pp-Zyklus produziert somit neben einer Energie von 26.7MeV einen ^{4}He-Kern, zwei Elektronneutrinos und zwei Positronen, die mit ihrer Annihilation zur Energiebilanz beitragen.



2. Fig. Differentielle ν_e-Flüsse auf der Erde aus verschiedenen Fusionsreaktionen[4] skaliert in MeV^{-1} cm^{-2} s^{-1}.

Der pp-Zyklus produziert über Dreikörperreaktionen im wesentlichen zwei Arten von Neutrinos, die pp-Neutrinos und die ^{8}B-Neutrinos. Diese haben eine kontinuierliche Energieverteilung mit Maxima der Verteilungsfunktionen bei 300keV und bei 6.4MeV. Hingegen besitzen die über den Elektroneinfang von ^{7}Be auf den Grundzustand von ^{7}Li emittierten Neutrinos eine diskrete Energie von 862keV. Der andere Zweig der ^{7}Be Neutrinos mit einer Energie von 384keV wird bei dem e^--Einfang auf einen angeregten Zustand von ^{7}Li generiert. Die pep-Reaktion der pp-Kette erzeugt bei einem Zweikörperzerfall Neutrinos einer Energie von 1.442MeV.

Produktionszweig	Fluß [cm^{-2} s^{-1}]	Energie [MeV]
^{7}Be	$4.2 \cdot 10^9$	0.862
^{7}Be	$0.48 \cdot 10^9$	0.384
$p + e^- + p$	$0.14 \cdot 10^9$	1.442

1. Tab. Berechnete Flüsse monoenergetischer ν_e auf der Erde[5].

Die Zentraltemperatur der Sonne wird vom SSM auf einen schmalen Bereich um $1.56 \cdot 10^7$K eingegrenzt. Zu bemerken ist weiterhin, daß die Temperatur keinen frei wählbaren Parameter des SSM darstellt, sondern vielmehr eine Größe ist, die durch die Sternaufbau- und Zustandsgleichungen bestimmt ist und damit ebenso wie die ν-Flüsse vom Modell vorhergesagt wird. Eine Änderung der Kerntemperatur T_C der Sonne hätte für das Gleichgewicht der verschiedenen Produktionsketten im pp-Zyklus wegen der Temperaturabhängigkeit der Teilflüsse signifikante Auswirkungen.

$R_{pp} \sim T_C^{-1.2}$
$R_{7Be} \sim T_C^{8}$
$R_{8B} \sim T_C^{18}$

2. Tab.Temperaturabhängigkeit der ν-Teilreaktionen von pp-ν's, ^{7}Be-ν's, ^{8}B-ν's, die aus dem SSM mit Hilfe von Monte Carlo Simulationen abgeleitet worden sind[6].

1.2 Gegenüberstellung: Beobachtungen - Modell

Aus der Solarkonstante läßt sich ein integraler Neutrinofluß von $\Phi = 7 \cdot 10^{10}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ auf der Erde ableiten. Das SSM berücksichtigt Parameter wie Druck, Dichte, Temperatur, Energieproduktionsrate, Opazität und die Massenanteile leichter wie schwerer Elemente, die über die Sternaufbaugleichungen miteinander verknüpft sind. Dieses in sich konsistente Modell liefert Werte für den Fluß solarer Neutrinos, die den gemessenen um den Faktor zwei bis drei übersteigen.

Das erste Experiment, das eine Diskrepanz zwischen berechnetem und gemessenem Neutrinofluß aufzeigte, war das Experiment von R. Davis in der Homestake Mine in South Dakota. Es nutzt die Reaktion

$$^{37}\text{Cl} + \nu_e \Rightarrow {}^{37}\text{Ar} + e^- \quad (q = 814\ \text{keV})$$

zur Detektion solarer Neutrinos. Das Chlor liegt in 615t C_2Cl_4 vor, aus dem das durch Neutrino-Einfang gebildete ^{37}Ar extrahiert wird. In miniaturisierten untergrundarmen Zählrohren wird der Zerfall von ^{37}Ar gemessen. Aufgrund der Schwelle dieser Reaktion von 814keV trägt vor allem der ^{8}B-Neutrinofluß zur gemessenem Rate bei, der etwa 75% der Reaktionen im Detektor induziert. Dem 862keV Zweig des solaren ^{7}Be-Spektrums lassen sich etwa 15% der eingefangenen Neutrinos zuordnen[7].

Die radiochemischen Experimente GALLEX und SAGE nutzen die Reaktion

$$^{71}\text{Ga} + \nu_e \Rightarrow {}^{71}\text{Ge} + e^- \quad (q = 233\ \text{keV})$$

zum Nachweis solarer Neutrinos. Bei GALLEX liegt das Target in Form von 101t salzsaurer $GaCl_3$ Lösung vor, während SAGE 60t metallisches Gallium als Target verwendet. Das durch Neutrinoreaktionen erzeugte ^{71}Ge wird den Targets nach mehrwöchiger Expositionsdauer

entzogen. Die inverse Reaktion $^{71}Ge + e^- \Rightarrow {}^{71}Ga + \nu_e$ wird in einem Proportionalzählrohr über die beim Zerfall emittierten Augerelektronen und Röntgenquanten gemessen[8].
Die niedrige Energieschwelle (233keV) der Gallium Experimente erlaubt es einen Teil des pp-Neutrinoflusses zu erfassen dessen Endpunkt bei 422keV liegt und etwa 50% der Neutrinoreaktionen verursacht. Die gemessenen Raten beider Experimente, die in guter Übereinstimmung sind, liegen signifikant unter den berechneten Raten.
Der Neutrinofluß über einer Energieschwelle von 7.5MeV wird derzeit von einem Wassercherenkovdetektor im japanischen Kamioka beobachtet. Der Kamiokande Detektor weist in einem Leichtwassertarget von 680t das nach einer ν-e^--Streuung von Elektronen induzierte Cherenkovlicht nach. Im Gegensatz zu den radiochemischen Detektionsprinzipien kann der Cherenkovdetektor Neutrinos in Echtzeit messen und ist darüber hinaus in der Lage die Flugrichtung der nachgewiesenen Neutrinos zu ermitteln. Aufgrund der hohen Energieschwelle ist der von dem Experiment gemessene Fluß solarer Neutrinos in erster Linie durch den hochenergetischen ^8B-Neutrinofluß bestimmt. Dieser Detektor mißt etwa die Hälfte des von den Modellen vorhergesagten Flusses.

Die Gallium Experimente erfassen zwar etwa die Hälfte des pp-Flusses, den ^7Be-Fluß und den ^8B-Fluß, doch deuten die experimentellen Daten auf eine starke Unterdrückung des Flusses der ^7Be-Neutrinos, sofern die Luminosität der Sonne ein direktes Maß für den pp-Fluß ist. Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man die Daten des ^{37}Cl-Experimentes und des Kamiokande Experimentes vergleicht. Die gemessenen und berechneten Zählraten sind hier noch einmal in Form einer Tabelle gegenübergestellt.

Experiment	berechnete Rate	gemessene Rate	$\Phi_{gem.}/\Phi_{ber.}$	Energieschwelle
GALLEX	(132±20) SNU	(77±11) SNU	0.59±0.08	233keV
SAGE	(132±20) SNU	(69±12) SNU	0.52±0.09	233keV
^{37}Cl	(8±1) SNU	(2.55±0.3) SNU	0.32±0.03	814keV
Kamioka	-	-	0.48±0.10	7.5MeV

3. Tab. Berechnete und gemessene Detektionsraten verschiedener Experimente in **S**olar **N**eutrino **U**nits (1 SNU = 10^{-36} s^{-1} $Targetkern^{-1}$). Die Fehler sind die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler[9 10 11 12].

So gibt es zwar Modelle, die eine astrophysikalische Erklärung für das ^8B-Defizit liefern könnten, doch wäre dazu eine Absenkung der Zentraltemperatur um 2.5% erforderlich[13], die mit einer Verringerung der solaren Opazität einherginge.

In Betracht käme dabei auch eine Lösung des von Kamiokande beobachteten ^8B-Defizits über eine Erniedrigung des ^7Be-p Querschnittes. Ein anderer Ausweg zur Lösung des solaren Neutrino Problems wäre eine Resonanz im ^3He-^3He Wechselwirkungsquerschnitt oder eine Verminderung der Fusionsquerschnitte in der ^3He-^4He Reaktion, bei gleichzeitiger Vergrößerung des ^7Be-p Querschnittes, um die experimentellen Daten in die Nähe der vom SSM bestimmten zu rücken[14]. Die bislang gemessenen und in den für die Sonne relevanten Energiebereich extrapolierten Wechselwirkungsquerschnitte ergeben allerdings keinen Anhaltspunkt für diese Modifikation kernphysikalischer Parameter[15 16 17].

Das ^{7}Be-Neutrinodefizit hingegen läßt sich kaum durch eine Änderung der Parameter des Sonnenmodells mit den Beobachtungen in Übereinstimmung bringen und somit liegt es nahe, eine Ursache in der Teilchennatur der Neutrinos zu suchen.

Das Ziel der solaren Neutrinoexperimente der kommenden Generation wird es sein, die Form des ^{8}B-Spektrums und den ^{7}Be-Fluß mit hoher Statistik zu messen, um die bisher gemessenen Daten weiter zu interpretieren und aus einer möglichen Abweichung der Spektren von ihrer errechneten Gestalt Erweiterungen des Standardmodells zu favorisieren oder zu verwerfen. Für eine Beurteilung der teilchenphysikalischen Lösungsansätze des solaren Neutrino Puzzles ist zudem eine getrennte Messung der geladenen Strom Wechselwirkung (CC) und der neutralen Strom Wechselwirkung (NC) von entscheidender Bedeutung.

Das im Aufbau befindliche Experiment SNO im kanadischen Sudbury soll die geladene Strom Wechselwirkung über

$$^{2}D + \nu_e \Rightarrow p + p + e^-$$

und die neutrale Strom Wechselwirkung über

$$^{2}D + \nu \Rightarrow p + n + \nu$$

in einem 1000t Schwerwassertarget zeitaufgelöst messen. Damit ließen sich die Flüsse solarer Elektronneutrinos und Neutrinos anderer Flavours erstmals getrennt bestimmen.

2 Neutrinos im Rahmen der Schwachen Wechselwirkung

2.1 Neutrinooszillationen

Zur Erklärung des Neutrinodefizits wurden bislang verschiedene Erweiterungen des Standard-Modells der Elektroschwachen Wechselwirkung vorgeschlagen. Zur Erklärung des solaren Neutrino Puzzles werden neben astrophysikalischen und kernphysikalischen Lösungsansätzen auch teilchenphysikalische Lösungsansätze diskutiert. Neben den bislang favorisierten Neutrinooszillationen könnte auch ein nichtverschwindendes magnetisches oder elektrisches Moment des Neutrinos für das beobachtete Defizit verantwortlich sein[18 19 20].

2.1.1 Neutrinooszillationen im Vakuum

Wirft man einen Blick auf die Mischung im Quarksektor, so wären für den Fall nichtverschwindender Neutrinomassen Mischungen verschiedener Masseeigenzustände zu Flavour-Eigenzuständen auch im Leptonsektor denkbar[21]. Das heißt, daß sich z. B. ein ν_e Flavour-Eigenzustand im allgemeinen Fall aus einer Superposition von Masseeigenzuständen ν_1, ν_2, ν_3 aus

$$\begin{pmatrix} |\nu_e\rangle \\ |\nu_\mu\rangle \\ |\nu_\tau\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{e1} & V_{e2} & V_{e3} \\ V_{\mu 1} & V_{\mu 2} & V_{\mu 3} \\ V_{\tau 1} & V_{\tau 2} & V_{\tau 3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu_1\rangle \\ |\nu_2\rangle \\ |\nu_3\rangle \end{pmatrix}$$

zusammensetzen könnte.

Dabei bezeichnen die V_{ij} die Mischungsamplituden von dem Masseeigenzustand j zum Flavour-Eigenzustand i (i = e, μ, τ). Die neun Parameter der Matrix werden durch Nebenbedingungen auf vier freie Parameter eingeschränkt. Läßt man die Übergänge zwischen 1. und 3. Generation außer Acht, reduziert sich die Mischungsmatrix auf eine 2 x 2 Matrix, die lediglich einen freien Parameter enthält. Berücksichtigt man die Zeitentwicklung der Masseeigenzustände, läßt sich die Zeitentwicklung der Flavour-Eigenzustände als

$$\begin{pmatrix} |\nu_e(t)\rangle \\ |\nu_\mu(t)\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu_1(0)\rangle\, e^{-2\pi i E_1 t/h} \\ |\nu_2(0)\,\rangle e^{-2\pi i E_2 t/h} \end{pmatrix}$$

schreiben, wobei der Mischungswinkel θ als freier Parameter eingeht und $E_j = \sqrt{c^2p^2 + m_j^2c^4}$ ist[22]. Für den Fall nichtverschwindender Neutrinomassen $(m_j \neq 0)$ und nichttrivialer Mischung $(\theta \neq 0)$ ist die Amplitude der Flavour-Eigenzustände zeitabhängig. Man spricht von Neutrinooszillationen[23].

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein zum Zeitpunkt t=0 erzeugtes ν_e nach der Zeit t als solches vorliegt, läßt sich mit

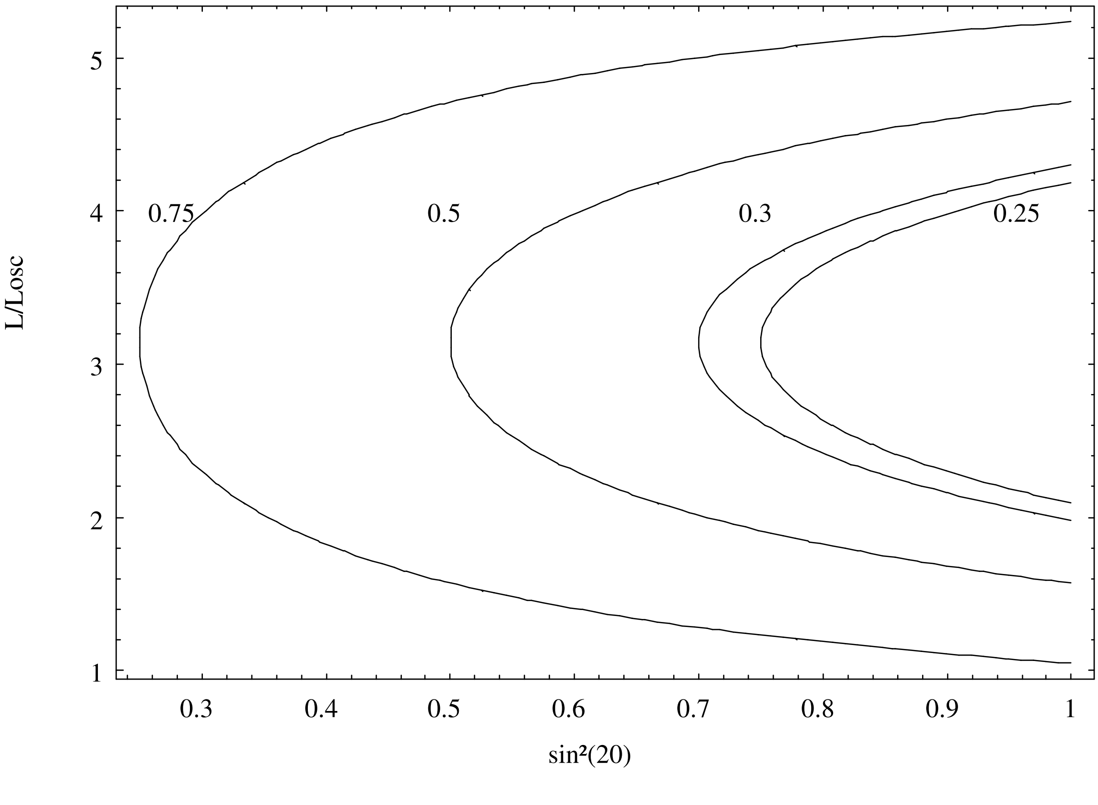
$$|\langle\nu_e|\nu_e(t)\rangle|^2 = 1 - \tfrac{1}{2}\sin^2(2\theta)\left(1 - \cos\left[\tfrac{2\pi}{h}(E_1 - E_2)\, t\right]\right)$$

angeben. Nimmt man an, daß $p^2c^2 >> m_j^2 c^4$ ist, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein im Ursprung erzeugtes ν_e den Detektor in der Entfernung x = c t als solches erreicht, durch

$$|\langle \nu_e | \nu_e(x) \rangle|^2 = 1 - \tfrac{1}{2} \sin^2(2\theta) \left(1 - \cos\left(\tfrac{L}{L_{osc}} \right) \right)$$

gegeben. Dabei ist die Energie durch $E_\nu \cong pc + \frac{m_j^2 c^4}{2pc}$ zu nähern, die Oszillationslänge $L_{osc} = \frac{2E\,h}{\Delta m^2 c^3} = 2.48 \left(\frac{E}{MeV} \right) \left(\frac{eV^2}{\Delta m^2} \right) m$ und $\Delta m^2 = \left| m_1^2 - m_2^2 \right|$.

Oszillationseffekte sind also zu beobachten, wenn der Abstand von der ν_e-Quelle in die Größenordnung von L_{osc} rückt und die Ausdehnung von ν_e-Quelle und Detektor bedeutend kleiner als die Oszillationslänge L_{osc} sind. Für den Fall von Vakuumoszillationen läßt sich dieser Fall in der Ebene $\sin^2(2\theta)$ - L/L_{osc} für gleiche Konversionswahrscheinlichkeiten darstellen.



3. Fig. Kurven gleicher Wahrscheinlichkeit $P = |\langle \nu_e | \nu_e(L) \rangle|^2$ ein als ν_e entstandenes hochrelativistisches Neutrino nach der Wegstrecke L im selben Flavour-Eigenzustand ν_e vorzufinden, in der Ebene $\sin^2(2\theta)$ - L/L_{osc} mit P = 0.25, 0.3, 0.5, 0.75 dargestellt.

Die Sensitivitätsbereiche verschiedener Experimente sind durch die Energie der von einer Quelle generierten Neutrinos und die mögliche Geometrie des Detektoraufbaus eingeschränkt[24]. Die Parameter und Sensitivitätsbereiche für Δm^2, verschiedener Neutrinoquellen, sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Neutrinoquelle	Energie	Abstand der Quelle	Für Δm^2 sensitiver Bereich
Reaktor	(1-10) MeV	(10 -100) m	$(1\text{-}10^{-2})\ eV^2/c^4$
Beschleuniger	$(10^3\text{-}10^4)$ MeV	$(10^2\text{-}10^3)$ m	$(1\text{-}100)\ eV^2/c^4$
Höhenstrahlung	$(10^4\text{-}10^7)$ MeV	$(10^4\text{-}10^7)$ m	$(10^{-5}\text{-}10^{-1})\ eV^2/c^4$
Sonne	**(0.1-10) MeV**	**10^{11} m**	**$(10^{-11}\text{-}10^{-5})\ eV^2/c^4$**

4. Tab. Parameter verschiedener Neutrinoquellen und Detektorkonfigurationen[25 26 27 28].

Die solaren Neutrino Experimente sind also für Werte von Δm^2 im Bereich unterhalb von $10^{-5} eV^2/c^4$ sensitiv. Dabei variiert der Abstand der Erde-Sonne von 10^{11}m jährlich um $2\cdot10^6$m, was für den Nachweis von Vakuumoszillationen für einen Parametersatz von $\Delta m^2 \approx 10^{-10} eV^2/c^4$ und $\sin^2(2\Theta) \approx 0.8$ Bedeutung erlangen könnte. Dieser Parametersatz kann durch die bisher vorliegenden Daten nicht ausgeschlossen werden, ließe sich aber durch die jährliche Schwankung des ^{7}Be ν_e-Flusses nachweisen, da für diesen Fall die Oszillationslänge gerade im Bereich der periodisch variierenden Abstandsdifferenz Erde-Sonne liegt.

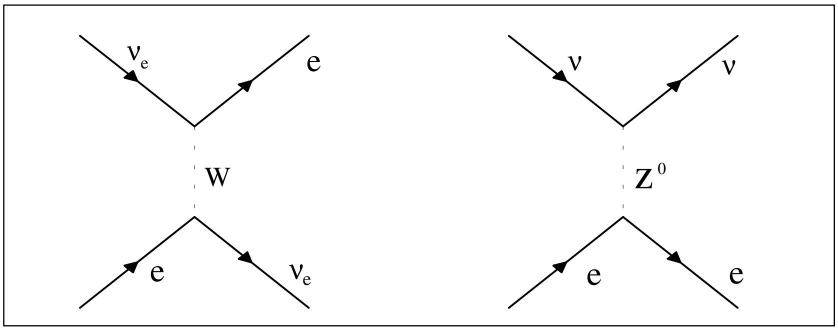
2.1.2 Neutrinooszillationen in Materie

Für nichttriviale Mischung der Flavour-Eigenzustände und nichtverschwindende ν-Ruhemassen haben Mikheyev[29], Smirnov und Wolfenstein[30] die kohärente Streuung von Neutrinos an Elektronen zur Erklärung des Neutrinodefizits vorgeschlagen. Während ν_e sowohl über den neutralen Strom als auch über den geladenen Strom mit Elektronen wechselwirken können, ist dies den anderen Flavour-Eigenzuständen nur über den neutralen Strom möglich. Der Sachverhalt ist leicht einzusehen, wenn man Leptonenzahlerhaltung an den Wechselwirkungsvertices fordert.

Dies bedingt eine unterschiedliche Phase von ν_e und ν_μ Flavour-Eigenzuständen, die sich von der Phase der nur über den Z^0 Austausch wechselwirkenden Flavour-Eigenzuständen um

$$\Delta\varphi = \varphi_e - \varphi_{\mu,\tau} = \sqrt{2}\, G_f\, N_e \frac{2\pi}{h} t$$

unterscheidet, wobei G_f die Fermi-Kopplungskonstante und N_e die solare Elektronendichte bezeichnet.



4. Fig. Feynmangraphen der ν - e^- Streuung. Das ν_e kann über den geladenen und den neutralen Strom mit Elektronen wechselwirken. Neutrinos anderer Flavours können nur über den Austausch eines Z^0-Bosons an Elektronen gestreut werden.

Gehen wir noch einmal auf die Propagation verschiedener Masseeigenzustände im Vakuum zurück, so ist diese gekennzeichnet durch

$$i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} |\upsilon_1\rangle \\ |\nu_2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{m_1^2 c^3}{2p} & 0 \\ 0 & \frac{m_2^2 c^3}{2p} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} |\upsilon_1\rangle \\ |\nu_2\rangle \end{pmatrix}.$$

In Materie breiten sich die Masseeigenzustände aufgrund des um $\sqrt{2}\, G_f\, N_e$ unterschiedlichen Potentials wie

$$i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} |\upsilon_1\rangle \\ |\nu_2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{m_1^2 c^3}{2p} + \sqrt{2}\, G_f N_e \cos^2\theta & \sqrt{2}\, G_f N_e \sin\theta\cos\theta \\ \sqrt{2}\, G_f N_e \sin\theta\cos\theta & \frac{m_2^2 c^3}{2p} + \sqrt{2}\, G_f N_e \sin^2\theta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} |\upsilon_1\rangle \\ |\nu_2\rangle \end{pmatrix}$$

aus. Für diesen Satz gekoppelter Differentialgleichungen läßt sich jedoch keine allgemeine analytische Lösung angeben, wenn die Elektronendichte N_e eine Funktion des Ortes ist.

Eine mögliche Erklärung für die fast vollständige Unterdrückung des ^{7}Be ν-Flusses, auf die die Daten der bisherigen Experimente hinweisen, könnte ein Parametersatz von $\Delta m^2 \approx 10^{-5} eV^2/c^4$ und $\sin^2(2\Theta) \approx 10^{-2}$ liefern, wenn man für die solare Elektronendichte das SSM zugrundelegt. Die bislang gewonnenen Daten ließen auch einen Parametersatz in der Mischungsebene von $\Delta m^2 \approx 10^{-5} eV^2/c^4$ und $\sin^2(2\Theta) \approx 0.6$ unter der Annahme materieinduzierter Neutrinooszillationen zu.

2.2 ν-Nachweisreaktion von BOREXINO

Neutrinos können über elastische Streuung an Elektronen in Materie einen Teil ihrer Energie dissipieren, wobei für den Neutrinostreuwinkel ϑ eine Energie von

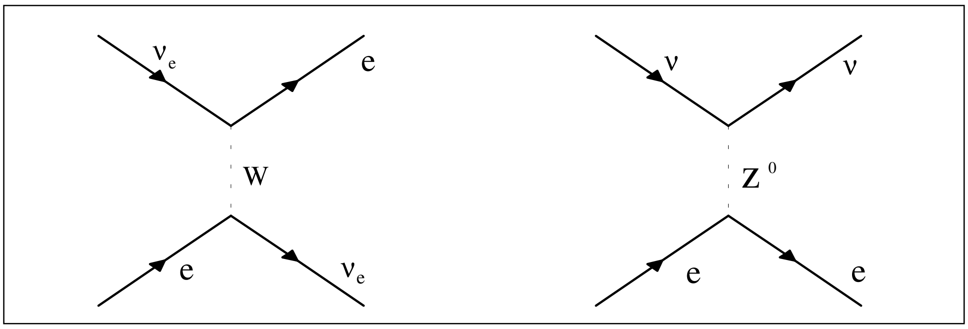
$$T(h\nu,\vartheta) = h\nu - h\nu' = h\nu\frac{\varepsilon(1-\cos\vartheta)}{1+\varepsilon(1-\cos\vartheta)} \text{ mit } \varepsilon = \frac{h\nu}{m_e c^2}$$

auf das Elektron übertragen wird, wenn das einfallende Neutrino die Energie hν besitzt. Die Maximalenergie von

$$T_{\max} = \frac{h\nu}{1+\frac{1}{2}\frac{m_e c^2}{h\nu}}$$

wird für $\vartheta = \pi$ an das Elektron abgegeben.

Um die Rate der neutrinoinduzierten Streuereignisse abzuschätzen, muß man einen Blick auf das Standardmodell der Schwachen Wechselwirkung werfen, um die Streuamplituden zu berechnen. Die von der Sonne produzierten ν_e können in Materie sowohl über den geladenen wie auch über den neutralen Strom wechselwirken, während dies Neutrinos anderer Flavours nur über den neutralen Strom möglich ist.



5. Fig. Feynman-Streugraphen der $\nu - e^-$ Streuung. Im Detektor kann die Streuung von Neutrinos an Elektronen über den geladenen und den neutralen Strom erfolgen. In ν_μ und ν_τ konvertierte Neutrinos können nur über den Austausch eines Z^0-Bosons Energie auf ein Elektron im Detektor übertragen.

Das Modell liefert bei Energieüberträgen weit unterhalb der Ruheenergie der intermediären Vektorbosonen einen differentiellen Streuquerschnitt von

$$\frac{d\sigma(\nu_e e\text{->}\nu_e e)}{dT} = \frac{2G_f^2 m_e c^2}{\pi}\left(\frac{2\pi}{hc}\right)^4\left[\left(\sin^2\theta_W + \frac{1}{2}\right)^2 + \sin^4\theta_W\left(1-\frac{T}{h\upsilon}\right) - \sin^2\theta_W\left(\sin^2\theta_W + \frac{1}{2}\right)\frac{Tm_e c^2}{(h\upsilon)^2}\right]$$

für den neutralen + geladenen Strom und

$$\frac{d\sigma(\nu_\mu e\text{-->}\nu_\mu e)}{dT} = \frac{2G_f^2 m_e c^2}{\pi}\left(\frac{2\pi}{hc}\right)^4\left[\left(\sin^2\theta_W - \frac{1}{2}\right)^2 + \sin^4\theta_W\left(1-\frac{T}{h\upsilon}\right) - \sin^2\theta_W\left(\sin^2\theta_W - \frac{1}{2}\right)\frac{Tm_ec^2}{(h\upsilon)^2}\right]$$

für den neutralen Strom[31]. Setzt man den gemessenen Weinbergwinkel[32] mit

$$\sin^2\theta_W = 0.233 \pm 0.012 \pm 0.008$$

ein, erhält man für die Streuung von ^{7}Be-ν_e, einer Energie von 862keV, einen totalen Streuquerschnitt von

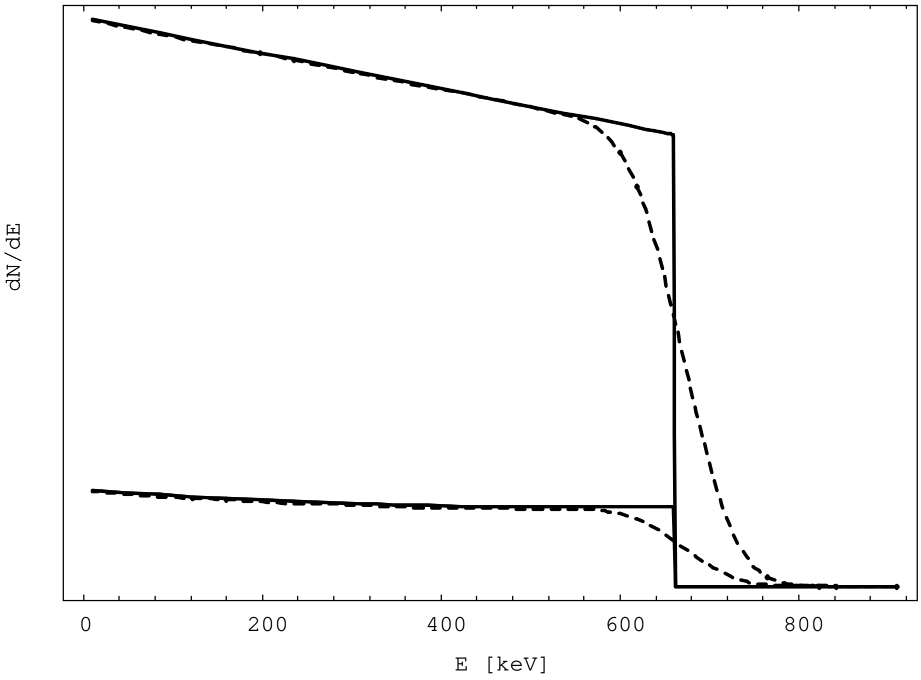
$$\sigma(\nu_e e\text{-->}\ \nu_e e) = (59.3 \pm 2.0)\cdot 10^{-46}\ cm^2\ .$$

Das Verhältnis der totalen Streuquerschnitte beträgt, abhängig von den Kopplungskonstanten, etwa $\frac{\sigma(\nu_e e\text{-->}\nu_e e)}{\sigma(\nu_\mu e\text{-->}\nu_\mu e)} \approx 4.5$. Somit tragen die, durch die von den erweiterten Modellen erlaubte Konversion solarer ν_e , entstandenen ν_μ in BOREXINO auch zur Rate bei.

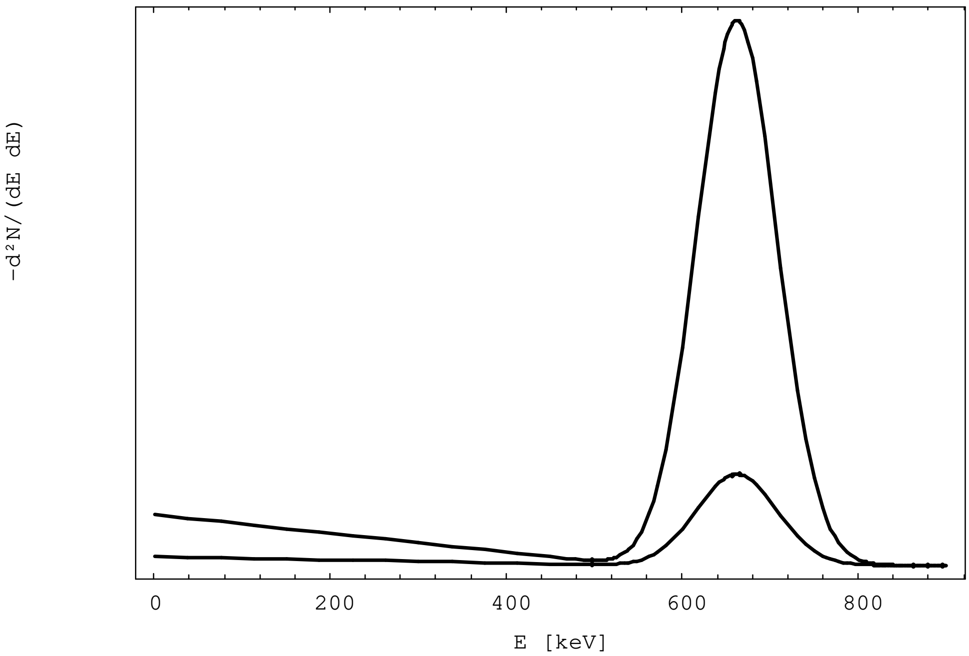
Ziel von BOREXINO ist es, den ^{7}Be-Fluß des solaren Neutrinospektrums in einer mit Flüssigszintillator gefüllten Nylonkugel mit hoher Statistik nachzuweisen[33]. Durch die Verwendung eines Flüssigszintillators mit hoher Lichtausbeute ist es möglich, die Detektionsschwelle auf 250keV zu setzen. Diese Schwelle ist etwa 50 Mal niedriger als die für Wasser-Cherenkovdetektoren erreichbare. Zur Abschirmung gegen die Höhenstrahlung wird das Experiment im Untergrundlabor des Gran Sasso (Italien) errichtet. Die zu erwartende Rate in einem Energiefenster der gestreuten Elektronen von 250keV-800keV und einer Detektormasse von 100t liegt damit in der Größe von etwa 50 Ereignissen je Tag, sofern man das SSM und Standard ν´s zugrundelegt. Für die ^{8}B-Neutrinos kann man unter diesen Voraussetzungen etwa 270 Ereignisse im Jahr erwarten, die bei einer Signalenergie größer 3.5MeV zu finden sind. Bei vollständiger Konversion in ν_μ´s liegt die gesamte Signalrate bei nur zehn Ereignissen je Tag.

Mit dem vom Streuwinkel abhängigen Wechselwirkungsquerschnitt und der bei einer elastischen Streuung im Szintillator deponierten Energie kann man sowohl für ν_e's als auch für ν_μ's das Streuspektrum berechnen, das eine Abschätzung für das in einem Detektor zu erwartende Signal gibt. Diese Signatur unterscheidet das ν-Signal von einem kontinuierlichen Untergrund der durch β-Emitter verursacht ist.

Graphisch ist die Verteilungsfunktion für den Fall der ^{7}Be-ν_e's und ^{7}Be-ν_μ's in folgenden Figuren dargestellt. Faltet man diese Verteilungsfunktion mit der Energieauflösung des Detektors erkennt man das zu erwartende neutrinoinduzierte Signal.



6. Fig. Die Häufigkeitsverteilung der an ^{7}Be-ν_e's und ^{7}Be-ν_μ's (862keV) gestreuten Elektronen. Die mit einer abgeschätzten Energieauflösung (16% FWHM @ 660keV) des Detektors gefaltete Verteilung ist gestrichelt gezeichnet. Die oberen Kurven geben den Fall für ^{7}Be-ν_e's wieder, die unteren für ^{7}Be-ν_μ's.

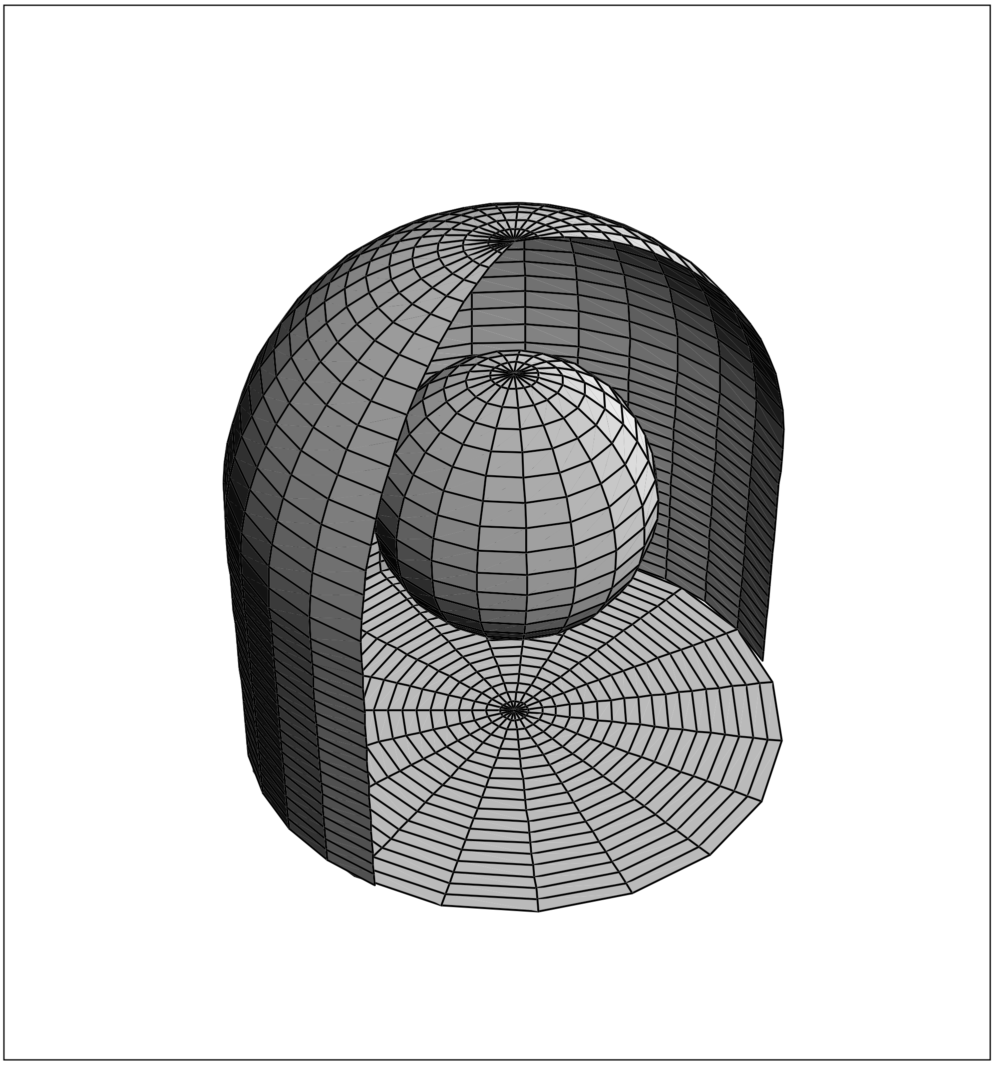


7. Fig. Bei guter Statistik ließe sich einen Peak bei 660keV in der invertierten Ableitung der Energiedeposition für ^{7}Be-ν_e's und ^{7}Be-ν_μ's nachweisen.

3 Konzeption von BOREXINO

3.1 Aufbau von BOREXINO

Das gesamte Experiment wurde so konzipiert, daß die Reinheit der Komponenten von außen nach innen zunimmt, um die Selbstabschirmung der Komponenten auszunutzen und eine räumliche Trennung von Photomultipliern, Strukturmaterial und Flüssigszintillator zu realisieren. Dazu gehört die die Nylonkugel umgebende Schicht aus 3000t deionisiertem Wasser, die den Szintillator gegen die störende Eigenradioaktivität der Photomultiplier sowie die in der Umgebung freigesetzte γ-Strahlung abschirmt. Die Nylonkugel wird von ca. 2000 Photomultipliern beobachtet, die zur Verbesserung der Lichtausbeute mit Reflektoren ausgestattet sind. Das Fassungsvermögen der Nylonkugel beträgt etwa 300t Flüssigszintillator, wovon die inneren 100t zur Detektion solarer Neutrinos genutzt werden.



8. Fig. Schnittbild des Detektors. Zu sehen ist die innere, mit Flüssigszintillator gefüllte Nylonkugel und der äußere mit Reinstwasser gefüllte Behälter.

Durch die von den Photomultipliern ermittelte Ortsinformation wird eine weitere Unterdrückung des Untergrunds über die so mögliche Separation von intrinsischem und externem Untergrund erreicht. So läßt sich innerhalb der Nylonkugel ein Detektionsvolumen definieren, das von der äußeren Schicht des in der Nylonkugel befindlichen Flüssigszintillators abgeschirmt wird. Der Radius dieser virtuellen Kugel wird durch die intrinsische Rate des Szintillators und durch die Untergrundrate der externen Ereignisse bestimmt.

Der Untergrund des Detektors wird durch β-Zerfälle im Szintillator, γ-induzierte Ereignisse und α-Zerfälle im Szintillator verursacht, von denen letztere durch Pulsformanalyse teilweise unterdrückt werden können. Da im Detektionsvolumen und Energiefenster nach den Standardmodellen nur etwa 50 ν-Ereignisse am Tag zu erwarten sind, ist es unabdingbar, den Untergrund soweit zu reduzieren, daß im Detektionsvolumen bedeutend weniger als etwa 50 Zerfälle instabiler Isotope je Tag nachgewiesen werden. Zum Untergrund tragen vor allem kosmogene, anthropogene und die natürlich vorkommenden, langlebigen Isotope mit ihren Töchtern bei.

3.1.1 Anforderungen an die äußeren Detektorkomponenten

Die Konzeption des Detektors erfordert eine vom äußersten Tank zum Mittelpunkt abnehmende Eigenradioaktivität der Detektorkomponenten. Außerhalb des Flüssigszintillators sind vor allem energiereiche Photonen von Bedeutung, die bis in den Szintillator gelangen und dort über Comptonstreuung einen Teil oder ihre gesamte Energie im Szintillator deponieren. Des weiteren wird man bestrebt sein die Emanation ^{222}Radon aus sämtlichen Detektorkomponenten so gering als möglich zu halten, da dieses Edelgas in das zu Abschirmung vorgesehene Wasser gelangen und so die räumliche Trennung der unterschiedlich sauberen Detektorkomponenten überwinden kann.

Detektorkomponenten	^{nat}K [g/g]	^{nat}U [g/g]	Th [g/g]
Stahl	10^{-5}	10^{-8}	10^{-8}
Photomultiplier	10^{-4}	10^{-7}	10^{-7}
Wasser	10^{-10}	10^{-13}	10^{-13}
Nylon	10^{-8}	10^{-12}	10^{-11}

5. Tab. Konzentrationsgrenzen für Spurenelemente natürlicher Isotopenzusammensetzung in verschiedenen Detektorkomponenten.

In Tabelle 5 sind die tolerierbaren Konzentrationen für Kalium, Uran und Thorium in ihrer natürlichen Isotopenzusammensetzung für verschiedene Detektorkomponenten zusammengefaßt.

3.1.2 Anforderungen an den Flüssigszintillator

An den Flüssigszintillator, als zentrale Komponente des Detektors, werden die höchsten Anforderungen gestellt. Dabei bestimmt die im Szintillator gemessene Aktivität die nutzbare

Targetmasse, wenn man den äußeren Radius des Detektionsvolumens so wählt, daß die intrinsische Rate je Volumeneinheit gleich der durch externe Ereignisse erzeugten ist.

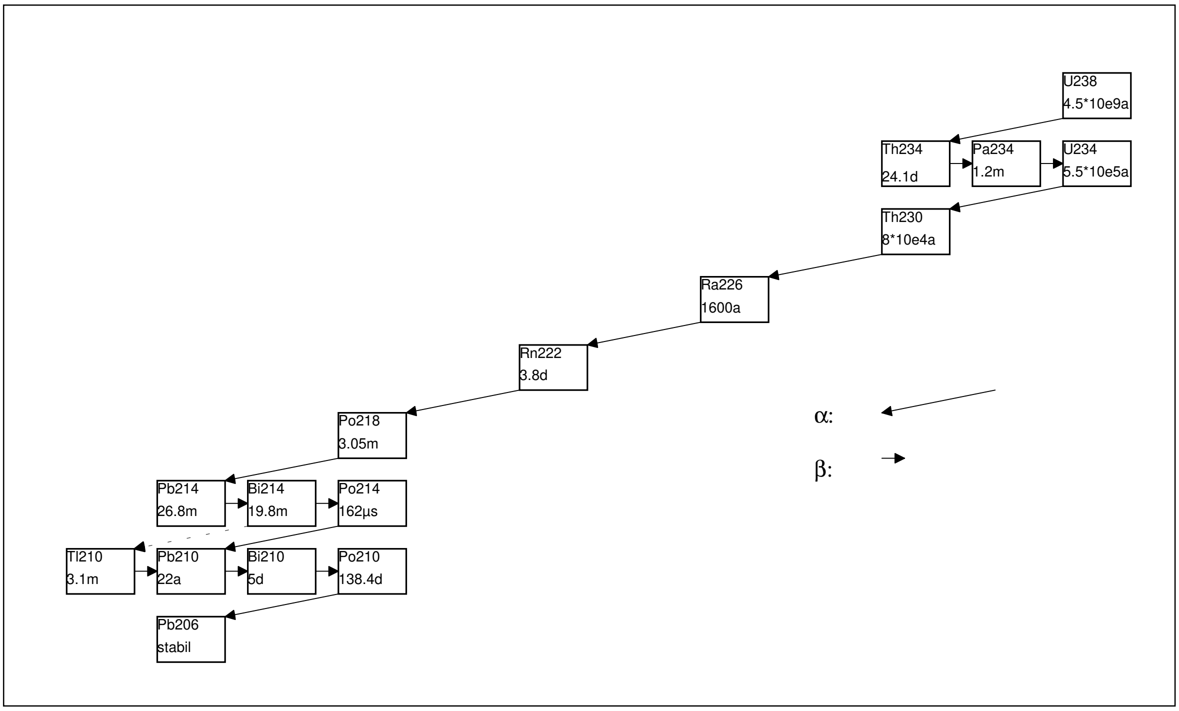
Neben dem kosmogenen ^{14}C, dessen β-Endpunkt zwar unterhalb der Schwelle bei 153keV liegt, aber dessen Aktivität pile-up Effekte nach sich zieht, kann auch das durch die Höhenstrahlung per $^{12}C(\mu,\alpha\text{-}\mu\text{-}n)^{7}Be$, $^{12}C(n,\alpha\text{-}n\text{-}n)^{7}Be$ oder $^{12}C(p,\alpha\text{-}p\text{-}n)^{7}Be$ erzeugte ^{7}Be zu diesen Effekten beitragen. Des weiteren kommen Spaltprodukte von Kernbrennstoffen, wie ^{85}Kr oder ^{137}Cs sowie ^{60}Co als anthropogene Quellen radioaktiven Untergrunds für BOREXINO in Betracht, die bei der Herstellung der Detektorkomponenten als Verunreinigungen eingebaut werden können. Als mögliche Kontamination kommen neben dem ubiquitären Kalium auch noch andere langlebige β-Emitter in Frage, die sich mit Hilfe der Neutronenaktivierung im Szintillator quantifizieren lassen oder für die es zumindest möglich ist, eine relevante obere Grenze anzugeben. Die Anforderungen, die an den Flüssigszintillator gestellt werden, sind an dieser Stelle tabellarisch aufgeführt.

rad. Isotop	Grenze [g/g] für natürliche Isotopenzusammensetzung	Zerfallsprodukte E[MeV]
^{238}U	$1\cdot10^{-16}$	Zerfallskette: α, β^-, γ
^{232}Th	$1\cdot10^{-16}$	Zerfallskette: α, β^-, γ
^{40}K	$1\cdot10^{-14}$	β^- (1.3), γ (1.46)
^{87}Rb	$1\cdot10^{-15}$	β^- (0.273)
^{113}Cd	$1\cdot10^{-10}$	β^- (0.322)
^{115}In	$1\cdot10^{-12}$	β^- (0.495)
^{138}La	$1\cdot10^{-12}$	β^- (0.3), γ (1.44, 0.79)
^{176}Lu	$1\cdot10^{-14}$	β^- (0.6), γ (0.3, 0.2, 0.1)

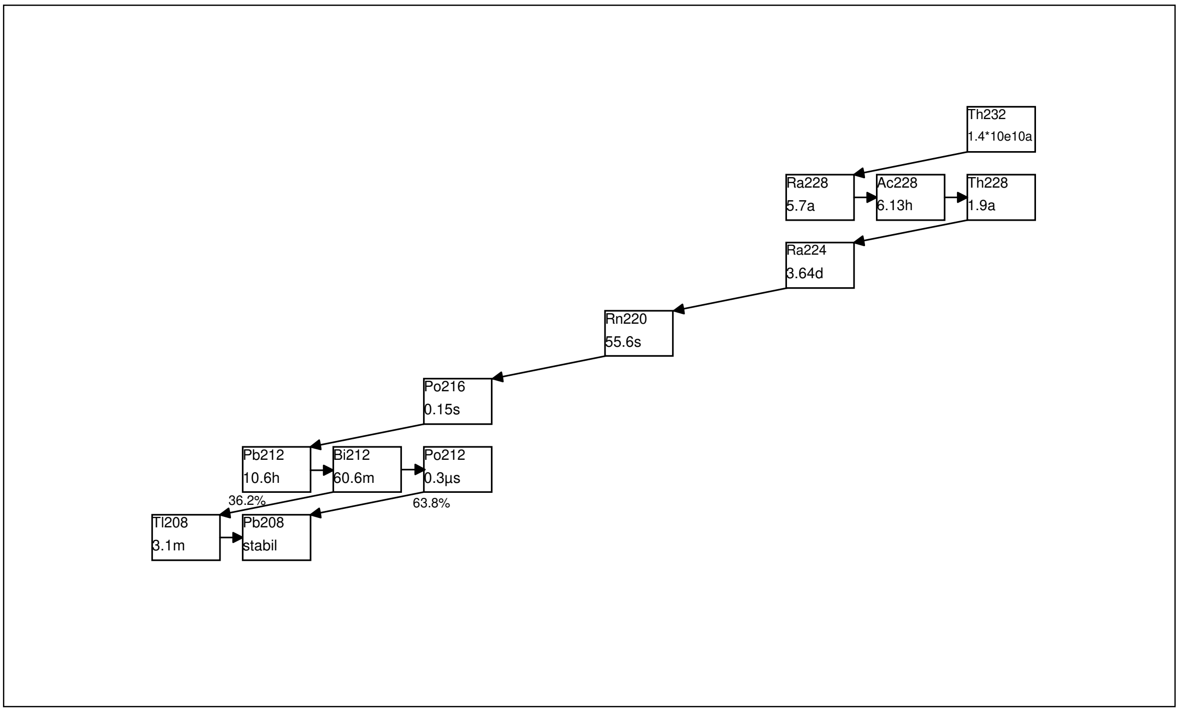
6. Tab. Übersicht langlebiger instabiler Nuklide mit für BOREXINO tolerierbaren Grenzen. Die Grenzen sind für die natürliche Isotopenzusammensetzung, die β^--Endpunktsenergie sowie die γ-Energie sind in MeV angegeben. Der ^{235}U-Kette kommt dabei wegen des Isotopenanteils von 0.72% und der Halbwertszeit von ^{235}U ($T_{1/2} = 7\cdot10^{8}a$) keine Bedeutung zu.

Die langlebigen α-Emitter wurden dabei nicht berücksichtigt, da deren α-Energien mit Ausnahme von ^{186}Os unter 2.5MeV liegen und unter Berücksichtigung des α-Quenchings nicht im kritischen Energieintervall über 250keV gemessen werden.

Einen Beitrag zum Untergrund, der durch natürlich vorkommende Nuklide verursacht wird, können die Zerfallsreihen von Uran und Thorium sein, die zur Übersicht hier mit ihren Hauptzerfallskanälen dargestellt sind.



9. Fig. Uran Zerfallsreihe mit den Hauptzerfallskanälen[34].



10. Fig. Thorium Zerfallsreihe mit den Hauptzerfallskanälen

Die Konzentrationen der Nuklide in den Uran- und Thorium-Zerfallsreihen lassen sich einerseits durch Neutronenaktivierungsanalyse der Nuklide ^{238}U, ^{232}Th, andererseits durch Messung verzögerter Koinzidenzen in der Zerfallsreihe eingrenzen. Als verzögerte

β–α-Koinzidenz in der ^{238}U-Familie läßt sich der Zerfall von ^{214}Bi => ^{214}Po => ^{210}Pb zum Nachweis heranziehen. In der Thorium-Familie ist dies der verzögerte, koinzidente β–α-Zerfall von ^{212}Bi => ^{212}Po => ^{208}Pb. Sofern die Zerfallsreihen im Gleichgewicht stehen, kann man die Konzentrationen der Mutternuklide aus den Zerfallsdaten bestimmen. Anderenfalls läßt sich eine Aussage über die Konzentrationen der langlebigen Isotope ^{226}Ra und ^{228}Th treffen.

Das Zerfallsgleichgewicht muß jedoch für die flüssigen Komponenten des Detektors nicht unbedingt gelten, da diese eine Reihe von Herstellungs- und Reinigungsschritten durchlaufen haben, die das Gleichgewicht innerhalb der Zerfallsreihe durchaus verschieben können. Zudem kann das Zerfallsgleichgewicht durch Eintrag von ^{222}Rn aus der Luft gestört werden, das das mit 22 Jahren Halbwertszeit relativ langlebige Tochternuklid ^{210}Pb besitzt.

Einen weiteren Beitrag zum Untergrund kann Kalium bilden. Dem Isotop ^{40}K kommt eine besondere Bedeutung zu, da es in der Erdkruste häufig vorkommt und einen Isotopenanteil von 0.0117% hat. Bei einem Elektroneinfang von ^{40}K auf ^{40}Ar wird ein γ-Quant mit einer Energie von 1461keV emittiert[35]. Dieser Zerfallskanal tritt mit einer Häufigkeit von 10% auf, während 90% der Zerfälle ein β^- freisetzen. Eine Messung des Kaliumgehaltes im Flüssigszintillator mit der CTF ist in dem für BOREXINO geforderten Bereich nicht möglich. Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) bietet dagegen die Möglichkeit, einen Zugang zum Nachweis von Kalium über die Aktivierung des Isotops ^{41}K zu eröffnen.

3.2 Die Counting Test Facility (CTF) und ihre Ergebnisse

Um die Durchführbarkeit von BOREXINO zu testen, wurde eine *Countig Test Facility* (CTF) errichtet, mit dem Ziel, die Durchführbarkeit des Experimentes aufzuzeigen, sowie die Quellen und erreichbaren Konzentrationen möglicher Störstrahler einzugrenzen.

Der im Januar 1995 in Betrieb genommene Prototyp von BOREXINO konnte mittlerweile mit einer Füllung von 4t Flüssigszintillator zeigen, daß es möglich ist, die Anforderungen für einen Flüssigszintillator zu erreichen. Die Füllung der CTF besteht aus 4t PC (Pseudocumol) als Szintillator mit dem in einer Konzentration von 1.5g/l gelösten PPO (Diphenyloxazol) als Wellenlängenschieber. Der Szintillator wird, wie es auch für BOREXINO geplant ist, in einer Nylonkugel gehalten, die von deionisiertem Wasser umgeben ist. Diese Kugel wird von 100 Photovervielfachern beobachtet, die dreidimensional um den Mittelpunkt der Nylonkugel angeordnet sind. Über die gemessene Zeitinformation von Szintillationsereignissen ist eine Ortsrekonstruktion möglich.

Aus dem Fit an die gemessenen Form des Energiespektrums zwischen 50keV und 100keV ist es möglich, den ^{14}C Gehalt des Szintillators mit $^{14}C/^{12}C = (1.450 \pm 0.008) \cdot 10^{-18}$ anzugeben[36]. Dieser ^{14}C Gehalt sollte für BOREXINO nicht wesentlich überschritten werden, da es prinzipiell nicht möglich ist, ^{14}C von dem vorhandenem ^{12}C des Szintillators abzutrennen.

$^{14}C/^{12}C = (1.450 \pm 0.008) \cdot 10^{-18}$
Uran: $(4.8 \pm 1.5) \cdot 10^{-16}$g/g
Thorium: $(2.5 \pm 1.3) \cdot 10^{-16}$g/g

7. Tab.Ergebnisse der CTF[37] für den Flüssigszintillator PC+PPO @ (1.5g/l). Die Konzentrationen von Uran und Thorium gelten unter der Annahme des Zerfallsgleichgewichts.

Der β-Endpunkt von C^{14} liegt zwar Unterhalb der Schwelle von 250keV doch ist diese Aktivität kritisch, da die Energieauflösung des Detektors begrenzt ist und so trotzdem β-Ereignisse mit einer Energie nahe des Endpunkts im Energiebereich über 250keV gemessen werden. Die Rate der verzögerten β–α-Koinzidenzen beim Zerfall von ^{214}Bi => ^{214}Po => ^{210}Pb liefert, setzt man säkulares Zerfallsgleichgewicht in der Kette voraus, für Uran eine Konzentration von $(4.8 \pm 1.5) \cdot 10^{-16}$g/g im Szintillator. Die Koinzidenzrate von ^{212}Bi => ^{212}Po => ^{208}Pb ergibt für Thorium unter der Annahme säkularen Zerfallsgleichgewichts eine Konzentration von $(2.5 \pm 1.3) \cdot 10^{-16}$g/g im Szintillator.

Damit ist es prinzipiell aufgezeigt, einen Szintillator mit den gestellten Anforderungen herzustellen zu können.

4 Elementanalyse durch Neutronenaktivierung

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) ist ein Verfahren der Elementanalyse[38], das gegenüber massenspektroskopischen Verfahren in vielfacher Hinsicht Vorteile bietet und damit für die Untersuchung von organischen Verbindungen, die in BOREXINO eingesetzt werden, gut geeignet ist. Diese Vorteile sind vor allem die Sensitivität der Analyse und die bei der NAA entfallende Vorbehandlung der Probe. Für die instrumentelle NAA organischer Proben ist ein Aufschluß vor der Analyse nicht nötig, der für massenspektroskopische Analyseverfahren unumgänglich ist und immer eine mögliche Kontaminationsgefahr der Probe darstellt. Da am Forschungsreaktor München (FRM) die Möglichkeit gegeben ist, Bestrahlungen von Flüssigkeiten und Feststoffen durchzuführen, wird versucht, die Analysen hinsichtlich Empfindlichkeit und Genauigkeit zu optimieren. Dies soll dazu dienen, Reinigungsmethoden für Szintillatorkomponenten im Labor zu entwickeln, schon im Labor potentielle Szintillatorkomponenten auszuwählen und auf ihre Eignung zu überprüfen.

Für BOREXINO ist die Aktivierungsanalyse von Bedeutung, da bei ausreichender Sensitivität mit ihrer Hilfe nicht nur die Mutterisotope der Zerfallsreihen, sondern auch eine ganze Reihe langlebiger, instabiler Isotope quantifiziert werden können. Mit der Ausnahme von Rubidium lassen sich die Konzentrationen aller langlebigen, instabilen β^--Emitter wie Kalium, Cadmium, Indium, Lanthan und Lutetium in einem für BOREXINO relevanten Bereich ermitteln. Gelingt es, die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Szintillatoranalysen weiter zu verbessern, könnten die Resultate in die Analyse der BOREXINO-Daten einfließen. Die Neutronenaktivierungsanalyse kann somit ergänzende, in mancher Hinsicht den Daten der CTF komplementäre, liefern.

4.1 Neutronenspektrum

Eine häufig genutzte Neutronenquelle mit einem hohen und zeitlich konstanten Fluß thermischer Neutronen sind Kernreaktoren.

Die Spaltneutronen, die ein Reaktor durch die thermische Spaltung von ^{235}U generiert, besitzen eine Flußverteilung $\Phi_{Sp}(E)$, die empirisch durch

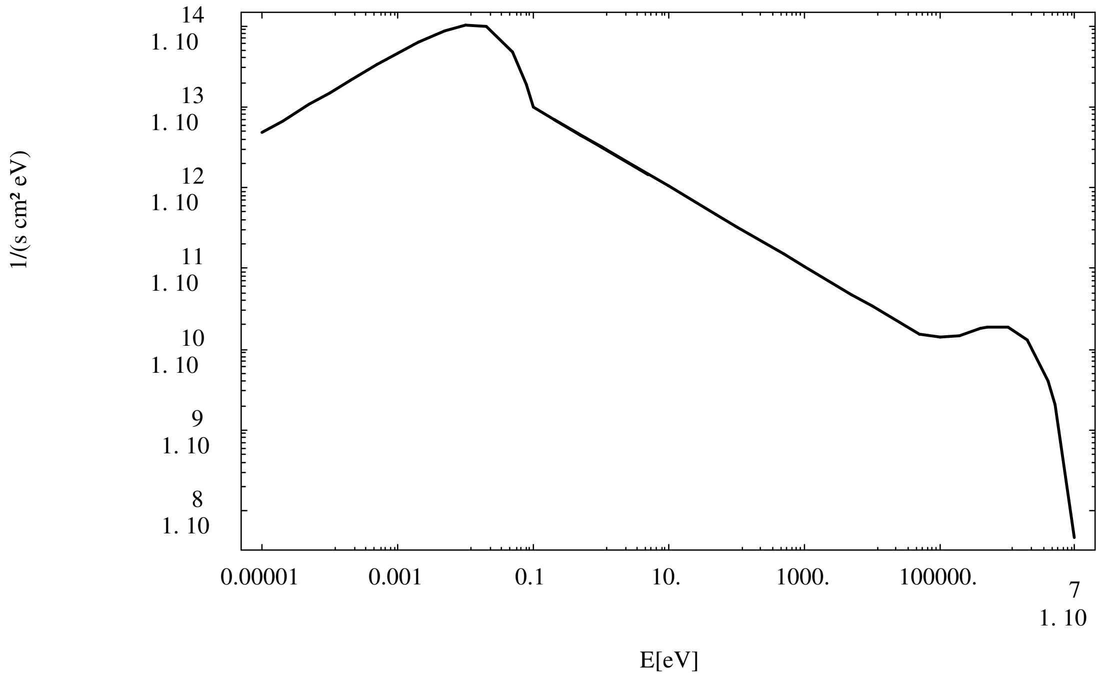
$$\frac{dn(E)}{dE} v = \Phi_{sp}(E) = \Phi_{sp}\ 0.3474\ \sqrt{E}\, e^{-1.036E}\ \sinh\sqrt{2.29\ E}$$

beschrieben wird[39], wenn E die Energie der freigesetzten prompten Neutronen in MeV, n die Neutronendichte und v deren Geschwindigkeit ist. Φ_{Sp} bezeichnet dabei den integralen Fluß der Spaltneutronen.
Das Maximum der Verteilungsfunktion dieses Flusses liegt bei etwa 1.4MeV. Der differentielle Fluß läßt sich im Abbremsbereich durch eine 1/E-Verteilung approximieren, sofern die Spaltneutronen durch elastische Stöße abgebremst werden.
Durch elastische und inelastische Stoßprozesse wird das Maximum des Flusses der Spaltneutronen zum thermischen Energiebereich bei 0.003eV verschoben. Dort wird der differentielle thermische Fluß durch

$$\frac{dn(E)}{dE}v = \Phi_{th}(E) = \Phi_{th}\frac{1}{(kT)^2}\,E\,e^{-\frac{E}{kT}}.$$

dargestellt, wobei Φ_{th} der integrale thermische Fluß ist.

Das Spektrum der im Wasser moderierten Neutronen entspricht im thermischen Bereich einer Maxwellverteilung und geht zu hoher Energie in das Spaltspektrum über.



11. Fig. Neutronenfluß eines thermischen Reaktors[40].

Das Spektrum eines Reaktors läßt sich somit durch zwei charakteristische Parameter beschreiben. Dazu bietet sich der integrale thermische Fluß Φ_{th} und das Integral über den differentiellen Fluß im epithermischen Bereich an, das mit Φ_{eth} bezeichnet wird. Zuweilen erweist es sich als günstig, das Flußverhältnis

$$f = \frac{\Phi_{eth}}{\Phi_{th}}$$

einzuführen.

4.2 Prinzipien der Aktivierung

Der Einfang von Neutronen durch stabile und quasistabile Nuklide überführt diese entweder in stabile oder instabile Nuklide, die sich, sofern sie eine geeignete Lebensdauer besitzen und γ-Emitter sind, über die mit charakteristischer Energie emittierten γ-Quanten per γ-Spektroskopie nachweisen lassen.

Prinzipiell sind für den Einfang eines Neutrons folgende Reaktionen denkbar:

- ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}(\mathrm{n},\gamma){}^{A+1}_{Z}\mathrm{X}$
- ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}(\mathrm{n,p}){}^{A}_{Z-1}\mathrm{Y}$
- ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}(\mathrm{n},\alpha){}^{A-3}_{Z-2}\mathrm{Y}$
- ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}(\mathrm{n,2}n){}^{A-1}_{Z}\mathrm{X}$
- $\mathrm{X(n,f)Y}$.

Dabei ist die n-γ Reaktion an Bestrahlungspositionen mit überwiegend thermischem Fluß für leichte Kerne die häufigste. Für eine Vielzahl von Nukliden sind die Wirkungsquerschnitte vermessen und lassen sich für thermischen wie epithermischen Fluß angeben. Stellt man die Differentialgleichung

$$\frac{dN}{dt} = N_0\ (\Phi_{th}\cdot\sigma_{th} + \Phi_{eth}\cdot\sigma_{eth}) - \lambda\, N(t)$$

für die Produktion von instabilen Kernen der Lebensdauer λ aus N_0 aktivierbaren Kern mit dem thermischen Wechselwirkungsquerschnitt σ_{th} und dem epithermischen Wechselwirkungsquerschnitt σ_{eth} bei dem jeweiligen Fluß Φ auf, so sind nach der Bestrahlungsdauer t_b

$$N(t) = \frac{N_0}{\lambda}\ (\Phi_{th}\cdot\sigma_{th} + \Phi_{eth}\cdot\sigma_{eth})\cdot(1-e^{-\lambda t_b})$$

Kerne aktiviert. Diese zerfallen nun wiederum mit einer Rate von

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N,$$

so daß das aktivierte Nuklid nach der Abklingzeit t_d eine Aktivität von

$$A(t_b,t_d) = N_0\ (\Phi_{th}\cdot\sigma_{th} + \Phi_{eth}\cdot\sigma_{eth})\cdot(1-e^{-\lambda t_b})\cdot e^{-\lambda t_d}$$

besitzt. So wird auch deutlich, daß die Sensitivität der Neutronenaktivierungsanalyse durch die Lebensdauer des Nuklids beeinflußt wird, da die Aktivität kurzlebiger Nuklide nach der Abklingzeit reduziert ist.

4.3 Wechselwirkungsquerschnitte

Streng genommen müßte man statt das Produkt aus integralem Fluß und Einfangquerschnitt $\Phi\cdot\sigma$ anzugeben, das Integral $\int\Phi(E)\cdot\sigma(E)\,dE$ über den differentiellen Fluß berechnen. Dies läßt sich jedoch umgehen, indem man das Spektrum der Neutronen in zwei Energiebereiche zerlegt und die Wechselwirkungsquerschnitte empirisch als

$$\sigma_{th} = \frac{1}{\Phi_{th}} \int_0^{E_{th}} \Phi(E)\,\sigma(E)\,dE$$

und

$$\sigma_{eth} = \frac{1}{\Phi_{eth}} \int_{E_{th}}^{\infty} \Phi(E)\,\sigma(E)\,dE$$

angibt. E_{th} ist kennzeichnend für die obere Grenze des thermischen Spektrums und liegt unterhalb des Resonanzbereiches bei etwa 1eV. Φ_{th} und Φ_{eth} bezeichnen dabei die integralen Flüsse. Die Werte der Einfangquerschnitte σ_{th} und σ_{eth} sind für eine Vielzahl von Isotopen vermessen und tabelliert[41]. Dadurch wird eine simultane quantitative Analyse vieler Elemente auch ohne elementspezifischen Standard möglich.

4.4 Bestrahlungseinrichtungen am Forschungsreaktor München (FRM)

4.4.1 Rohrpost

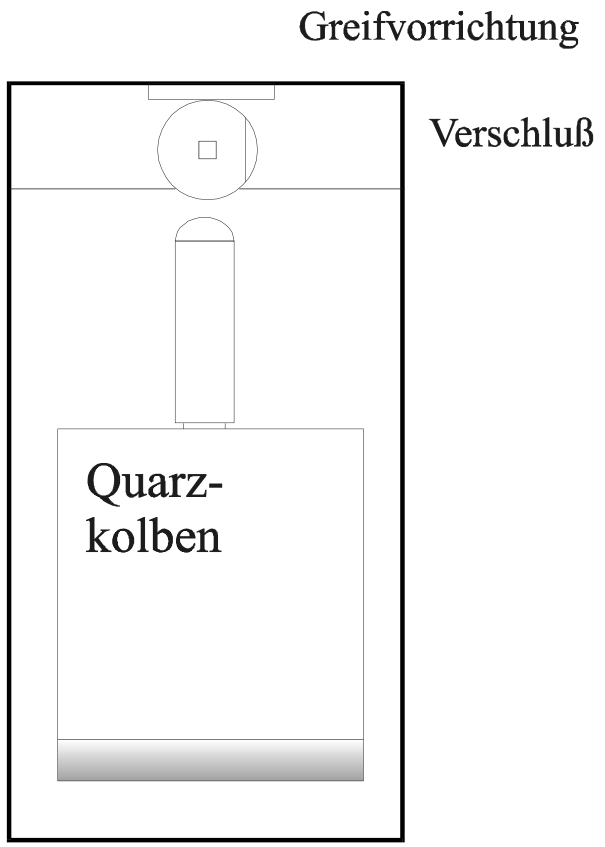
Zur Bestrahlung von Proben bis zu der Masse von etwa 1g steht am FRM eine Rohrpostanlage zu Verfügung, an der sich ein thermischer Neutronenfluß von etwa $1 \cdot 10^{13} s^{-1} cm^{-2}$ nutzen läßt. Zur Bestrahlung werden die Proben in ein PE-Rabbit verpackt, wobei dessen Zersetzung durch Radiolyse im Reaktor die mögliche Bestrahlungszeit auf etwa zwei Stunden einschränkt. Der Vorteil dieser Rohrpostanlage ist ein einfacher Ein- und Ausladevorgang bei einem verhältnismäßig hohen Fluß. Nach der Bestrahlung werden die Proben sowohl dem Rabbit als auch der inneren Probenverpackung entnommen und in eine zur Messung geeignete Meßdose gefüllt.

Diese Einrichtung wurde zur Bestrahlung von Wellenlängenschiebern, Nylonfäden, Nylongranulat, Extraktionsmitteln, und Kalibrierlösungen genutzt.

4.4.2 Klappzellen

Um einen Fluß von $2 \cdot 10^{13} s^{-1} cm^{-2}$ nutzen zu können, bietet sich am FRM die Klappzellenbestrahlungsvorrichtung an. Darin lassen sich Proben von 10cm³ Volumen bis zu 100h bestrahlen, sofern man eine Verpackung der Probe aus Kunststoff umgehen kann. Durch die Kühlung mittels Poolwasser ist die Erwärmung der Probe dabei weniger kritisch als bei der eingangs erwähnten Rohrpostbestrahlung. Um die Klappzellen auch für die Langzeitbestrahlung von Flüssigkeiten und zersetzbaren Feststoffen nutzbar zu machen, wurden Bestrahlungskolben aus synthetischem Quarz zum Einsatz in Klappzellen verwendet. Das hier verwendete Taucherglockenprinzip der Verschlußkappe verhindert eine Druckentwicklung im

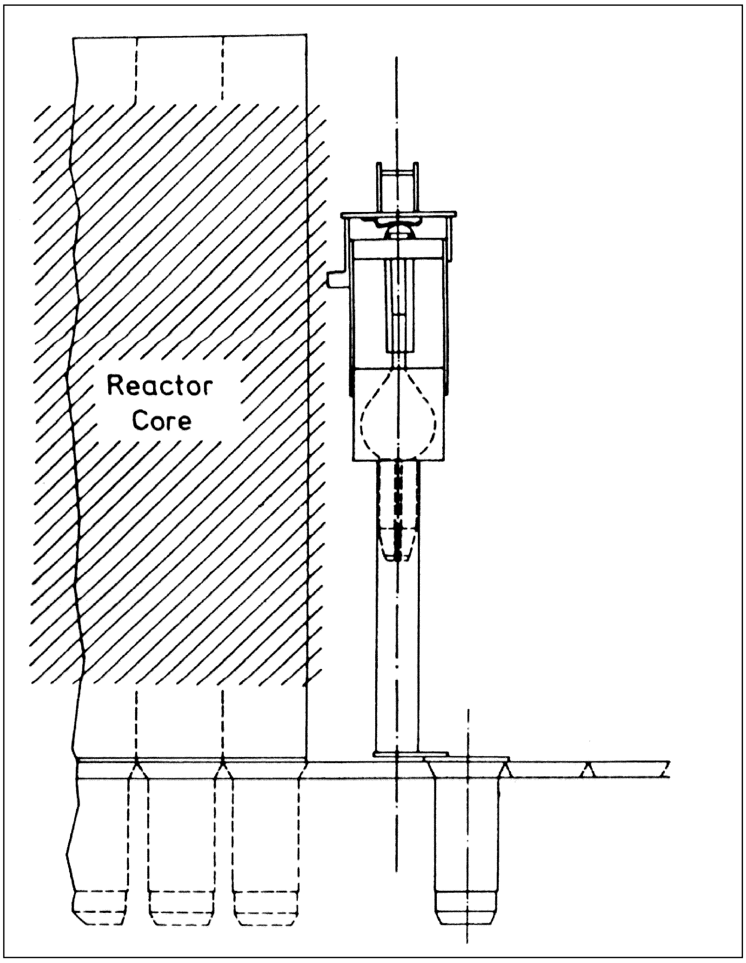
Kolben und läßt freiwerdende Radiolyseprodukte in das Poolwasser entweichen. Diese Bestrahlungseinrichtung ist in Figur 12 schematisch dargestellt.



12. Fig. Schematische Ansicht einer Klappzelle und Quarzkolben mit einem Volumen von ca. $10cm^3$.

4.4.3 Wasserbestrahlung in Suprasil®-Kolben

Für die Bestrahlung von Flüssigkeiten läßt sich am FRM eine Flüssigbestrahlungsvorrichtung einsetzen, die Quarzkolben mit einem Bestrahlungsvolumen von 250ml aufnimmt. Die Bestrahlungskolben sind aus synthetischem Suprasil®-Quarz gefertigt und mit einer Quarzkappe verschlossen, die Radiolyseprodukte entweichen läßt und somit einen Druckaufbau verhindert. Der Hals und die zwischen Probe und dem Poolwasserspiegel auftretenden heliumgefüllten Volumina sind dabei so gewählt, daß das Poolwasser beim Absenken der Probe an den Reaktorkern die Probe nicht kontaminieren kann. Dies ermöglicht Langzeitbestrahlungen bei einem Fluß von $5 \cdot 10^{12} s^{-1} cm^{-2}$. Diese Bestrahlungsvorrichtung läßt die Verwendung von Multielementstandards zwar nicht zu, doch lassen sich Flußdrähte in einem zentrischen senkrecht stehendem Quarzrohr zusammen mit der Probe bestrahlen. Zur Vermeidung der Kontamination von Proben wurde diese Flußvermessung nicht bei jeder Bestrahlung durchgeführt. Die Lage des Reaktorkerns und des Bestrahlungskolben ist in nachfolgender Figur dargestellt.



13. Fig. Seitenansicht der Wasserbestrahlungseinrichtung am FRM[42]. Der Bestrahlungskolben ist gestrichelt gezeichnet.

Um bei Multielementanalysen von Flüssigproben Daten über den Fluß zur Berechnung der Elementkonzentration aus den gemessenen Aktivitäten zu haben, wurde am Beginn jeder Reaktorperiode des FRM der Fluß an der Bestrahlungsposition für Flüssigbestrahlungen gemessen. Dazu wird der Bestrahlungskolben mit einer Zirkon-Standardlösung gefüllt und in der Kolbenmitte mit Hilfe einer Quarzkapillare je ein Flußdraht aus Zirkon und Gold angebracht. Die Konstanz des Flusses während einer Reaktorperiode wurde regelmäßig bei Bestrahlungen, für die eine Kontamination unkritisch ist, überprüft.

Aus der Aktivierung der Zirkonisotope ^{94}Zr und ^{96}Zr läßt sich zudem das Verhältnis von thermischem Fluß zu epithermischem Fluß errechnen. Das Flußverhältnis f an der Bestrahlungsposition AS-39, an der die in dieser Arbeit untersuchten Flüssigproben eingesetzt wurden, beträgt

$$f = \frac{\Phi_{eth}}{\Phi_{th}} = 0.0104 \pm 0.0006_{stat}$$

für die Reaktorperiode Oktober 1995 - Dezember 1995 und

$$f = \frac{\Phi_{eth}}{\Phi_{th}} = 0.0105 \pm 0.001_{stat}$$

für die Reaktorperiode Januar 1996 - März 1996.

Aus den Daten der Aktivierung der Isotope ^{94}Zr, ^{96}Zr und ^{197}Au berechnet man für den thermischen Fluß

$$\Phi_{th} = (5.4 \pm 0.2_{stat}) \cdot 10^{12} cm^{-2} s^{-1}$$

für die Reaktorperiode Oktober 1995 - Dezember 1995 und

$$\Phi_{th} = (4.9 \pm 0.5_{stat}) \cdot 10^{12} cm^{-2} s^{-1}$$

für die Reaktorperiode Januar 1996 - März 1996, wobei die in die Wirkungsquerschnitte, Bestrahlungszeit und Standardmasse eingehenden systematischen Fehler die statistischen Fehler beider Messungen überragen und bei etwa 5% liegen dürften.

Standard	Fluß Φ_{th} [$cm^{-2}s^{-1}$]	Flußverhältnis f
Zr-Draht	$(5.5\pm 0.3_{stat})\cdot 10^{12}$	$0.00997\pm 0.0008_{stat}$
Zr-Lösung	$(5.2\pm 0.3_{stat})\cdot 10^{12}$	$0.01078\pm 0.0008_{stat}$
Au-Draht	$(5.5\pm 0.5_{stat})\cdot 10^{12}$	-

8. Tab. Fluß und Flußverhältnis der Reaktorperiode (Oktober 95-Dezember 95) ermittelt aus drahtförmigem und flüssigem Zr-Standard.

Des weiteren ist zu berücksichtigen, daß der Neutronenfluß Schwankungen während eines Betriebszyklus unterworfen ist und sich mit jeder Neukonfiguration der Brennelemente ändert. Die Schwankungen des innerhalb einer Reaktorperiode gemessenen Flusses liegen dabei in einem Rahmen von 5%. Sowohl das mit Hilfe der Zirkonlösung und dem Zr-Flußdraht ermittelte Flußverhältnis, als auch der anhand beider Zr-Standards berechnete Fluß stimmen innerhalb ihrer Fehler überein. Dies rechtfertigt es, den Neutronenfluß über Flußdrähte zu messen.

Die folgende Aufnahme der Flüssigbestrahlungsposition am FRM zeigt eine Flüssigszintillatorprobe, die in die Nähe des Reaktorkerns gebracht wird. Ein Teil der im Szintillator absorbierten Leistung wird von diesem im sichtbaren Spektralbereich reemittiert.

14. Fig. Aufnahme einer Bestrahlung von Flüssigszintillator. Das helle Szintillationslicht überstrahlt dabei das Cherenkovlicht des Reaktorkerns.

4.5 Detektion aktivierter Nuklide

4.5.1 γ-Spektroskopie aktivierter Nuklide

Eine ganze Reihe β-instabiler Isotope bevölkern bei ihrem Zerfall angeregte Niveaus ihrer Tochternuklide, die durch Emission von γ-Quanten in den Grundzustand relaxieren. Die emittierten Photonen lassen sich mit einem γ-Spektrometer nachweisen und einer, durch die Energie des angeregten Niveaus gegebenen, Energie zuordnen. Streuprozesse der Photonen im Detektor und der ihn umgebenden Abschirmung verursachen im Detektor einen Untergrund, wenn nur einen Teil ihrer Energie im Detektor absorbiert wird. So gibt es von der Probe emittierte Photonen, die den Detektor nach einem Comptonstoß in der Abschirmung erreichen. Auch der umgekehrte Fall ist denkbar. Photonen deponieren über einen Comptonstoß nur einen Teil ihrer Energie im Detektor und werden vor konsekutiven Stößen oder nachfolgender Photoionisation aus dem Detektor herausgestreut.

Kann man eine aktivierte Probe aufschließen lassen sich die bei dem Zerfall emittierten β´s zwar mit hoher Effizienz in einem Flüssigszintillator nachweisen, doch überlagern sich dabei die Spektren vieler β-instabiler Isotope, die eine quantitative Analyse unmöglich machen, sofern sich die aktivierten Elemente nicht durch chemische Separation vollständig trennen lassen.

Um in den für BOREXINO relevanten Bereich von Spuren der Elemente von K, Th und U zu gelangen, wurde versucht, die Nachweisgrenze über die Optimierung aller möglichen Parameter und den Einsatz von Koinzidenzmessungen gegenüber der Nachweisgrenze konventioneller NAA zu verbessern. Die Sensitivität der NAA hängt neben weiteren Faktoren ab von:

- Wirkungsquerschnitt
- natürlicher Isotopenzusammensetzung
- Halbwertszeit des aktivierten Nuklids
- interferierenden Nukliden
- Fluß
- Probenmasse
- Bestrahlungszeit
- Meßzeit
- Abklingzeit
- Detektionseffizienz
- Signatur eines Zerfalls.

Naturgemäß lassen sich die ersten drei Konstanten nicht verändern, doch kann man die Messungen hinsichtlich letzterer Parameter optimieren. So verbessern Faktoren wie Fluß, Probenmasse und Detektionseffizienz die Nachweisgrenze. Dies gilt auch für die Bestrahlungszeit, sofern diese viel kleiner als die Halbwertszeit des aktivierten Nuklids ist. Die vielfältigsten und auch schwierigsten Anforderungen stellt die Abtrennung interferierender Nuklide dar. So muß diese Abtrennung der Probe, sowie anderen Verunreinigungen angepaßt werden. Die Präsenz von Brom erschwert in organischen Lösungsmitteln oft den Nachweis anderer Spurenelemente, während Natrium oft den Untergrund in bestrahlten Wellenlängenschiebern verursacht.

4.5.2 Quantitative Bestimmung des Elementgehaltes

Hat eine Probe nach der Bestrahlungszeit t_b und der Abklingzeit t_d eine Aktivität von

$$A(t_b, t_d) = N_0\,(\Phi_{th} \cdot \sigma_{th} + \Phi_{eth} \cdot \sigma_{eth}) \cdot (1 - e^{-\lambda t_b}) \cdot e^{-\lambda t_d} \quad ,$$

so lassen sich bei einer Detektoreffizienz ε und nach einer Meßzeit t_m

$$N_{Peak} = \int_0^{t_m} \varepsilon\, A(t_b, t_d)\, e^{-\lambda t} dt = A(t_b, t_d)\, \frac{\varepsilon}{\lambda}\, (1 - e^{-\lambda t_m})$$

Ereignisse einer Aktivität in einem Peak nachweisen.
Da sich die Anzahl der aktivierbaren Kerne aus

$$N_0 = N_L \frac{c_{Probe} \cdot m_{Probe} \cdot h}{M}$$

berechnet, wobei N_L die Loschmidtsche Zahl, M die Molmasse und h den natürlichen Isotopenanteil bezeichnet. Aus den beiden Gleichungen läßt sich die Konzentration c_{Probe} eines Elementes in einer Probe der Masse m_{Probe} zu

$$c_{Probe} = \frac{N_{Peak}\, M\, \lambda \cdot e^{\lambda t_d}}{N_L\, h\, \varepsilon\, (\Phi_{th} \cdot \sigma_{th} + \Phi_{eth} \cdot \sigma_{eth}) \cdot (1 - e^{-\lambda t_b}) \cdot (1 - e^{-\lambda t_m}) \cdot m_{Probe}}$$

angeben. Dabei ist die Detektionseffizienz ε eine Funktion der Energie, die wesentlich durch die Geometrie der Meßanordnung bestimmt wird.

5 Probenentnahme und Probenlagerung

In dem folgendem Kapitel soll der Frage nachgegangen werden, wieweit die Analyseergebnisse durch die Lagerung von Proben verfälscht werden[43]. Dieser Effekt kann für qualitative Analyse von Thorium, wegen dessen Tendenz zur Adsorption an Oberflächen, Probleme bereiten. Das in der Probe vorhandene Thorium kann vor der Analyse an Oberflächen adsorbiert werden und somit die in der Lösung vorhandene Konzentration verringern. Diese Effekte lassen sich mittels radioaktiver Isotope für die Adsorption an verschiedenen Oberflächen überprüfen[44]. Die Versuche wurden, um Effekte des Lösungsmittels auf die Adsorption zu untersuchen, für wäßrige und organische Lösungen durchgeführt.

Die zum Probentransfer verwendeten 500ml PFA-Flaschen wurden 30 Tage vor Probenentnahme in verdünnter, heißer Salpetersäure eingeweicht. Die Säurefüllung wurde mindestens ein Mal in diesem Zeitraum ausgewechselt. Bei der Probenentnahme wurden diese mit der zu untersuchenden Flüssigkeit vorgespült und zum Transport in Polyethylenfolie verpackt.

5.1 Flüssigextraktion und die Herstellung von Radiotracern

Um den möglichen, durch Wandeffekte verursachten Verlust der nachzuweisenden Spurenelemente im Transportbehälter auf einem Niveau von 10^{-16}g/g abzuschätzen, wurde eine ^{234}Th Tracerlösung in wäßriger Lösung mittels Flüssigextraktion hergestellt. Dies erlaubt es beispielsweise, das mit 24.1 Tagen Halbwertszeit kurzlebige Tochternuklid ^{234}Th von dem langlebigen Mutternuklid ^{238}U abzumelken und ^{234}Th in organischer oder wäßriger Phase zu lösen. Ziel dieses Verfahrens ist es einen ^{234}Th Tracer herzustellen und gleichzeitig die Konzentration des in dem Tracer verbliebenen Urans auf eine möglichst niedrige Konzentration zu reduzieren.

Für die selektive Flüssigextraktion von Metallen aus wäßriger Lösung nutzt man die unterschiedliche Löslichkeit von Metallen in organischen Komplexbildnern. Das Gleichgewicht der Reaktion

Metallion + Komplexbildner <=> Metallorganischer Komplex

läßt sich durch den pH-Wert der wäßrigen Phase zugunsten der einen oder anderen Seite verschieben[45 46 47 48 49].

Für Th^{IV} ist die Reaktionsgleichung beispielsweise durch

$$\mathrm{Th}^{4+} + 4[NO_3^-] + 2\mathrm{TBP} \Leftrightarrow \mathrm{Th}(NO_3)_4 \cdot 2\mathrm{TBP}$$

in einem salpetersaurem Tri-n-Butylphosphat (TBP) System gegeben.

Da das Löslichkeitsverhältnis $D = \frac{c_{org}}{c_{aqu}}$, das durch das Verhältnis der Konzentration des Ions von organischer zu wäßriger Phase beschrieben wird und dieses Verhältnis D von Element zu Element verschieden ist, lassen sich eine ganze Reihe von Metallionen in wäßriger Lösung trennen. Im allgemeinen steigt die Löslichkeit von Metallionen in organischen Komplexbildnern und Organophosphorverbindungen mit der Valenz, so daß sich die Ionen der

Alkalimetalle kaum in die organische Phase transferieren lassen, während dies für Ionen der Actinoiden durchaus möglich ist. Die Extraktionseffizienz

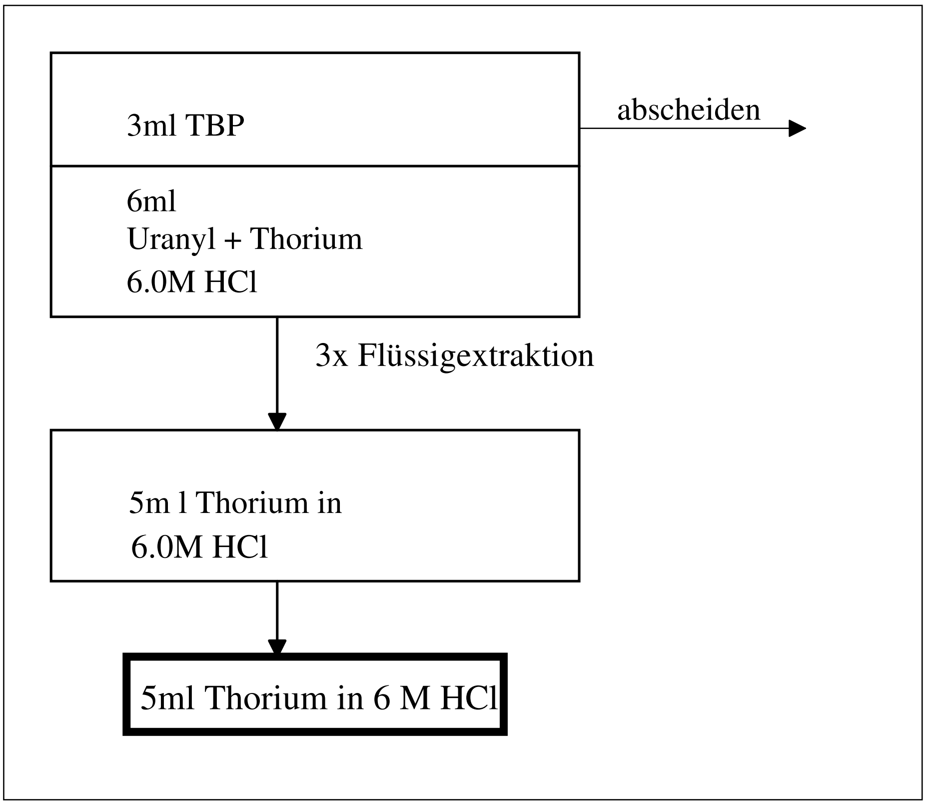
$$\varepsilon = \frac{D}{D + V_{aqu}/V_{org}}$$

wird durch das Volumenverhältnis von wäßriger zu organischer Phase mitbestimmt, wobei noch einmal darauf hingewiesen sei, daß das Löslichkeitsverhältnis eine Funktion des pH-Wertes ist. Führt man eine r-fache Flüssigextraktion durch, läßt sich die Extraktionseffizienz auf

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{1}{(1 + D(V_{org}/V_{aqu}))^r}$$

steigern.

Der Weg von ^{234}Th läßt sich wegen seiner für radiochemische Experimente günstigen Halbwertszeit von 24.1 Tagen auch in Spuren von 10^{-15}g leicht nachweisen. Trennt man von 2mg Uran, das mit seinen Zerfallsprodukten im Gleichgewicht steht, ^{234}Th ab, erhält man im günstigsten Fall etwa 10^{-14}g Thorium in Lösung. Das für die beschriebenen Extraktionen verwendete Uran liegt als Uranyl in Lösung vor.



15. Fig. Herstellung eines ^{234}Th Tracers in wäßriger Lösung mittels Tri-n-Butylphosphat

Ishimori et al.[50] geben für das Löslichkeitsverhältnis von Uran in 6.0M HCl und der Organophosphorverbindung Tri-n-Butylphosphat (TBP) D_U=80 an, während dies für Thorium nur

D_{Th}=0.02 beträgt. Für eine dreifache Extraktion läßt sich somit eine Extraktionseffizienz von ε_U=0.99 und ε_{Th}=0.06 aus 6.0M HCl berechnen, sofern man gleiche Volumina der beiden Phasen zugrundelegt. In der wäßrigen Phase finden sich somit etwa 10^{-14}g ^{234}Th und 20µg ^{238}U, wenn man im ersten Extraktionsschritt 2 mg Uran einsetzt. Die Arbeitsschritte zur Herstellung eines ^{234}Th Tracers sind in Figur 15 graphisch dargestellt.

5.2 Adsorption von Thorium an PFA

5.2.1 Tracermessung zur Adsorption von Thorium in wäßriger Lösung an PFA

Füllt man den durch Säureextraktion gewonnenen Tracer in eine 500ml PFA Flasche, läßt sich aus der vergleichenden Messung von zugegebenem Thorium und aus der Flasche zurückgewonnenem Thorium die Menge des in der Flasche verbliebenen Thoriums bei einer Konzentration von etwa $2\cdot10^{-17}$g Th/g Lösung ermitteln. Die Füllung wird in dem PFA-Behälter einige Tage lang stehen gelassen, um die Lagerung und Adsorption in den zu untersuchenden Flüssigkeiten zu simulieren. Nach der Lagerung wird der Inhalt der Flasche in eine PFA-Abdampfschale gegeben und auf das zu Beginn eingesetzte Volumen reduziert. Dieser Schritt ist nötig, um den Radiotracer in vergleichbarer Geometrie und hoher Effizienz per Gammaspektroskopie vermessen zu können. Schließlich wird der wäßrige Rückstand in eine Meßküvette gefüllt und für einige Tage gemessen.

Die Ergebnisse für die Adsorption von Thorium in wäßriger Lösung an PFA sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

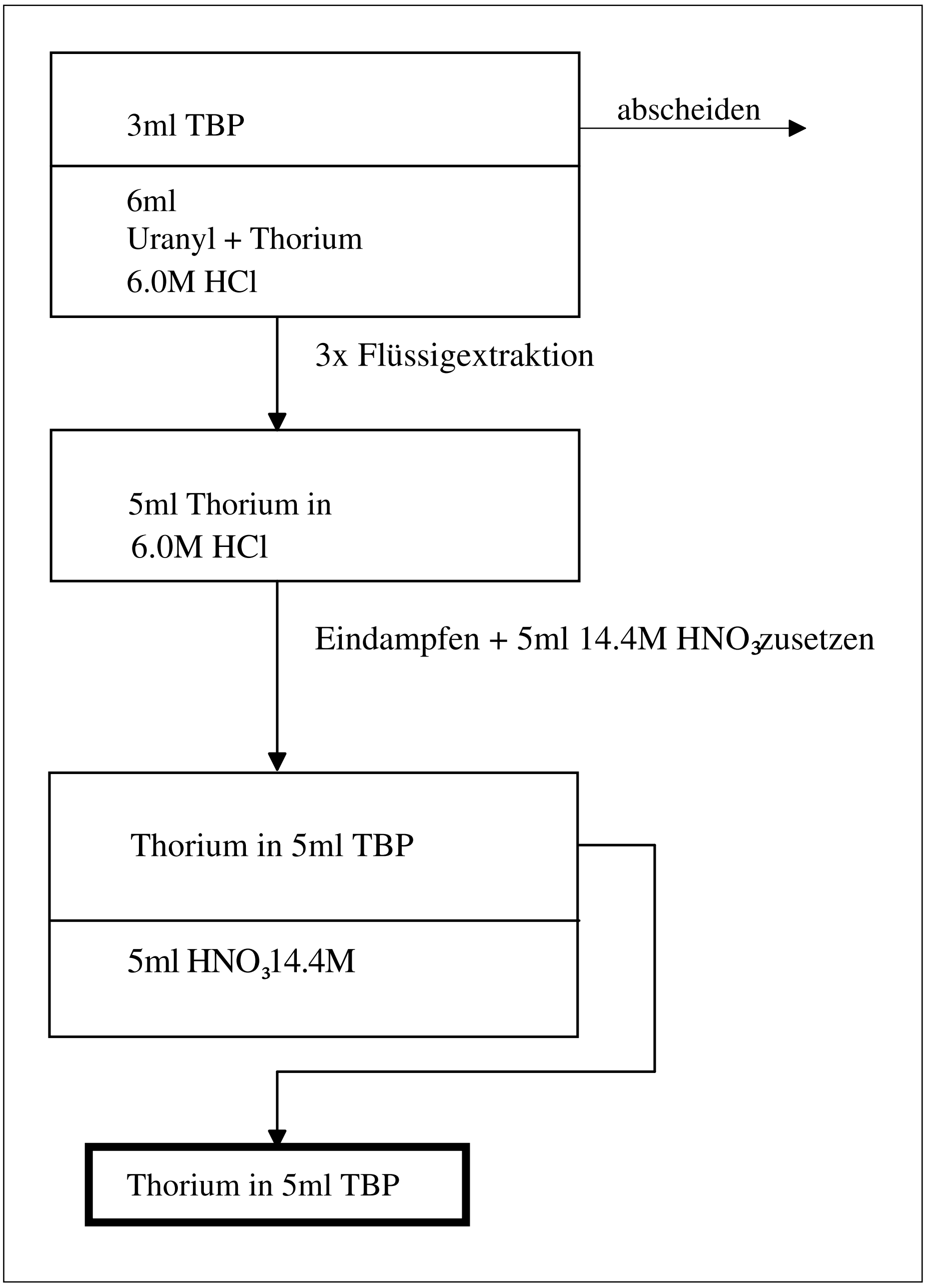
Eingesetzte Masse ^{234}Th	Zurückgewonnene Masse ^{234}Th	Konzentration im PFA Behälter	Expositionsdauer
$(8.5\pm1.3)\cdot10^{-15}$g	$(9.2\pm1.5)\cdot10^{-15}$g	$\approx 1.7\cdot10^{-17}$g/g	10 Tage
$(12.5\pm1.2)\cdot10^{-15}$g	$(10.5\pm1.5)\cdot10^{-15}$g	$\approx 2.3\cdot10^{-17}$g/g	18 Tage

9. Tab. Adsorption von ^{234}Th in wäßriger Lösung an PFA bei einer Konzentration von $2\cdot10^{-17}$g/g.

Von der zusammen mit 500ml Wasser eingesetzten Menge Thorium konnte der überwiegende Anteil Thorium aus der PFA Flasche, nach einer Expositionsdauer von 18 Tagen, zurückgewonnen werden. Dies ist in Anbetracht der Fehler durchaus konsistent und schließt aus, daß ein signifikanter Anteil von Thorium bei einer Konzentration von etwa $2\cdot10^{-17}$g Th/g Lösungsmittel an PFA adsorbiert wird.

5.2.2 Tracermessung zur Adsorption von Thorium in organischer Lösung an PFA

Das für diese Tracermessung eingesetzte Lösungsmittel ist Pseudocumol (PC). Die Schwierigkeit, diesem Lösungsmittel einen Radiotracer in geeigneter Weise zuzusetzen, besteht darin, daß Thorium, in wäßriger Lösung vorliegend, in PC unlöslich ist und trotzdem eine realistische Verunreinigung mit diesem Element simuliert werden sollte. Aus diesem Grund wird, wie zuvor beschrieben, ein Thoriumtracer über dreifache Flüssigextraktion aus 6.0M HCl hergestellt. Anschließend wird die Lösung in einer PFA Abdampfschale zur Trockne eingedampft und mit 14.4M HNO_3 aufgenommen. Aus der 14.4M HNO_3 wird das in salpetersaurer Lösung vorliegende Thorium mit Hilfe der Organophosphorverbindung TBP in die organische Phase transferiert. Das so markierte TBP läßt sich auf seinen ^{234}Th Gehalt vermessen und dem Lösungsmittel zusetzen. Die Arbeitsschritte sind in Figur 16 graphisch veranschaulicht.



16. Fig. Herstellung eines ^{234}Th Tracers in organischer Phase mittels Tri-n-Butylphosphat (TBP).

Der PFA Behälter wird nun mit dem radiochemisch markierten Lösungsmittel gefüllt und für einige Tage der Lösung exponiert. Danach wird das Lösungsmittel in eine Abdampfschale gefüllt und soweit reduziert, bis das Volumen dem des eingesetzten TBP entspricht. Dies ermöglicht eine Relativmessung und reduziert systematische Fehler, zumal die absolute Masse des verwendeten Thoriums weniger interessant ist als die in dem Gefäß adsorbierte.

Eine Zusammenstellung der eingesetzten und zurückgewonnenen Menge Thorium findet sich in der Tabelle 10.

Eingesetzte Masse ^{234}Th	Zurückgewonnene Masse ^{234}Th	Konzentration im PFA Behälter	Expositions-dauer
$(11.3\pm1.2)\cdot10^{-15}$g	$(12.6\pm1.1)\cdot10^{-15}$g	$\approx 2.4\cdot10^{-17}$ g/g	7 Tage

10. Tab. Adsorption von ^{234}Th in organischer Lösung an Quarz bei einer Konzentration von $2\cdot10^{-17}$g/g.

Nach einer Lagerung des Thoriumtracers von 7 Tagen in einer 500ml PFA-Flasche ist innerhalb der Fehler kein Verlust von Thorium über die Adsorption an den Gefäßwänden meßbar.

5.3 Adsorption von Thorium in wäßriger Lösung an Quarz

Für die mit Hilfe der NAA untersuchten Wasserproben ist es von Bedeutung, die Adsorption der zu untersuchenden Elementverunreinigungen an den Gefäßwänden des Bestrahlungskolbens abzuschätzen[51]. Tritt vor der Bestrahlung eine Adsorption von Thorium, Uran, Kalium oder anderen Elementen an dem Bestrahlungskolben auf, so könnte deren Nachweis erheblich erschwert werden. Um diesen Effekt für Thorium bewerten zu können, wurde wiederum ein Tracerexperiment durchgeführt. Die in einen Bestrahlungskolben eingebrachte Menge konnte nach zweiwöchiger Lagerung fast vollständig zurückgewonnen werden.

Eingesetzte Masse ^{234}Th	Zurückgewonnene Masse ^{234}Th	Konzentration im Quarzkolben	Expositions-dauer
$(11.7\pm1.2)\cdot10^{-15}$g	$(9.9\pm0.8)\cdot10^{-15}$g	$\approx 4.0\cdot10^{-17}$g/g	14 Tage

11. Tab. Adsorption von ^{234}Th in wäßriger Lösung an Quarz bei einer Konzentration von $4\cdot10^{-17}$g/g.

Für die Aktivierungsanalysen kann damit eine signifikante Verfälschung der Meßergebnisse durch die Adsorption von Thorium, bei einer Konzentration von $5\cdot10^{-17}$g/g, an den Laborgefäßen und Bestrahlungskolben ausgeschlossen werden.

Die vor der Bestrahlung auftretenden Adsorptionseffekte sind dabei von untergeordneter Bedeutung, vergleicht man diese mit den Effekten, die bei der Bestrahlung mit Neutronen auftreten, doch darauf soll später eingegangen werden.

6 Meßaufbau

Neben einer möglichst vollständigen radiochemischen Separation interferierender Nuklide kann man zum empfindlichen Nachweis geringer Aktivitäten die Parameter einer Messung wie Meßgeometrie, Meßzeit und Abklingzeit optimieren, um kurzlebige Interferenzen abklingen zu lassen. Die Probe sollte für eine empfindlichen Analyse vom Detektor dabei unter dem größten möglichen Raumwinkel gesehen werden, einer Anordnung, die in der Praxis nicht immer realisierbar ist. Die zwei Parameter Meßzeit und Abklingzeit müssen dabei der jeweiligen Probe, der in ihr enthaltenen störenden Aktivitäten und den zu analysierenden Nukliden angepaßt werden. Bei Proben mit sehr geringem intrinsischem Untergrund spielt, besonders bei Isotopen mit langer Halbwertszeit, der dem γ-Spektrometer eigene Untergrund eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle[52]. Zu einer Verbesserung des Signal/Untergrund-Verhältnisses können Koinzidenztechniken oder Antikoinzidenztechniken eingesetzt werden[53].

Die Detektion der aktivierten Isotope erfolgte mit den drei Germaniumdetektoren des Instituts, die im Laufe der Zeit den speziellen Anforderungen angepaßt wurden. Je nach Verfügbarkeit und Eignung erfolgte die γ-Spektroskopie mit einem axialen 14%-Germaniumdetektor, einem axialen 150%-Reinstgermaniumdetektor und einem LOAX-Reinstgermaniumdetektor, versehen mit einem Eintrittsfenster aus Carbon. Im Laufe der Messungen wurden die Detektoren mit Kupferwannen ausgerüstet und die Bleiabschirmungen auf 100mm verbessert. Die Meßkammern der zwei low level-Detektoren wurden zusätzlich mit dem boil off-Stickstoff ihrer Kryostaten gespült, um die Radonaktivität in den Meßkammern zu reduzieren.

Die Effizienzeichung der Detektoren wurde für verschiedene Volumina und Meßgeometrien mit einem Multielementstandard in einem Energiebereich zwischen 59.03keV und 1836keV durchgeführt.

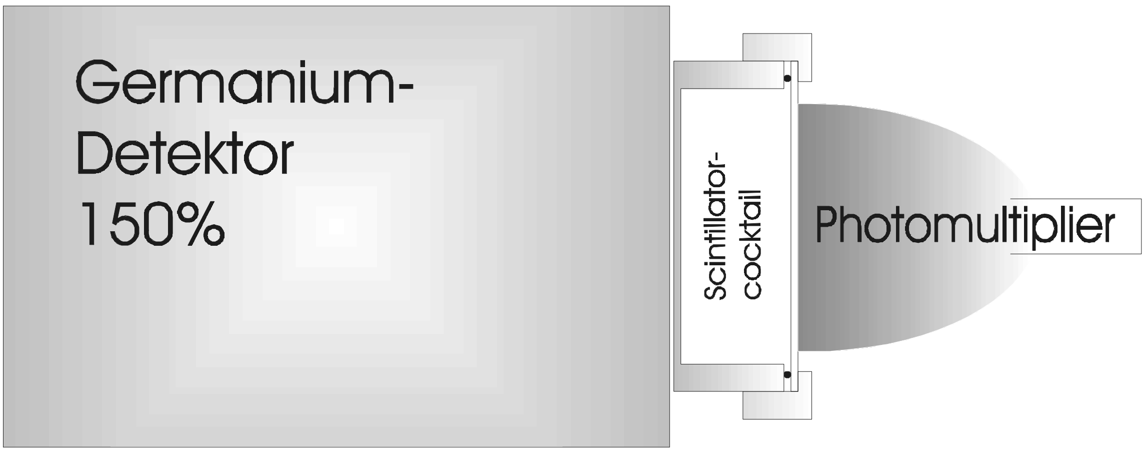
Die γ-Aktivitätsbestimmung von Proben, deren Aktivität nicht über eine β–γ-Koinzidenz oder eine verzögerte β–γ-Koinzidenz bestimmt werden kann, erfolgt in einer definierten Geometrie, deren Zählausbeute mit einem Standard bekannter Aktivität über einen weiten Energiebereich bestimmt werden kann. Zur Messung werden die Proben dann in einem Halter fixiert. Nach beendeter Messung können dann die Zählraten der einzelnen Isotope mittels der bekannten Zählausbeute normiert werden.

6.1 Meßaufbau zur Messung von koinzidenten Zerfallsereignissen

Die Analyse von Proben, mit einer ^{239}Np oder ^{233}Pa Aktivität im Bereich von $5\cdot10^{-5}$Bq erfordert in einem Labor, das nicht gegen kosmogene Aktivität abgeschirmt ist, den Einsatz von Koinzidenztechniken. Dazu muß die Aktivität interferierender Nuklide minimiert sein, was in der Regel durch eine elementspezifische Separation aktivierter Proben erreicht wird, und der Detektor in einer aktivitätsarmen Umgebung betrieben werden. Bei größerer Aktivität der Probe kann also diese intrinsische Aktivität die Sensitivität limitieren, während dies bei geringer intrinsischer Aktivität die Aktivität des Detektorsystems und kosmogene Aktivität sein kann.

Überdies bietet es sich an, die beim Zerfall von aktivierten Isotopen emittierten β^- und Konversionselektronen nachzuweisen. So besitzen die emittierten β^- zwar keine scharfe Signatur, die sich zu Diskriminierung von Untergrundereignissen verwenden ließe, doch bieten sie zum einen eine Zeitinformation, die sich verwerten läßt, zum anderen kann man die Aktivität intrinsischer interferierender β^--Emitter anhand der unterschiedlichen β^--Endpunktsenergien einschränken.

Der Nachweis der emittierten γ´s erfolgte für die Mehrzahl der Messungen in einem hochreinen Germaniumdetektor mit einer relativen Effizienz von 150%. Für den beschriebenen Aufbau wird ein Flüssigszintillator zum Nachweis der von der Probe emittierten β^- verwendet. Dazu wird die Probe in einem kommerziellen Szintillatorcocktail gelöst, der über einen Photovervielfacher ausgelesen wird. Dieser Flüssigszintillator befindet sich in einer weißen PTFE Meßdose, die mit einem Quarzfenster versehen ist, auf das der Photovervielfacher zur Messung aufgekittet wird. Die Meßdose und der Photovervielfacher sind in einer lichtdichten Kunstoffdose untergebracht, die zur Koinzidenzmessung mit der Probe zum γ-Spektrometer, wie in Figur 17 dargestellt, positioniert wird.



17. Fig. Meßaufbau für Koinzidenzmessungen schematisch dargestellt. Die zu untersuchende Probe ist in einem Szintillatorcocktail gelöst. Meßdose und Photovervielfacher sind in einem lichtdichten Kunstoffgehäuse eingebaut, das nicht mit abgebildet ist.

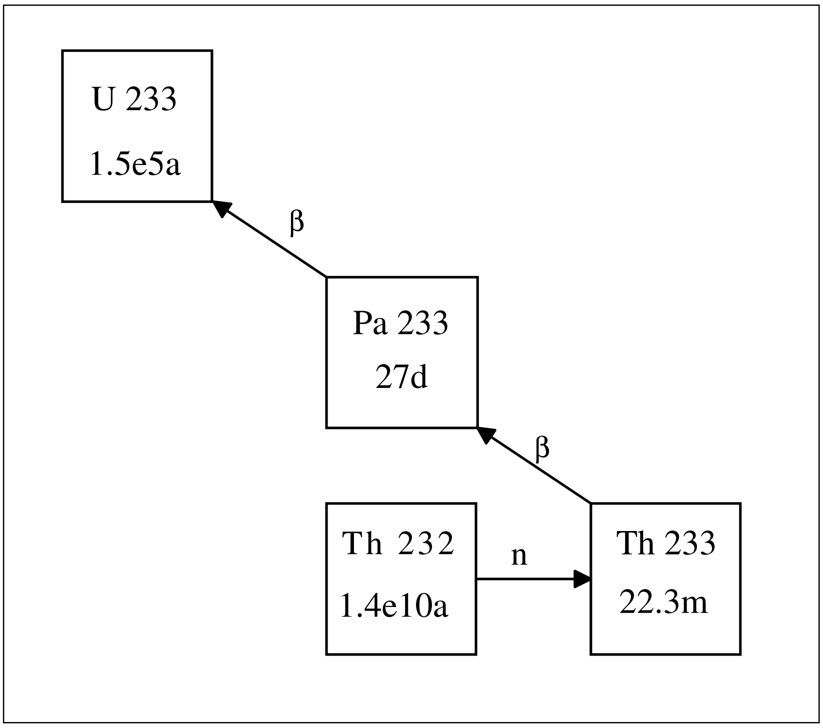
Der gesamte Anordnung ist von einer 100mm starken Bleiabschirmung umgeben, in die eine Kupferwanne von 5mm Wanddicke eingesetzt ist. Die innerhalb der Kupferabschirmung verbliebene Luft wird während der Messung durch den aus den Kryostaten abgedampften Stickstoff ersetzt, was den durch Radon innerhalb der Meßkammer verursachten Untergrund reduziert.

Die β-Zählausbeute wie die γ-Zählausbeute können in dieser Konfiguration über die Zählraten der beiden Detektoren und die β–γ-Koinzidenzrate einer im Szintillatorcocktail gelösten Aktivität erfolgen. In der Praxis bietet sich auch die Möglichkeit, die γ-Nachweiseffizienz mit der eines Standards zu vergleichen. Die β-Zählausbeute kann anschließend mittels einer im

Szintillator gelösten Aktivität verglichen werden, deren absoluter Wert über die γ-Aktivität bestimmt werden kann.

6.2 Messung der ^{233}Pa-Aktivität zum Nachweis von ^{232}Th

Der Nachweis von ^{232}Th erfolgt bei den Messungen über den Zerfall von ^{233}Pa und dessen charakteristische γ-Linie, die bei einer Energie von 311.9keV mit einer Wahrscheinlichkeit von 38.6% emittiert wird. Für empfindliche Messungen, bei geringem intrinsischem Untergrund läßt sich das beim Zerfall von ^{233}Pa freigesetzte β^- zur Unterdrückung des externen Untergrunds verwenden.

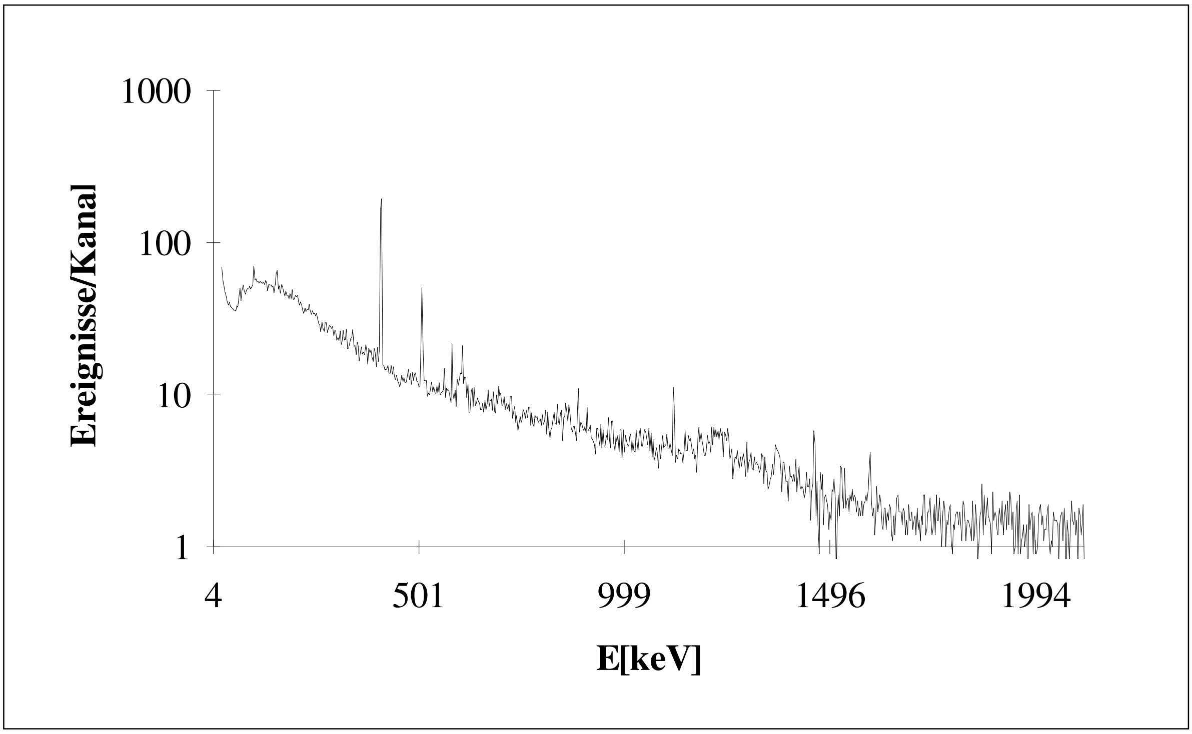


18. Fig. Nachweis von ^{232}Th über Neutroneneinfang und den Zerfall von ^{233}Pa.

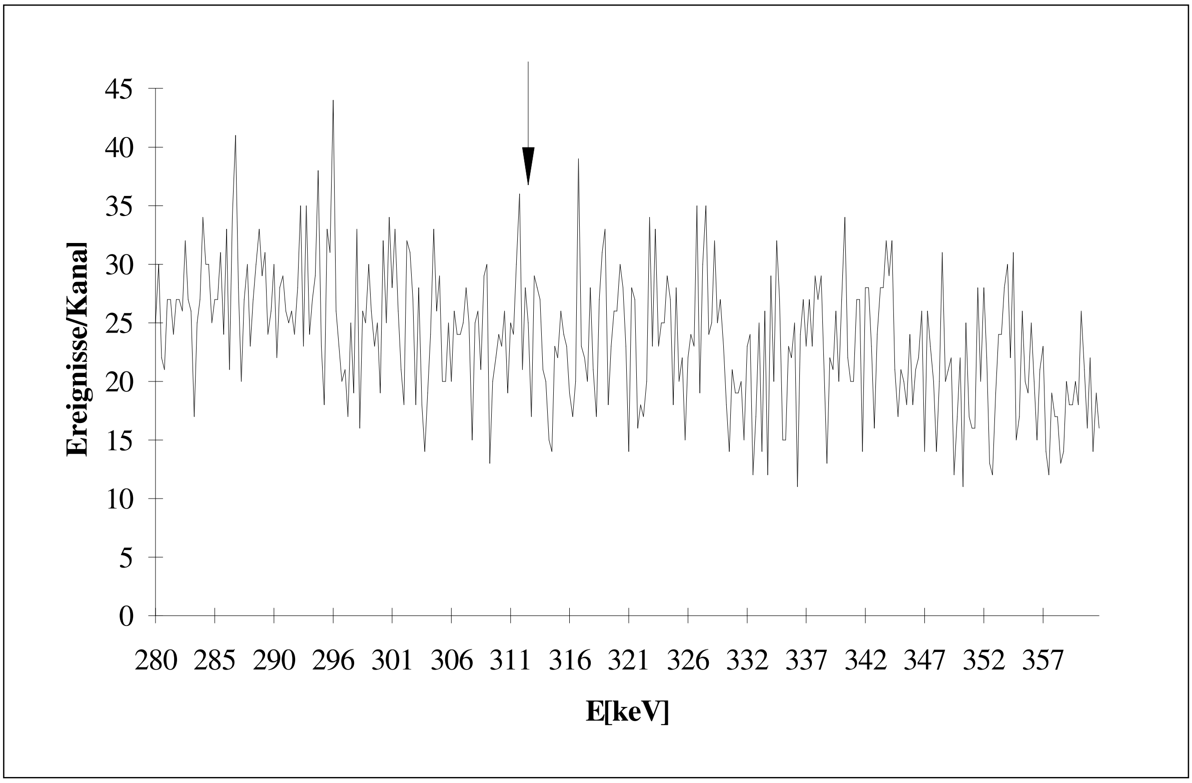
Nimmt man die koinzidenten β^-–γ Ereignisse auf, kann man im günstigsten Fall den externen Untergrund um eine Größenordnung reduzieren. Das für die koinzidenten Ereignisse gesetzte Zeitfenster ist im wesentlichen durch die Zeitauflösung des Germaniumdetektors von 200ns (@100keV) begrenzt, da sie Anstiegszeit des β-induzierten Signals mit etwa 5ns wesentlich kürzer ist. Für die β^-–γ korrelierten Ereignisse wird dazu, um alle Ereignisse zu erfassen, ein Akzeptanzfenster von 1μs gesetzt, das durch ein β^--Ereignis geöffnet wird.

Nicht unterdrückt werden können mit dieser Koinzidenz Photonen aus der Meßkammer, die nach einer Comptonstreuung im Flüssigszintillator und im Germaniumdetektor nachgewiesen werden. Die bedeutendste Quelle innerhalb der Meßkammer des Detektorsystems ist dabei die ^{40}K Aktivität des verwendeten Photovervielfachers. Die 1460keV Photonen des ^{40}K induzieren bei ihrer Streuung im Flüssigszintillator ein Signal, das das Akzeptanzfenster für γ-Ereignisse öffnet und eine Diskriminierung dieser Photonen als Untergrundereignisse ausschließt. Störend bei dieser Messung macht sich in der Regel das Isotop ^{198}Au bemerkbar, das vielfach zum intrinsischen Untergrund der Probe unterhalb von 412keV mit seinen Comptonereignissen beiträgt, da es sich mit den bei der Probenvorbereitung verwendeten Separationsverfahren nur unvollständig von den Actinoiden abtrennen läßt.

Die Untergrundzählrate kann mit dieser Koinzidenz von etwa 6 Ereignissen je Sekunde im Energiebereich von 50keV bis 2MeV auf ungefähr 0.3 Ereignisse je Sekunde reduziert werden. Die gute Rauschunterdrückung der β–γ-Koinzidenz ist in den folgenden zwei Figuren veranschaulicht.



19. Fig. Energiespektrum β^-–γ korrelierter Ereignisse zur Bestimmung von Thorium nach einer Meßzeit von 100h. Im Spektrum ist der Peak von ^{198}Au bei 411.8keV und ansatzweise der durch Streuereignisse induzierte Comptonpeak von ^{40}K zu sehen.

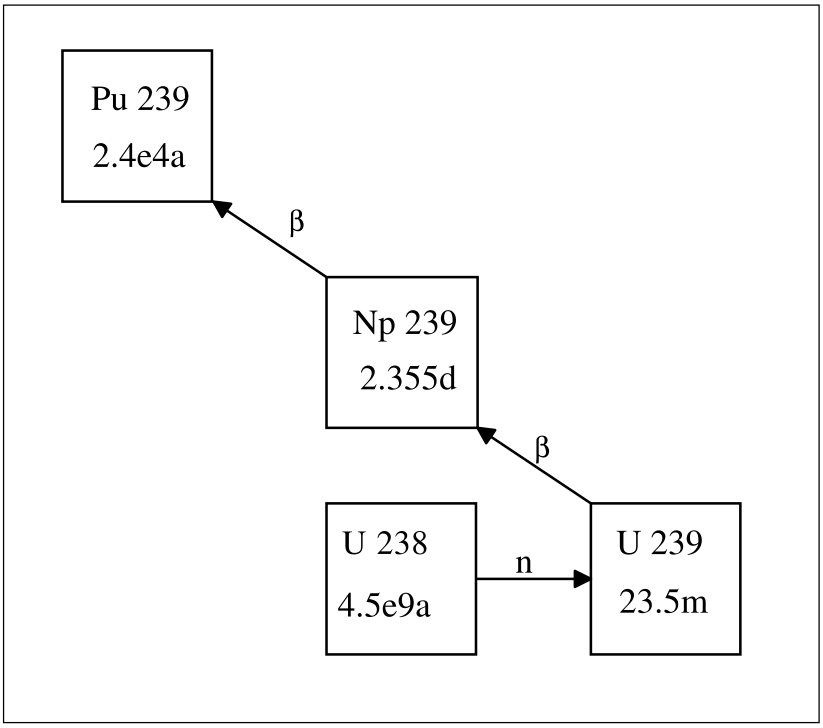


20. Fig. Aus diesem Spektrum kann nach einer Meßzeit von 100h eine Nachweisgrenze von $5{\cdot}10^{-15}$g/g für Thorium für einen bestrahlten Flüssigszintillator abgeleitet werden. Der hier markierte Energiebereich liegt bei einer Energie von 311.8keV. Bei fünf Wochen Meßzeit läßt sich bei vergleichbarem Untergrund eine Nachweisgrenze von $2{\cdot}10^{-15}$g/g für Thorium erreichen.

6.3 Messung der ^{239}Np-Aktivität zum Nachweis von ^{238}U

Der Nachweis von ^{238}U kann, wenn man die Zerfallsprodukte von ^{239}U bei der Neutronenaktivierung betrachtet, prinzipiell über zwei Zerfallsreaktionen erfolgen. Der Zerfall von ^{239}U ist dabei nur nach kurzen Abklingzeiten einer bestrahlten Probe zu beobachten. In vielen Fällen kann der Nachweis von ^{238}U nur über den Zerfall des erbrüteten ^{239}Np erfolgen, das mit einer Halbwertszeit von 2.355 Tagen, auch wenn dessen Messung erst zwei Tage nach Bestrahlungsende beginnen kann, noch gut nachzuweisen ist.

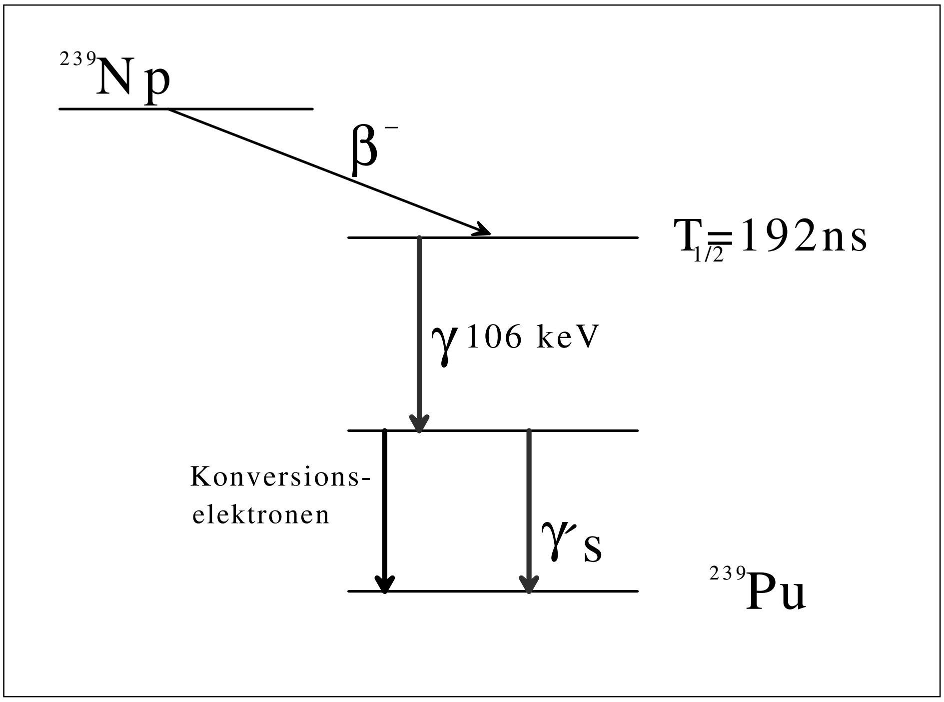
Zudem weist der β^--Zerfall dieses Isotops eine charakteristische Signatur auf, die ihn von anderen β-Emittern, die in der Probe durch Neutroneneinfang entstehen, diskriminieren läßt. Durch die Verwertung dieser Signatur läßt sich eine gute Unterdrückung des externen und die hier entscheidende Unterdrückung des intrinsischen Untergrunds einer Probe erreichen.



21. Fig. Nachweis von ^{238}U über Neutroneneinfang und den Zerfall von ^{239}Np.

Beim Zerfall von ^{239}Np wird mit 36% Wahrscheinlichkeit ein isomerer Zustand von ^{239}Pu bevölkert, der in etwa 80% der Fälle über γ–Emission auf einen angeregten Zustand von ^{239}Pu übergeht, der wiederum über γ-Emission oder über Konversionselektronen entvölkert wird. Der isomere Zustand von ^{239}Pu lebt mit einer Halbwertszeit von 193ns lange genug, um ihn mit der begrenzten Zeitauflösung des Detektors beobachten zu können. Die Zeitinformation wird dabei aus dem β^- Zerfall und dem emittierten Konversionselektron ermittelt, da die Zeitauflösung des Flüssigszintillators mit etwa 5ns bedeutend besser ist als die Zeitauflösung des Germaniumdetektors mit etwa 200ns. Nehmen wir a priori einmal an, daß jedes im Flüssigszintillator nachgewiesene Ereignis ein emittiertes β^- ist, kann dieses Ereignis ein Akzeptanzfenster von 1µs öffnen, das etwa fünf Halbwertszeiten des isomeren Zustands entspricht. In diesem Zeitfenster sind nun neben den zufälligen Koinzidenzen nur noch die Ereignisse verzögert emittierter Konversionselektronen zu finden. Fordert man weiterhin, daß ein γ in einem Zeitfenster von 1µs nach dem Konversionselektronenereignis nachgewiesen wird, kann man die Information von β^--Energie, γ-Energie, Konversionselektronenenergie und die Zeitdifferenz zwischen β^- und Konversionselektron mit einem geeigneten Datenaufnahmesystem aufzeichnen. Dabei muß die Zeitauflösung und die Anstiegszeit des Signals des Germaniumdetektors berücksichtigt werden. Die Konversionselektronenereignisse und γ-Ereignisse ereignen sich zwar simultan in Flüssigszintillator und Germaniumdetektor, doch kann das Signal des Germaniumdetektors nur mit einer Verzögerung von etwa 200ns ausgelesen werden.

Diese Information eines Zerfalls, der die geforderte β–γ–Konversionselektron Koinzidenz erfüllt, wird als ein 4-Tupel gespeichert und läßt sich zur nachträglichen Auswertung heranziehen. Für den hier beschriebenen Versuchsaufbau wird ein CAMAC Datenaufnahmesystem im List-Mode betrieben.



22. Fig. Vereinfachtes ^{239}Np Zerfallsschema.

Läßt man bei der Auswertung des β-Energiespektrums einer so gemessenen Probe nur die Ereignisse unterhalb der β-Endpunktsenergie von ^{239}Np, die für diesen Zerfallsmodus bei 330keV liegt zu, so läßt sich die Mehrheit von zufälligen Koinzidenzen eliminieren, die von β-Emittern höherer Endpunktsenergie generiert werden. Gleichzeitig werden mit diesem Cut Koinzidenzen verworfen, die durch Reflexionen von β-Ereignissen hoher Energie in den Komponenten der Elektronik zu zufälligen Koinzidenzen führen.

Auch β-Emitter viel niedrigerer Endpunktsenergie lassen sich diskriminieren, indem man zur weiteren Auswertung nur die β-Ereignisse über der Endpunktsenergie der interferierenden Emitters zuläßt.

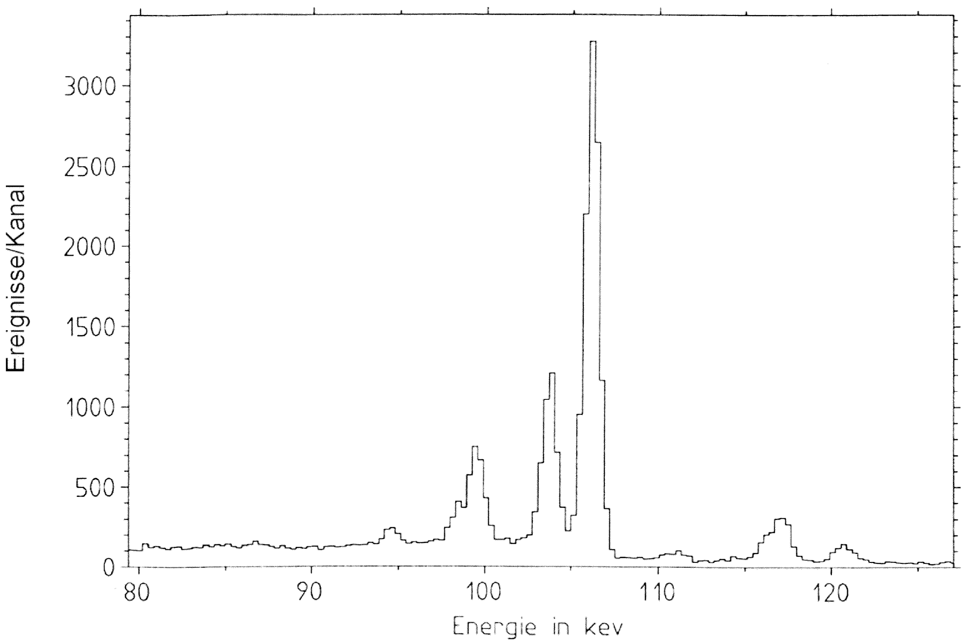
Mit einem Cut im Zeitspektrum der aufgezeichneten Ereignisse läßt sich das für die Auswertung günstigste Zeitfenster wählen. Ferner reduziert der Cut elektronisches Rauschen und zufällige Koinzidenzen.

In dem β–γ-Zeitspektrum einer ^{239}Np-Eichquelle, wie es in Figur 26 dargestellt ist, sind die prompten Ereignisse mit einem Maximum bei 250ns zu beobachten. Ihnen überlagert ist der Zerfall des isomeren Niveaus mit einer Halbwertszeit von 193ns.

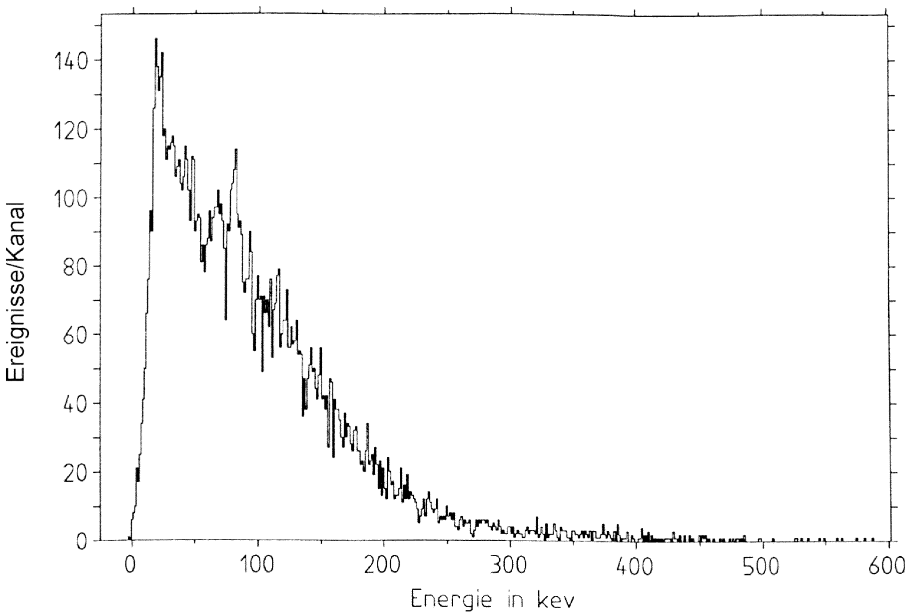
Auch durch eine Auswahl von Konversionselektronenereignissen kann der Untergrund weiter reduziert werden, da diese Ereignisse für ^{239}Np in einem Energiebereich zwischen 20keV und 300kev liegen[54].

Im γ-Spektrum lassen sich die ^{239}Np Ereignisse eindeutig identifizieren, nachdem der Untergrund durch eine Anpassung der Cuts auf das optimale Signal/Untergrund-Verhältnis erheblich reduziert ist.

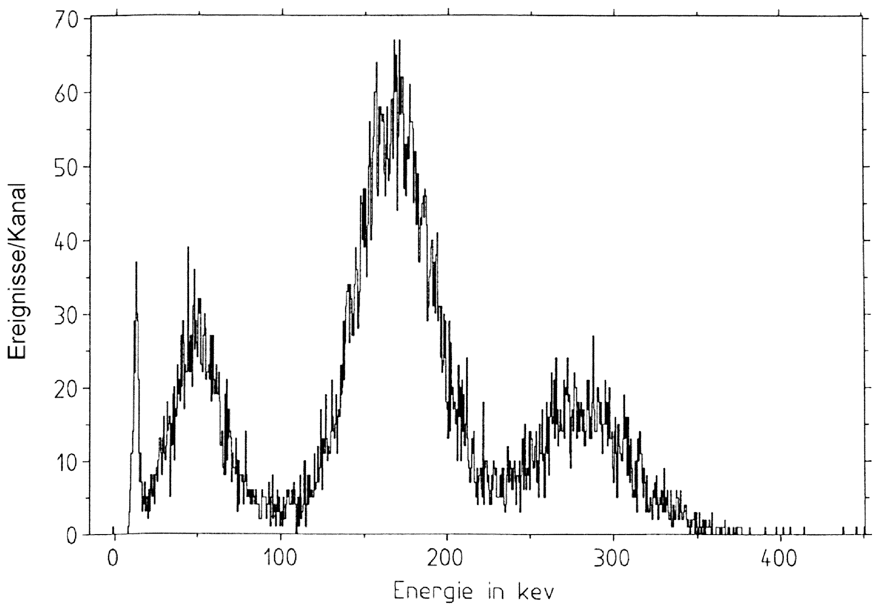
Die Effizienz der einzelnen Cuts kann anhand einer zur Einstellung der Elektronik hergestellten ^{239}Np-Referenz bestimmt werden.



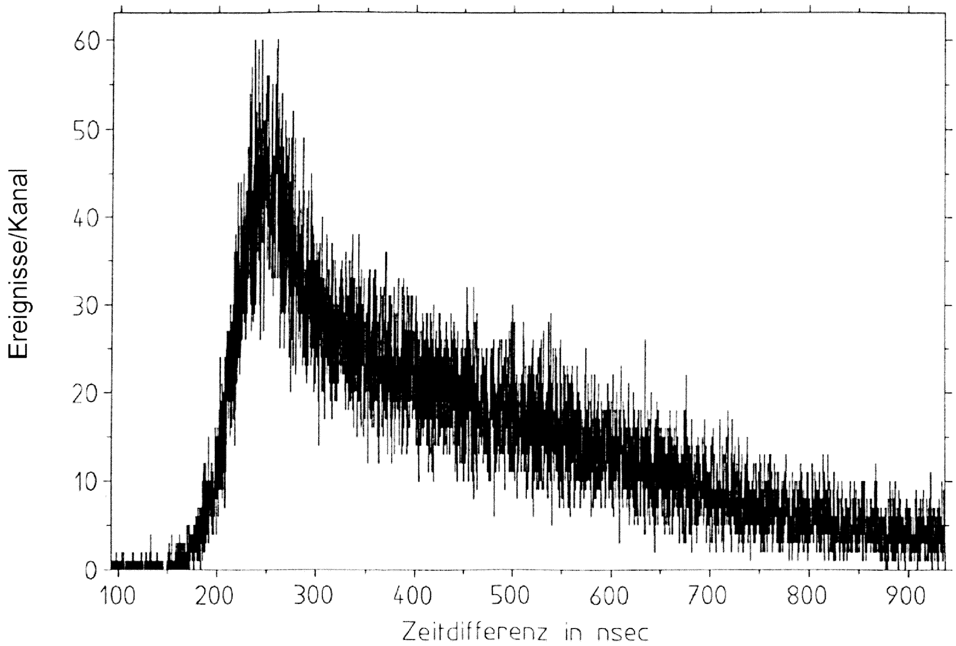
23. Fig. γ-Spektrum von ^{239}Np, mit den charakteristischen Linien bei 103.7keV und 106.1keV. Die Linien bei 99.5keV, 103.7keV, 117.7keV und 120.7keV sind Röntgenlinien von ^{239}Pu.



24. Fig. β-Spektrum von ^{239}Np mit einem Endpunkt von 330keV[55]; die Eichung erfolgt über den Comptonpeak einer ^{137}Cs-Quelle.



25. Fig. Konversionselektronenspektrum von ^{239}Np; die Eichung erfolgt über den Comptonpeak einer ^{137}Cs-Quelle.



26. Fig. Zeitdifferenzspektrum der β–γ-Ereignisse. Den prompten Ereignissen überlagert ist der Zerfall des isomeren Niveaus mit einer Halbwertszeit von 193ns. Die Überhöhung der Zerfallskurve bei einer Zeitdifferenz von 500ns ist auf die Responsefunktion des Ge-Detektors zurückzuführen.

7 Bestimmung der Fehler und Limites

7.1 Systematische Fehler

Hier seien noch einmal die systematischen Fehler beleuchtet, die bei den vorgenommenen Analysen zu erwarten sind. Neutronenaktivierungsanalyse ist anderen Verfahren der Elementanalyse insofern überlegen, als die Probenmassen, verglichen mit denen massenspektroskopischer Analysemethoden, sehr groß sind und die bei der NAA eingebrachten Verunreinigungen in Form von Staub oder Migration aus Laborgefäßen weitaus geringere Auswirkungen auf das Meßergebnis haben. Trotzdem hat sich mit zunehmender Sensitivität der Analyse der Flüssigszintillatoren gezeigt, daß vor allem die Diffusion von Elementverunreinigungen aus dem Bestrahlungskolben in die Probe während der Bestrahlung nicht vernachlässigbar ist. Während vor der Bestrahlung jede Verunreinigung kritisch ist, so fällt nach der Bestrahlung nur noch der Eintrag von aktivierten Isotopen ins Gewicht. Diesem Aspekt muß vor allem während der Probenverarbeitung und Extraktion Rechnung getragen werden, da diese eine besondere Kontaminationsgefahr in sich bergen. In einer Tabelle sind die möglichen Fehler mit ihrer Größe noch einmal zusammengefaßt.

	Fehler	Größe
Probenentnahme	+	
Probenlagerung	-	
Wägung	±	1%
Probenvorbereitung	+	
Neutronenfluß	±	*5%*
Flußverhältnis	±	*5%*
Bestrahlung im Quarzkolben	++	
Probenverarbeitung	+	
Extraktion	±	5%
γ-Spektroskopie	±	5%

12. Tab.Zusammenfassung der wichtigsten systematischen Fehler vor, *während* und nach der Bestrahlung. Einträge, die das Meßergebnis fälschlicherweise erhöhen sind, mit + bezeichnet. Adsorption, die zu einem zu niedrigen Meßergebnis führt, ist mit - und systematische Fehler, die das Meßergebnis gegenüber dem wahren Wert vergrößern oder verkleinern können, sind mit ± bezeichnet. Soweit sich die Größe des Fehlers abschätzen ließ, wurde auch dies angegeben.

Während der systematische Fehler bei der Bestimmung der Masse der Proben in der Größe von 1% liegt, wurde ein Fehler von etwa 5% für den thermischen Fluß in Kauf genommen, da es vordringlich ist, die mögliche Kontamination der Probe zu minimieren. Der Fluß wurde aus diesem Grunde zusammen mit den Tracerlösungen vermessen, bei denen eine

Kontamination unkritisch ist. Das Flußverhältnis ist mit einer Unsicherheit von weniger als 5% an einer Bestrahlungsposition behaftet. Dieses Verhältnis wurde gemeinsam mit dem Fluß nach jeder Rekonfiguration der Brennelemente oder der Kolbenposition bestimmt.

Der systematische Fehler liegt für die γ-spektroskopische Aktivitätsbestimmung im Rahmen von 5% für Isotope, die über einen angeregten Zustand des Toternuklids zerfallen. Für diesen Fehler sind vor allem geometrische Effekte bei der Messung, Effekte der Selbstabschirmung und die Unsicherheit der Nachweiseffizienz verantwortlich. Im Falle von Kaskadenabregungen wurde die Kaskadenkorrektur zwar abgeschätzt, doch ist bei solchen Isotopen der systematische Fehler etwas größer. Je nach Art der Abregung bewegt er sich im Rahmen von 30% - 100%, sofern man die Kaskadenkorrektur unberücksichtigt läßt.

Eine weitere Frage, die sich bei der Spurenanalytik erhebt, ist die, wie gut eine genommene Stichprobe den Elementgehalt des Feststoffes oder der Flüssigkeit widerspiegelt, wie homogen die Probe ist und wie weit die Probe durch die Probenentnahme selbst verfälscht wird. Hier ist noch einmal hervorzuheben, daß die NAA Vorteile gegenüber anderen Verfahren der Spurenanalytik bietet, da die hier untersuchten Probenmassen vergleichsweise groß sind und von etwa 1g für Rohrpostbestrahlungen bis 250g für Flüssigbestrahlungen reichen.

Eine andere Quelle systematischer Fehler ist die Probenverarbeitung nach der Bestrahlung, bei der jeder Schritt mit Adsorptionsverlusten an den verwendeten Laborgefäßen behaftet ist. Hier wurde darauf geachtet die Expositionsdauer so kurz als möglich zu halten. Für diese Arbeitsschritte der Analyse wurden Laborgefäße aus Quarz und PFA verwendet, um die Adsorptionsverluste zu minimieren[56].

7.2 Statistische Fehler

Soll ein γ-Emitter anhand seiner charakteristischen Linien mittels eines Spektrometers nachgewiesen werden, so stößt man unmittelbar auf die Frage der Detektierbarkeit des betreffenden Elements. Dabei unterscheidet man drei Grenzen, die im Deutschen (*Angelsächsischen*) mit

- Erkennungsgrenze (*Decision Limit*)
- Nachweisgrenze (*Detection Limit*)
- Bestimmungsgrenze (*Determination Limit*)

bezeichnet werden.

7.2.1 Statistik von Peakflächen und Untergrund

Wirft man nun einen Blick auf ein aufgezeichnetes γ-Spektrum, so zeigt sich, daß die Anzahl der Untergrundereignisse innerhalb eines Peaks mit einer Varianz von σ_0^2 um den Mittelwert μ_B näherungsweise normalverteilt ist. $\sigma_0 = \sqrt{\mu_B + \sigma_B^2}$ ergibt sich dabei aus μ_B und der Varianz σ_B^2, dem Fehler mit dem sich μ_B in einem Energiebereich um den Peak bestimmen läßt.

Dasselbe gilt für die dem Meßergebnis angefittete Peakfläche, die mit σ_S^2 um den Mittelwert μ_S streut. Dem Spektrum läßt sich nun die Summe der Anzahl der Ereignisse des Signals

(S) und der Anzahl der Ereignisse im Untergrund (B) bestimmen. Diese Summe G sei mit G = S + B bezeichnet[57]. Errechnet man die erwartete Anzahl der Ereignisse im Signal S aus S = G - B, läßt sich auch $\sigma_{(G\text{-}B)}{}^2$ bestimmen. Da Signal S und Untergrund B stochastisch unabhängig sind, ist die Streuung des aus dem Spektrum abgeleiteten Signals nach Subtraktion des Untergrunds $\sigma_{(G\text{-}B)}{}^2 = (\sigma_0{}^2 + \sigma_S{}^2) + \sigma_0{}^2 = 2\,\sigma_0{}^2 + \sigma_S{}^2$. Der statistische Fehler der Messung ist also für S/B << 1 im wesentlichen durch den Untergrund bestimmt.

Die Wahrscheinlichkeit genau s Ereignisse innerhalb der Halbwertsbreite eines Signals zu finden, ist das Produkt dreier Binomialverteilungen[58], sofern wir vorerst einmal den Beitrag des Untergrunds außer Acht lassen. Berücksichtigt werden müssen dabei folgende statistische Prozesse:

- Emission der γ-Quanten aus der Probe innerhalb der Meßzeit
- Nachweis der γ-Quanten im Detektor
- Ereignisse des Signals innerhalb einer Halbwertsbreite.

So läßt sich die Wahrscheinlichkeit, daß genau N γ-Quanten innerhalb der Meßzeit t_m nach der Abklingzeit t_d von der Probe emittiert werden mit

$$W_1 = W^{N_0}_{(e^{-\lambda t_d} - e^{-\lambda(t_m+t_d)})}(N) = \binom{N_0}{N}(e^{-\lambda t_d} - e^{-\lambda(t_m+t_d)})^N (1 - e^{-\lambda t_d} + e^{-\lambda(t_m+t_d)})^{N_0-N}$$

angeben, wenn nach Bestrahlungsende N_0 Kerne mit der Lebensdauer λ vorhanden sind. Die Funktion $e^{-\lambda t_d} - e^{-\lambda(t_m+t_d)}$ beschreibt dabei die Wahrscheinlichkeit, daß ein aktivierter Kern nach der Abklingzeit t_d innerhalb der Meßzeit t_m zerfällt.

Die Wahrscheinlichkeit, von diesen N Quanten genau S innerhalb der gesamten Peakfläche nachzuweisen, ist somit

$$W_2 = W^N_\varepsilon(S) = \binom{N}{S}\varepsilon^S(1-\varepsilon)^{N-S},$$

wobei ε die Detektionseffizienz des Detektors zu gegebener Energie und Geometrie ist.

Mit der Wahrscheinlichkeit von

$$W_3 = W^S_a(s) = \binom{S}{s} a^s (1-a)^{S-s}$$

findet man genau s der S Ereignisse innerhalb der Halbwertsbreite des Peaks mit a = 0.76, da bei einer Gaußverteilung 76% aller Ereignisse innerhalb einer Halbwertsbreite liegen.

Die Wahrscheinlichkeit genau s Ereignisse innerhalb einer Halbwertsbreite nachzuweisen, ist somit das Produkt

$$W_s(N_0, N, S, s) = \prod_{i=1}^{3} W_i = W^{N_0}_{(e^{-\lambda t_d} - e^{-\lambda(t_m+t_d)})}(N) \cdot W^N_\varepsilon(S) \cdot W^S_a(s).$$

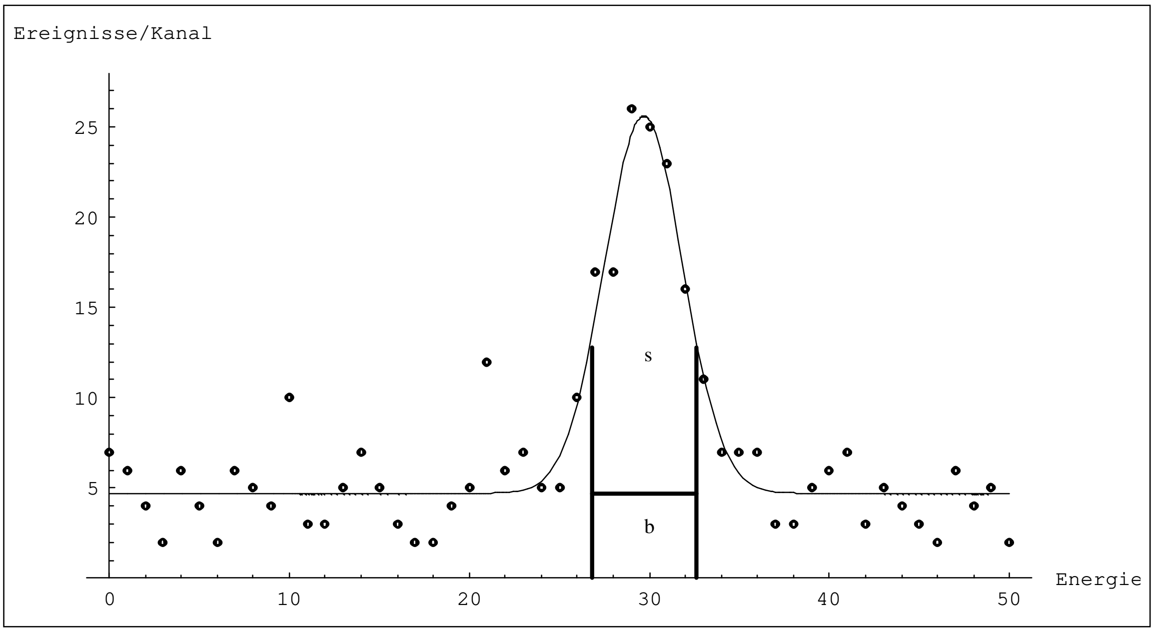
Wie eingangs erwähnt, berücksichtigt diese Wahrscheinlichkeit allerdings noch nicht Ereignisse aus dem Untergrund, die in das gleiche Energiefenster fallen. Die Anzahl der

Untergrundereignisse läßt sich allerdings, falls der Untergrund nur schwach von der Energie abhängt, aus dem Bereich zu beiden Seiten des Peaks abschätzen.

Mittelt man über p Halbwertsbreiten und findet dort L vom Untergrund verursachte Ereignisse, so ist die Wahrscheinlichkeit, genau b Ereignisse innerhalb einer Halbwertsbreite zu finden:

$$W_b = W^L_{1/p}(b) = \binom{L}{b}\frac{1}{p^b}\cdot(1-\tfrac{1}{p})^{L-b}.$$

Mißt man innerhalb einer Halbwertsbreite g = s + b Ereignisse, so können wir unter der Nebenbedingung, daß sich diese Zahl g aus Signalereignissen s und Untergrundereignissen b zusammensetzt, die wahrscheinlichste Anzahl N_0 instabiler Kerne bei definierbarem Untergrund berechnen. Dieser Sachverhalt ist dazu noch einmal graphisch in folgender Figur dargestellt.



27. Fig. Der Ausschnitt aus einem Energiespektrum mit einem angefitteten Gaußpeak zeigt die Zahl der Ereignisse, die mit b, s bezeichnet werden. In einen Kanal werden dabei Ereignisse abgebildet, die im Energieintervall E+ΔE liegen.

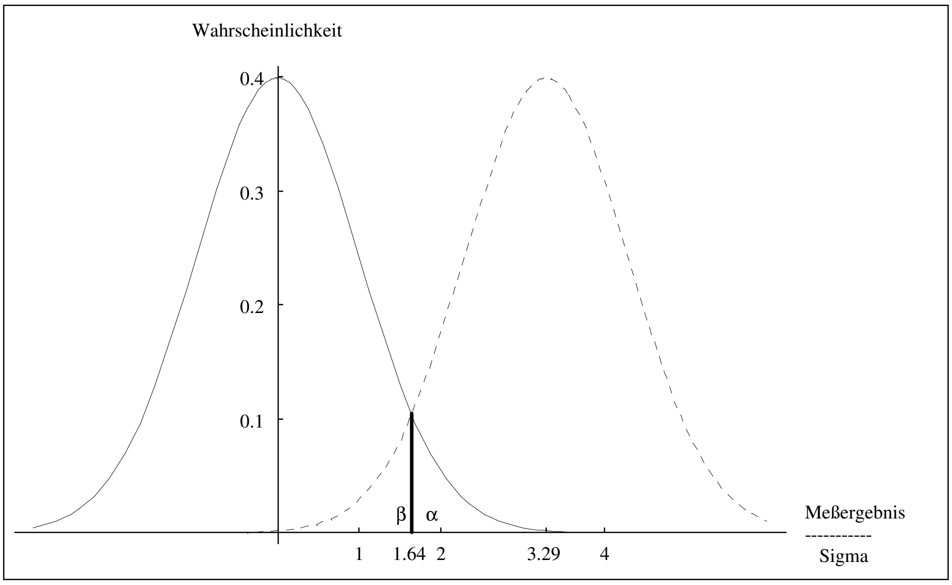
Die kumulative Wahrscheinlichkeit W_{UL}, daß in einem definierten Energieintervall von p Halbwertsbreiten höchstens n Ereignisse dem Untergrund zugerechnet werden können, ist somit

$$W_{UL}(n) = \sum_{i=0}^{n} W^L_{1/p}(i).$$

7.2.2 Definition von Erkennungs- und Nachweisgrenze

Ist kein signifikantes Signal zu erkennen, so läßt sich aus diesen Überlegungen auch die Nachweisgrenze deduzieren. Vereinfachend sei dabei angenommen, daß die Meßwerte normalverteilt sind.

Sofern man in einem γ-Energiespektrum einen Nulleffekt mißt, dessen Mittelwert μ_B sich aus dem Untergrund des betreffenden Energiebereiches ableiten läßt, ist die Standardabweichung $\sigma_0 = \sqrt{\mu_B + \sigma_B^2}$ mit der die Anzahl der Untergrundereignisse, innerhalb des nachzuweisenden Peaks, bestimmt werden kann. Die Wahrscheinlichkeit α bezeichnet dabei den Fehler, mit dem eine Fluktuation des Untergrunds fälschlicherweise als positives Signal interpretiert wird. Mit einer Fehlerwahrscheinlichkeit β wird ein positives Signal nicht erkannt und einer Fluktuation des Untergrunds zugeschrieben. Zur Illustration ist die Verteilung von Untergrundereignissen und Signal + Untergrundereignissen für den Fall der Nachweisgrenze in folgender Figur dargestellt.



28. Fig. Verteilung der Meßwerte von Untergrund und Signal + Untergrund (gestrichelt), hier für den Fall der Nachweisgrenze dargestellt. Die Fehler α und β sind in dieser Konfiguration beide 5%. Die Erkennungsgrenze liegt in diesem Fall bei 1.64σ, die Nachweisgrenze bei 3.29σ.

Für ein Signal an der Nachweisgrenze ist die Standardabweichung σ_d somit durch $\sigma_d = \sqrt{L_D + \sigma_0^2}$ gegeben. Dabei ist L_D die Anzahl der Ereignisse, die die Nachweisgrenze definiert. Führt man also zu den Fehlerwahrscheinlichkeiten α, β die Quantilen der Normalverteilung $k_{1-\alpha}$ und $k_{1-\beta}$ ein, lassen sich eine Erkennungsgrenze L_C und eine Nachweisgrenze L_D über

$$L_C = k_{1-\alpha}\sigma_0 = k_{1-\alpha}\sqrt{\mu_B + \sigma_B^2}$$

und

$$L_D = k_{1-\beta}\sigma_d = k_{1-\beta}\sqrt{L_D + \sigma_0^2} + L_c$$

definieren. Setzt man naheliegender Weise $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$ kann man die Standardabweichung $\sigma_0 = \sqrt{\mu_B + \sigma_B^2}$ eliminieren und erhält

$$L_D = k^2 + 2L_C .$$

Dabei ist

$$L_C = k\sqrt{\mu_B}\left(\sqrt{1+\tfrac{1}{n}}\right),$$

wenn n die Anzahl der Kanäle ist, die zur Bestimmung des Untergrunds herangezogen werden können. Im ungünstigsten Fall (n=1) ist

$$L_C = k\sqrt{2\mu_B} .$$

In der Praxis läßt sich der Mittelwert des Untergrunds μ_B unterhalb eines γ-Peaks jedoch fast immer sehr gut abschätzen (n>>1), so daß im folgenden mit $L_C = k\sqrt{\mu_B}$ gerechnet werden soll und

$$L_D = k^2 + 2k\sqrt{\mu_B}$$

ist.
Die Werte der Erkennungsgrenze L_C und der Nachweisgrenze L_D sind in folgender Tabelle für verschiedene Vertrauensniveaus zusammengefaßt, wobei die Fehlerwahrscheinlichkeiten α, β gleich gesetzt wurden.

Fehlerwahr-scheinlichkeit $\alpha = \beta$	$k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$	Vertrauensniveau [%]	L_C[Ereignisse]	L_D[Ereignisse]
0,1590	1,000	68,2	1,000 $\mu_B^{1/2}$	1,000 + 2,000 $\mu_B^{1/2}$
0,1000	1,282	80,0	1,282 $\mu_B^{1/2}$	1,643 + 2,563 $\mu_B^{1/2}$
0,0500	**1,645**	**90,0**	**1,645 $\mu_B^{1/2}$**	**2,706 + 3,290 $\mu_B^{1/2}$**
0,0228	2,000	95,5	2,000 $\mu_B^{1/2}$	4,000 + 4,000 $\mu_B^{1/2}$
0,0050	2,576	99,0	2,576 $\mu_B^{1/2}$	6,636 + 5,152 $\mu_B^{1/2}$
0,0014	3,000	99,7	3,000 $\mu_B^{1/2}$	9,000 + 6,000 $\mu_B^{1/2}$

13. Tab. Konfidenzbereiche, Erkennungsgrenzen L_C und Nachweisgrenzen L_D für verschiedene Fehlerwahrscheinlichkeiten α, β und die korrespondierenden Quantilen der Normalverteilung.

Ein falsches Meßergebnis kann also sowohl durch die Fluktuation des Untergrunds als auch durch die Fluktuation eines Meßergebnisses mit positivem Erwartungswert zustande kommen. Somit ist es nötig, die Wahrscheinlichkeit dafür anzugeben, mit der ein Meßergebnis dem Untergrund zuzuschreiben ist, und die Wahrscheinlichkeit, mit der ein positives Signal nicht als solches erkannt wird. Für die folgenden Angaben der Nachweisgrenze wird eine Fehlerwahrscheinlichkeit $\alpha = \beta = 0.05$ zugrundegelegt. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von 90%.

8 Flüssigbestrahlungskolben

8.1 Elementverunreinigungen von Bestrahlungskolben

Elementverunreinigungen der Bestrahlungskolben bereiten in zweierlei Hinsicht Probleme. Zum einen kann ein Eintrag von Verunreinigungen in die Probe über Migration erfolgen, zum anderen kann dieser Effekt durch epithermische Neutronen unterstützt werden, die oberflächennahe Elementverunreinigungen während der Bestrahlung in die Probe transportieren. Durch diese Transporteffekte kommt es zu einem Eintrag von Spurenelementen, die in der Probe nachgewiesen werden sollen. Dies limitiert sowohl die Genauigkeit der Analyse als auch die erreichbare Empfindlichkeit, sobald der Eintrag eines Spurenelements in vergleichbare Größe der in der Probe vorhandenen Menge dieses Elements rückt.

Um eine Abschätzung über die in die Proben während der Bestrahlung eingetragenen Elementverunreinigungen treffen zu können, wurden zwei Bestrahlungskolben aus Suprasil® auf ihren Gehalt an Elementverunreinigungen untersucht. Dazu wurden die Kolben nach einer Bestrahlung von 48 Stunden und einer Abklingzeit von zwei Tagen auf Elementverunreinigungen mit Hilfe eines γ-Spektrometers analysiert. Die flüssigen Proben wurden den Kolben zur Analyse entnommen. Anschließend wurden die Kolben mit 20ml 65% Salpetersäure ausgekocht, die der Analyse der Flüssigproben zugeschlagen wurde.

Element	Elementkonzentration [g/g] Kolben 1	Elementkonzentration [g/g] Kolben 5
K	$4\cdot10^{-8}$	$6\cdot10^{-7}$
Na	$6\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-7}$
Cr	$3\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-9}$
Au	$7\cdot10^{-12}$	$3\cdot10^{-11}$
Ce	$2\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Fe	$7\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$
Ag	$1\cdot10^{-9}$	$2\cdot10^{-10}$
Mo	$9\cdot10^{-9}$	$8\cdot10^{-9}$
Zn	$5\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-7}$
Co	$5\cdot10^{-9}$	$3\cdot10^{-10}$
W	$8\cdot10^{-11}$	$1\cdot10^{-10}$

14. Tab.Elementkonzentrationen in den Bestrahlungskolben. Die Werte dürften mit einem, allen Elementen gemeinsamen, systematischen 1σ Fehler vom Faktor 2 behaftet sein, der aus der schwierig zu bestimmenden Nachweiseffizienz bei der erforderlichen Meßgeometrie resultiert.

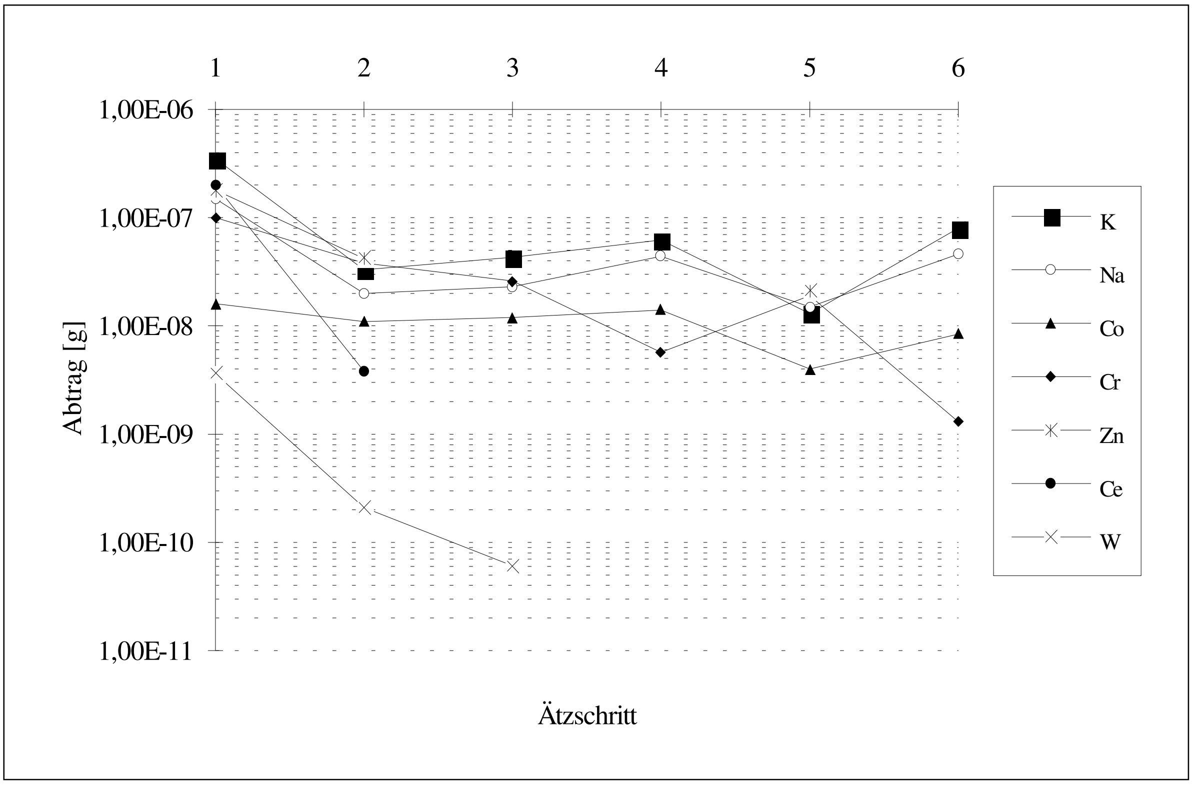
Da für die gemessenen Kolben die γ-Detektionseffizienz zu der Masseverteilung der Kolben nur abgeschätzt werden konnte, dürften die absoluten Konzentrationen mit einer Unsicherheit von einem Faktor 2 behaftet sein. Dies wirkt sich jedoch kaum auf die relative Verteilung der Verunreinigungen aus. Die Verhältnisse sollten also im wesentlichen richtig wiedergegeben sein.

Die Alkalimetalle Natrium und Kalium sind in den Kolben in etwa dem gleichen Verhältnis, wenn auch in unterschiedlichen Konzentrationen vertreten. Die Streuung der Werte könnte durch das verwendete Quarz bedingt sein, das während der Herstellung unterschiedliche Herstellungsprozesse durchläuft, die für die unterschiedliche Qualität verantwortlich sind.

8.2 Elementverunreinigungen auf der Oberfläche von Bestrahlungskolben

Ätzt man die Quarzkolben nach einer Bestrahlung in mehreren Schritten mit konzentrierter Flußsäure aus, so lassen sich Informationen über die oberflächennahe Verteilung von Elementverunreinigungen in Quarz gewinnen. Für die in Quarz vorhandenen Verunreinigungen sollte die durch die Flußsäureätzung abgetragene Menge einen Grenzwert erreichen, der der im Bulk vorhandenen Konzentration entspricht. An der Oberfläche haftende Verunreinigungen werden, je nach Diffusionsverhalten, bei den ersten Ätzschritten abgetragen. Diese Prozedur wurde an zwei verschiedenen Bestrahlungskolben durchgeführt, deren Ergebnisse hier vorgestellt werden.

Der Abtrag erfolgte bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 7ml 48% Flußsäure und bei einem Schritt versuchsweise mit einer Lösung von 4ml 48% Flußsäure und 4ml 65% Salpetersäure. Dazu wurde die Säure in den Bestrahlungskolben gefüllt und unter ständigem Drehen die Kolbeninnenseite mit Säure benetzt. Der Kolben wurde auf diese Art und Weise der Lösung 7 Minuten exponiert, was einen Materialabtrag in der Größe von etwa 5µm entsprechen dürfte[59]. Dies wurde nach einer Abklingzeit des Kolbens von zwei Tagen vorgenommen, um auch noch kurzlebige Elemente, deren Halbwertszeit im Bereich von Tagen liegt, nachweisen zu können.



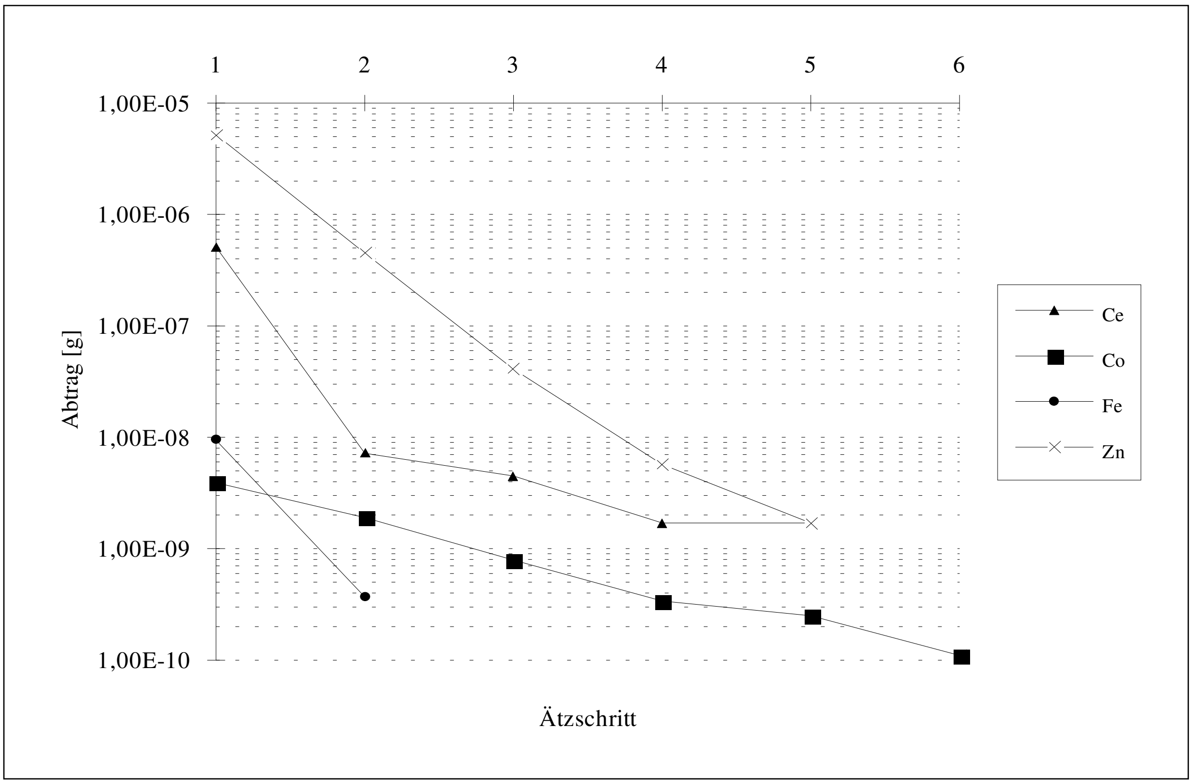
29. Fig. Elementgehalt der Flußsäure nach der Ätzung eines Bestrahlungskolbens, dem Ätzschritt zugeordnet. Die Schritte 1 - 4 und 6 wurden mit je 7ml 48% HF durchgeführt, der Schritt 5 mit einer Lösung aus 4ml 48% HF und 4ml 65% HNO_3. Für nicht angegebene Datenpunkte liegt der Elementgehalt unter der Nachweisgrenze der Messung. Der Elementgehalt ist in g je 7ml HF angegeben. Langlebige Isotope sind dabei nicht auf Mehrfachbestrahlung korrigiert.

Dem 5. Ätzschritt wurde zum Vergleich Salpetersäure hinzugefügt, um von der Flußsäure unterätzte Partikel in Lösung zu bringen und diese damit von der Oberfläche zu entfernen. Wie den Meßdaten in Figur 29 zu entnehmen ist, lassen sich schon mittels eines Ätzschrittes von 7 Minuten Dauer Verunreinigungen von Oberflächen soweit abtragen, daß bei einem zweiten Ätzschritt etwa eine Größenordnung weniger des jeweiligen Elements in der Säure nachweisbar ist. Für Kobalt ist jedoch nur eine Abnahme des Elementgehalts von etwa $1.6 \cdot 10^{-8}$ g auf $1.1 \cdot 10^{-8}$ g zwischen erstem und zweitem Ätzschritt erkennbar.

Auffallend ist weiterhin, daß beim 5. Ätzschritt mit der HF/HNO_3 Lösung von den Elementen Kalium, Natrium und Kobalt nur etwa ein Viertel des 4. und 6. Ätzschrittes abgetragen wurde. Der Abtrag von Chrom ist für diesen Schritt jedoch deutlich verbessert, so daß hierbei etwa die dreifache Menge von Chrom zum vorausgegangenen Ätzschritt in dem Säuregemisch in Lösung geht. Dadurch ist es möglich, den Chromgehalt und die damit Verknüpften Chromverunreinigungen von $5.7 \cdot 10^{-9}$g im 4. Ätzschritt auf $1.3 \cdot 10^{-9}$g im 6. Ätzschritt zu verringern.

Um einen weiteren Kolben zu untersuchen, wurde dieser nach einer Abklingzeit von einigen Wochen einem ähnlichen Verfahren unterzogen. Die Ergebnisse sind in Figur 30 zusammengefaßt. Dadurch war es nur möglich, Elemente nachzuweisen, deren aktivierte Isotope Halbwertszeiten von mehr als einigen Wochen besitzen. Zur Vorgeschichte dieses

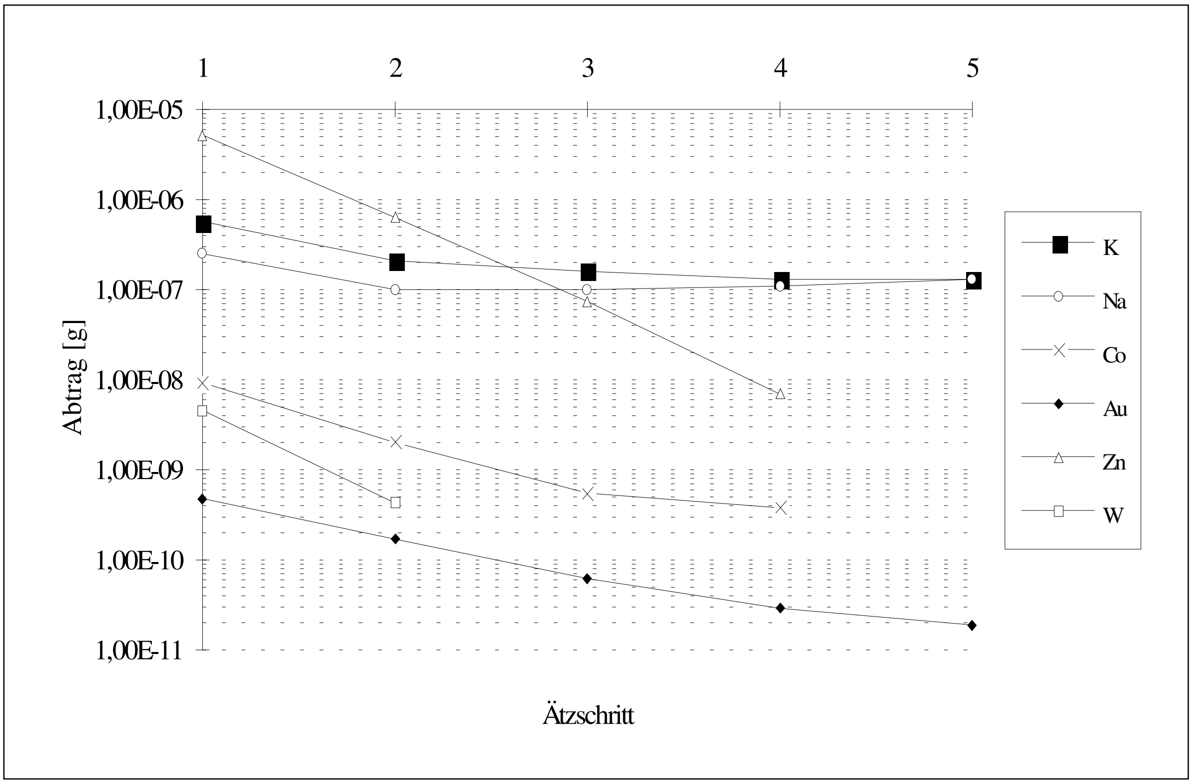
Bestrahlungskolbens ist anzumerken, daß dieser nach einer Kontamination mit Cer zur Reinigung von makroskopischen, organischen Bestrahlungsrückständen in einem Ofen 2 Stunden bei einer Temperatur von 650°C erhitzt wurde. Dies läßt erwarten, daß die vor dem Heizprozeß vorhanden Oberflächenverunreinigungen in das Quarz diffundiert sind. Für den Ätzprozeß wurde der Bestrahlungskolben nun sechsmal bei Zimmertemperatur mit 7ml Flußsäure ausgeschwenkt, die anschließend auf ihren Gehalt an Elementverunreinigungen untersucht wurde. Dabei wurde wiederum darauf geachtet, durch ständiges Drehen die Gefäßinnenwand zu benetzen, um so einen möglichst gleichmäßigen Abtrag zu erreichen.



30. Fig. Elementgehalt der Flußsäure nach der Ätzung eines Bestrahlungskolbens, dem Ätzschritt zugeordnet. Die Schritte 1 - 6 wurden mit je 7ml 48% HF durchgeführt. Für nicht angegebene Datenpunkte liegt der Elementgehalt unter der Nachweisgrenze der Messung. Der Elementgehalt ist in g je 7ml HF angegeben. Langlebige Isotope sind dabei nicht auf Mehrfachbestrahlung korrigiert.

Für Zink und Kobalt läßt sich bei diesem Kolben ein nahezu exponentieller Abfall des Elementgehaltes in der analysierten Flußsäure feststellen, die für Zink gegen etwa $2{\cdot}10^{-9}$g und für Kobalt gegen etwa $5{\cdot}10^{-11}$g konvergiert.

In Figur 31 sind die Ergebnisse für einen weiteren Bestrahlungskolben zusammengefaßt der, mittels der oben beschriebenen Ätzschritte, mit 48% HF untersucht wurde.



31. Fig. Elementgehalt der Flußsäure nach der Ätzung eines Bestrahlungskolbens, dem Ätzschritt zugeordnet. Die Schritte 1 - 5 wurden mit je 7ml 48% HF durchgeführt. Für nicht angegebene Datenpunkte liegt der Elementgehalt unter der Nachweisgrenze der Messung. Der Elementgehalt ist in g je 7ml HF angegeben. Langlebige Isotope sind dabei nicht auf Mehrfachbestrahlung korrigiert.

Diese Ergebnisse lassen also erkennen, daß sich ein großer Teil von Elementverunreinigungen an der Oberfläche befindet, der sich durch das Ausschwenken mit Flußsäure entfernen läßt. Es läßt sich aber auch erkennen, daß die Elementverunreinigungen der einzelnen Kolben in Quantität wie Qualität stark variieren, was wiederum mit der Fertigung der Bestrahlungskolben aus verschiedenen Chargen von Quarzbauteilen zusammenhängen dürfte. Wiederholt man die Ätzung nach einer weiteren Bestrahlung, so kann man für die Elemente Natrium, Kobalt, Chrom und Gold eine weitgehende Übereinstimmung mit dem letzten Ätzschritt der vorangegangenen Meßreihe finden.

Element	Elementgehalt 1 [g]	Elementgehalt 2 [g]
Au	$1.0\cdot10^{-12}$	$3.2\cdot10^{-12}$
Cr	$1.3\cdot10^{-9}$	$1.9\cdot10^{-9}$
Co	$8.4\cdot10^{-9}$	$1.3\cdot10^{-9}$
Na	$4.6\cdot10^{-8}$	$3.2\cdot10^{-8}$

15. Tab.Elementgehalt von 7ml Flußsäure von der Ätzung eines Bestrahlungskolbens vor und nach der Bestrahlung einer Flüssigszintillatorprobe. Der Elementgehalt aller anderen Elemente liegt unter der Nachweisgrenze. Elementgehalt 1 bezeichnet dabei den Abtrag des letzten Ätzschrittes der vorangegangenen Meßreihe; Elementgehalt 2 den des nach der Bestrahlung eines Flüssigszintillators durchgeführten. Der 1σ Fehler der gemessenen Konzentrationen ist für beide Messungen kleiner 20%.

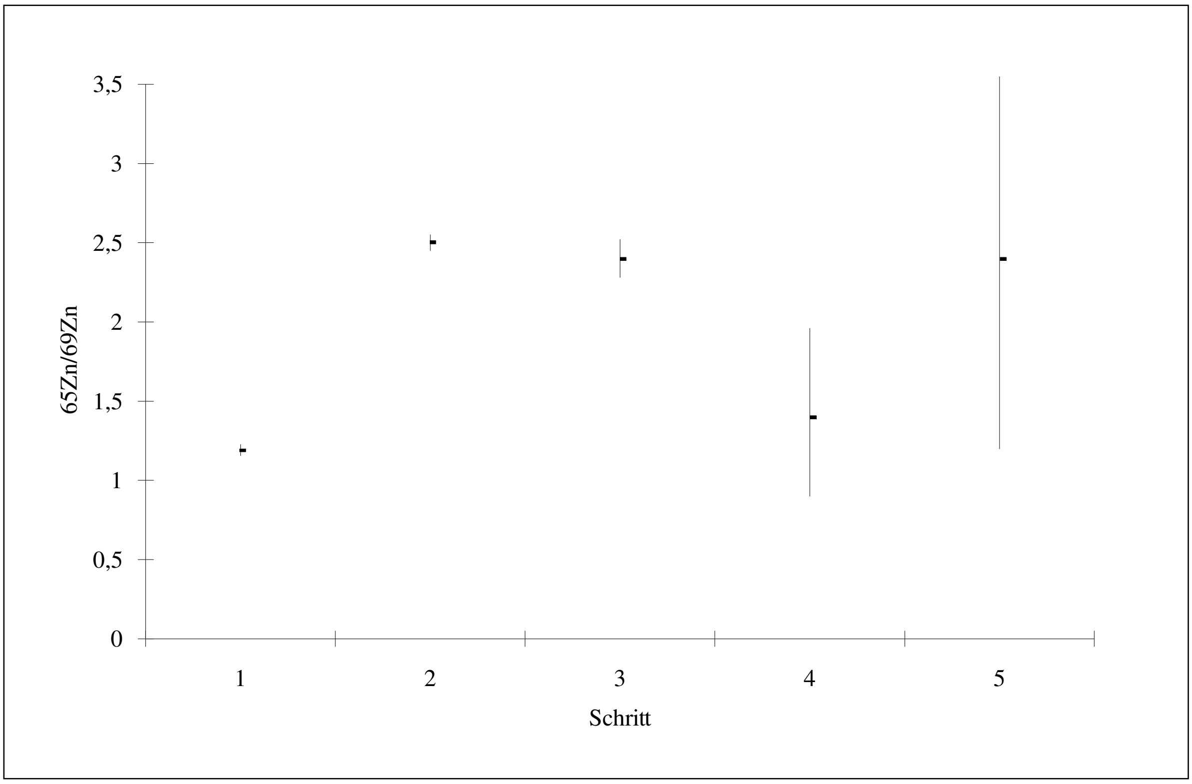
Für diese Elemente kann also mit einer Flußsäureätzung ein Abtrag der Oberflächenverunreinigungen erreicht werden. Bei einem weiteren Ätzschritt findet man also nur noch die im Bulk vorhandenen Elementkonzentrationen, die sich mit diesem Verfahren prinzipiell nicht reduzieren lassen. Dadurch ist nicht zu erwarten, daß der Blindwert für die Analysen von Kalium wesentlich verbessert wird zumal durch das Abätzen die Oberfläche verschlechtert wird. Dies äußert sich in einer Trübung des Quarzes, die nach dem Ätzen mit Flußsäure zu beobachten ist.

8.3 Vergleich der Analyse von Probe und Bulk

Die Neutronenaktivierungsanalyse bietet als isotopenselektives Analyseverfahren bisweilen auch die Möglichkeit eine zusätzliche Information über die Herkunft von Spurenelementen in einer Probe zu gewinnen. Besitzen zwei Isotope unterschiedliche Halbwertszeiten, wie dies im System ^{65}Zn/^{69}Zn der Fall ist, so besteht die Möglichkeit durch zwei aufeinanderfolgende Bestrahlungen die Aktivität des einen Isotops aufzubauen, während das andere Isotop in der Pause zwischen zwei Bestrahlungen soweit abgeklungen ist, daß der Effekt einer Mehrfachaktivierung für das kurzlebige Isotop vernachlässigbar ist.

Bei einer PXE Flüssigbestrahlung, bei der im Anschluß der Bestrahlungskolben mit einer Flußsäurelösung ausgeätzt wurde, ließ sich der Weg zweier Zn-Isotope verfolgen. Das Isotop ^{65}Zn ist mit einer Halbwertszeit von 244d mehrfach aktivierbar, da die typische Pause zwischen zwei Bestrahlungen des Kolbens bei etwa 200h lag. Während dieses Zeitraums klingt die Aktivität des Isotops ^{69}Zn, das eine Halbwertszeit von 13.8h besitzt, soweit ab, daß für dieses Isotop die Aktivität durch zwei aufeinanderfolgende Bestrahlungen nicht aufgebaut werden kann.

Vergleichen wir also die Aktivität beider Isotope und errechnen wir daraus die Häufigkeitsverteilung für Zink in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung, so sollte man für beide Isotope zum gleichen Ergebnis gelangen sofern man eine einmalige Aktivierung des langlebigen Isotops zugrundelegt. Dieses ^{65}Zn/^{69}Zn-Verhältnis sollte für gleich lange Exposition der Probe im Reaktor in der Nähe von 1 und für den Fall von Mehrfachaktivierung deutlich darüber liegen. Im vorliegenden Fall liegt dieses Verhältnis bei 1.2 für die Probe. Hier liegt also die Zn-Konzentration, die man aus den ^{69}Zn Daten errechnet, um etwa 20% höher als die Konzentration, die man aus den ^{65}Zn ermittelt. Trägt man nun mit HF die oberste Quarzschicht des Bestrahlungskolbens ab, verschiebt sich dieses Verhältnis merklich. Das langlebige Isotop ^{69}Zn ist durch vorangehende Bestrahlungen stärker aktiviert als das kurzlebige ^{65}Zn.



32. Fig. Das Verhältnis Aufgrund der Daten des langlebigen Isotops ^{65}Zn ($T_{1/2}$=244d) und der Daten des kurzlebigen Isotops ^{69}Zn ($T_{1/2}$=13.8h) ermittelten Elementverteilung von Zink. Der erste Datenpunkt gibt das Verhältnis in der Probe, die Datenpunkte 2 mit 5 geben das Verhältnis in der ersten vier Ätzschritten mit 48% HF wieder. Das gewichtete Mittel der Ätzschritte 2 - 5 beträgt 2.34. Der Balken bezeichnet den statistischen Fehler der Messung.

Für die Probe läßt dies nun den Schluß zu, daß das in der Probe analysierte Zink erst vor der letzten Bestrahlung in den Bestrahlungskolben oder durch Migration von Zink während der Bestrahlung in die Probe gelangt ist. Vergleicht man dies mit der gemessenen Zn-Konzentration der Probe von $5 \cdot 10^{-10}$ g/g und nimmt man an, daß etwa 20% dieser Konzentration durch Diffusion von Zink aus dem Quarz eingetragen werden, so entspricht dies einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-10}$ g/g auch wenn es bei einer Probe von 200g absolut nur etwa 20ng sind.

8.4 Blindwerte der Analysen organischer Lösungsmittel und Wasser

Da eine direkte Messung der Blindwerte bei der Analyse von Spurenelementen für das angewandte Analyseverfahren schwierig ist und sich die Blindwerte für jede Messung kaum angeben lassen, sollen hier die Blindwerte für einzelne Elemente wenigstens abgeschätzt werden. So könnten die Blindwerte von Faktoren wie

- Elementkonzentration von Verunreinigungen im Bestrahlungskolben
- Oberflächenbeschaffenheit von Bestrahlungskolben
- Adsorption an Oberflächen
- Diffusionskonstanten in Quarz
- Bestrahlungsdauer
- Fluß epithermischer Neutronen
- Abklingzeit
- Probenverarbeitung

abhängen, die jedoch von Messung zu Messung variieren.

Element	Blindwert [g/g]	Element	Blindwert [g/g]
U	$2\cdot10^{-15}$	Lu	$< 5\cdot10^{-16}$
Th	$2\cdot10^{-15}$	Na	$5\cdot10^{-11}$
K	$1\cdot10^{-11}$	W	$5\cdot10^{-14}$
La	$5\cdot10^{-14}$	Cr	$5\cdot10^{-12}$
Sm	$5\cdot10^{-15}$	Zn	$1\cdot10^{-11}$
Rb	$< 5\cdot10^{-13}$	Fe	$1\cdot10^{-10}$
Cd	$< 5\cdot10^{-13}$	Co	$5\cdot10^{-13}$
In	$< 1\cdot10^{-12}$	Sb	$5\cdot10^{-13}$
Lu	$< 5\cdot10^{-16}$		

16. Tab.Abgeschätzte Blindwerte einiger Elemente für Flüssigkeiten bei einer Bestrahlungsdauer von 100h in Bestrahlungskolben aus Quarz. Die Konzentrationen geben eine Abschätzung für Blindwerte an, die man bei einem Probenvolumen von 250ml erwarten muß.

Werfen wir einen Blick auf die Analyseergebnisse, so kann man für in der Zusammensetzung höchst unterschiedliche Proben eine auffällige Korrelation der gemessenen Werte finden. Einen weiteren Anhaltspunkt für Blindwerte und erreichbare Nachweisgrenzen können die niedrigsten gemessenen Elementkonzentrationen einiger Spurenelemente geben, die sich in unterschiedlichen Proben bei gleicher Handhabung nachweisen lassen.
Blindwerte, die für die NAA sonst von untergeordneter Bedeutung sind, spielen für die NAA dann eine Rolle, sobald man in einen Bereich kommt, bei der die Migration von Spurenelementen in die Probe vergleichbar mit dem Elementgehalt der Probe ist. Diese Diffusionsprozesse könnten wesentlich durch die Bestrahlung mit Neutronen, besonders durch den epithermischen Anteil des Spektrums, beeinflußt werden.

9 Analyse von Detektorkomponenten

9.1 Analyse von PE-Fäden

Die Aufhängung der Nylonkugel in BOREXINO muß, je nach Art des verwendeten Flüssigszintillators, einem Auftrieb von 30kN-300kN standhalten. Dabei sollten, mit den zur Befestigung der Nylonkugel dienenden Fäden, keine Verunreinigungen in den Detektor eingebaut werden, die die in der Nylonfolie vorhandene Menge solcher Verunreinigungen wesentlich übersteigt. Für die Verankerung der mit Flüssigszintillator gefüllten Nylonkugel wurden zwei Arten von Kunststoffäden untersucht und einige Elementverunreinigungen bestimmt. Als Probe wurde ein je 15mm langes Stück bei einem thermischen Fluß von $1\cdot10^{13}cm^{-2}s^{-1}$ fünf Minuten bestrahlt. Die Fäden sind aus einem Polyethylenpolymer hergestellt, das eine hohe Zugfestigkeit aufweist.

Der gelbe Faden von etwa 1mm Durchmesser zeigt nach der Bestrahlung keine makroskopische Veränderung, während der Faden von etwa 0.1mm Durchmesser, von grauer Färbung und feiner Textur, nach der Bestrahlung deutlich heller ist. Die graue Färbung dieses Fadens läßt sich aber auch mit Hilfe von Lösungsmitteln auswaschen. Um eine mögliche Reinigung des Fadens zu testen, wurde dieser zunächst gammaspektroskopisch gemessen und anschließend in 5ml Aceton gewaschen, bis die Färbung verschwunden war. In der darauf folgenden Messung wurden die Elementverunreinigungen noch einmal nachgemessen. Die Reinigung mit Aceton kann aber nur einen Anhaltspunkt für die Effizienz dieser Prozedur liefern, da die aktivierten Nuklide durch die Bestrahlung ihre Bindung an die Matrix verändern können und so unter Umständen leichter aus der Matrix auszuspülen sind.

	ungespült	ungespült	gespült	gespült
Element	[g/g]	[g/cm]	[g/g]	[g/cm]
K	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-8}$
Zn	$2\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-7}$
Br	$6\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-9}$
Mn	$8\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-10}$	$6\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-10}$
Na	$9\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-9}$

17. Tab. Elementverunreinigungen in [g/g] und [g/cm] eines Kunststoffadens vor und nach der Spülung in 5ml Aceton. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht.

Für den gelben PE-Faden von etwa 1mm Durchmesser lassen sich außer Natrium ohne weiteren Aufschluß keine anderen Elementverunreinigungen detektieren, da bei der Analyse der Eigenuntergrund von ^{24}Na überwiegt und andere γ-Emitter verdeckt.

Element	[g/g]	[g/cm]
Na	$2{\cdot}10^{-3}$	$2{\cdot}10^{-5}$
K	$< 1{\cdot}10^{-4}$	$< 1{\cdot}10^{-6}$

18. Tab. Elementverunreinigungen in [g/g] und [g/cm] eines Kunststoffadens. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht.

Die Hoffnung, in diesen PE-Fäden ähnlich niedrige Elementverunreinigungen wie in Nylon-Folie zu finden, hat sich damit nicht bestätigt[60]. Der Kaliumgehalt der PE-Fäden liegt somit etwa drei Größenordnungen über dem angestrebten.

9.2 Analyse von Flüssigszintillatoren

Der Analyse werden zwei verschiedene Flüssigszintillatoren unterzogen. Zum einen das bislang in der CTF eingesetzte PC (Pseudocumol) zum anderen PXE (Phenyl-ortho-Xylylethan), das wegen seiner höheren Dichte gegenüber PC Vorteile bietet und deshalb für den Einsatz in BOREXINO diskutiert wird. Die Dichte von PXE, die bei etwa 0.97g/cm³ liegt, verringert dabei nicht nur den Auftrieb der szintillatorgefüllten Nylonkugel, sofern man diese in Wasser lagert, sondern erhöht gleichzeitig die Targetmasse und verbessert die Abschirmung des Detektionsvolumens über die verbesserte Selbstabschirmung des Detektionsvolumens durch den Flüssigszintillator.

9.2.1 Probenvorbereitung von Flüssigbestrahlungen

Die Bestrahlungskolben werden vor einer Bestrahlung mit etwa 50ml reinster Salpetersäure gefüllt und auf einer Heizplatte erwärmt, so daß der Säuredampf an der Gefäßwand kondensiert und ständig die Oberfläche benetzen kann. Die Säurefüllung wird nach einigen Tagen ausgetauscht und nach einem Zeitraum von einigen Tagen wiederum gegen Reinstwasser ausgewechselt. Zur Vorbehandlung der Bestrahlungskolben können diese auch für einige Tage in verdünnter reinster Salpetersäure bei 60°C eingeweicht werden, wobei die Säurefüllung mehrmals ausgetauscht wird.

Der Einsatz einer von Tschöpel et al.[61] vorgeschlagenen Ausdämpfanlage zur Reinigung der Bestrahlungskolben führt, soweit dies die bisher gewonnenen Daten zeigen, nicht zu einer wesentlichen Reduktion des Untergrunds der durchgeführten Messungen.

Die letzten Schritte der Reinigung werden in einem Reinraum (Klasse 10) ausgeführt. Die Bestrahlungskolben werden nach Möglichkeit mit der zu analysierenden Flüssigkeit vorgespült bevor die Probe in den Kolben gefüllt wird. Dadurch werden noch vorhandene Flüssigkeitsreste und Partikel ausgespült. Die gute Aktivierbarkeit von Argon kann durch seine hohe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln während der Bestrahlung Probleme bereiten. Dies läßt sich vermeiden, indem vor der Bestrahlung das in der Probe gelöste Argon mit Helium ausgespült wird, das durch einen dünnen Teflonschlauch für etwa 20 Minuten in die Probe geblasen wird.

9.2.2 Bestrahlung von Flüssigszintillatoren

Die Aktivierung der Flüssigszintillatoren erfolgte in der Wasserbestrahlungsvorrichtung des FRM bei einem thermischen Neutronenfluß von etwa $5 \cdot 10^{12} cm^{-2} s^{-1}$, wobei im Laufe der Messungen die Bestrahlungszeit schrittweise auf 100h erhöht werden konnte. In den meisten Fällen lag die Bestrahlungszeit jedoch im Rahmen von 100h, da dies der wöchentlichen Betriebszeit des Reaktors entspricht. Ein weiterer Vorteil der 100h-Bestrahlung ist das verbesserte Trennverhalten im Fall von PXE bei der Säureextraktion der durch Radiolyse stark degradierten und polymerisierten Flüssigszintillatoren. Die bestrahlten Szintillatoren weisen neben einer deutlichen Verfärbung eine stark erhöhte Viskosität auf, die auf eine strahlungsinduzierte Vernetzung der C-Verbindungen zurückzuführen ist. Bei einer 100-stündigen Bestrahlung ist eine Verminderung der Probenmasse von etwa 10% zu beobachten. Der als Radiolyseprodukt während der Bestrahlung freigesetzte Wasserstoff entweicht dabei in das Poolwasser.

Für sensitive Analysen der Flüssigszintillatoren ist es unabdingbar, den Eigenuntergrund der bestrahlten Proben zu reduzieren und geeignete, elementspezifische Separationsverfahren zu verwenden. Als störende Aktivität in Flüssigszintillatoren tritt dabei in erster Linie Brom auf, das die Nachweisgrenzen für andere Nuklide deutlich verschlechtert. Bei der im Laufe der Messungen verbesserten Sensitivität der Analysen rückt dabei Gold in den Vordergrund, das mit einer Konzentration von 10^{-15}g/g den größten Beitrag zur Eigenaktivität bestrahlter Proben liefert.

Zum Nachweis der Actinoiden muß außerdem, um die von BOREXINO geforderte Sensitivität zu erreichen, die Signatur des jeweiligen Zerfalls der aktivierten Isotope genutzt werden. Im Fall von Uran kommt dabei eine verzögerte β^-–γ-Koinzidenz und für Thorium eine β^-–γ-Koinzidenz in Frage. Diese Koinzidenzmessungen machen den Nachweis der emittierten β^- in Verbindung mit dem γ-Spektrometer notwendig. Die Messung der β^- kann dabei nicht direkt in dem bestrahlten Flüssigszintillator erfolgen, da dieser wegen der Strahlungsschädigung bar jeder Szintillationseigenschaft ist. Ziel einer Probenverarbeitung ist es deshalb, die zu analysierenden Nuklide aus der Matrix zu entfernen, um die β^- in geeigneter Weise zu messen. Wünschenswert ist es außerdem, bei diesem Schritt gleichzeitig eine Separation von den Aktivitäten der Probe zu erreichen, deren Nachweis nicht erforderlich ist. Dieses minimiert den Eigenuntergrund der Probe und verbessert die Nachweisgrenzen aller anderen Nuklide.

Wegen seiner guten Zeitauflösung, hohen Lichtausbeute und Säureverträglichkeit wurde zum Nachweis der β^- ein kommerzieller Flüssigszintillatorcocktail aus Diisopropylnaphtalin, PPO und MSB mit verschiedenen Additiven eingesetzt. Diese Additive dienen beim Mischen mit sauren, wäßrigen Proben als Emulgatoren und Puffer. Dies erlaubt es Mineralsäuren bis zur Hälfte des Szintillatorvolumens mit diesem zu vermischen ohne dessen Szintillationseigenschaften wesentlich zu beeinträchtigen.

Im folgenden werden die verwendeten Konzepte mit ihren Vorteilen und Nachteilen vorgestellt.

9.2.3 Abschätzung der Adsorption an Bestrahlungskolben während der Bestrahlung

Mittels eines Tracers wurde die Adsorption von Spurenelementen während der Bestrahlung abgeschätzt. Eine Adsorption von Uran und Thorium an dem Bestrahlungskolben vor der Bestrahlung läßt sich vermeiden, indem man die Actinoiden an einen organischen Komplex bindet, bevor man sie der organischen Lösung zusetzt. Dadurch wird Uran und Thorium in der Lösung gehalten ohne vor der Bestrahlung am Bestrahlungskolben adsorbiert zu werden. Zur Komplexierung von Actinoiden zur Bestrahlung erweist sich Trilaurylamin (TLA) als geeignet. Kalium wird in Methanol gelöst und der Lösung zugesetzt, da es sich wegen seiner geringen Löslichkeit in TLA kaum mit TLA komplexieren läßt. In dem organischen Lösungsmittel wird hiermit eine Konzentration von 10^{-8}g/g für die Actinoiden und eine Konzentration von 10^{-5}g/g für Kalium eingestellt. Nach der Bestrahlung läßt sich nunmehr feststellen, welche Menge des Tracers, der hier in der Form von K^{42}, Np^{239}und Pa^{233} vorliegt, sich in Lösung befindet und welcher Anteil am Bestrahlungskolben adsorbiert wurde.

Tracer	Versuch 1		Versuch 2	
	Kolbenoberfläche	Lösung	Kolbenoberfläche	Lösung
U	74%	26%	83%	17%
Th	76%	24%	88%	12%
K	35%	65%	55%	45%

19. Tab.Mengenverteilung eines Tracers nach einer Bestrahlung von 24 Stunden und einer Abklingzeit von drei Tagen. Die dem Kolben entnommene Menge ist gleich 100% gesetzt.

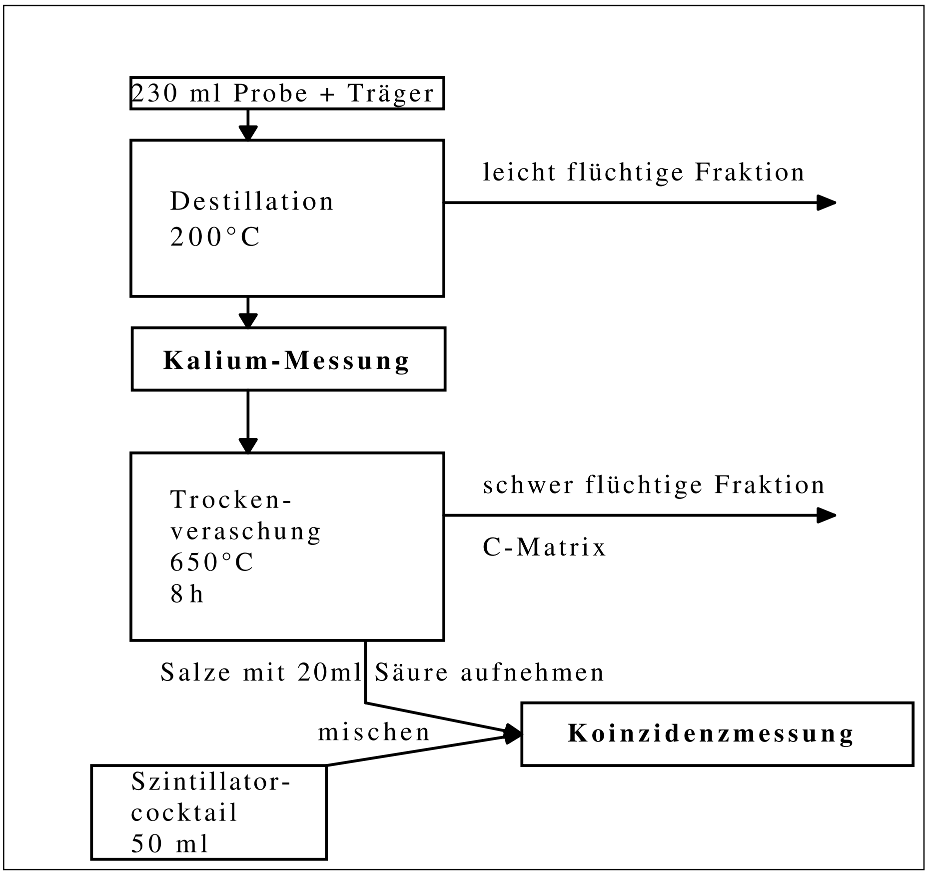
Nach einer Bestrahlungszeit von 24 Stunden und einer Abklingzeit von drei Tagen wird die Lösung dem Bestrahlungskolben entnommen und darin verbliebene organische Reste werden mit etwas Aceton ausgespült. In dieser Lösung läßt sich nun der Tracer messen. Auf der anderen Seite kann man den Bestrahlungskolben eine halbe Stunde mit etwa 20ml Königswasser ausdämpfen und dessen Gehalt an Tracer bestimmen.

Vergleicht man die Menge der Isotope K^{42}, Np^{239}und Pa^{233} in der Lösung und die Menge, die sich durch ausdämpfen aus dem Bestrahlungskolben entfernen läßt, so findet man, daß die aktivierten Actinoiden zu einem großen Teil, Kalium etwa zur Hälfte an der Gefäßwand während der Bestrahlung adsorbiert wurde. Untersucht man das Ausdämpfen des Kolbens genauer, so zeigt sich, daß der überwiegende Teil der adsorbierten Tracer durch zehnminütiges Ausdämpfen entfernt werden kann. Dieser Schritt ist sorgfältig auszuführen, um systematische Fehler zu verringern. Dieser Schritt stellt allerdings auch ein Problem dar, will man Analysen auf einem Niveau von unter 10^{-10}g/g für Kalium oder 10^{-14}g/g für Uran durchführen. Gerade diese Prozedur dürfte etwa die erreichbaren Nachweisgrenzen wesentlich beeinflussen, weil dabei auch Spurenverunreinigungen, die sich ursprünglich nicht in der Probe sondern im Quarz befunden haben nach dem Auskochen mit Säure in der Probe nachzuweisen sind. Das Ausdämpfen mit Säure entfernt dabei nicht nur Spurenelemente, die während einer Bestrahlung an Quarz adsorbiert wurden, sondern auch aktivierte Isotope aus dem Bulk-Material des Bestrahlungskolbens.

9.2.4 Trockenveraschung von bestrahltem PC

Ein in der analytischen Chemie weit verbreitetes Verfahren zum Aufschluß organischer Matrizes ist die Trockenveraschung. Dabei wird die Kohlenstoffmatrix der Probe durch die Oxidation mit Sauerstoff bei einer Temperatur von über 300°C entzogen. Dies geschieht in einem Veraschungsofen oder wie bei den hier beschriebenen Versuchen in einem in ein Heizbad eingesetzten 500ml Quarzkolben, dessen Temperatur sich mittels eines Pt-Widerstandsthermometers bis 650°C regeln läßt.

Um den Aufschluß zu beschleunigen, werden zuerst die leicht flüchtigen Bestandteile des bestrahlten Flüssigszintillators abdestilliert, um die organische Matrix von anfangs etwa 230ml auf etwa 70ml zu reduzieren. Die Temperatur der Destillationsanlage wird schrittweise auf 200°C erhöht. Anschließend wird der zur Destillation verwendete Quarzkolben mit den schwer flüchtigen Bestandteilen in das Heizbad transferiert. Die Temperatur des Heizbades wir schrittweise auf 650°C erhöht, so daß die noch vorhandenen Fraktionen kontrolliert abdampfen können, ohne sich zu entzünden. Der noch vorhandene Kohlenstoff wird bei einer Temperatur von 650°C in 6 - 8 Stunden vollständig oxidiert. Die übriggebliebenen Salze können mit 20 - 30ml Mineralsäure aufgenommen und in dem Szintillatorcocktail zur Messung aufgelöst werden. Für Schwermetalle mit Ausnahme von Quecksilber werden bei diesem Aufschluß gute Ausbeuten erzielt, wobei die Halogenide mit der Matrix aus der Probe entfernt werden[62]. Die Arbeitsschritte sind in folgender Figur schematisch dargestellt.



33. Fig. Trockenveraschung von PC.

9.2.5 Tracerexperiment zur Ausbeutebestimmung bei der Trockenveraschung

Um die Rückhalteeffizienz der Trockenveraschung zu überprüfen, wurde ein Tracerexperiment durchgeführt, bei dem die Rückhalteeffizienz von zugesetztem Kalium, Uran und Thorium für die einzelnen Schritte des Aufschlusses verfolgt wurde.

Die Tracer werden dazu in Methanol gelöst und vor der Bestrahlung den 250ml PC zugesetzt. Nach der Bestrahlung und der Destillation werden die Fraktionen auf Gehalt der Tracer untersucht. Für die Destillation kann somit qualitativ eine Rückhalteeffizienz von über 90% bestätigt werden. Für die daran anschließende Trockenveraschung beträgt die Ausbeute für ^{239}Np über 85%, während diejenige von ^{233}Pa zwischen 50% und 85% liegt. Für ^{42}K liegt die Ausbeute mit etwa 1% deutlich darunter.

9.2.6 Analyse von PC mittels Trockenveraschung

Wegen der schlechten Rückhalteeffizienz von K^{42} muß für eine qualitative Analyse des in der CTF verwendeten Flüssigszintillators der Gehalt an Kalium vor der Trockenveraschung bestimmt werden. Dazu wird dem Destillationskolben der Destillationsrückstand entnommen und auf die K^{42} Aktivität analysiert. Nach dieser Messung kann die Probe weiter aufgeschlossen werden. In Szintillatorcocktail gelöst, kann der Gehalt an Uran und Thorium, mittels verzögerter β^-–γ-Koinzidenz und β^-–γ-Koinzidenz bestimmt werden.

Element	Konzentration [g/g]
U	$< 4\cdot10^{-15}$
Th	$< 2\cdot10^{-14}$
K	$3\cdot10^{-11}$
La	$4.5\cdot10^{-14}$
Na	$3\cdot10^{-11}$
Fe	$7\cdot10^{-11}$
Au	$3\cdot10^{-14}$
W	$2\cdot10^{-12}$
Cr	$2\cdot10^{-11}$
Ce	$1\cdot10^{-10}$
Ag	$1\cdot10^{-12}$
Ta	$1\cdot10^{-11}$
Zn	$8\cdot10^{-11}$

20. Tab.Im Szintillator der CTF gemessene Elementverunreinigungen. Der Szintillator besteht aus PC mit 1.5 g/l gelöstem PPO. Wie sich bei eingehender Untersuchung der Bestrahlungskolben jedoch zeigt, liegt es nahe einige dieser Werte als obere Grenzen anzusehen. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht. Für die angegebenen Limites sind diese Fehler schon berücksichtigt.

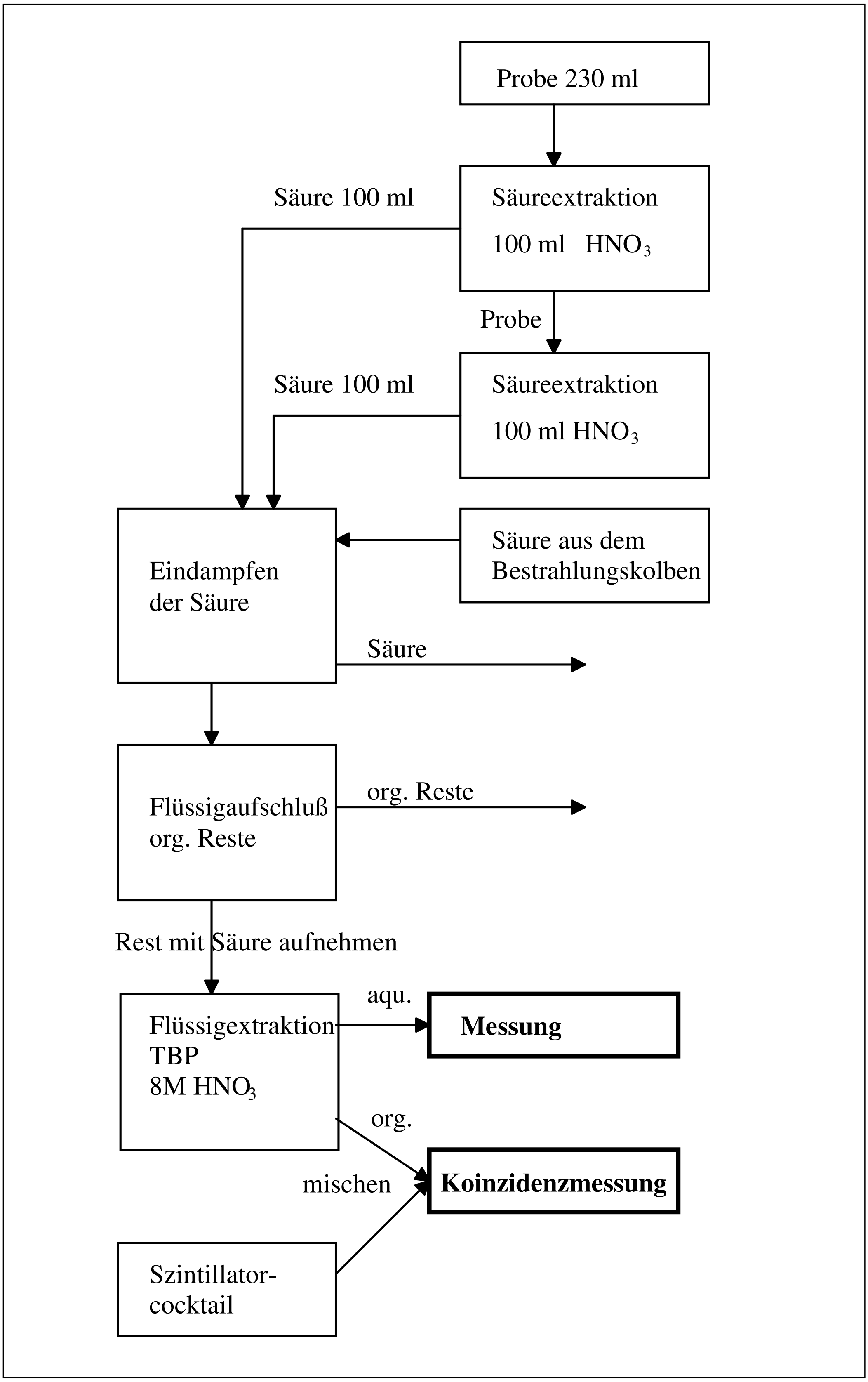
Dieser Analyse kommt wegen ihrer Relevanz für die CTF besondere Bedeutung zu, da diese Analyse eine obere Grenze für den Gehalt an Uran und Thorium geben kann. Diese Grenze läßt sich jedoch weiter verbessern, wenn es gelingt die kurzlebigen Isotope ($T_{1/2}$< 40h) zur Koinzidenzmessung von den Actinoiden zu trennen und die Rückhalteeffizienz des Aufschlusses zu steigern. Die Nachweisgrenze für Kalium läßt sich dabei wesentlich verbessern, wenn es gelingt das aktivierte Brom zur Analyse von Kalium abzutrennen.

9.2.7 Säureextraktion von bestrahlten Flüssigszintillatoren

Ein anderer Weg die aktivierten Isotope von der organischen Matrix zu separieren, ist die Flüssigextraktion. Um eine hohe Extraktionseffizienz zu erreichen und in organischen Komplexen gebundene Elemente zu extrahieren ohne jedoch die Matrix zu oxidieren, wird 5% Salpetersäure verwendet.

Zur Säureextraktion wird die bestrahlte Probe zusammen mit 100ml 5% Salpetersäure in einen 1000ml Scheidetrichter aus PFA gefüllt. Der Bestrahlungskolben wird mit 20ml PC nachgespült, um die im Bestrahlungskolben verbliebenen organischen Reste abzulösen. Diese 20ml Lösung werden ebenfalls in den Scheidetrichter gefüllt. Durch heftiges Schütteln des Scheidetrichters für 10 Minuten bildet sich eine Emulsion aus Säure und Flüssigszintillator. Die vollständige Separation der wäßrigen und organischen Phase tritt für die untersuchten Flüssigszintillatoren unterschiedlich schnell ein. So hat neben der Probenzusammensetzung auch die Bestrahlungszeit, also der Anteil langkettiger Kohlenwasserstoffe, einen Einfluß auf das Separationsverhalten. Während sich PXE (Phenyl-ortho-Xylylethan) nach einer Bestrahlungszeit von 100h innerhalb weniger Sekunden trennt, nimmt dieser Vorgang etwa 30 Minuten in Anspruch, wenn die PXE Probe nur 50 Stunden bestrahlt wurde. Für PC Proben die 100 Stunden bestrahlt wurden, erreicht man eine Separation der Phasen in etwa 30 Minuten.

Nach Trennung der beiden Phasen wird die Säure mit den in ihr gelösten Bestandteilen in einen Quarzkolben gefüllt. Die Säureextraktion wird mit 100ml 5% Salpetersäure wiederholt, um die in der Probe verbliebene Säure der ersten Extraktion aus der Probe so weit als möglich zurückzugewinnen und eine hohe Extraktionseffizienz zu erreichen. Währenddessen wird das in dem Bestrahlungskolben verbliebene PC unter einem leichten Luftstrom verdampft. Anschließend kann der Bestrahlungskolben mit 20ml 65% Salpetersäure auf einer Kochplatte für 10 Minuten ausgedämpft werden, um die an der Wand haftenden aktivierten Isotope zusammen mit der Probe analysieren zu können. Diese Säure wird zusammen mit den beiden Säureextrakten vorsichtig in einem Quarzkolben bis auf etwa 20ml eingedampft. Läßt man die verbliebene Lösung, die noch einige organische Reste enthält, abkühlen, kann man ihr eine Lösung aus 4ml Schwefelsäure und 10ml rauchender Salpetersäure zum daran anschließenden Flüssigaufschluß zusetzen. Die Schwefelsäure verhindert dabei, daß sich die Temperatur über 340°C erhöht, leichter flüchtige Bestandteile verflüchtigen und dient damit als Wärmepuffer während des Flüssigaufschlusses. Die Arbeitsschritte der Säureextraktion und des Flüssigaufschlusses sind in Figur 34 veranschaulicht.



34. Fig. Säureextraktion von Flüssigszintillatoren.

Die Lösung wird danach in dem Quarzkolben auf etwa 240°C erwärmt. Die verbliebenen organischen Bestandteile werden unter der tropfenweisen Zugabe von rauchender Salpetersäure soweit aufgeschlossen, bis sich die Lösung geklärt hat. Bei diesem Schritt wird gleichzeitig das aktivierte Brom entfernt und so die Aktivität der Probe, die bei den Messungen zum Eigenuntergrund beiträgt, erheblich reduziert. Das stark saure Milieu der Arbeitsschritte minimiert dabei auch die Adsorptionsverluste an den verwendeten Laborgefäßen aus PFA und Quarz.

Der Probe wird nun unter einem leichten Luftstrom bei 340°C die Schwefelsäure entzogen, bis auch im Hals des Quarzkolbens keine Säure mehr auskondensiert. Die Schwefelsäure muß dabei vollständig abgedampft werden, um bei der daran anschließenden Flüssigextraktion das TBP nicht zu zerstören.

Die Salze werden nach dem Abkühlen des Quarzkolbens mit 10ml 8 molarer Salpetersäure aufgenommen. Diese Lösung läßt sich schließlich in einem Scheidetrichter mit 5ml TBP flüssigextrahieren. Durch die Trennung in Actinoide und schwach an TBP gebundene Elemente kann man eine wesentliche Reduktion der interferierenden Isotope für die Messung der Actinoiden erreichen. Ein weiterer Vorteil von TBP ist die gute Lichtausbeute des TBP/Flüssigszintillatorgemisches, da nur noch unbedeutende Spuren von Säure in den Szintillatorcocktail gebracht werden, die sonst Szintillationseigenschaften beeinträchtigen.

In der wäßrigen Phase lassen sich so die Elemente nachweisen, die im Säure/TBP System ein geringes Löslichkeitsverhältnis D besitzen.

9.2.8 Tracerexperiment zur Ausbeutebestimmung bei der Säureextraktion

Die Extraktionseffizienz der Säureextraktion und die Ausbeute der Analyse wurden, wie bei der Trockenveraschung, mit einem Tracerexperiment für die Lösungsmittel PC und PXE überprüft. Zur Bestrahlung werden die Tracer der Elemente, für die die Ausbeute bestimmt werden soll, in einer Konzentration von etwa 10^{-8}g/g, dem Lösungsmittel zugesetzt. Die Elemente Uran, Thorium, Lanthan, Lutetium und Indium werden, um eine realitätsnahe Verunreinigung zu simulieren, mit der Organophosphorverbindung TBP komplexiert. Dies verhindert eine Adsorption der zugesetzten Spurenelemente vor der Bestrahlung an dem Bestrahlungskolben und führt zu einer konservativen Abschätzung der Extraktionseffizienz bei dem Schritt der Säureextraktion. Die Abschätzung ist konservativ, da auch nach der Bestrahlung der Tracerlösung komplexierfähiges TBP vorhanden ist, das möglicherweise die aktivierten Isotope während der Säureextraktion in der organischen Phase, dem bestrahlten Lösungsmittel, zurückhält. Durch eine verlängerte Extraktionsdauer für den Schritt der Säureextraktion, die bei den Tracermessungen 5 Minuten statt 10 Minuten bei den Analysen betrug, läßt sich die Extraktionseffizienz weiter verbessern[63] und somit ist die den Analysen zugrundegelegte Extraktionseffizienz höher als die gemessene.

Nach der Bestrahlung wird dem Bestrahlungskolben die Probe entnommen und dieser mit konzentrierter Salpetersäure ausgekocht. Die Probe wird, nach dem bereits beschriebenen Verfahren, säureextrahiert. Die wäßrige Phase dieser Säureextraktion und die Salpetersäure, mit der der Bestrahlungskolben ausgekocht wurde, werden analysiert. Der Anteil der Spurenelemente, die in diesen beiden Analyseschritten zu finden ist, bestimmt die Gesamtausbeute der Analyse. Die Effizienz der Säureextraktion sowie die Gesamteffizienz der Analyse ist für die beiden Lösungsmittel PC und PXE in folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Element	Auskochen	Säureextraktion		Extraktionseffizienz der Säureextraktion	Gesamtausbeute der Analyse
		wäßrige Phase	organische Phase		
U	83%	10%	7%	59%	93%
Th	79%	10%	11%	48%	89%
La	81%	13%	6%	64%	94%
Lu	> 82%	< 18%		-	> 82%
In	> 80%	< 20%		-	> 80%

21. Tab.Zusammenfassung der Rückhalte- und Extraktionseffizienz der Schritte einer Tracermessung. Das verwendete Lösungsmittel ist PC. Die zweite Spalte gibt den Anteil von Spurenelementen an, die sich durch das Auskochen des Bestrahlungskolbens der Analyse zuführen lassen; zusammen mit dem Anteil der Spurenelemente, die in der wäßrigen Phase der nachgewiesen werden können, erhält man die Gesamtausbeute der Analyse. Die Extraktionseffizienz der Säureextraktion konnte für Lu und In nicht bestimmt werden.

Element	Auskochen	Säureextraktion		Extraktionseffizienz der Säureextraktion	Gesamtausbeute der Analyse
		wäßrige Phase	organische Phase		
U	51%	44%	< 5%	> 89%	> 95%
Th	68%	15%	17%	46%	83%
La	61%	20%	19%	52%	81%
Lu	> 60%	< 40%		-	> 60 %

22. Tab.Zusammenfassung der Rückhalte- und Extraktionseffizienz der Schritte einer Tracermessung. Das verwendete Lösungsmittel ist PXE. Die zweite Spalte gibt den Anteil von Spurenelementen an, die sich durch das Auskochen des Bestrahlungskolbens der Analyse zuführen lassen; zusammen mit dem Anteil der Spurenelemente, die in der wäßrigen Phase der nachgewiesen werden können, erhält man die Gesamtausbeute der Analyse. Die Extraktionseffizienz der Säureextraktion konnte für Lu nicht bestimmt werden.

Aus den Daten der Tracermessungen ersieht man, daß bereits mit dem Auskochen des Bestrahlungskolbens mehr als die Hälfte der Spurenelemente einer Analyse zugeführt werden können. Ein weiterer Teil der Spurenelemente läßt sich mit einer Säureextraktion aus dem Lösungsmittel entfernen, so daß man für Uran, Thorium und Lanthan Geamtausbeuten der Analyse von über 80% erreicht. Für alle anderen, in organischen Lösungen schwer komplexierbaren Elemente, wird den folgenden Analysen eine Gesamtausbeute von 100% zugrundegelegt.

9.2.9 Analyse von PC-PPO Szintillator aus der CTF

Der Szintillator auf Pseudocumolbasis der CTF läßt sich nach dem beschriebenen Verfahren säureextrahieren. Mit Hilfe der Extraktionsverfahren kann man eine Nachweisgrenze im günstigsten Fall von $3 \cdot 10^{-16}$ g/g für Uran und $5 \cdot 10^{-15}$ g/g für Thorium erreichen, wenn es gelingt, den Untergrund für diese Messung gut abzutrennen. Diese gemessenen Werte dürften jedoch nicht dem Elementgehalt der Probe entsprechen, da aus den schon genannten Überlegungen der Blindwert der Messung darüber liegen dürfte.

Element	Konzentration [g/g]
U	$2 \cdot 10^{-15}$
Th	$< 1 \cdot 10^{-14}$
K	$7 \cdot 10^{-11}$
La	$3 \cdot 10^{-14}$
Sm	$4 \cdot 10^{-15}$
Rb	$< 2 \cdot 10^{-12}$
Cd	$< 7 \cdot 10^{-13}$
In	$< 2 \cdot 10^{-12}$
Lu	$< 5 \cdot 10^{-14}$
Na	$7 \cdot 10^{-11}$
W	$2 \cdot 10^{-13}$
Cr	$5 \cdot 10^{-12}$
Zn	$3 \cdot 10^{-10}$

23. Tab. In dem CTF Szintillator gemessene Elementverunreinigungen. Die Probe wurde der CTF am 2. 12. 1995 entnommen. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht. Für die angegebenen Limites sind diese Fehler schon berücksichtigt.

Dieses Problem macht sich besonders beim Nachweis von Kalium bemerkbar, das vor allem in den Bestrahlungskolben aber auch in den PFA Flaschen, die zum Probentransport verwendet werden, in meßbarer Konzentration vorhanden ist. Die Werte, die für diese Elemente gemessen werden, sind nahe dem abgeschätzten Blindwert des Analyseverfahrens und dürften deswegen obere Grenzen für die Spurenverunreinigungen im untersuchten CTF Szintillator sein.

9.2.10 Analyse von PXE mittels Säureextraktion

Im Laufe der Messungen wurde die Bestrahlungszeit für PXE Proben schrittweise von 15 Minuten auf 100 Stunden erhöht, wobei die Bestrahlungszeit von Bestrahlung zu Bestrahlung verdoppelt wurde. Zur Analyse von PXE mittels Säureextraktion erweist es sich als günstig, eine Bestrahlungszeit von 100 Stunden auszuschöpfen, da dies das Trennverhalten der organischen und wäßrigen Phase soweit verbessert, daß die Phasen nach einer Säureextraktion innerhalb einer Minute vollständig separieren. Dies reduziert den in der organischen Phase verbliebenen Anteil von Säure, was der Extraktionsausbeute und der Genauigkeit zugute kommt.

Element	Konzentration [g/g]
U	$5\cdot10^{-15}$
Th	$< 6\cdot10^{-15}$
K	$6\cdot10^{-10}$
La	$3\cdot10^{-13}$
Sm	$2\cdot10^{-14}$
Rb	$< 2\cdot10^{-11}$
Cd	$< 3\cdot10^{-12}$
In	$< 3\cdot10^{-12}$
Lu	$< 3\cdot10^{-15}$
Na	$2\cdot10^{-9}$
W	$4\cdot10^{-13}$
Cr	$9\cdot10^{-12}$
Zn	$3\cdot10^{-10}$

24. Tab. In PXE gemessene Elementverunreinigungen. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht. Für die angegebenen Limites sind diese Fehler schon berücksichtigt.

Das zur Bestimmung des Spurengehaltes verwendete PXE stammt direkt vom Hersteller, der die Proben in Braunglasflaschen versandte. Trotz einer Lagerungsdauer von etwa zwei Monaten kann nur für Kalium und Natrium eine Konzentration gemessen werden, die sich vom Blindwert der Messung unterscheidet. Die geringe Löslichkeit metallischer Verunreinigungen in organischen Lösungsmitteln hat die verhältnismäßig niedrige Konzentration dieser beiden Elemente zur Folge, die in einer Konzentration von größer 10^{-4}g/g in Silikatglas zu finden sind[64].

9.2.11 Analyse von wasserextrahiertem PXE-TP Szintillator

Um vor dem Test eines PXE-TP Szintillators in der CTF eine Vorstellung von den darin enthaltenen Spurenelementen zu gewinnen und eine mögliche Wasserextraktion auf ihre Effizienz zu überprüfen, wurden mehrere Analysen eines wasserextrahierten Szintillators durchgeführt.

Dazu wird TP in einer Konzentration von 4g/l in PXE gelöst. Dies ist eine Zusammensetzung, die auch für einen BOREXINO Szintillator in Frage kommt, wobei die Konzentration von 4g/l nahe der maximalen Löslichkeit von TP in PXE ist.

Die Effizienz der Wasserextraktion läßt sich im Labor für einen Flüssigszintillator gut überprüfen. Dazu werden etwa 300ml PXE mit 500ml Reinstwasser in einen PFA-Scheidetrichter gefüllt und zehn Minuten kräftig geschüttelt, nachdem das Wasser und Lösungsmittel eine homogene Emulsion gebildet haben. Nachdem sich die beiden Phasen getrennt haben kann man das Wasser abscheiden. Diesen Vorgang wiederholt man, um das im Lösungsmittel verbliebene Wasser der ersten Extraktion soweit als möglich zu entfernen. Die derart vorbereitete Probe wird unmittelbar in den Bestrahlungskolben gefüllt.

Element	Konzentration [g/g]	Konzentration [g/g]	Konzentration [g/g] Säureextr.	Konzentration [g/g] ohne Extraktion
U	$3\cdot10^{-14}$	$2\cdot10^{-14}$	$1\cdot10^{-14}$	-
Th	$4\cdot10^{-13}$	$< 2\cdot10^{-14}$	$8\cdot10^{-15}$	-
K	$6\cdot10^{-11}$	$1\cdot10^{-10}$	$< 2\cdot10^{-11}$	$4\cdot10^{-10}$
La	$2\cdot10^{-12}$	$5\cdot10^{-14}$	$4\cdot10^{-14}$	-
Sm	$2\cdot10^{-13}$	$3\cdot10^{-15}$	$8\cdot10^{-15}$	-
Rb	$< 5\cdot10^{-12}$	$< 2\cdot10^{-12}$	$< 7\cdot10^{-13}$	-
Cd	$< 2\cdot10^{-12}$	$< 7\cdot10^{-13}$	$< 5\cdot10^{-13}$	-
In	$< 5\cdot10^{-12}$	$< 2\cdot10^{-12}$	$< 8\cdot10^{-13}$	-
Lu	$< 3\cdot10^{-14}$	$< 2\cdot10^{-15}$	$< 7\cdot10^{-16}$	-
Na	$6\cdot10^{-11}$	$1\cdot10^{-10}$	$9\cdot10^{-11}$	$8\cdot10^{-10}$
W	$8\cdot10^{-13}$	$6\cdot10^{-13}$	$1\cdot10^{-12}$	-
Cr	$4\cdot10^{-11}$	$3\cdot10^{-11}$	$1\cdot10^{-11}$	-
Zn	$2\cdot10^{-10}$	$5\cdot10^{-10}$	$9\cdot10^{-11}$	-
Fe	$4\cdot10^{-10}$	$4\cdot10^{-10}$	$1\cdot10^{-10}$	-
Co	$1\cdot10^{-12}$	$7\cdot10^{-13}$	$1\cdot10^{-12}$	-

25. Tab.In wasserextrahierter PXE-TP Lösung gemessene Elementverunreinigungen. Die Werte der letzten Spalte entsprechen dem Natrium und Kalium Gehalt des vor der Wasserextraktion in PXE gelösten ungereinigten TP bei einer Konzentration von 4g/l. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht. Für die angegebenen Limites sind diese Fehler schon berücksichtigt.

Man hat nun die Möglichkeit, einige Parameter dieser Reinigungsmethode zu verändern. Zum einen läßt sich, soweit man nicht durch die Sensitivität des Analyseverfahrens begrenzt ist, die Abhängigkeit der Reinigungseffizienz von der Temperatur und dem pH-Wert untersuchen. Aus diesem Grund wurde in einer der Extraktionen statt Reinstwasser 1% Salpetersäure zur Extraktion verwendet. Die Extraktion mit dieser Säure läßt aber keine systematische Verbesserung der Reinigungseffizienz gegenüber der Extraktion mit Reinstwasser erkennen.

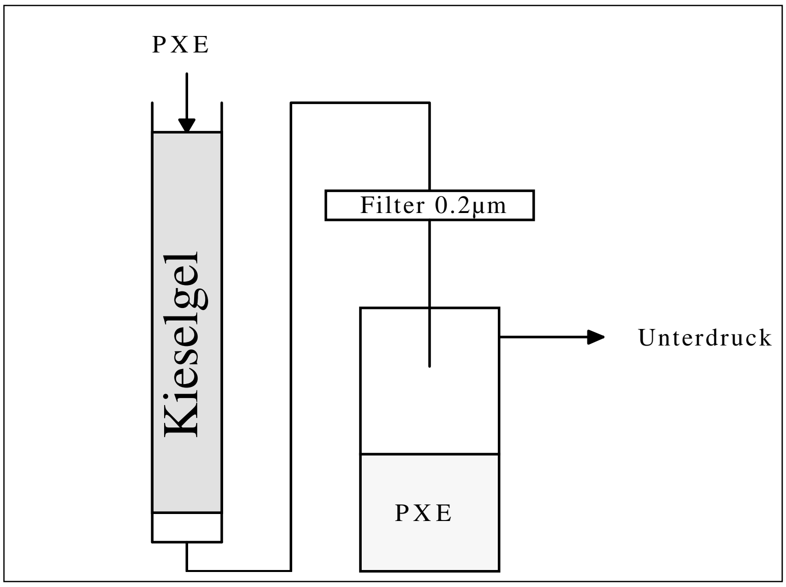
Die Säureextraktion der bestrahlten PXE-TP Lösung unterscheidet sich nicht von dem Vorgehen bei reinem PXE. Auffällig ist, daß nach dem Flüssigaufschluß der organischen Reste bei PXE-TP Proben ein makroskopischer Salzrückstand in dem Quarzkolben zurückbleibt, der sich jedoch leicht mit 8 molarer Salpetersäure zur weiteren Extraktionsanalyse aufnehmen läßt.

Beim Vergleich der drei Messungen fallen die Werte von Thorium, Lanthan und Samarium der ersten Messung auf, deren Konzentrationen sich von den der anderen Messungen um fast zwei Größenordnungen unterscheiden. Die gemessene Konzentration dieser Elemente könnte auf eine Kontamination des TP während der Probenentnahme des Wellenlängenschiebers oder auf eine Kontamination, während der Flüssigextraktion, vor der Bestrahlung zurückzuführen sein.

Für die Konzentration von Uran kann mit der Wasserextraktion nur ein Niveau von $1 \cdot 10^{-14}$g/g für die PXE-TP Lösung erreicht werden, das sich deutlich vom Blindwert der Messung unterscheidet und damit zwei Größenordnungen über dem von BOREXINO geforderten liegt. Die Konzentration liegt damit bei mehr als dem Doppelten der in PXE nachweisbaren Konzentration und könnte durch das verwendete TP im Szintillator gelöst worden sein, dem die Verunreinigungen durch eine Wasserextraktion nur unvollständig entzogen worden sind.

9.2.12 Analyse von säulengereinigtem PXE-TP Szintillator

Eine mögliche Reinigung von PXE mit gelöstem TP besteht in der Säulenextraktion mit Kieselgel oder Aluminiumoxid als Adsorber. TP eignet sich für dieses Reinigungsverfahren als Wellenlängenschieber, da es nicht wie andere Wellenlängenschieber an der Säule adsorbiert wird.



35. Fig. Schematischer Aufbau zur Säulenreinigung der PXE-TP Lösung[65].

Der hier beschriebene Versuchsaufbau besteht aus einer Chromatographiesäule, die bei einem Durchmesser von 30mm, 220mm hoch mit Kieselgel gefüllt ist. Das verwendete Kieselgel besitzt eine Porengröße von 60Å mit einer Korngröße des Säulenmaterials von 70µm - 230µm. Die Fritte im unteren Teil der Säule ist dabei mit einem Zellulosefilter abgedeckt. Bevor die PXE-TP Lösung in die zur Unterdruckfiltration verwendete Glasflasche gelangt, durchläuft die Lösung einen Teflonfilter mit einer Porengröße von 0.2µm. In der Glasflasche wird die Lösung gesammelt und unmittelbar danach in den Bestrahlungskolben abgefüllt. In dieser Konfiguration kann etwa 1l PXE je Stunde durch die Säule gefiltert werden.

Element	Konzentration [g/g]
U	$1\cdot10^{-14}$
Th	$< 3\cdot10^{-14}$
K	$2\cdot10^{-10}$
La	$6\cdot10^{-14}$
Sm	$4\cdot10^{-15}$
Rb	$< 2\cdot10^{-12}$
Cd	$< 6\cdot10^{-13}$
In	$< 1\cdot10^{-12}$
Lu	$< 2\cdot10^{-15}$
Na	$1\cdot10^{-10}$
W	$2\cdot10^{-13}$
Cr	$5\cdot10^{-12}$
Zn	$1\cdot10^{-9}$
Fe	$1\cdot10^{-10}$
Co	$3\cdot10^{-13}$

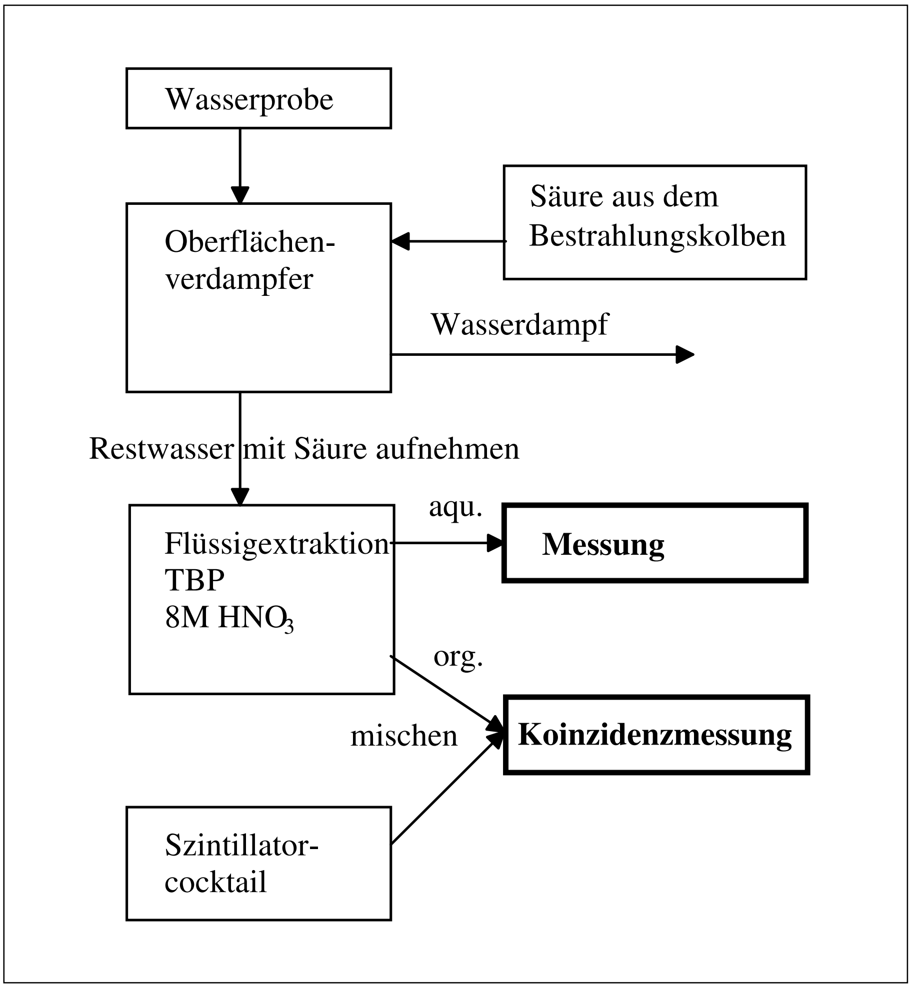
26. Tab.Gemessene Elementkonzentrationen in säulengereinigtem PXE-TP. Die TP Konzentration in PXE beträgt 4g/l. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht. Für die angegebenen Limites sind diese Fehler schon berücksichtigt.

Die Rekontamination der Lösung durch die Säule kann über den Natriumgehalt der Lösung abgeschätzt werden, da die Natriumkonzentration des verwendeten Kieselgels bei etwa 10^{-4}g/g liegt. Die in der gefilterten Lösung gemessene Natriumkonzentration von 10^{-10}g/g könnte sogar der Blindwert der Messung sein und liefert somit keinen Hinweis auf eine Kontamination der Lösung durch das in der Säule gebundene Natrium. Die in dem säulengereinigtem PXE-TP gemessene Urankonzentration, mit $1\cdot10^{-14}$g/g über dem Blindwert, zeigt, daß diese Art der Reinigung für den Einsatz in BOREXINO verbessert werden muß. Die gemessene Konzentration kann dabei entweder durch eine unvollständige Reinigung der PXE-TP Lösung oder durch eine Kontamination der zur Säulenreinigung verwendeten Laborgefäße zustandegekommen sein.

9.3 Analyse von Reinstwasser

Die Analyse von Reinstwasser auf seine Spurenelemente gestaltet sich, vergleicht man den Aufwand mit der Analyse organischer Lösungsmittel, sehr einfach.

Das zu analysierende Reinstwasser kann direkt aus der Subboilinganlage in den Bestrahlungskolben destilliert werden. Die Subboilinganlage besteht im wesentlichen aus einem Oberflächenverdampfer der das Wasser unterhalb des Siedepunktes in die Gasphase überführt und somit die Aerosolbildung unterbindet. Der Wasserdampf kondensiert an einem Kühlfinger und tropft von dort aus in einen Vorratsbehälter, der zur hier beschriebenen Analyse gegen den Bestrahlungskolben ausgetauscht wird.



36. Fig. Analyse von Reinstwasser.

Nach der Bestrahlung, die zeitlich nicht durch Radiolyseeffekte limitiert ist, wird der Inhalt des Bestrahlungskolbens in eine PFA Abdampfschale gefüllt. Der Bestrahlungskolben wird 10 Minuten mit 20ml 65% Salpetersäure ausgedämpft. Vorsichtig werden die 250ml Wasser und die Säure aus dem Bestrahlungskolben mit einer Infrarotlampe bis auf ca. 2ml eingedampft, ohne die Lösung zum Sieden zu bringen. Die in der Abdampfschale verbliebene Säure wird mit 10ml 8 molarer Salpetersäure aufgenommen und zusammen mit 5ml TBP in einen PFA Scheidetrichter gefüllt. In dem Scheidetrichter wird die Lösung durch kräftiges Schütteln flüssigextrahiert und nach der Separation der Phasen in den wäßrigen und den organischen Teil getrennt. Die wäßrige Phase kann direkt auf Spuren von Elementen untersucht werden, die nicht oder nur schwach an den TBP Komplex gebunden sind. Die organische Phase kann wiederum mit einem Szintillatorcocktail vermischt werden und mittels verzögerter β^{-}–γ-Koinzidenz und mit β^{-}–γ-Koinzidenz kann der Gehalt an Actinoiden bestimmt werden.

Element	Konzentration [g/g]
U	$4 \cdot 10^{-15}$
Th	$2 \cdot 10^{-15}$
K	$2 \cdot 10^{-10}$
Na	$9 \cdot 10^{-11}$
Cr	$4 \cdot 10^{-12}$
W	$5 \cdot 10^{-14}$
Co	$3 \cdot 10^{-13}$
Zn	$3 \cdot 10^{-11}$
Sb	$5 \cdot 10^{-13}$
La	$4 \cdot 10^{-14}$
Sm	$4 \cdot 10^{-15}$
Rb	$< 9 \cdot 10^{-13}$
Cd	$< 4 \cdot 10^{-13}$
In	$< 5 \cdot 10^{-13}$
Lu	$< 6 \cdot 10^{-16}$

27. Tab.In Reinstwasser gemessene Spurenelemente. Der Wert für Thorium liegt gerade an der Nachweisgrenze wobei der Wert mit einem 1σ Fehler vom Faktor 2 behaftet ist, während Uran deutlich über der Nachweisgrenze dieser Messung von $2.5 \cdot 10^{-16}$ g/g liegt. Durch Migration von Elementverunreinigungen aus dem Bestrahlungskolben in die Probe dürften die Werte einiger Elemente jedoch obere Grenzen für den Spurengehalt im Wasser sein; auch der Eintrag von Uran bewegt sich dabei möglicherweise in einem Bereich der einer Konzentration von umgerechnet 10^{-15}g/g entspricht. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht. Für die angegebenen Limites sind diese Fehler schon berücksichtigt.

Die niedrige Konzentration von Spurenelementen in Wasser ist insofern wichtig, als dieses Wasser zur Reinigung von Bestrahlungsgefäßen benutzt wird und bei diesem Schritt auch die Adsorption der im Wasser enthaltenen Spurenelemente an der Wand des Bestrahlungsgefäßes von Bedeutung ist. Auch für eine Extraktionsanalyse mit Wasser ist es wichtig, den Gehalt an Spurenelementen für Abschätzung der Blindwerte der Analyse zu kennen.

9.4 Analyse von Wellenlängenschiebern

9.4.1 Bestrahlungsverfahren

Die Aktivierung von Wellenlängenschiebern, die bei Raumtemperatur in kristalliner Form vorliegen, erfolgte im Rohrpostsystem des FRM wobei Probenmengen von 1.5g bis zu einer Stunde bestrahlt werden konnten. Die Bestrahlungsmenge und Bestrahlungszeit waren durch Radiolyseeffekte der Proben, im vorliegenden Fall Kohlenwasserstoffe, begrenzt. Die Proben werden zur Bestrahlung in ein 10ml Zentrifugenröhrchen aus PPCO verpackt, das dem Drukkaufbau durch freigesetzten Wasserstoff standhält. Zusätzlich wird das Zentrifugenröhrchen in PE Folie verschweißt, bevor die Probe in das Rabbit gesteckt wird.

Nach der Bestrahlung können dem Zentrifugenröhrchen die deutlich verfärbten Proben zur weiteren Analyse entnommen werden. Die sonst weißen Wellenlängenschieber PPO und TP sind nach einstündiger Bestrahlung gelblich bis grünlich verfärbt.

9.4.2 Flüssigaufschluß von Wellenlängenschiebern

Um nach der Bestrahlung eines Wellenlängenschiebers elementselektive Trennungsverfahren einsetzen zu können, ist es in der Regel notwendig, die aktivierten Isotope in wäßrige Lösung zu bringen. Dazu muß die Kohlenstoffmatrix der Probe durch Aufschluß entfernt werden. Für die untersuchten pulverförmigen Proben hat sich das Verfahren des Naßaufschlusses als gangbarer Weg erwiesen. So gab unter anderem die quantitative Analyse von Kalium den Ausschlag, diesen Aufschluß zu wählen, um hohe Temperaturen bei der Oxidation der Kohlenstoffmatrix zu umgehen, die beispielsweise bei einer Trockenveraschung auftreten und die Rückhalteeffizienz soweit verschlechtern kann, daß eine quantitative Analyse von Kalium nicht mehr möglich ist.

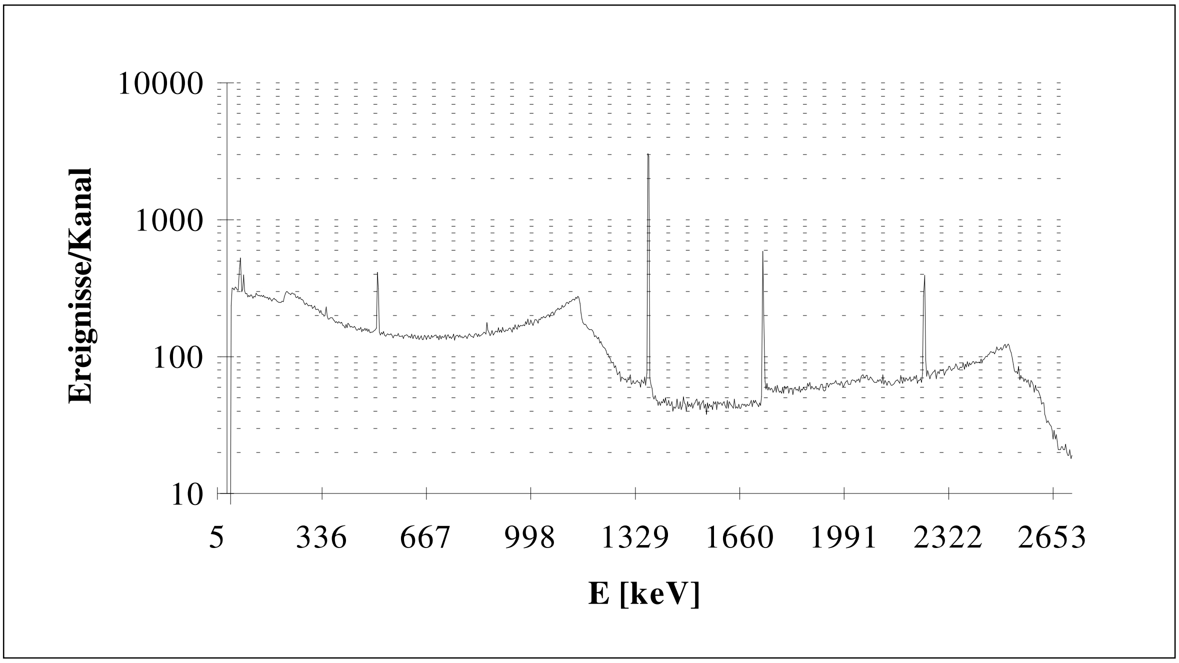
Dieses Problem läßt sich bei einem Flüssigaufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure umgehen, da die dabei auftretende Temperatur unterhalb des Siedepunktes von Schwefelsäure bei 338°C liegt. Bei dem Aufschluß mit rauchender Salpetersäure ohne den Zusatz von H_2SO_4 ist dies wie beim Trochenaufschluß nicht gegeben, da die Aufschlußreaktion teilweise unkontrolliert abläuft und makroskopisch Kohlenstoffreste freisetzt.

Zum Flüssigaufschluß wird die bestrahlte Probe von etwa 1g in einem 500ml Rundkolben aus Quarz mit 4ml H_2SO_4 vermengt und unter der Zugabe von 1ml rauchender HNO_3 auf ca. 240°C erhitzt. Der heißen Schwefelsäure wird bei gleichbleibender Temperatur tropfenweise rauchende HNO_3 zugesetzt, bis die Lösung völlig klar ist und organische Reste vollständig oxidiert sind. Die so geklärte Lösung wird bei 340°C vorsichtig bis zur Trockne eingedampft. Dabei ist darauf zu achten, daß der Kolben gegen Ende dieses Prozesses gleichmäßig erwärmt wird, um einer Kondensation von Schwefelsäureresten am Kolbenhals vorzubeugen, ohne den Kolben stärker als erforderlich zu erhitzen. Die in dem Quarzkolben verbliebenen Salze können nun mit einer Mineralsäure aufgenommen werden, die um die Reste vollständig zu lösen, mindestens zehn Minuten in dem Kolben belassen wird.

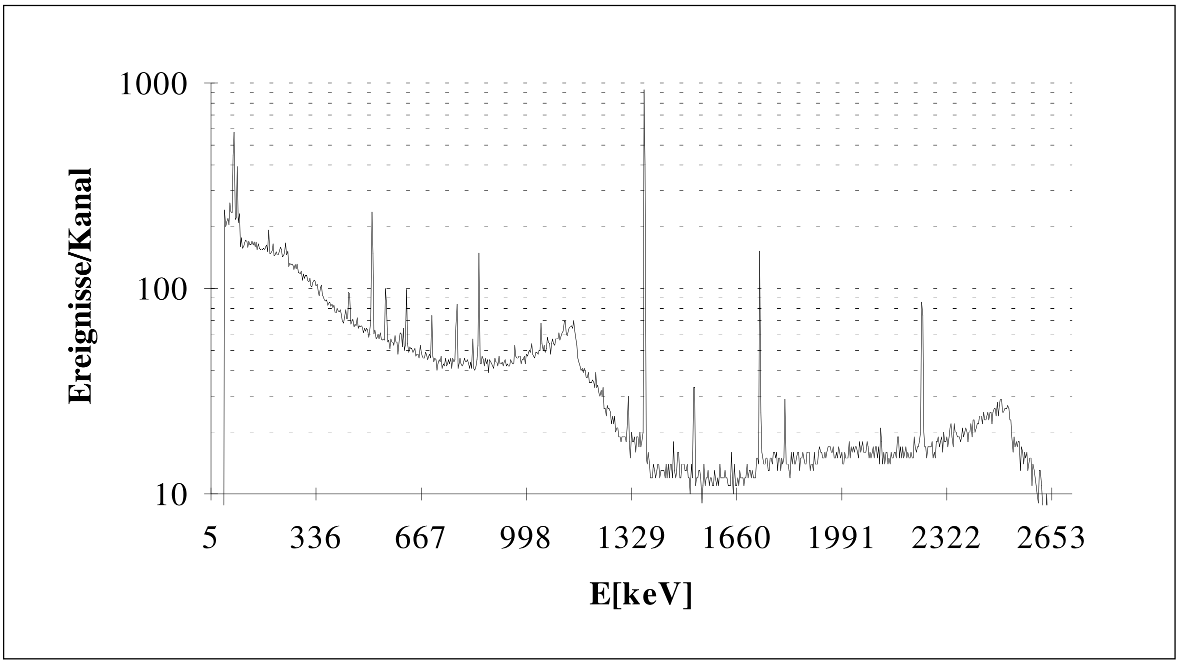
9.4.3 Reduktion des Eigenuntergrunds durch Extraktion

Die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse von Wellenlängenschiebern ist in ihrer Sensitivität vor allem durch das interferierende Natrium mit seinem Isotop ^{24}Na begrenzt. Natrium, aufgrund seiner guten Aktivierbarkeit und seiner γ-Linien bei 1368keV und 2754keV, die unter einem Verzweigungsverhältnis von 100% emittiert werden, ist ein häufig auftretendes Störnuklid. Das mit einer Halbwertszeit von 15.02h kurzlebige Isotop überdeckt durch den von ihm verursachten Comptonuntergrund die Aktivitäten anderer Nuklide im Energiespektrum. Deshalb ist es für eine eingehende Analyse notwendig, diese Störaktivität von der Probe abzutrennen. Gelingt eine selektive Abtrennung von Natrium, kann man sowohl den Natriumgehalt vor einer Trennung als auch andere Aktivitäten nach der Trennung mit hoher Empfindlichkeit messen. Für einen selektiven Absorber von aktiviertem ^{23}Na, der sich als Säulenmaterial einsetzen läßt, eignet sich hydratisiertes Antimonpentoxid (HAP)[66]. HAP dient dabei als selektiver Absorber für Natrium in wäßriger Lösung. Da eine Abtrennung von ^{24}Na aus einem bestrahlten Wellenlängenschieber, also einem Festkörper, nur aus einer wäßrigen Lösung erfolgen kann, muß dieser zuvor dem beschriebenen Flüssigaufschluß unterzogen werden. Die nach dem Aufschluß in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung vorliegende Probe kann anschließend mittels einer HAP Säulenextraktion von der ^{24}Na Aktivität befreit werden. Wie Girardi et al. berichten, wird aus 6M HCl und 12M HCl neben Na^{I} nur Ta^{V} im Sorptionsmittel zurückgehalten, während Pa^{V} und Np^{IV} im Eluat qualitativ nachzuweisen sind. Mit dem Radiotracer ^{42}K konnte dieses Verhalten auch für 10M HNO_3 beobachtet werden.

Zur Säulenextraktion wird HAP 20mm hoch in eine Glassäule mit 4mm Innendurchmesser zwischen zwei Stopfen aus Quarzwolle eingefüllt. Der flüssigaufgeschlossene Wellenlängenschieber wird anschließend mit 30ml 10M HCl aufgenommen und in die HAP Säule gefüllt. Sobald das Eluat die Säule durchlaufen und sich vollständig in der Meßküvette gesammelt hat, wird die Säule mit weiteren 30ml 10M HCl nachgespült. Das gesamte Eluat in der Meßküvette kann nun fast ohne störende ^{24}Na Interferenz gemessen werden. Das Adsorptionsvermögen von HAP ist in zwei Figuren veranschaulicht. Ein Vergleich der gemessenen Raten vor und nach der Säulenextraktion zeigt, daß für diese Probe eine Reduktion des Untergrunds auf etwa 10^{-3} erreicht werden konnte.



37. Fig. γ-Spektrum eines bestrahlten Wellenlängenschiebers vor der Extraktion mit HAP nach einer Meßzeit von 300s. Im Spektrum sind nur die Linien von ^{24}Na mit den dazugehörenden Summen- und Escapelinien zu sehen.



38. Fig. γ-Spektrum eines bestrahlten Wellenlängenschiebers nach der Extraktion mit HAP. Nach der Extraktion sind die Linien von Br, Zn, K, Mn bei einer Meßzeit von 67900s im Spektrum nachzuweisen.

9.4.4 Elementverunreinigungen in Wellenlängenschiebern

Ohne einen Flüssigaufschluß durchzuführen wurden zunächst einige der Wellenlängenschieber auf Spurenverunreinigungen untersucht. Neben dem PPO, das bislang mit einer Konzentration von 1.5g/l Pseudocumol in der CTF verwendet wurde, wurden auch Analysen des Wellenlängenschiebers TP (para-Terphenyl) und des sekundären Wellenlängenschiebers MSB durchgeführt. TP bietet gegenüber PPO den Vorteil, daß dieser Wellenlängenschieber nicht an Kieselgel oder Aluminiumoxid adsorbiert wird, das zur Reinigung des Szintillators als Säulenmaterial eingesetzt werden könnte[67].

	PMP	PPO	TP	TP	MSB	MSB
Hersteller	Merck	Fluka	Monsanto	NE	Aldrich	NE
K	$4\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$
Na	$3\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-7}$
Mn	$1\cdot10^{-8}$	-	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-8}$	$7\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-8}$
Zn	-	-	$2\cdot10^{-6}$	-	$5\cdot10^{-6}$	$9\cdot10^{-7}$
Br	$2\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$	-	$4\cdot10^{-8}$	$4\cdot10^{-9}$
Th	-	-	$3\cdot10^{-8}$	-	-	-

28. Tab.Elementverunreinigungen von Wellenlängenschiebern verschiedener Hersteller. Die Elementkonzentrationen sind in g/g angegeben. Zum Vergleich sind hier auch die Ergebnisse für PMP und PPO angegeben[68]. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht. Für die angegebenen Limites sind diese Fehler schon berücksichtigt.

Der Gehalt an Kalium von ungereinigten Wellenlängenschiebern liegt also fast vier Größenordnungen über dem von BOREXINO geforderten. Innerhalb der Hersteller gibt es zwar eine Schwankungsbreite von etwa einer Größenordnung im Kaliumgehalt, doch weist keiner der untersuchten primären Wellenlängenschieber eine Konzentration von $2\cdot10^{-12}$ im Kaliumgehalt auf, die wünschenswert wäre, um den Wellenlängenschieber direkt im Szintillator zu lösen.

9.4.5 Wasserextraktion zur Reinigung von para-Terphenyl

Da para-Terphenyl eine maximale Löslichkeit von etwa 4 g/l in den für BOREXINO diskutierten Flüssigszintillatoren besitzt, ist eine Wasserextraktion des im Szintillator gelösten Wellenlängenschiebers schwierig. Zum einen müßten auf diesem Wege für BOREXINO fast 300t Szintillator gereinigt werden, der zwangsläufig mit einer großen Oberfläche in Berührung käme, zum anderen ist das Volumenverhältnis für eine Flüssigextraktion wesentlich ungünstiger als es in dem System PPO/Pseudocumol der Fall ist.

Ziel dieses Versuchs war es, die Reinigungseffizienz für eine direkte Wasserextraktion der Wellenlängenschiebers zu untersuchen.

Der pulvrige Wellenlängenschieber wird dazu nicht in einem Lösungsmittel gelöst, sondern als Feststoff mit Reinstwasser vermengt und durch zwanzigminütiges Schütteln gereinigt. Anschließend wird der Suspension das Wasser durch Filtration entzogen. Als Filter läßt sich eine, sonst für die Aufzucht von Zellkulturen verwendete Filtereinheit einsetzen, die mit einem Unterdruckanschluß und einem Zellulosefilter von 0.2µm Porengröße versehen ist. Das in dem Wellenlängenschieber nach der Unterdruckfiltration verbliebene Restwasser wird in einem Exsikkator verdampft. Dies verhindert, daß die Probe mit möglicherweise verunreinigten Oberflächen in Berührung kommt und erleichtert es, die Masse der Probe genau zu bestimmen.

Zur Bestrahlung wird die Probe für eine Stunde einem Neutronenfluß von $1.2\cdot10^{13}\mathrm{cm}^{-2}\mathrm{s}^{-1}$ ausgesetzt. Anschließend kann man durch den zuvor beschriebenen Flüssigaufschluß des bestrahlten Pulvers vorhandene Verunreinigungen in Lösung bringen und ^{24}Na abtrennen, das auch bei gereinigtem para-Terphenyl den dominanten γ-Untergrund liefert.

Element	gereinigtes para-Terphenyl [g/g]	ungereinigtes para-Terphenyl [g/g]
U	$<5\cdot10^{-11}$	-
Th	$<2\cdot10^{-10}$	-
K	$2\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-7}$
Au	$5\cdot10^{-11}$	-
Mn	$2\cdot10^{-9}$	$6\cdot10^{-9}$
Co	$1\cdot10^{-9}$	-
Zn	$7\cdot10^{-8}$	-
Cr	$3\cdot10^{-8}$	-
Mo	$2\cdot10^{-9}$	-
W	$8\cdot10^{-12}$	-
Fe	$2\cdot10^{-7}$	-
Na	-	$2.0\cdot10^{-7}$

29. Tab. Analyse von einfach wasserextrahiertem para-Terphenyl. Die Konzentration von Natrium ist nur für das ungereinigte para-Terphenyl angegeben. Zur Unterdrückung des Untergrunds in der Messung des gereinigten para-Terphenyls ist die Konzentration von ^{24}Na auf den 10^{-4} Teil gesenkt. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht. Für die angegebenen Limites sind diese Fehler schon berücksichtigt.

Mit dieser Methode läßt sich zwar eine Reduktion der Konzentration von Kalium um etwa eine Größenordnung erzielen, doch bedarf es einer weiteren Verbesserung von fast vier Größenordnungen, um das Verfahren für die Reinigung von Wellenlängenschiebern einzusetzen. Der nächste Schritt wäre eine mehrfache Wasserextraktion mit Reinstwasser, um die in dem Pulver nach der Filtration verbliebene Wassermenge und die darin enthaltenen Ionen weiter zu reduzieren. Mit diesem Verfahren kann möglicherweise nur die Oberfläche der TP-

Kristallite gereinigt werden, nicht jedoch die gesamte Menge des Wellenlängenschiebers. Dies könnte eine Erklärung für die begrenzte Reinigungseffizienz des Verfahrens sein.

9.4.6 Destillation von para-Terphenyl

Will man die Frage klären, ob sich TP durch Destillation reinigen läßt, kann man eine Analyse des destillierten TP durchführen und das Destillat mit dem Ausgangsmaterial vergleichen. Dazu wird TP in einem Rundkolben verflüssigt und vorsichtig abgedampft. Das am Kolbenhals in großen Kristallen rekondensierte TP läßt sich nun in ein Bestrahlungsgefäß füllen.

Element	Destillat	Ausgangsmaterial
K	$5\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-6}$
Na	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$

30. Tab. In destilliertem TP gemessene Elementkonzentrationen. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht.

Nach der Bestrahlung wird die pulverförmige Probe aus dem Bestrahlungsgefäß in die Meßküvette umgefüllt und ohne weiteren Aufschluß auf die enthaltenen Spurenelemente vermessen. Die Reduktion des Kaliumgehaltes um den Faktor 6 ist also nicht ausreichend, wenn man eine Kaliumkonzentration von 10^{-12}g/g anstrebt und macht eine weitere Reinigung des Wellenlängenschiebers unumgänglich.

9.4.7 Analyse von wasserextrahiertem PPO

Die hohe Löslichkeit von PPO in PC erlaubt es, die Flüssigbestrahlungseinrichtung zur Analyse von PPO mit der für BOREXINO geforderten Sensitivität einzusetzen. Gegenüber dem in der CTF eingesetzten PC-PPO Szintillator ist es möglich PC mit einer 100-fach höheren Konzentration PPO zu beladen. Auf diesem Weg lassen sich bis zu 25g PPO in 250ml PC gelöst, 50 Stunden lang bestrahlen. Die durch das verwendete PC verursachten Blindwerte lassen sich leicht abschätzen, da es für dessen Gehalt an Spurenelementen obere Grenzen gibt.

Um nun die Konzentration von Spurenelementen des in der CTF eingesetzten PPO abschätzen zu können, wird eine Wasserextraktion von in PC gelöstem PPO im Labor durchgeführt. Dazu werden 25g PPO in 250ml PC gelöst und in einem Scheidetrichter durch kräftiges Schütteln mit 500ml Reinstwasser extrahiert. Nachdem die Phasen separiert sind, wird das Wasser abgetrennt und der Vorgang wiederholt. Die so extrahierte PC-PPO Lösung wird direkt in den Bestrahlungskolben gefüllt. Nach der Bestrahlung wird das gleiche Analyseverfahren wie für Flüssigszintillatoren verwendet. Die Probe wird dazu säureextrahiert und durchläuft das schon für die Analyse von Flüssigszintillatoren beschriebene Verfahren.

Element	Konzentration [g/g]	Blindwert [g/g]
U	$3\cdot10^{-14}$	$2\cdot10^{-14}$
Th	$< 5\cdot10^{-14}$	$< 5\cdot10^{-14}$
K	$4\cdot10^{-10}$	$3\cdot10^{-10}$
La	$1\cdot10^{-12}$	$< 3\cdot10^{-13}$
Sm	$<9\cdot10^{-14}$	$< 2\cdot10^{-13}$
Rb	$<4\cdot10^{-11}$	$< 2\cdot10^{-12}$
Cd	$<4\cdot10^{-11}$	$< 3\cdot10^{-11}$
In	$<5\cdot10^{-11}$	$< 3\cdot10^{-11}$
Lu	$<5\cdot10^{-14}$	$< 2\cdot10^{-13}$
Na	$1\cdot10^{-9}$	$7\cdot10^{-10}$
W	$3\cdot10^{-11}$	$2\cdot10^{-11}$
Cr	$2\cdot10^{-9}$	$2\cdot10^{-10}$
Zn	$4\cdot10^{-8}$	$8\cdot10^{-10}$
Fe	$9\cdot10^{-9}$	$7\cdot10^{-10}$

31. Tab.In wassergereinigtem PPO gemessene Elementkonzentration. Die Konzentration ist in g je g PPO angegeben. Der Blindwert der Messung resultiert aus den Elementverunreinigungen des zur Analyse verwendeten PC. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht. Für die angegebenen Limites sind diese Fehler schon berücksichtigt.

Stellt man die gemessenen Elementkonzentrationen und die Blindwerte der Messung gegenüber, so ersieht man, daß die gemessenen Werte von Uran, Kalium, Natrium und Wolfram durchaus mit dem zu erwartenden Blindwert verträglich sind. Die gemessenen Konzentrationen dieser Elemente sind daher als obere Grenzen anzusehen. Diese Grenzen sind jedoch so gut, daß die Analyse von PPO, mit der Ausnahme von Kalium, über die von BOREXINO geforderten Grenzen möglich ist, da für BOREXINO PPO nur mit einer Konzentration von 1.5g/l in PC gelöst wird.

9.4.8 Analyse von Wellenlängenschiebern mittels Wasserextraktion

Die hohe Löslichkeit metallischer Verunreinigungen in Wasser bei einer Wasserextraktion organischer Lösungen und der in dieser Hinsicht gute Blindwert des verfügbaren Wassers machen es möglich, einmal die in dem Wasser nach einer Extraktion gelösten Elemente zu untersuchen. Über die im Wasser gelösten Elemente kann man somit eine untere Grenze für die Spurenelemente im Wellenlängenschieber angeben.

Dazu löst man den zu untersuchenden Wellenlängenschieber in einem Lösungsmittel und extrahiert ihn mit Reinstwasser in einem Scheidetrichter. Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit der Analyse zu erreichen wird das Lösungsmittel mit dem Wasser auf 90°C erwärmt und der Wellenlängenschieber bis zur Sättigung im Lösungsmittels aufgelöst. 10ml des

Wassers werden darauf in einen Miniaturbestrahlungskolben gefüllt und für etwa 48 Stunden in einer Klappzelle bestrahlt.

Element	Konzentration [g/g]
U	$2{\cdot}10^{-12}$
Th	$8{\cdot}10^{-12}$
K	$2{\cdot}10^{-7}$
La	$1{\cdot}10^{-10}$
Lu	$5{\cdot}10^{-13}$
Cr	$2{\cdot}10^{-8}$
Zn	$5{\cdot}10^{-8}$
Fe	$1{\cdot}10^{-7}$
Co	$7{\cdot}10^{-10}$

32. Tab.Elementgehalt des Extraktionswassers von PPO des Herstellers Fluka. Die Werte sind unter Grenzen für den Elementgehalt in den untersuchten Wellenlängenschiebern und in g je g extrahiertem Wellenlängenschieber angegeben. Die quadratisch addierten statistischen und systematischen 1σ Fehler übersteigen den Faktor 2 nicht.

Nach der Bestrahlung wird der Inhalt des Miniaturbestrahlungskolbens in einen Scheidetrichter gefüllt. Der Bestrahlungskolben wird mit 10ml 65% Salpetersäure nachgespült, die ebenfalls in den Scheidetrichter gefüllt wird. Darauf wird die Lösung mit 20ml TBP flüssigextrahiert, um Pa, Np und Lu zu separieren und diese Elemente ohne störende Aktivität messen zu können. Die ^{24}Na Aktivität wird mittels einer HAP Säulenextraktion aus der wäßrigen Phase entfernt. Über die γ-Spektroskopie der wäßrigen Phase lassen sich die anderen Elementkonzentrationen bestimmen.

Die Konzentration von Kalium ist damit in guter Übereinstimmung mit der, mittels instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse, gemessenen Konzentration. Für Natrium ist ein Vergleich nicht möglich, da das ^{24}Na zur Untergrundreduktion vor der Messung abgetrennt wurde. Die Analyse von PPO mittels Wasserextraktion kann für Uran, Thorium, Kalium untere Grenzen für die Konzentrationen in PPO angeben, die etwa drei Größenordnungen über den Konzentrationen von zweifach wasserextrahiertem PPO liegen. Dies rechtfertigt die Annahme, daß diese Elemente bei der Wasserextraktion qualitativ aus dem Wellenlängenschieber extrahiert werden. Unter dieser Annahme entsprechen die gemessenen Werte den Konzentrationen von Uran, Thorium und Kalium in dem ungereinigten Wellenlängenschieber.

10 Zusammenfassung

Der BOREXINO-Detektor soll in der Lage sein, das Spektrum der solaren ^{7}Be-Neutrinos über Elektron - Neutrinostreuung zeitaufgelöst zu messen und könnte, falls sich systematische Abweichungen von dem Fluß des berechneten ^{7}Be-Spektrums messen lassen, einen entscheidenden Beitrag zu Lösung des solaren Neutrino-Puzzles leisten. Die Lösung dieses Problems kann der Schlüssel zu fundamentalen astrophysikalischen oder teilchenphysikalischen Fragen sein.

Die Standardmodelle von Sonne und Schwacher Wechselwirkung sagen für 100t Targetmasse in dem Detektor eine von ^{7}Be-Neutrinos induzierte Ereignisrate von 50 Ereignissen je Tag voraus. Um eine niedrige Detektionsschwelle und ein gutes Signal/Untergrund-Verhältnis für neutrinoinduzierte Ereignisse zu erreichen, müssen sehr strenge Anforderungen an den Gehalt instabiler Isotope gestellt werden. Als Verunreinigungen, die zum Untergrund beitragen, kommen vor allem die natürlichen, instabilen Nuklide wie ^{40}K, ^{232}Th und ^{238}U mit den Zerfallsketten und andere langlebige β-Emitter in Frage. Für die Konzentration von Kalium in dem verwendeten Flüssigszintillator gilt dabei eine Konzentration von 10^{-14}g/g, für Thorium und Uran eine Konzentration von 10^{-16}g/g als obere Grenze. Um die Eignung der Szintillatoren Pseudocumol (PC), Phenyl-ortho-Xylylethan (PXE) sowie zugesetzter Wellenlängenschieber und ihre Reinigung zu untersuchen, wurden Neutronenaktivierungsanalysen eingesetzt. Der Nachweis von Thorium und Uran erfolgte in einem System, bestehend aus einem 150% HPGe-Detektor und Flüssigszintillator, wobei eine Signatur beim Zerfall von ^{233}Pa und ^{239}Np verwertet wurde, um das Signal/Untergrund-Verhältnis beim Nachweis zu verbessern. Mit den angewandten Analyseverfahren läßt sich für Thorium eine Nachweisgrenze von $5 \cdot 10^{-15}$ und für Uran eine Nachweisgrenze von $3 \cdot 10^{-16}$ erreichen, die jedoch durch den Eintrag von Spuren aus dem Bestrahlungskolben auf etwa $3 \cdot 10^{-15}$ begrenzt ist.

Für den Einsatz der Koinzidenzmessungen wurden verschiedene Aufschlußverfahren für bestrahlte Proben getestet und modifiziert, um die beim Zerfall von ^{233}Pa und ^{239}Np emittierten β^- nachweisen zu können. Als unerläßlich erweisen sich dabei Trennverfahren zur Reduktion des intrinsischen Untergrunds bestrahlter Proben, die den Aktivitäten verschiedener interferierender Isotope angepaßt werden müssen.

Da die kommerziell erhältlichen Wellenlängenschieber, im Gegensatz zu den organischen Lösungsmitteln, Konzentrationen radioaktiver Spurenelemente enthalten, die für den Einsatz in BOREXINO mehr als drei Größenordnungen zu hoch sind, wurden unterschiedliche Reinigungsverfahren getestet. Für den Wellenlängenschieber PPO konnte gezeigt werden, daß es mittels Wasserextraktion möglich ist, die Konzentration von Uran und Thorium auf das Niveau zu reduzieren, das von BOREXINO gefordert wird.

Der Nachweis von Kalium in dem von BOREXINO geforderten Bereich bereitet mit dem verwendeten Analyseverfahren für Flüssigszintillatoren Schwierigkeiten, da der Eintrag von Kalium vor oder während der 100-stündigen Bestrahlung von Flüssigszintillatoren über der angestrebten Nachweisgrenze liegt. Weitgehend erreicht werden können dagegen die Nachweisgrenzen einiger langlebiger β-instabiler Isotope, sieht man einmal von Rubidium ab, das aufgrund seiner Aktivierungsparameter für die Neutronenaktivierungsanalyse in einer Konzentration von 10^{-15}g/g schwer greifbar bleibt.

11 Anhang

Isotopenhäufigkeit, Wirkungsquerschnitte, Halbwertszeiten, γ-Energie und γ-Emissionswahrscheinlichkeit einiger Isotope, die zur Auswertung herangezogen wurden. Die Daten sind weitgehend *F. De Corte et al., INW/KFK Interim Report, A Compilation of k_0, k_{Au} Factors and Related Nuclear Data for 112 Radionuclides of Interest in NAA (June 1986)* entnommen.

Isotop	**M [u]**	**h [%]**	**σ_{th} [b]**	**σ_{eth} [b]**	**$T_{1/2}$ [h]**	**E [keV]**	**BR [%]**
Ag109	107.87	48.17	3.9	69	5994.2	657.8 884.7	94.7 72.86
Au197	196.97	100	98.56	1550	64.68	411.8	95.56
Ba130	137.33	0.1	9	224	283.2	496.3 123.8	46.8 29.0
Br81	79.9	49.3	2.6	50	35.3	554.3 776.5	70.6 83.4
Cd114	112.41	28.7	0.22	8.7	53.46	527.9	32.9
Ce140	140.12	88.5	0.58	0.48	780.02	145.4	48.2
Cl37	35.45	24.23	0.43	0.3	0.62	1642.4	32.8
Co59	58.9	100	37.2	72.6	46174	1173.2 1332.5	100 100
Cr50	52	4.35	15.9	7.7	665.04	320	9.8
Cs133	132.9	100	2.74	32.3	18063	604.7	97.6
Cu63	63.55	4.3	4.9	1.12	12.7	511 1345.0	38.5
Fe58	55.85	0.28	1.3	1.3	1071.1	1099.2 1291.6	56.5 43.2
Ga71	69.7	39.9	4.6	30.6	14.1	834	95.55
Hf174	178.5	0.16	549	428	1680	343.6	87
Hg196	200.59	0.14	101	46	23.8	134	34
In113	114.82	4.3	8.2	224	1188	190.3	17.7
Ir193	192.2	62.7	115	1380	19.15	328.4	13
K41	39.09	6.73	1.46	1.4	12.36	1524.6	17.9
La139	138.9	99.9	9.34	11.6	40.22	487 1596.5	43.5 95.49
Lu175	174.97	97.4	16.7	581	3.635	88.4	8.9
Lu176	174.97	2.6	2050	1069	161.04	208	11

Isotop	M [u]	h [%]	σ_{th} [b]	σ_{eth} [b]	$T_{1/2}$ [h]	E [keV]	BR [%]
Mn55	54.94	100	13.3	14	2.578	846.8 1810.7	99 27.2
Mo98	95.94	24.13	0.13	6.96	66.02	140.5	89.3
Na23	22.99	100	0.53	0.3	14.96	1368.5 2754	100 100
Ni64	58.7	0.91	1.75	1.15	2.52	23.5	23.5
Os184	190.2	0.02	3613	1554	2246.4	646.1	81
Pt198	195.08	7.2	3.58	60.9	75.36	158.4	36.8
Rb85	85.47	72.2	0.49	7.3	447.8	1076.6	8.76
Re185	186.2	37.4	106	1632	90.64	137.2	9.2
Ru102	101.07	31.6	1.16	4.2	942.2	497.1	86.4
Ru96	101.07	5.5	0.23	6.12	69.6	215.7	86.24
Sb121	121.75	57.3	6.33	209	64.8	564	71
Sb123	121.75	42.7	4.1	118	1444.8	602.7	98.1
Sc45	44.96	100	26.5	11.5	2011.68	889.3 1120.5	100 100
Se75	78.96	0.9	51.2	507	2874.5	136.0 264.7	56.02 58.6
Sm152	150.36	26.7	220	3168	46.7	103.2 69.7	28.3 5.0
Sn116	118.7	14.5	$6\cdot10^{-3}$	0.336	326.6	158.6	88.5
Sr86	87.62	9.86	0.77	3.17	2.81	388.4	86
Ta181	180.96	100	20.4	679	2746.32	1121.3 1221.4	35.3 27.4
Th232	232.04	100	7.26	83.7	648	311.8	38.6
U238	238.03	99.27	2.75	284	56.5	103.7 106.1	27.7 24.0
W187	183.85	28.6	38.7	530	23.9	134.3 479.6 685.7	9.4 23.4 29.2
Y88	88.9	100	$1\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-3}$	3.2	202.5	97
Zn64	65.4	48.6	0.74	1.42	5856	1115.5	50.7
Zn68	65.4	18.8	0.07	0.22	13.76	438.6	94.8
Zr96	91.22	2.8	0.021	5.28	16.74	743.3	98
Zr94	91.22	17.38	0.053	0.268	1536.7	756.7 724.2	54.8 44

11.1 Verzeichnis der Figuren

11.2 Verzeichnis der Tabellen

[1] H. Bethe, *Phys. Rev.*, **55**, 434, (1939)

[2] C. F. v. Weizsäcker, *Physik Z*, **38**, 176, (1937)

[3] J. N. Bahcall, R. K. Ulrich, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 297, (1988)

[4] J. N. Bahcall, H. A. Bethe, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2223, (1990)

[5] J. N. Bahcall, Neutrino Astrophysics, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1989)

[6] S. Turck-Chièze et al., *Phys. Rep.*, **230**, 57, (1993)

[7] S. Turck-Chièze, *Astrophys. J.,* **335**, 415, (1988)

[8] M. Altmann, Datenanalyse beim Sonnenneutrino-Experiment GALLEX, Dissertation, Technische Universität München, (1996)

[9] J. N. Bahcall, M. Pinsonneault, *Rev. Mod. Phys.,* **64**, 885, (1992)

[10] B. Cleveland et al., *Nucl. Phys. B, (Proc. Suppl.),* **38,** 47, (1995)

[11] GALLEX Collaboration, *Phys. Lett. B,* **357**, 237, (1995)

[12] GALLEX Collaboration, *Phys. Lett. B*, **285**, 390, (1992)

[13] V. Berezinsky, Preprint LNGS-95/56

[14] M. Altmann, GALLEX after the Source Experiment: Status and Implications, Proceedings "Ringberg Workshop on Astro-Particle-Physics", Schloß Ringberg, Tegernsee 6. - 10.3.1995, Herausgeber: A. Weiss at al., Eigenverlag (1995)

[15] C. Rolfs, W. Rodney, Cauldrons in the Cosmos, Chicago Univ. Press, Chicago (1988)

[16] C. Rolfs, *Nucl. Phys. B, (Proc. Suppl.)*, **35**, 334, (1994)

[17] B. W. Filippone et al. *Phys. Rev. Lett.,* **50**, 412, (1983)

[18] Fujikawa, K. , R. E. Shrock, *Phys. Rev. Lett.,* **45,** 963, (1980)

[19] E. Kh. Akhmedov, *Phys. Lett. B,* **213**, 64, (1988)

[20] C. S. Lim, W. Marciano, *Phys. Rev. D,* **37**, 1368, (1988)

[21] L. Oberauer, F. v. Feilitzsch, *Rep. Prog. Phys.,* **55**, 1093, (1992)

[22] B. Kayser, *Phys. Rev. D*, **24**, 110, (1981)

[23] B. Pontecorvo, *Zh. Eksp. Theor. Fiz.,* **33,** 549, (1953)

[24] C. W. Kim, A. Pevsner, Neutrinos in Physics and Astrophysics, Harwood academic publ. (1993)

[25] G. Zacek et al., *Phys. Rev. D,* **34,** 2621, (1986)

[26] V. Zacek et al., *Phys. Lett. B*, **164**, 193, (1985)

[27] Y. Fukuda et al., *Phys Lett. B*, **335**, 237, (1994)

[28] K. Daum et al., *Z. Phys. C*, **66**, 417, (1995)

[29] S. P. Mikheyev, A. Yu. Smirnov, *Sov. J. Nucl. Phys.*, **42**, 913, (1986)

[30] L. Wolfenstein, *Phys. Rev. D,* **17**, 2369, (1978)

[31] G. 't Hooft, *Phys. Lett. B*, **37**, 195, (1971)

[32] J. E. Kim et al., *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 211, (1981)

[33] C. Arpesella et al., "BOREXINO at Gran Sasso" (Proposal), ed. by G. Bellini and R. Raghavan, INFN, Univ. of Milan, (1991)

[34] W. Seelmann et al., Nuklidkarte, 5. Auflage, München (1981)

[35] C. M. Lederer, V. S. Shirley, Table of Isotopes, 7. Ed., John Wiley & Sons, New York (1978)

[36] BOREXINO Coll., "BOREXINO Project, The Counting Test Facility, its results and the BOREXINO design", internal report to the INFN, Jul. (1995)

[37] F. v. Feilitzsch (BOREXINO Coll.), Proc. of the IV Int. Symposium on Weak and Electromagnetic Interactions in Nuclei, Osaka Japan, 12-16 June 1995, ed. by H. Ejiri, T. Kishimoto, T. Sato, World Scientific

[38] Z. B. Alfassi (ed.), Determination of Trace Elements, VCH, Weinheim (1994)

[39] B. E. Watt, *Phys. Rev.,* **87,** 1037, (1952)

[40] A. Ziegler, Reaktortechnik Bd.1, Springer Berlin, Berlin (1983)

[41] G. Erdtmann, W. Soyka, The Gamma Rays of the Radionuclides, Verlag Chemie, Weinheim (1979)

[42] J. I. Kim et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **177,** 557, (1980)

[43] T. M. Florence et al., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **9**, 219, (1980)

[44] V. Krivan, *Talanta*, **29**, 1041, (1982)

[45] D. F. Peppard et al., *J. Inorg. Nuc. Chem.*, **3**, 215, (1956)

[46] G. J. De Jong at al., *Anal. Chim. Acta*, **98**, 243, (1978)

[47] J. Tölgyessy et al., *Nuc. Anal. Chem.*, **5**, 404, (1976)

[48] A. R. Eberle, M.W. Lerner, *Anal. Chem.*, **29**, 1134, (1957)

[49] T. Ishimori at al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **33**, 1443, (1960)

[50] T. Ishimori at al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **33**, 636, (1960)

[51] J. R. Mayer, S. E. A. Khalil, *Anal. Chim Acta*, **126**, 175, (1981)

[52] T. Goldbrunner, Diplomarbeit, Technische Universität München, S. 23, (1993)

[53] T. Goldbrunner et al., Neutron Activation Analysis of Detector Components for the Solar Neutrino Experiment BOREXINO, Proceedings of MTAA-9, 1995 September 24-30, Seoul, to be published in Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry

[54] G. T. Ewans et al., *Phys. Rev*. **116**, 950, (1959)

[55] J. M. Hollander et al., *Phys. Rev*. **102**, 740, (1956)

[56] R. Massee et al., *Anal. Chim. Acta,* **127**, 181, (1981)

[57] L. A. Currie, *Anal. Chem.*, **40**, 586, (1968)

[58] I. N. Bronstein et al., Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main (1993)

[59] Fa. Heraeus, Physikalische Daten von Quarz, Datenblatt

[60] T. Goldbrunner, Diplomarbeit, Technische Universität München, S. 37, (1993)

[61] G. Tschöpel, G. Tölg, *J. Trace and Microprobe Techniques*, **1**, 1, (1982)

[62] R. Bock, Aufschlußmethoden der Anorganischen und Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (1972)

[63] T. Goldbrunner, private Mitteilung

[64] P. Tschöpel et al., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **302**, 1, (1980)

[65] G. Angloher, private Mitteilung

[66] F. Girardi, E. Sabbioni, *J. Radioanal. Chem.,* **1**, 169, (1968)

[67] R. S. Raghavan, private Mitteilung

[68] T. Goldbrunner, private Mitteilung