

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 31 49 296 A 1

51 Int. Cl. 3:  
G 01 N 1/00  
G 01 T 7/02

21 Aktenzeichen: P 31 49 296.7  
22 Anmeldetag: 12. 12. 81  
43 Offenlegungstag: 23. 6. 83

DE 31 49 296 A 1

71 Anmelder:

Philips Patentverwaltung GmbH, 2000 Hamburg, DE

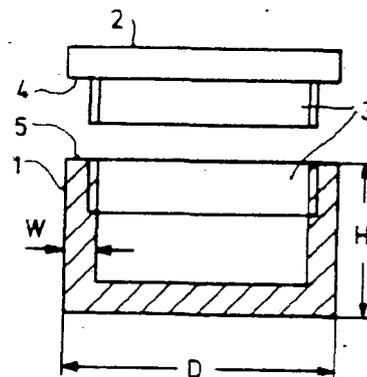
72 Erfinder:

Lersmacher, Bernhard Dr. Dipl.-Phys., 5100 Aachen, DE; Verheijke, Marinus L., 5582 Waalre, NL; Jaspers, Hendrikus Joseph, 6023 AG Budel-Schoot, NL



54 Probenbehälter für die Neutronen-Aktivierungsanalyse

Probenbehälter für die Neutronen-Aktivierungsanalyse vermeidet die Verunreinigung der Probensubstanz durch Diffusion von Fremdstoffen aus der Wand des Probenbehälters in die Probe. Der Probenbehälter ist durch Neutronenbestrahlung nicht aktivierbar, so daß die Meßergebnisse der Neutronen-Aktivierungsanalyse nicht durch eine radioaktive Behälterwand verfälscht werden. Ein solcher Probenbehälter besteht aus dem durch die Neutronenstrahlung nicht aktivierbaren Werkstoff Festkohlenstoff. (31 49 296)



DE 31 49 296 A 1

PATENTANSPRÜCHE:

- 1.) Probenbehälter für die Neutronen-Aktivierungsanalyse, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenbehälter aus dem durch die Neutronenstrahlung nicht aktivierbaren Werkstoff Festkohlenstoff besteht.
- 5 2. Probenbehälter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenbehälter aus einem höchstreinen Festkohlenstoff gebildet ist.
- 10 3. Probenbehälter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Festkohlenstoff Graphit, insbesondere Elektrographit, ist.
- 15 4. Probenbehälter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Festkohlenstoff glasartiger Kohlenstoff ist.
- 20 5. Probenbehälter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Festkohlenstoff pyrolytischer Graphit ist.
- 25 6. Probenbehälter nach Anspruch 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Festkohlenstoff mit einer Schicht aus pyrolytischem Graphit, vorzugsweise gut orientiertem pyrolytischem Graphit, überzogen ist.
- 30 7. Probenbehälter nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Festkohlenstoff eine Wandstärke von 0,1 bis 3 mm, vorzugsweise 0,5 bis 2 mm, hat.

10-10-81

3149296

g 2

PHD 81-138

8. Probenbehälter nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus pyrolytischem Graphit eine Dicke von 1 bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 10 bis 40  $\mu\text{m}$ , hat.

5

10

15

20

25

30

35

Probenbehälter für die Neutronen-Aktivierungsanalyse

Die Erfindung bezieht sich auf einen Probenbehälter für die Neutronen-Aktivierungsanalyse.

Die Neutronen-Aktivierungsanalyse ist ein bekanntes,  
5 außerordentlich empfindliches Verfahren zum Nachweis  
kleinster Anteile chemischer Elemente in einer Probe. Es  
sind Elemente in Konzentrationen von weniger als 1 ppb  
nachweisbar.

10 Viele chemische Elemente werden beim Beschuß mit Neutronen  
radioaktiv, d.h. sie bilden instabile Atomkerne, die in  
charakteristischer Weise nach bekannten Gesetzmäßigkeiten  
zerfallen. Als Ergebnis der Bestrahlung einer Probe mit  
Neutronen entsteht also eine radioaktive Substanz, deren  
15 Aktivität unter Aussendung von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und/oder  $\gamma$ -Strahlung  
mit der Zeit abnimmt. Die als Zerfallskurve bezeichnete  
zeitliche Abnahme der Aktivität der Probe kann je nach ihrer  
Art und Zusammensetzung einen mehr oder weniger kompli-  
zierten Verlauf haben. Durch Vergleich der Charakteristika  
20 der Zerfallskurve der Probe mit bekannten Zerfallskurven  
einzelner chemischer Elemente wird die Zusammensetzung der  
Probe bestimmt. Die Nachweisgrenze der Neutronen-Aktivierungs-  
analyse liegt bei hohen Neutronenflußdichten und großen  
Einfangquerschnitten der in der Probe enthaltenen chemischen  
25 Elemente für Neutronen bei etwa  $10^{-12}$  g.

Zur Aktivierung der zu analysierenden Probe, vorzugsweise  
in einem Kernreaktor, wird die Probe in einem Probenbe-  
hälter untergebracht. Es sind Probenbehälter aus höchst  
30 reinem Quarzglas bekannt, die nach Einbringen der Proben-  
substanz zugeschmolzen werden. Der zugeschmolzene Behälter

wird dann in eine Hülse aus Aluminium eingesetzt, die durch Verschweißen hermetisch verschlossen wird. Die Hülse wird dann in den Kernreaktor eingesetzt und dort über Zeiten von einigen h bis zu einigen 10 h einer Neutronenstrahlung hoher Neutronenflußdichte, beispielsweise  $10^{14}$  Neutronen/cm<sup>2</sup>s, ausgesetzt. Dabei erreicht die Probe Temperaturen bis zu etwa 400°C. Nach Ablauf der Bestrahlungszeit und der Entnahme aus dem Kernreaktor werden die Aluminiumhülse und der Probenbehälter aus Quarz geöffnet. Die Probe wird entnommen und zur Messung ihrer Aktivität in eine Strahlungsmeßeinrichtung eingebracht, mit der dann die Zerfallskurve der Probe gemessen wird.

Das im vorstehenden beschriebene Verfahren und insbesondere der zur Durchführung dieses Verfahrens benutzte Probenbehälter aus Quarz hat den Nachteil, daß durch den Kontakt der Probe mit dem Quarzglas, beim Zuschmelzen des Probenbehälters durch Flammgase und beim Öffnen des Probenbehälters nach der Bestrahlung durch Quarzglassplinter Verunreinigungen in die Probe gelangen, die das Ergebnis der Analyse verfälschen.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß durch die Bestrahlung im Kernreaktor nicht nur die Probe, sondern auch das im Quarzglas des Probenbehälters enthaltene Silicium aktiviert wird. Das dabei vorzugsweise entstehende Isotop <sup>31</sup><sub>14</sub>Si weist eine Halbwertszeit von 2,62 h auf. Durch die hohen Strahlungsdichten im Kernreaktor ist die allein durch dieses Siliciumisotop vom Probenbehälter ausgehende Radioaktivität so hoch, daß bei praktischen Versuchen die bestrahlte Probe entweder nur mittels Manipulatoren hinter etwa-10 cm dicken Bleiglasfenstern bearbeitet werden kann, oder daß die Probe frühestens etwa 24 bis 36 h nach Beendigung der Bestrahlung im Kernreaktor gefahrlos ohne besondere Strahlenschutzmaßnahmen bearbeitet werden kann. Die Handhabung der Probe mit Manipulatoren ist insbesondere bei sehr

geringen Probenmengen nachteilig. Andererseits ist es nicht möglich, radioaktive Elemente mit sehr kurzen Halbwertszeiten zu erfassen, wenn zwischen Bestrahlung der Probe und Messung ihrer Radioaktivität eine Zeitspanne von mindestens 24 h verstreicht. Darüber hinaus bereitet die Messung von Probenanteilen mit nur geringer Aktivität beim Vorhandensein der hohen Aktivität des Siliciumisotops <sup>31</sup>Si Schwierigkeiten.

Die Erfindung hat die Aufgabe, einen Probenbehälter für die Neutronen-Aktivierungsanalyse zu schaffen, der einerseits die Verunreinigung der Probensubstanz vermeidet und andererseits aus einem durch Neutronenbestrahlung nicht aktivierbaren Material besteht, so daß die durch diese Ursachen hervorgerufenen Verfälschungen der Meßergebnisse der Neutronen-Aktivierungsanalyse vermieden werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Probenbehälter aus dem durch die Neutronenstrahlung nicht aktivierbaren Werkstoff Festkohlenstoff besteht. Ein Probenbehälter aus Festkohlenstoff hat den Vorteil, daß er durch die Bestrahlung im Kernreaktor nicht aktiviert wird. Dadurch ist die Gefährdung des Laborpersonals durch radioaktive Strahlung wesentlich verringert, der Probenbehälter kann ohne die bisher notwendigen Schutzmaßnahmen, wie beispielsweise Manipulatoren und Bleiglaswände, gehandhabt werden. Der erfindungsgemäße Probenbehälter hat weiterhin den Vorteil, daß der Radioaktivität der Probe keine aus dem Werkstoff des Probenbehälters stammende Radioaktivität überlagert ist, durch die die Meßwerte für die Radioaktivität der Probe verfälscht oder mit zu großer Ungenauigkeit behaftet sein können, wenn die Messung an der Probe ohne vorherige Entnahme aus dem Probenbehälter erfolgt.

In einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung ist der Probenbehälter aus einem höchstreinen Festkohlenstoff ge-

46

bildet. Die Verwendung von höchst reinem Festkohlenstoff vermindert in vorteilhafter Weise den Einfluß von Verunreinigungen im Werkstoff des Probenbehälters auf die Meßergebnisse der Neutronen-Aktivierungsanalyse und ermöglicht  
5 eine präzise Messung der Aktivität der Probe im Probenbehälter. Damit wird es nach der Erfindung möglich, insbesondere Proben mit sehr kurzen Halbwertszeiten oder hohen Aktivitäten einfach zu handhaben und präzise zu messen.

10 Als Festkohlenstoff für den erfindungsgemäßen Probenbehälter wird Graphit, insbesondere Elektrographit, glasartiger Kohlenstoff oder pyrolytischer Graphit verwendet.

Nach einer besonders vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung ist der Festkohlenstoff mit einer Schicht aus  
15 pyrolytischem Graphit, vorzugsweise gut orientiertem pyrolytischem Graphit, überzogen. Ein Überzug aus pyrolytischem Graphit weist nicht nur eine besonders glatte und gleichmäßige Oberfläche auf, sondern stellt insbesondere eine stark diffusionshemmende Schicht dar. Diese  
20 hat den Vorteil, daß weder Anteile der Probensubstanz in die Wand des Probenbehälters noch Verunreinigungen aus der Wand des Probenbehälters in die Probensubstanz diffundieren können. Soll also die Radioaktivität einer Probe nicht im  
25 Probenbehälter gemessen werden, kann auf teure Reinigungsverfahren für die Probenbehälter verzichtet werden, da der pyrolytische Graphit eine Verunreinigung der Probensubstanz verhindert. Umgekehrt unterbindet der pyrolytische Graphit auch einen Verlust an Probensubstanz durch Diffusion derselben in die Wand des Probenbehälters.  
30

Nach besonderen Weiterbildungen der Erfindung hat der Festkohlenstoff eine Wandstärke von 0,1 bis 3 mm, vorzugsweise 0,5 bis 2 mm, und die Schicht aus pyrolytischem Graphit hat  
35 eine Dicke von 1 bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 10 bis 40  $\mu\text{m}$ .



Festkohlenstoff hat außerdem den Vorteil, daß er gut mechanisch bearbeitbar und äußerst temperaturbeständig ist.

5 Festkohlenstoff, insbesondere Graphit, bremst insbesondere energiereiche Neutronen und wird daher als Moderatorwerkstoff für Kernbrennelemente eingesetzt. Der Einfluß der Verlangsamung von Neutronen auf das Ergebnis der Neutronen-Aktivierungsanalyse ist jedoch vernachlässigbar klein, da hier mit thermischen Neutronen gearbeitet wird.

10 Der natürliche Anteil des radioaktiven Kohlenstoffisotops  $C^{14}$ , der sich auch im Festkohlenstoff findet, beeinflusst die Neutronen-Aktivierungsanalyse nicht. Während mit der Neutronen-Aktivierungsanalyse chemische Elemente in Beimengungskonzentrationen von etwa  $10^{14}$  at/Mol Probensubstanz  
15 meßbar sind, liegt die Konzentration des Isotops  $C^{14}$  im Festkohlenstoff bei etwa  $10^{10}$  at/Mol/\* Die natürliche Radioaktivität des Kohlenstoffs verfälscht daher die Messung nicht.

20 Eine besonders feste und dichte Wand für einen Probenbehälter entsteht dadurch, daß ein Behälter aus pyrolytischem Graphit mit einer weiteren Schicht aus pyrolytischem Graphit überzogen ist. Ein solcher Behälter weist bei Wandstärken  
25 zwischen etwa 0,5 und 1 mm hinreichende mechanische Festigkeiten auf. Als diffusionshemmender Überzug genügt bereits eine Schicht von wenigen  $\mu$ m Dicke, doch wird der Überzug zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit vorzugsweise in einer Dicke von etwa 10 bis 40  $\mu$ m ausgeführt.

30 Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird im nachfolgenden näher erläutert.

Die Figur zeigt einen erfindungsgemäßen Probenbehälter 1 aus  
35 Elektrographit, der durch einen ebenfalls aus Elektrographit geformten Deckel 2 verschließbar ist. Probenbehälter 1 und

/\* at = Atome

Deckel 2 werden durch ein Feingewinde 3 miteinander verschraubt. Dabei legt sich die Fläche 4 am Deckel 2 planparallel an die Fläche 5 am Probenbehälter 1 an. Die Flächen 4 und 5 sind aufeinander eingeschliffen und dichten den Probenbehälter 1 ab. Nach der mechanischen Fertigung wurden Probenbehälter 1 und Deckel 2 einer Reinigung im Ultraschallbad unterzogen, getrocknet und dann mit einer etwa 15  $\mu\text{m}$  dicken Schicht aus pyrolytischem Graphit bedeckt. Diese Schicht aus pyrolytischem Graphit verschließt im Elektrographit vorhandene Poren, bildet einen wirksamen Schutz gegen das Eindiffundieren von Verunreinigungen oder Probensubstanz in die Wand des Probenbehälters und ist bei der angegebenen Dicke so verschleißfest, daß der Probenbehälter mehrfach wieder verwendet werden kann. Die mehrfache Wiederverwendbarkeit der erfindungsgemäßen Probenbehälter aus Festkohlenstoff, insbesondere der vorstehend beschriebenen Ausführungsform, ist ein weiterer Vorteil gegenüber den bekannten Probenbehältern aus Quarzglas.

Zur Bestrahlung einer Probe wird diese in den beschriebenen Probenbehälter aus Festkohlenstoff eingebracht und der Behälter in eine Hülse aus Aluminium eingesetzt. Die Hülse wird verschweißt und zur Bestrahlung in den Reaktor eingeführt.

Die Abmessungen des Probenbehälters im vorliegenden Ausführungsbeispiel wurden durch die Größe der Hülse aus Aluminium bestimmt und unterliegen im allgemeinen keinen anderen Einschränkungen als denen, die durch die mechanische Festigkeit des verwendeten Festkohlenstoffes und die Anordnung der benutzten Bestrahlungs- und Meßeinrichtungen vorgegeben sind. Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel beträgt der Außendurchmesser  $D$  aller angefertigten Probenbehälter 1 18 mm, die Höhen  $H$  der einzelnen Behälter liegen zwischen 10 und 40 mm. Alle Behälter wurden mit einer Wandstärke  $W$  von 2 mm angefertigt.

10.10.11

3149296

79

PHD 81-38

Es wurde bei der Messung an mehreren Proben ein Vergleich  
zwischen den bekannten Probenbehältern aus Quarz und den  
im Ausführungsbeispiel beschriebenen Probenbehältern durch-  
geführt. Dabei wurde gefunden, daß die Genauigkeit der Meß-  
5 ergebnisse bei der Verwendung von Probenbehältern aus  
reinem, jedoch nicht spektralreinem Elektrographit den  
Meßergebnissen gleich kommen, die mit den bekannten Proben-  
behältern aus Quarz erzielt werden. Die Genauigkeit der  
Meßergebnisse läßt sich mit Probenbehältern aus spektral-  
10 reinem Festkohlenstoff noch verbessern.

15

20

25

30

35

-10-  
Leerseite

3149296

Nummer: 3149296  
Int. Cl.<sup>3</sup>: G01 N 1/00  
Anmeldetag: 12. Dezember 1981  
Offenlegungstag: 23. Juni 1983

-A1-

1/1

