
Ausarbeitung eines Praktikumsversuchs zur gleichzeitigen Bestimmung von K-40 und Rb-87 mittels LSC

Masterarbeit

vorgelegt von Chris Kevin Stiewe

angefertigt

im Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
der Leibniz-Universität Hannover

2016

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Zweitprüfer: Dr. Jan-Willem Vahlbruch

Betreuung: Dr. Stefan Bister

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	2
2.1 Mischkristallsystem (K/Rb) ₂ ZnCl ₄	2
2.2 Radioisotope Kalium-40 und Rubidium-87	2
2.3 Flüssigszintillationsspektrometrie	4
2.4 Messmethoden.....	7
2.5 Quench	13
2.6 Charakteristische Grenzen nach DIN 32645	18
2.6.1 Begriffsdefinitionen	18
2.6.2 Mathematische Voraussetzungen	20
2.6.3 Grenzberechnungen.....	22
3. Experimentelles	27
3.1 Messvorbereitung	27
3.2 Wirkungsgrad	29
3.3 Kristallzucht	30
3.4 Abschätzung der Unsicherheit	31
4. Entwicklung des Praktikumsversuchs	34
4.1 Ziele und Legitimation	34
4.2 Versuchsskript – Darstellung und Erläuterung	35
4.3 Aufgaben an die Studierenden	43
4.4 Informationen für den Dozenten	45
4.5 Ergänzende Praxisphase	47
5. Reflexion	50
Literaturverzeichnis.....	52
Anhang	54
Anhang A – Symbolverzeichnis.....	54
Anhang B - Praktikumsskript für die Studierenden	56
Anhang C – Informationen für den Dozenten	66
Anhang D – Ergänzende Inhalte	72

1. Einleitung

Mit dem Fortschritt von Messtechniken auf dem Gebiet der instrumentellen, quantitativen Analytik geht ein stetig steigender Anspruch an die fachlichen und methodischen Kompetenzen der ausgebildeten Chemiker einher. Es ist die Aufgabe der Universitäten, diese Kompetenzen an Studierende zu vermitteln.

Zur Sicherung und Anpassung des qualitativen Niveaus der Ausbildung an neuste Anforderungsbereiche aus Forschung und Industrie bedarf es der wiederholten Prüfung und Überarbeitung von Lehrinhalten.

Ziel dieser Masterarbeit ist eine neue Ausarbeitung des Praktikumsversuches zur Flüssigszintillationsspektrometrie für Studierende des Masterstudiengangs Analytik.

Im Rahmen des Experimentes sollen praktische Kenntnisse im Umgang mit der Flüssigszintillationsspektrometrie als radioanalytisches Verfahren vermittelt werden. Studierende lernen das Messverfahren als zentrale Methode der Beta-Spektrometrie kennen und zudem die Grenzen der Technologie einzuschätzen. Es werden ebenfalls tiefergehende Aspekte, wie das Phänomen der Cherenkov-Strahlung, analysiert.

Als Anwendungsbereich wird die Analytik von Kalium und Rubidium in Kaliumrubidiumzinkchlorid-Mischkristallen gewählt. Über ihre natürlich vorkommenden Radioisotope Kalium-40 und Rubidium-87 ist eine Quantifizierung der Alkalimetalle mit Hilfe der zugrundeliegenden Messmethode möglich.

Kaliumrubidiumzinkchlorid ist eine ferroelektrische Substanz, welche von großem Interesse in aktuellen Forschungsbereichen, wie der Halbleitertechnik und der Entwicklung von Datenträgern, ist. Die Quantifizierung der Alkalimetalle ist von Interesse, da das Verhältnis zueinander maßgeblichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Kristalle hat.

Im ersten Teil der Masterarbeit werden zunächst die fachwissenschaftlichen Grundlagen erläutert und experimentelle Besonderheiten dargestellt. Anschließend wird der Praktikumsversuch aus didaktischer Sichtweise konstruiert und Elemente, wie das Skript für Studierende, dargelegt.

Im Anschluss an den Hauptversuch erfolgt die Vorstellung einer ergänzenden Praxisphase.

2. Grundlagen

Im Folgenden wird zunächst die zu untersuchende Substanz, das Mischkristallsystem Kalium-rubidiumzinkchlorid, vorgestellt. In diesem Rahmen wird ebenfalls auf die Eigenschaften der für die Messung relevanten Isotope Kalium-40 und Rubidium-87 eingegangen, um im Anschluss die Messmethode der Flüssigszintillationsspektrometrie, explizit die 2-Fenster-Methode und die Cherenkov-Methode, zu erläutern.

2.1 Mischkristallsystem $(\text{K/Rb})_2\text{ZnCl}_4$

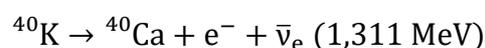
Im Rahmen des Praktikums erfolgt die Anwendung der Flüssigszintillationsspektrometrie durch Studierende beispielhaft durch die Quantifizierung des Kalium- und Rubidiumanteils eines Mischkristallsystems. Es handelt sich dabei um ionische $(\text{K/Rb})_2\text{ZnCl}_4$ - Systeme, welche aufgrund ihrer Struktur ferroelektrische Eigenschaften aufweisen. Die Polung dieser Substanzen kann durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes geändert werden. Dieses Phänomen ist der Grund für eine große Bedeutsamkeit in Forschungsbereichen, wie der Datenspeicherung oder der Hochleistungskondensatoren. [1] Die Mischkristalle könnten z. B. für Speichermedien, wie den Arbeitsspeicher (RAM) eines Computers, als nichtflüchtige Datenspeicher verwendet werden (FRAM- Ferroelectric Random Access Memory), da die Polarisation auch ohne anhaltendes elektrisches Feld bestehen bleibt.¹ [2]

Die Dotierung der Kristalle mit Rubidium dient zur Modifizierung struktureller Besonderheiten. Um diesen Einfluss genau untersuchen zu können, bedarf es einer sehr genauen Gehaltsbestimmung im Bereich von unter einem Prozent. [3] Da natürliches Kalium und Rubidium neben stabilen Isotopen auch die Radioisotope Kalium-40 und Rubidium-87 enthalten, bietet sich die Methode der Flüssigszintillationsspektrometrie an, die eine Quantifizierung anhand der radiochemischen Eigenschaften dieser Nuklide ermöglicht.

2.2 Radioisotope Kalium-40 und Rubidium-87

Natürliche Vorkommen von Kalium und Rubidium emittieren ionisierende Strahlung, welche von den primordialen Isotopen Kalium-40 und Rubidium-87 ausgeht.

Das Kalium-40 beschreitet dabei zwei verschiedene Wege des Kernzerfalls.² Mit einer Wahrscheinlichkeit von 89,25 % verfolgt es einen Beta-Zerfall. Dabei wird ein Neutron im Kern des Kalium-40 unter Emission eines Elektrons und eines Antineutrinos in ein Proton umgewandelt.



¹ Verweise zu weiterführender Literatur finden sich im Anhang Teil D.

² Nachfolgende Daten von Kalium basieren auf <http://www.nucleide.org> [4].

Dem Massenverlust entspricht dabei eine Energie von 1,311 MeV, die sich kontinuierlich auf ein Elektron und ein Antineutrino verteilen kann. Folglich entsteht ein kontinuierliches Energiespektrum wie in Abbildung 1 dargestellt. Die Gesamtenergie entspricht der Summe der Einzelenergien der Teilchen.

$$E_{max} = E_e + E_{\bar{\nu}}$$

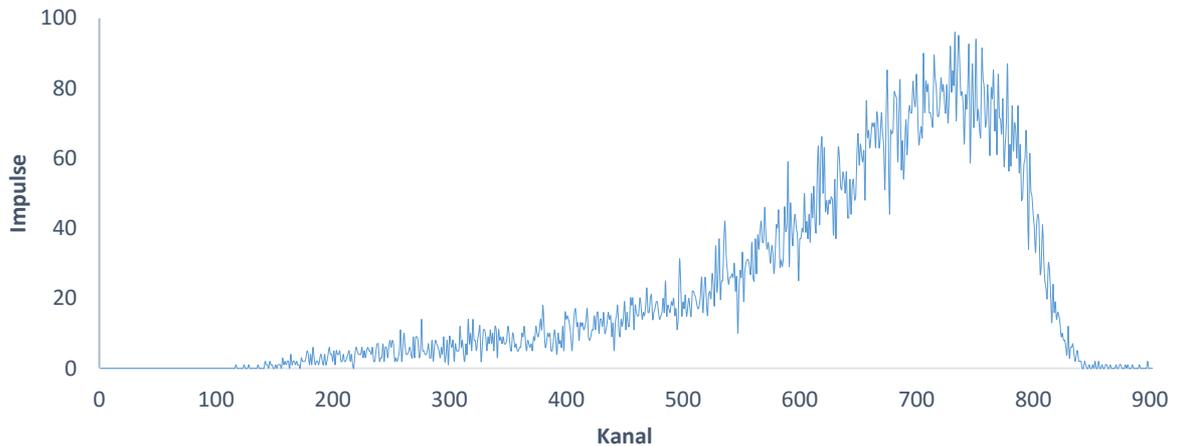
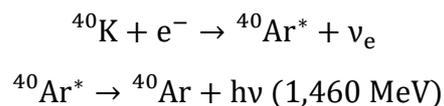


Abbildung 1: Kontinuierliches Betaspektrum von Kalium-40.

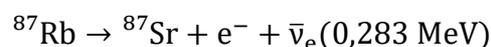
Mit einer Wahrscheinlichkeit von 10,55 % findet ein Elektroneneinfang statt. Unter Aufnahme eines Elektrons aus der Hülle des Atoms wandelt sich ein Proton in ein Neutron um. Ein Neutrino wird emittiert. Der entstehende Argon-40 Kern befindet sich in einem angeregten Zustand und relaxiert unter Aussendung eines Gamma-Quants mit 1,460 MeV.



Weiterhin findet dieser Zerfall mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,2 % direkt in den Grundzustand von Argon-40 statt sowie Beta-Plus-Zerfall mit 0,001 %.

Aus den Prozessen resultiert zusammen eine Halbwertszeit von $1,2504 \cdot 10^9$ Jahren. Der geringe Anteil von Kalium-40 von 0,0117 mol % trägt zu der geringen spezifischen Aktivität des Kaliumzinkchlorids von 8,68 Bq/g bei.³

Das natürlich vorkommende Rubidium besteht zu 27,835 % aus dem instabilen Rubidium-87. [4] Es beschreitet ausschließlich einen Beta-Zerfall, bei dem es zu dem stabilen Strontium-87, einem Elektron und einem Antineutrino zerfällt.



³ äquivalent berechnet zu <http://www.bmub.bund.de> [22]

Mit einer Halbwertszeit von $4,7 \cdot 10^{10}$ Jahren [3] folgt eine spezifische Aktivität von Rubidiumzinkchlorid von 414,62 Bq/g.

2.3 Flüssigszintillationsspektrometrie

Zur Bestimmung des Gehalts der Beta-Strahler wird der Flüssigszintillationszähler (Liquid Szintillation Counter, kurz LSC) *Wallac 1220 Quantulus™* verwendet.

Das Verfahren der Flüssigszintillationsspektrometrie eignet sich zur Detektion von Kernstrahlung. Die Strahlung regt dabei spezielle Moleküle zur Photonenemission an. Die Photonen werden über einen Photomultiplier (PMT) in einen elektrischen Impuls umgewandelt und registriert.

Aufgrund der Mischung von Radionukliden mit dem Photonenemitter, dem sogenannten Szintillationscocktail, eignet sich die LSC-Technik besonders für die quantitative Messung von Beta- und Alpha-Strahlung mit geringen Reichweiten. So ist es möglich, selbst niederenergetische Beta-Strahlung mit hoher Wahrscheinlichkeit nachzuweisen.

Bei der Flüssigszintillation muss die Probe in dem Szintillationscocktail gelöst sein. In diesem Fall wird der LSC-Cocktail *Ultima Gold™ AB* der Firma *PerkinElmer®* verwendet, der aufgrund seiner speziellen Zusammensetzung auch wässrige Phasen begrenzt aufnimmt.

Die Energie der zu detektierenden Strahlung wird durch Wechselwirkungen überwiegend an die Elektronen der Lösungsmittelmoleküle abgegeben. Die angeregten Lösungsmittelmoleküle übertragen ihre Energie strahlungslos an Szintillatormoleküle, welche üblicherweise konjugierte π -Systeme aufweisen. [5]

Primäre Szintillatoren emittieren eine Wellenlänge deutlich unter 400 nm. Um die Lichtimpulse auf die Charakteristik des Photomultipliers von 420 nm zu optimieren, werden zusätzlich sekundäre Szintillatoren zugesetzt, die die Wellenlänge nach Anregung der primären entsprechend vergrößern können. Am häufigsten werden nach Herstellerangaben primäre Szintillatoren, wie beispielsweise *2,5-Diphenyloxazol* (PPO), *2-(4-tert-butylphenyl)-5(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole* (Butyl-PBD), *2,5-bis-2-(tert-butylbenzoxazolyl)-thiophene* (BBOT) oder *2-Phenyl-5-biphenyl-1,3,4-oxadiazol* (PBD), verwendet. [6] Abbildung 2⁴ stellt die Strukturen der primären Szintillatoren, insbesondere der markanten π -Elektronensysteme, dar.

⁴ aus Datenblättern der entsprechenden Chemikalien von Sigma-Aldrich [20]

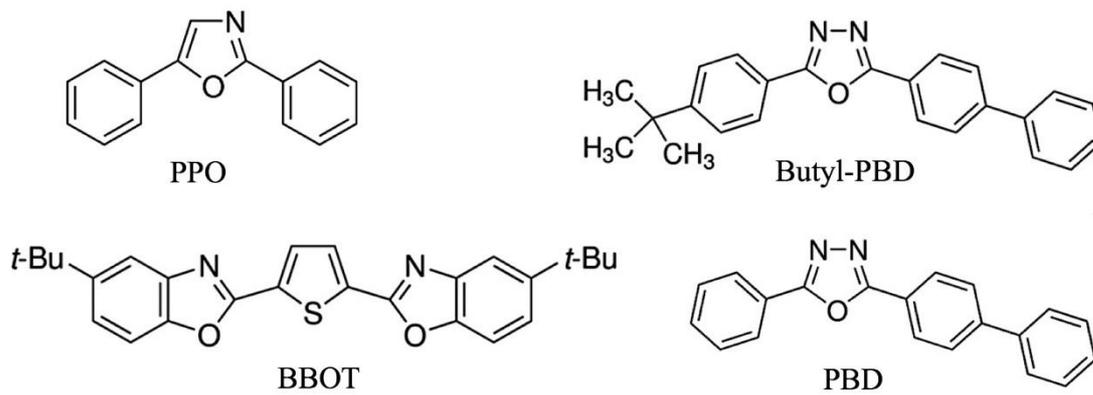


Abbildung 2: Typische Strukturen von primären Szintillatoren.

Als sekundäre Szintillatoren werden laut Herstellerangaben [6] *1,4-(di-2-(5-phenyloxazolyl))-benzol* (POPOP, auch methylierte Derivate) und *p-bis-(ortho-methylstyryl)-benzen* (Bis-MSB) verwendet, die im Vergleich zu primären Szintillatoren gedehntere π -Elektronensysteme aufweisen.

Weiterhin besteht der Cocktail Ultima Gold™ AB überwiegend aus Diisopropyl-naphthalinen, die das Lösungsmittel ausmachen. Der Wirkungsgrad, der bei einer Messung von hochenergetischen Beta-Strahlern erzielt werden kann, liegt bei bis zu 95 %. [5]

Nach der Energieübertragung von Lösungsmittel- auf Szintillatormoleküle relaxieren letztere unter Aussendung von Photonen. Abbildung 3 zeigt schematisch den Ablauf dieser Energieübertragung.

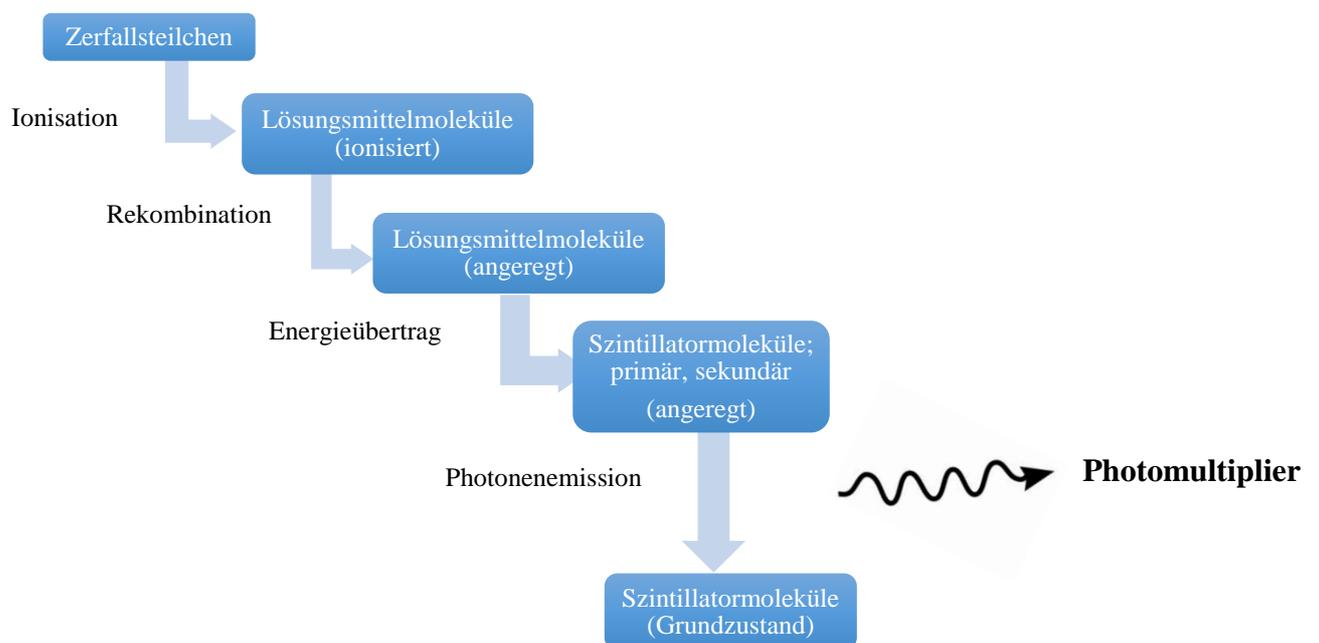


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Energieübertragung im Szintillatorcocktail.

Die durch die Relaxation des Szintillators erzeugten Photonen schlagen bei Auftreffen auf die Photokathode Elektronen heraus, die mit dem PMT vervielfacht und als elektrische Impulse registriert werden. Die Höhe des registrierten Impulses ist dabei der Energie der Zerfallsteilchen näherungsweise proportional. Er wird durch einen Vielkanalanalysator ausgewertet. [5] Um das Untergrundrauschen, welches durch die thermische Anregung von Elektronen im PMT entsteht, zu unterdrücken, werden zwei PMTs in Koinzidenz geschaltet. Nur Ereignisse, die in beiden PMTs innerhalb eines sehr kurzen Zeitintervalls von einigen zehn Nanosekunden einen Impuls erzeugen, werden gezählt. [7]

Eine passive Abschirmung des Gerätes in Form von Kupferschichten und eine bis zu 20 cm dicke Bleischicht verringern das Eindringen von Strahlung aus der Umwelt. Innerhalb der Bleiabschirmung befindet sich ein zusätzlicher Detektor in einer größeren Kammer aus Flüssigszintillator - das aktive Schild. Umgebungsstrahlung, die trotz der passiven Abschirmungen in die Kammer gelangt, kann somit als Untergrund registriert werden. [8] Abbildung 4 stellt die Abschirmung bildhaft dar.

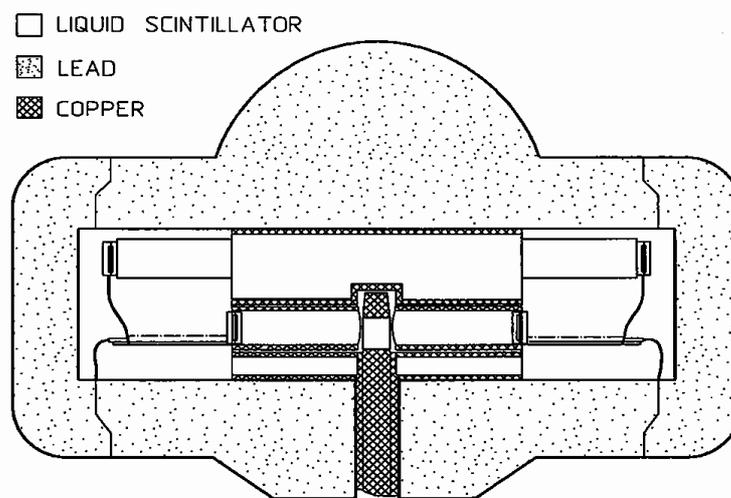


Abbildung 4: Abschirmung des Quantulus™ [8, p. 16]

Eine Detektion von Gamma-Strahlung findet nur mit sehr geringen Wirkungsgraden von maximal 5 % statt, da die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit der Strahlung mit dem Cocktail sehr gering ist, im Gegensatz zu beispielsweise NaI-Kristallen. [5]

Neben der Detektion von Beta-Strahlung kann auch Alpha-Strahlung mit der Flüssigszintillationsspektrometrie quantifiziert werden. Besonders hervorzuheben ist hierbei die gleichzeitige Detektion beider Strahlungsarten mit Hilfe der Pulsformdiskriminierung (PSD). Die einzelnen Impulse geben aufgrund ihres zeitlichen Verlaufs der Abklingphase Aufschluss darüber, um welche Strahlungsart es sich handelt. Mit dieser Technologie ist es möglich, Alpha- und Beta-

Signale gleicher Energie bis auf zu 0,1% Interferenz zu trennen. [5] Abbildung 5 veranschaulicht grafisch diesen Zusammenhang. Die PSD separiert aufgrund dieser Eigenschaft die Impulse voneinander und kann ebenfalls zur zusätzlichen Rauschunterdrückung eingesetzt werden. [7]

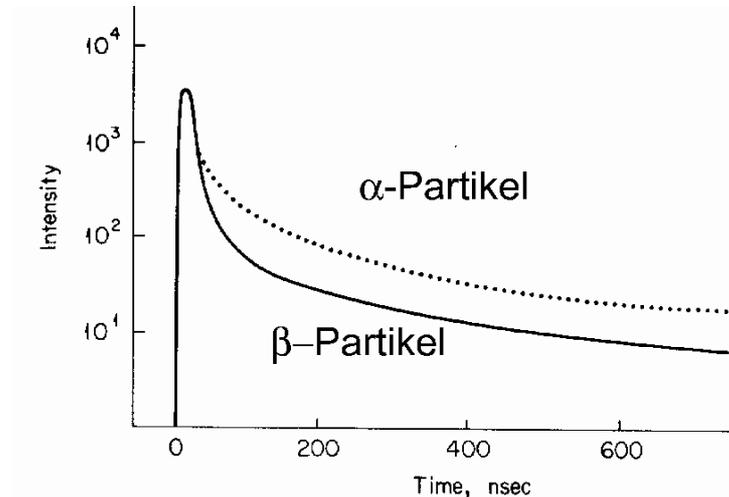


Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf der durch Alpha- und Beta-Partikel erzeugten Impulse. [9]

2.4 Messmethoden

Zur Gehaltsbestimmung von Kalium und Rubidium werden zwei verschiedene Methoden angewendet, die auf verschiedenen Prinzipien der Lichtemission beruhen.

2-Fenster-Methode

Die 2-Fenster-Methode basiert auf der Detektion von Lichtquanten unter der oben beschriebenen Wechselwirkung von ionisierender Strahlung mit dem Szintillationscocktail. Die Herausforderung liegt dabei in der Zuordnung der Impulse zu den zugehörigen Isotopen.

Beta-Zerfälle verursachen kontinuierliche Spektren, die sich teilweise überlagern. So trägt Kalium-40 auch in Kanälen unter 600 zur Zählrate des überwiegend durch Rubidium resultierenden Peaks bei. Es können keine isotopenspezifischen Integrale gebildet werden, die repräsentativ für die Gesamtzählrate eines Isotopes sind. Mit der 2-Fenster-Methode ist eine Quantifizierung der Isotope trotz kontinuierlicher Spektren möglich. Abbildung 6 zeigt in einer gemeinsamen Darstellung der Isotope die Überlagerung der Einzelspektren.

Essenziell für die Quantifizierung ist eine partielle Separation der kontinuierlichen Spektren, welche nur bei hinreichend großer Energiedifferenzen der einzelnen Beta-Energien möglich ist. Die Beta-Energien von Kalium-40 (1,311 MeV) und Rubidium-87 (283 keV) weisen eine hin-

reichend große Energiedifferenz auf. Bei näherer Betrachtung der Anteile der Isotope zum Gesamtspektrum wird deutlich, dass es ein Intervall gibt, in dem ausschließlich ein Teil von Kalium-40 detektiert wird.

Dieses Intervall erstreckt sich über die Kanäle 601-850 (:= Fenster 2), während die Impulsanteile von Rubidium-87 mit Interferenzen von niederenergetischen Kalium-40-Elektronen im Intervall von Kanal 100 bis 600 (:= Fenster 1) verlaufen. Nur durch diese teilweise Separation der spezifischen Zählraten ist es möglich, die Massenanteile zu bestimmen.

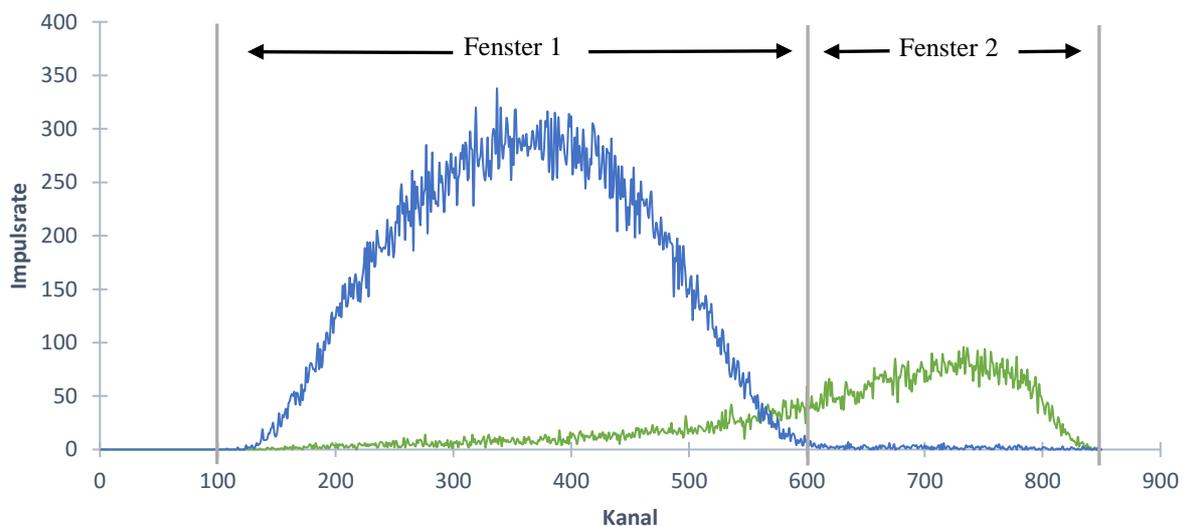


Abbildung 6: Kombinierte Darstellung der Spektren von Rubidium (blau; 199 mg) und Kaliumzinkchlorid (grün; 171 mg). Fenster 1: Kanal 100-600; Fenster 2: Kanal 601-850. Messzeit je 4 Std.

Die Gehaltsbestimmung verläuft nun in folgender Schrittfolge:

- (1) Integration über Kanal 601-850 zur Ermittlung der Kalium-40-Impulse in Fenster 2
- (2) Bestimmung der Kaliummasse über eine zuvor aufgenommene Kalibrierfunktion

Die Kalibrierungen sind zudem notwendig, da Abweichungen der Linearität auftreten können, die abhängig von Konzentrationen der Substanzen sind. Neben Quench-Effekten⁵ (vgl. Punkt 2.5) können Totzeiteffekte des Detektors hierfür verantwortlich sein. Bei höheren Aktivitäten können dabei die Abstände zwischen zwei Ereignissen kleiner als die Totzeit des Detektors werden. Eigentlich stattgefundenere Ereignisse könnten diskriminiert werden. Bei solchen Effekten sinkt der Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Aktivität, so dass kein linearer Zusammenhang mehr gegeben ist.

⁵ Bei der Energieübertragung in der Probe können diverse Störungen auftreten, die man als „Quench“ bezeichnet. Sie führen zu Verlusten der Impulrate.

Zudem kann über eine Kalibrierfunktion eine Bestimmung der charakteristischen Grenzen erfolgen.

Die Kalibrierfunktion (Abbildung 7) stellt die Gesamtimpulse im 2. Fenster für verschiedene Massen von Kalium in der Probe dar.

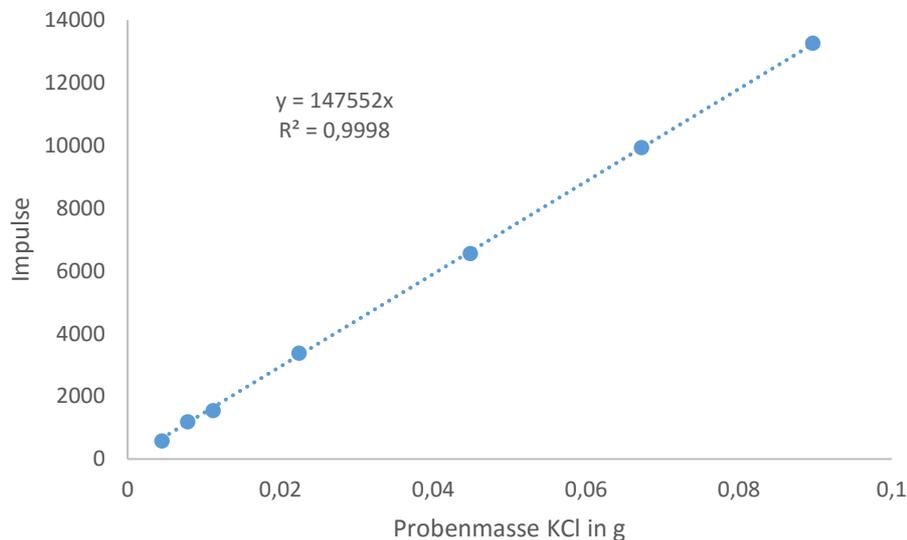


Abbildung 7: Kalibrierfunktion Kaliumchlorid (Kanal 601-850; 2. Fenster) abzüglich Nulleffekt. Messzeit: 4 Std.

(3) Berechnung der Impulse von Kalium im 1. Fenster

Diese Kalibrierfunktion (Abbildung 8) wird ebenfalls vor der eigentlichen Probenanalyse für verschiedene Massen von Kalium im Kanal 100-600 erstellt. Bei der Analyse kann somit zu einer gegebenen Masse von Kalium aus (2) über die ermittelte Kalibriergeradenfunktion die dazugehörige Impulshöhe des 1. Fensters zugeordnet werden.

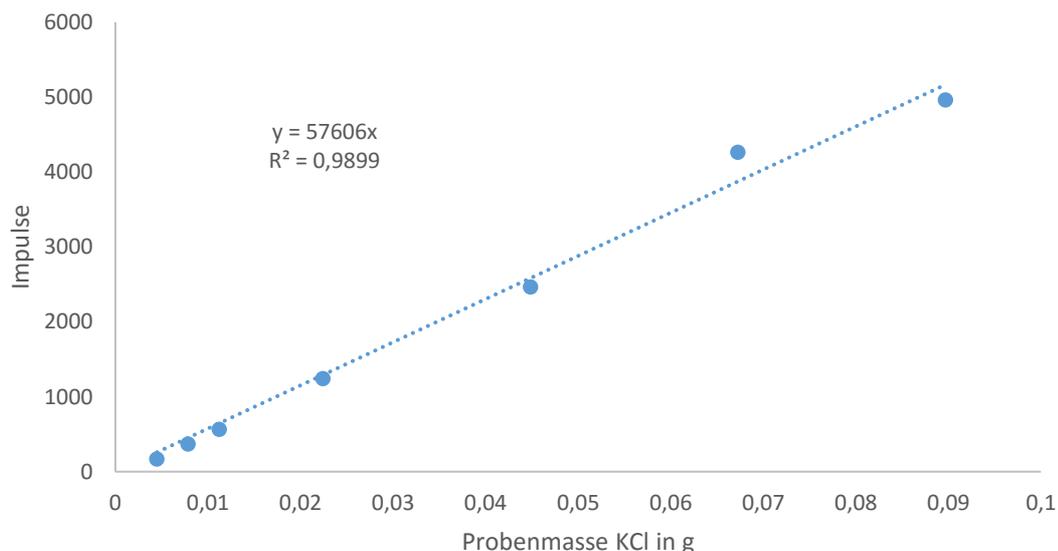


Abbildung 8: Kalibrierfunktion Kaliumchlorid (Kanal 100-600; 1. Fenster) abzüglich Nulleffekt. Messzeit: 4 Std.

(4) Bestimmung der Rubidium-Intensität

Zur Ermittlung der Rubidium-Intensität wird zunächst die Gesamtintensität von Rubidium und Kalium durch Integration der Impulse über Kanal 100-600 bestimmt. Anschließend werden die in (3) bestimmten Zählimpulse subtrahiert.

(5) Bestimmung der Rubidiummasse

Die Masse von Rubidium kann nun mit der korrigierten Zählrate aus (4) anhand einer Kalibrierfunktion für Rubidium (Abbildung 9) bestimmt werden.

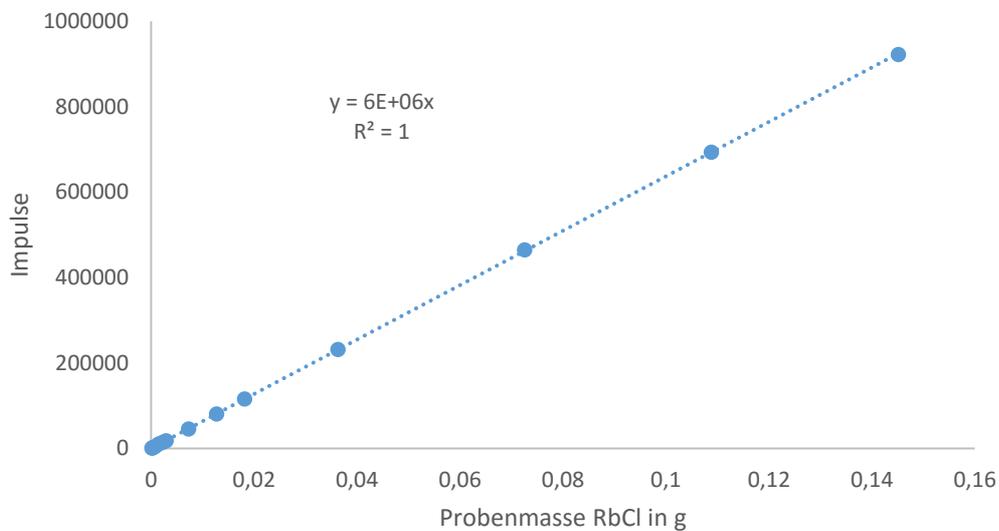


Abbildung 9: Kalibriergerade Rubidiumchlorid (Kanal 100-600) abzüglich Nulleffekt. Messzeit: 4 Std.

Somit kann das Verhältnis von Kalium und Rubidium im jeweiligen Mischkristall berechnet werden.

Cherenkov-Methode

Die Cherenkov-Methode basiert auf der Detektion von Lichtquanten, die dem Cherenkov-Effekt entspringen. Für diese Messung ist daher kein Szintillationscocktail notwendig.

Bewegt sich ein geladenes Teilchen gleichförmig durch ein transparentes Medium mit dem Brechungsindex n und mit der Geschwindigkeit v , die größer ist als die Lichtgeschwindigkeit c in dem zugehörigen Medium, so kommt es zu einer Photonenemission – dem Cherenkov-Leuchten. [10]

Grundsätzlich entstehen nach dem Huyghens'schen Prinzip entlang der Trajektorie des geladenen Teilchens elementare Kugelwellen. Im Fall $v < \frac{c}{n}$ interferieren diese destruktiv. [11] Es kommt nicht zum Cherenkov-Leuchten. (Abbildung 10)

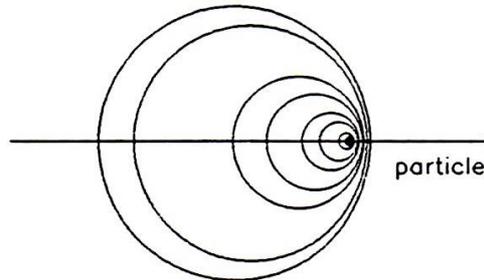


Abbildung 10: Elementarwellen für destruktive Interferenz der Cherenkov-Strahlung [11, p. 2]

Ist $v > \frac{c}{n}$, so ergibt sich eine konstruktive Interferenz nach Abbildung 11, man kann Licht wahrnehmen.

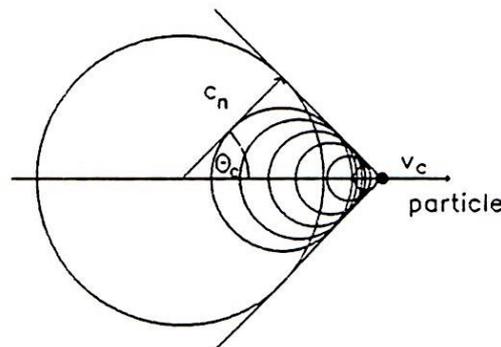


Abbildung 11: Elementarwellen für konstruktive Interferenz der Cherenkov-Strahlung [11, p. 3]

Cherenkov-Strahlung tritt erst ab einer Beta-Energie von 260 keV im Medium Wasser ($n = 1,33$) auf. [12] Die Schwellenergie für das Auftreten der Strahlung kann mit nachstehender Gleichung ermittelt werden. [3]

$$E_{kin} = 511 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{n^2}}} - 1 \right] \text{keV}$$

Im Gegensatz zur 2-Fenster Methode können dem Cherenkov-Spektrum von Kaliumrubidiumzinkchlorid keine Impulse von Rubidium-87 zugeordnet werden, weshalb keine direkte Bestimmung dieses Anteils aus dem Spektrum möglich ist. Ursache ist die geringe Energie der Beta-Teilchen des Rubidium-87 von 283 keV. In der Theorie ergibt sich dadurch zwar eine geringe Wahrscheinlichkeit der Photonenemission, diese können jedoch nicht quantifiziert werden. Erst ab Energien von 1 MeV, wie sie Kalium mit 1,311 MeV aufweist, sind Photonen, die dem

Cherenkov-Effekt entstammen, im Medium Wasser praktikabel messbar. [3] Der Grund hierfür liegt in der zu geringen Anzahl an Elektronen, welche bei maximalen Beta-Energien von unter 1 MeV die Schwellenergie überschreiten.

Das Spektrum setzt sich daher ausschließlich aus Impulsen zusammen, die von Beta-Teilchen des Kalium-40 erzeugt werden. (Abbildung 12)

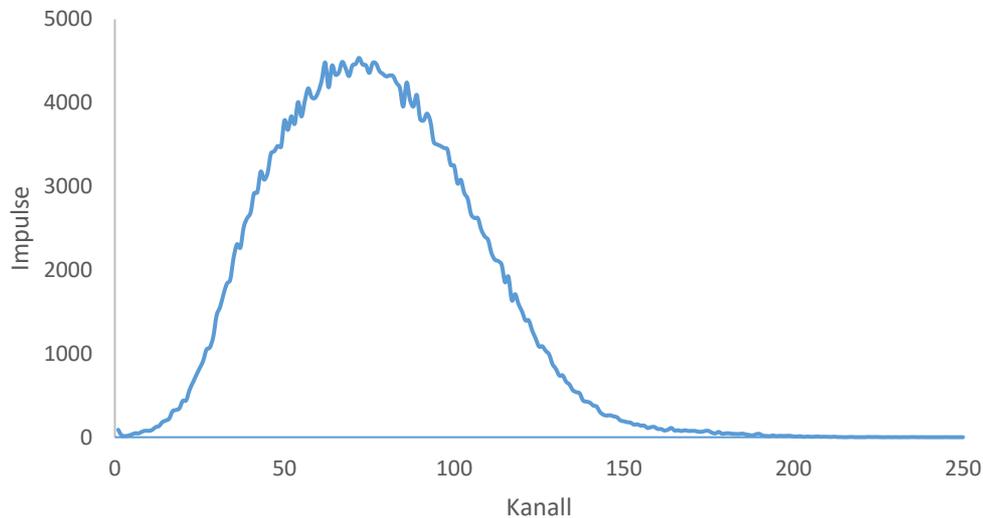


Abbildung 12: Cherenkov-Messung im Kunststoffvial (12 Std); 1 g KCl. Messzeit: 4 Std.

Die Frequenzen liegen, im Vergleich zu denen der 2-Fenster-Methode, im UV-Bereich. Um den optimalen Wirkungsbereich des Photomultipliers ausnutzen zu können, also Frequenzen in Bereiche des sichtbaren Lichtes zu verschieben, könnten Additive mit ähnlich ausgedehnten π -Systemen wie Szintillatoren verwendet werden. Eine Alternative zur Erhöhung des Wirkungsgrades der Messung stellt die Senkung der Schwellenergie des Cherenkov-Effektes dar. Experimente zeigten jedoch, dass eine Minderung der Schwellenergie von 260 keV auf 211 keV mit Saccharose lediglich einen um 0,85 % erhöhten Wirkungsgrad ergibt. Aus diesem Grund wird auf eine Variation des Brechungsindex, auch hinsichtlich möglicher Versuchsreihen für Studierende, verzichtet. [3]

Zur Bestimmung der Massen der Alkalimetalle im Mischkristall wird mit Hilfe einer Kalibrierfunktion und der ermittelten Impulse aus dem Cherenkov-Spektrum zunächst der Kaliumanteil bestimmt. Der Rubidiumanteil wird über die Einwaage bestimmt:

$$m(RZC) = m(\text{Einwaage}) - m(KZC)$$

Eine weitere Möglichkeit, die Gehalte von Kalium-40 und Rubidium-87 zu quantifizieren, stellt eine Kombination aus Szintillationsmessung und Cherenkov-Messung dar. Der Kaliumgehalt kann dabei über die Cherenkov-Methode bestimmt werden und entsprechend des ermittelten

Anteils im Anschluss von der Gesamtaktivität der Szintillatormessung abgezogen werden. Der Rubidiumanteil wird somit über die Szintillatormessung quantifiziert, der Kaliumanteil über die Cherenkov-Messung.

2.5 Quench

Bei der Energieübertragung in der Probe können diverse Störungen auftreten, die man als „Quench“ bezeichnet. Diese irreversible Absorption von Zerfallsenergie oder Photonen kann verschiedene Ursachen haben: [5] [7]

(1) Konzentrationsquench

Bei zu hohen Konzentrationen des Szintillators werden Photonen vom Szintillator selbst absorbiert. Zudem hindern zu hohe Konzentrationen der Probensubstanz oder zu geringe Szintillatorkonzentrationen die Energieübertragung von Beta-Teilchen auf die Lösungsmittelmoleküle, beziehungsweise die Photonenemission des Szintillators durch strahlungslose Übergänge. Eine vollständige Übertragung der Zerfallsenergie auf Szintillatormoleküle ist nicht möglich.

(2) Chemischer Quench

Die Energie der angeregten Lösungsmittelmoleküle wird teilweise auf Fremdstoffe, wie z. B. Nitrat-Ionen, übertragen, welche dann strahlungslos relaxieren können. Weiterhin können die Szintillatormoleküle chemisch, durch z. B. Protonierung, verändert werden. Somit wird die Emission von Photonen verhindert oder in der Frequenz verschoben, sodass der PMT nicht mehr den optimalen Wirkungsgrad erreichen kann.

(3) Farbquench

Farbige Substanzen oder eine Trübung der Probe führen zu einer Absorption der bereits gebildeten Photonen.

(4) Optischer Quench

Ungünstige Geometrieverhältnisse und Reflexionseigenschaften (z. B. Totalreflexion) führen zu Intensitätsverlusten durch Absorption an der Gefäßwand oder der Messkammer.

(5) Phasenquench

Entstehen mehrere Phasen in der Probe (Entmischung), dann ist die Energieübertragung gehemmt.

Alle Quench-Effekte führen zu einer Verschiebung des Spektrums zu niedrigeren Energien sowie einer Abnahme der Impulshöhe. Abbildung 13 verdeutlicht dieses Phänomen grafisch. Der Messwirkungsgrad verringert sich.

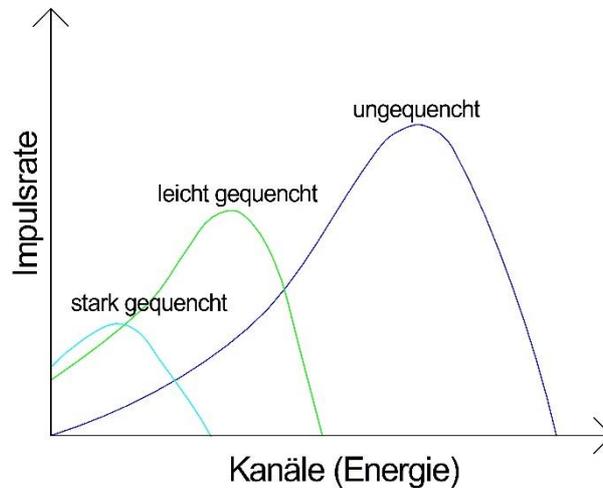


Abbildung 13: Spektrum von unterschiedlich hohen Quenches

Um die Aktivität einer gequenchten Probe dennoch quantifizieren zu können, bedarf es einer Korrektur der Zählrate hinsichtlich des Quench-Einflusses. Grundsätzlich gibt es verschiedene Methoden der Quench-Korrektur für die Flüssigszintillationsspektrometrie. [13] Die meisten Methoden ermitteln einen quenchabhängigen Parameter, der gegen die Effizienz der Messung in Prozent grafisch aufgetragen wird. Es ergibt sich die sogenannte Quench-Korrektur-Kurve, anhand derer der Quench-Einfluss quantifiziert werden kann. Im Folgenden werden

- (1) die Interne Standardisierung
- (2) die Quenchermittlung über einen externen Standard mit spektralem Quenchparameter SQP(E)
- (3) die tSIE-Methode (*transformed Spectral Index of the External Standard*) und
- (4) die TDCR-Methode

erläutert. [13] [14]

(1) Interne Standardisierung

Bei dieser Methode wird zunächst eine unbekannte Probe P gemessen. Es ergibt sich die Zählrate cpm_P . Anschließend wird eine bestimmte Aktivität, der interne Standard S , hinzugegeben und die Probe erneut gemessen. Es ergibt sich die Gesamtzählrate zu

$$cpm_{P+S} = cpm_P + cpm_S.$$

Die Zählrate des hinzugegebenen internen Standards ergibt sich folglich als die Differenz zwischen der Zählrate der zweiten und der ersten Messung. Über den Quotienten aus dieser gemessenen Zählrate des internen Standards cpm_S und der bekannten Aktivität des selbigen dpm_S ermittelt sich der Wirkungsgrad μ .

$$\mu = \frac{cpm_{P+S} - cpm_P}{dpm_S} = \frac{cpm_S}{dpm_S}$$

Dieser wird auf die vorherige Messung der Probe angewendet. Die Aktivität der Probe ergibt sich damit zu

$$dmp_P = \frac{cpm_P}{\mu}.$$

Voraussetzung ist dabei, dass die Zugabe des internen Standards den Quench nicht beeinflusst.

(2) externe Standardmethode über SQP(E)

Diese Methode findet Anwendung bei Quench-Analysen des im Praktikum verwendeten Quantulus™. Es basiert auf der Analyse des Comptonspektrums eines γ -Strahlers, welcher von außen an das Probengefäß herangefahren wird. Aufgrund der Wechselwirkung der Strahlung mit dem Probengefäß und dem Cocktail entstehen in der Probe Comptonelektronen, welche den gleichen Quencheinflüssen unterliegen wie Beta-Teilchen, die aus Kernzerfällen der Isotope in der Probe stammen. Liegt ein Quench einer Probe vor, so wird das Spektrum zu Kanälen niedrigerer Energie verschoben. Der Endpunkt des ungequenchten Comptonspektrums ist bekannt und wird als Bezugspunkt zur Bestimmung der Quenchs festgelegt. Der neue Endpunkt des Comptonspektrums wird in Relation zum Bezugspunkt gesetzt. Daraus ergibt sich der SQP(E)-Wert.

Die Bestimmung der Aktivität einer unbekannt gequenchten Probe erfolgt über eine Quenchkalibrierung. Hierzu wird der Wirkungsgrad mehrerer Quench-Standards, also Proben gleicher Aktivität aber mit unterschiedlich ausgeprägten Quench, gegen den jeweiligen Quench-Parameter aufgetragen. Abbildung 14 zeigt beispielhaft die Quenchkurve einer C-14-Quenchreihe.

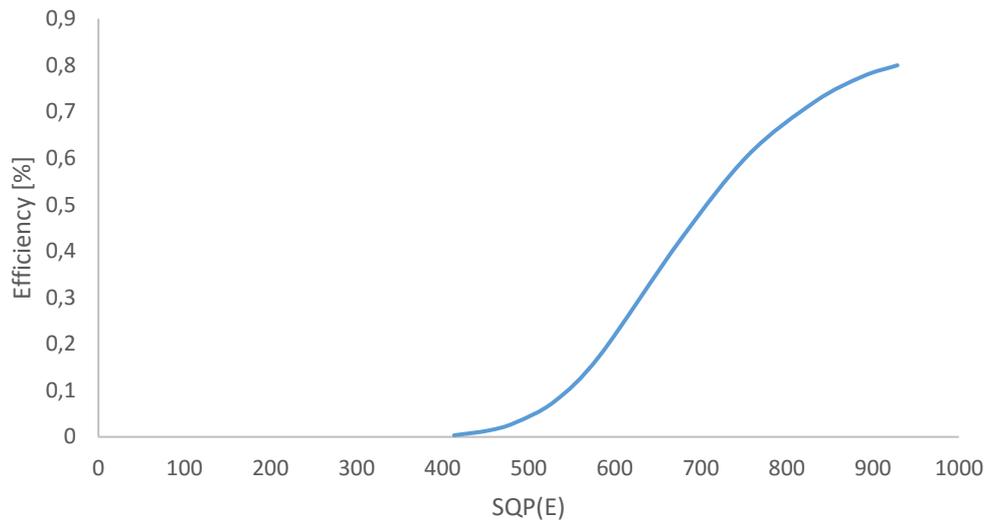


Abbildung 14: Quenchkorrekturkurve einer kommerziell erworbenen C-14 Quenchreihe, bestimmt mit dem Quantulus, verwendeter Standard: Ra-226.

Über den SQP(E)-Wert der unbekannt Probe kann nun der Wirkungsgrad und damit die Aktivität der Probe ermittelt werden.

(3) tSIE-Methode (*transformed Spectral Index of the External Standard*)

Diese Methode dient einer speziellen Analyse des Comptenspektrums eines externen Standards. Verwendet wird hier üblicherweise Barium-133, welches aufgrund seiner Energiebereiche besonders zur Quenchbestimmung für niederenergetische Isotope geeignet ist. Kernstück der Methode ist eine sogenannte „Reverse Spectrum transform“ [14, p. 7], bei der die einzelnen Kanalinhalt durch Aufsummieren vom Ende des Comptenspektrums her ein neues, transformiertes Spektrum ergeben. Abbildung 15 veranschaulicht die Transformation grafisch.

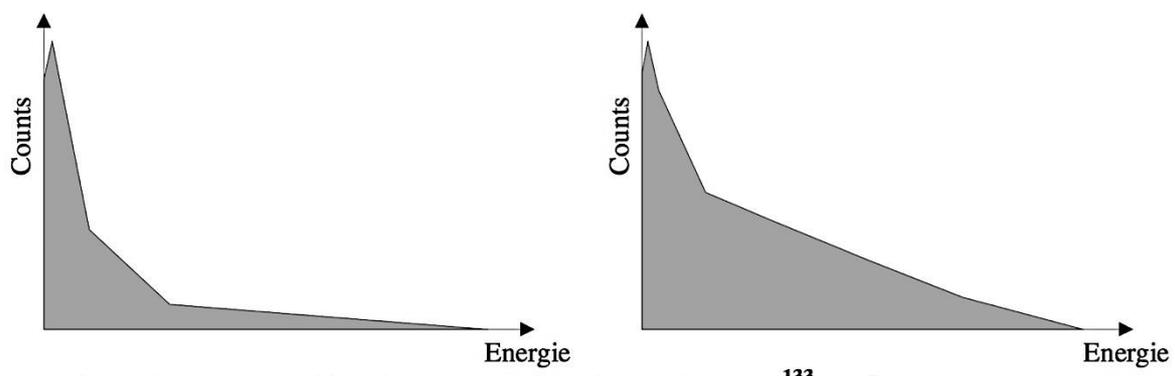


Abbildung 15: ursprüngliches (links) und transformiertes (rechts) Barium-133-Comptenspektrum [14, p. 7]

Der Quenchparameter tSIE ergibt sich als Schnittpunkt einer Gerade mit der x-Achse. Die Gerade wird dabei durch zwei Punkte im transformierten Spektrum konstruiert. Hinter dem ersten Punkt liegen noch 20 % der Gesamtcounts des transformierten Spektrums, hinter dem zweiten

noch 10 %. Eine ungequenchte Probe hat nach Definition dabei den tSIE-Wert von 1.000. Abbildung 16 stellt die Bestimmung des tSIE-Wertes noch einmal dar.

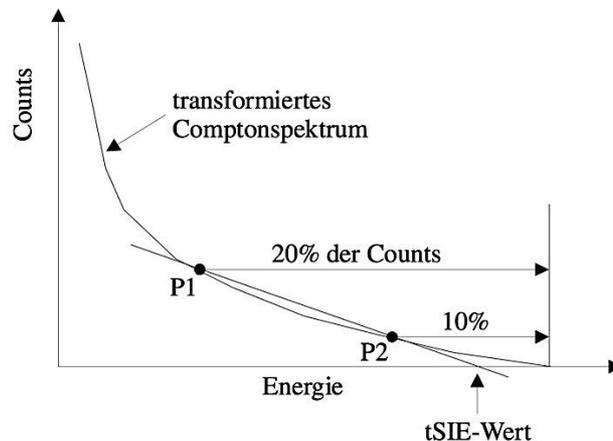


Abbildung 16: Ermittlung des tSIE-Wertes aus dem transformierten Barium-133-Comptonspektrum [14, p. 8]

Die Bestimmung der Aktivität verläuft ähnlich wie bei der Aktivitätsbestimmung mittels SQP(E)-Wert. Über den tSIE-Wert wird anhand der Quenchkurve ein Wirkungsgrad festgestellt, mit dessen Hilfe über die gemessene Zählrate die Aktivität der unbekannt Probe ermittelt werden kann.

(4) TDCR-Methode (*Triple-to-double-ratio*)

Die TDCR Methode dient zur Berechnung der Probenaktivität aus dem experimentell ermittelten Verhältnis der dreifachen- zu den zweifachen Koinzidenzen. Dabei wird sich zunutze gemacht, dass die dreifachen Koinzidenzen stärker von Quencheffekten beeinflusst werden, als die zweifachen Koinzidenzen. Eine Quenchkorrektur ist daher indirekt im TDCR-Wert enthalten. Kalibrierungen sind meist nicht erforderlich. Abbildung 17 zeigt den vereinfachten Aufbau eines TDCR-Systems.

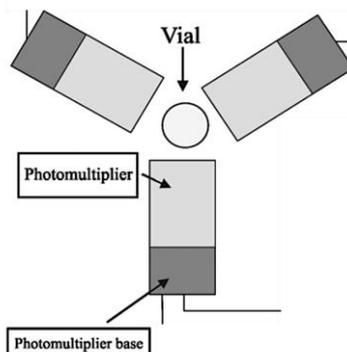


Abbildung 17: vereinfacht dargestellter Aufbau eines TDCR-Systems [13, p. 506]

2.6 Charakteristische Grenzen nach DIN 32645

Die Bestimmung der charakteristischen Grenzen – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – stellt eine elementare Grundlage der analytischen Qualitätssicherung dar. In diesem Gliederungspunkt wird das Vorgehen zur Ermittlung dieser Grenzen nach DIN 32645 [15] erläutert. Die Norm definiert genannte Grenzen und beschreibt Verfahren, die zur Ermittlung dieser Grenzen unter Wiederholbedingungen dienen.

Die DIN 32645 wird der DIN 11929 [16], welche üblicherweise für die Berechnung der charakteristischen Grenzen bei Messung ionisierender Strahlung Verwendung findet, vorgezogen. Hintergrund ist die Anwendung in einem Praktikumsversuch von Studierenden des Masterstudiengangs Analytik, welche im Rahmen ihres Studiums konventionell die DIN 32645 zu genannten Berechnungen verwenden. Weiterhin können die kontroversen Begriffsdefinitionen von Erfassungs- und Bestimmungsgrenze zu Konfusion führen. Eine Einarbeitung in DIN 11929 steht in keiner Relation zum didaktischen Nutzen der zu erzielenden Ergebnisse.

Zum Verständnis der Verfahren werden zunächst die Begriffe erläutert sowie die mathematischen Voraussetzungen geprüft. Anschließend erfolgt die Darstellung der Berechnung der Grenzen.

Die Inhalte der DIN 32645 - „*Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung*“ - spiegeln sich in diesem Gliederungspunkt wieder, weshalb auf wiederholende Literaturverweise verzichtet wird.

2.6.1 Begriffsdefinitionen

Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze dient als Entscheidungskriterium, wenn an Hand eines vorliegenden Analyseergebnisses im Spurenbereich eine Entscheidung über An- oder Abwesenheit (Ja-/Nein Aussage) des gesuchten Analyten zu treffen ist. Sie berücksichtigt zudem die Wahrscheinlichkeit α einer falschen Anwesenheitsaussage (falsch-positive Entscheidung, „Fehler 1. Art“).

Der β -Fehler (falsch-negative Entscheidung, „Fehler 2. Art“) beträgt dagegen 50 %. (Abbildung 18)

Weiterhin kann die Nachweisgrenze auch als derjenige Gehalt definiert werden, der aus dem kleinsten signifikant vom Leerwert unterscheidbaren Signal, also dem kritischen Wert der Messgröße, durch Einsetzen in die Analysenfunktion erhalten wird.

Erfassungsgrenze

Die Erfassungsgrenze gibt den Mindestgehalt an, der mit hoher vorgegebener Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann. Sie berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit β den Analyten irrtümlich nicht nachzuweisen, also ihn zu übersehen (falsch-negative Entscheidung, „Fehler 2. Art“). Ist die Erfassungsgrenze kleiner als der Gehalt des Analyten, dessen Nachweis verlangt wird, eignet sich das Verfahren.

Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze repräsentiert den kleinsten Gehalt des Analyten, der mit einer vorgegebenen minimalen relativen Ergebnisunsicherheit quantitativ bestimmt werden kann.

Die Ergebnisunsicherheiten basieren dabei ausschließlich auf Abweichungen von Messungen der Kalibrierproben sowie der Analysenproben. Sie ist nicht identisch mit der Messunsicherheit nach DIN V ENV 13005 (GUM).

Die nachstehende Abbildung verdeutlicht anschaulich die Wahrscheinlichkeitsverteilungen auf die charakteristischen Grenzen.

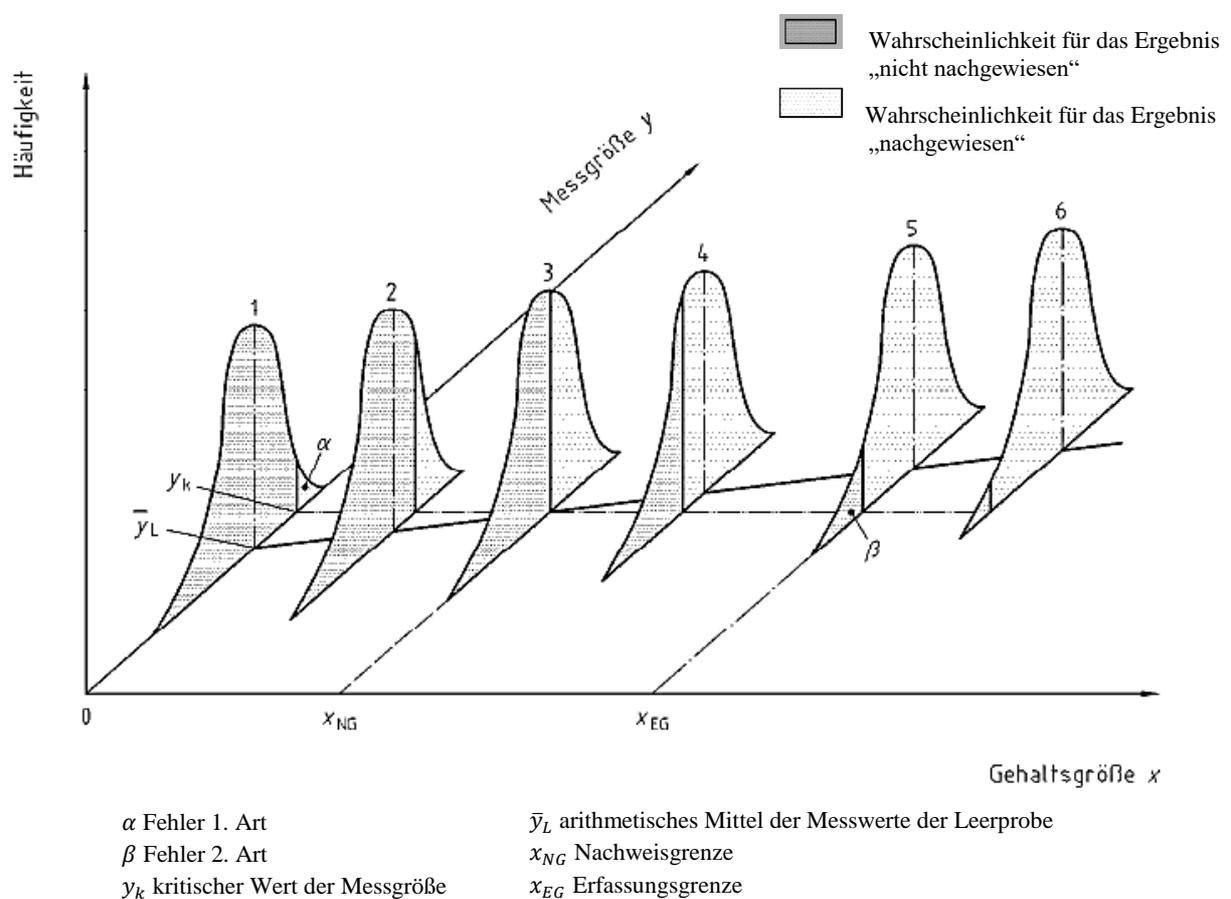


Abbildung 18: Grafische Darstellung von Nachweis-, Erfassungsgrenze [15, p. 23]

2.6.2 Mathematische Voraussetzungen

Es gelten verschiedene Voraussetzungen für die allgemeine Gültigkeit der Definitionen sowie zur Berechnung der Grenzen, welche in DIN 32645 aufgeführt sind.

a) Linearer Zusammenhang zwischen der Messgröße und dem Analytgehalt

Die Messwerte werden dabei als fehlerbehaftet angesehen. Die Abszissenwerte, wie z. B. der Gehalt des Analyten in den Kalibrierlösungen, werden als fehlerfrei angesehen. Zur Verifizierung des linearen Zusammenhangs dient beispielhaft die Kalibriergerade von Rubidiumzinkchlorid der 2-Fenster-Methode, wie sie in Abbildung 19 dargestellt ist.

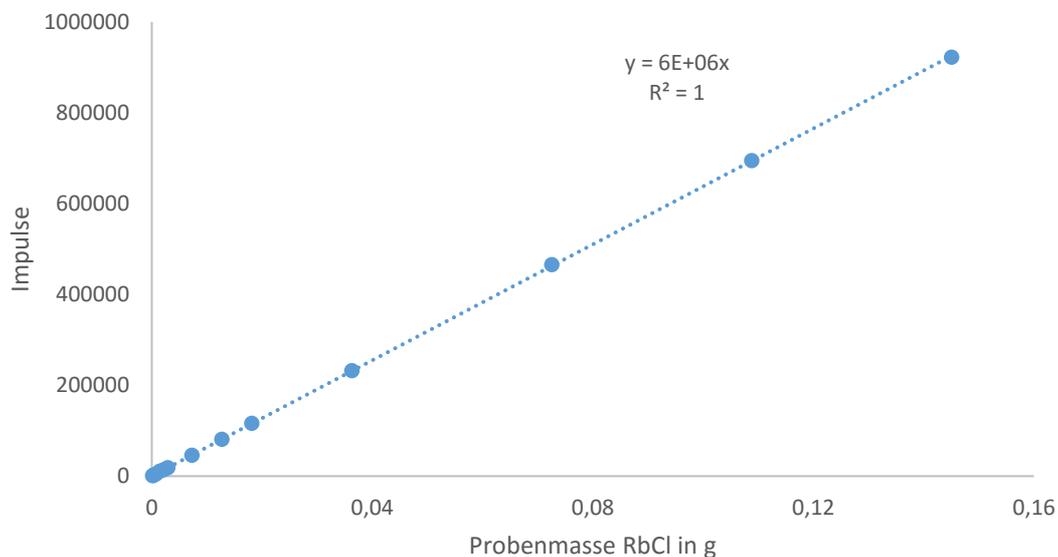


Abbildung 19: Kalibriergerade Rubidium (Kanal 100-600). Messzeit 4 Std.

Das Bestimmtheitsmaß

$$R^2 = \left(\frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}} \right)^2$$

mit \bar{x} und \bar{y} als die Mittelwerte der Probenmasse x und der Impulshöhe y ergibt in diesem Fall eine Güte von $R^2 = 0,999987$.

Der χ^2 -Test

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^i \sum_{j=1}^i \frac{(A_{ij} - E_{ij})^2}{E_{ij}}$$

mit A_{ij} und E_{ij} als tatsächliche und erwartete Häufigkeiten ergibt eine Güte von über 0,9999.

Beide Tests belegen einen streng linearen Zusammenhang. Weitere Kalibriergeraden, die im Rahmen dieses Versuches Anwendung finden, weisen dabei ähnlich hohe Bestimmtheitsmaße auf.

b) Normalverteilung der Messwerte

Zunächst stellt der Zerfall von Isotopen eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung dar. Diese kann durch die Poisson-Verteilung beschrieben werden.

$$P(x) = e^{-\bar{x}} \frac{\bar{x}^x}{x!}$$

Dabei stellt x die Impulszahl dar und \bar{x} den Mittelwert, mit $x \in \mathbb{N}$ und $\bar{x} \in \mathbb{Q}_{>0}$. Die Häufigkeitsverteilung ist für kleine Mittelwerte \bar{x} asymmetrisch zum Mittelwert \bar{x} , für größere hingegen steigend symmetrischer. Letztlich ergibt sich aus der Poisson-Verteilung für große \bar{x} eine spezielle Gaußsche Normalverteilung.⁶ Wenn $|x - \bar{x}| \ll \bar{x}$, dann gilt

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right)}$$

Aufgrund der hohen Impulszahl kann somit auch im Rahmen dieses Praktikumsversuches eine Normalverteilung angenommen werden.

Unterstützt wird die These der Normalverteilung durch die hohe Auflösung des Messgerätes. Die diskret ermittelten Daten können somit als Werte stetiger Zufallsvariablen aufgefasst werden.

c) Unabhängigkeit der Messwerte von Leerprobe und Kalibrierprobe

Eine Kontamination der Leerprobe mit dem Analyten sowie eine verfahrenstechnische Wechselwirkung der Proben sind ausgeschlossen.

d) Homogenität der Varianzen im Bereich zwischen Leerwert und höchstem Kalibrierwert

Wenn die Wiederholstandardabweichung bei Mehrfachanalysen unabhängig vom Gehalt der analysierten Probe, d. h. konstant im vorliegenden Arbeitsbereich ist, besteht Varianzhomogenität. Überprüft wird die Varianzhomogenität nach den Standards der DIN 38402.

Für den Test der Varianzhomogenität liegen zwei Datengruppen zugrunde: jeweils zehn Messungen einer Konzentration des unteren Kalibrierbereichs ($n_u = 10$) und des oberen Kalibrierbereichs ($n_o = 10$). Für diese Datengruppen⁷ werden zunächst die Varianzen s_u^2 und s_o^2 mit $n_i = n_{o,u} = 10$ über

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1}$$

⁶ vgl. <http://gpr.physik.hu-berlin.de> [21]

⁷ Notation abweichend zur DIN 38402 verwendet: $i = u, o$.

mit dem dazugehörigen Mittelwert

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{ij}}{n_i}$$

bestimmt. Die Streuung der Messwerte an den Grenzen des Arbeitsbereiches wird mit einem Varianztest (F-Test) untersucht. Das Instrument zur Beurteilung einer Varianzhomogenität bietet der Prüfwert PW . Dieser wird definiert als

$$PW = \frac{s_o^2}{s_u^2} \text{ mit } s_o^2 > s_u^2, \text{ oder}$$

$$PW = \frac{s_u^2}{s_o^2} \text{ mit } s_u^2 > s_o^2.$$

Durch einen Vergleich einer Wertetabelle eines F-Tests mit der Anzahl an Freiheitsgraden $f_u = f_o = n - 1$ wird eine Entscheidung anhand nachfolgender Kriterien getroffen:

- i) Falls $PW < F_{f_u, f_o; 99\%}$, ist der Unterschied zwischen den Varianzen s_u^2 und s_o^2 nicht signifikant.
- ii) Falls $PW \geq F_{f_u, f_o; 99\%}$, ist der Unterschied zwischen den Varianzen s_u^2 und s_o^2 signifikant.

Wurde der Unterschied der Varianzen als signifikant eingestuft, sollte der Arbeitsbereich entsprechend verkleinert werden, bis eine Varianzhomogenität bestätigt wird.

In einer beispielhaften Überprüfung des Kalibrierbereiches einer Kaliummessung mit der 2-Fenster-Methode wurde eine Varianzhomogenität festgestellt.

2.6.3 Grenzberechnungen

In diesem Abschnitt wird zunächst die Berechnung der charakteristischen Grenzen dargelegt. Die DIN 32645 sieht zusätzlich zu den hier dargestellten Berechnungen, diverse Schnellschätzungen vor. Da im Rahmen des Praktikums diese jedoch keine Anwendung finden und die Qualität der erhaltenen Ergebnisse der ausführlichen Rechnungen höherer Güte ist, wird auf die Darstellung der Schnellschätzungen verzichtet. Ein ausführliches Symbolverzeichnis mit zusätzlichen mathematischen Anmerkungen befindet sich im Anhang A.

Die Unsicherheit der Gehaltsbestimmung der Leerprobe kann auf zwei Wegen bestimmt werden. Diese Wege ziehen im Folgenden ebenfalls zwei verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung der Grenzen mit sich. Im Vergleich ergeben beide Methoden zwar nicht gleiche, jedoch gleichwertige Ergebnisse. Bei signifikanten Differenzen ist allerdings die direkte Methode vorzuziehen.

a) Direkte Methode (Leerwertmethode)

Die Leerwertmethode basiert auf einer Mehrfachmessung der Leerproben im Umfang von mindestens zehn Messungen und ist anzuwenden, falls eine geeignete Leerprobe zur Verfügung steht.

Für die Leerwertmethode werden die Freiheitsgrade zu $f = n - 1$ bestimmt.

b) Indirekte Methode (Kalibriergeradenmethode)

Bei der Kalibriergeradenmethode wird die Unsicherheit des Leerwertes über eine Extrapolation von Kalibrierdaten erhalten. Diese Kalibrierdaten stammen nicht aus der Kalibrierung über den gesamten Arbeitsbereich, sondern aus einem hierfür speziell definierten Messintervall: Es dürfen ausschließlich Messungen verwendet werden, die Gehalte zwischen etwa Null bis zum Zehnfachen der Nachweisgrenze aufweisen.

Für die Kalibriergeradenmethode werden die Freiheitsgrade zu $f = n - 2$ bestimmt.

Weiterhin dürfen weder die Blindwerte von den einzelnen Messungen abgezogen werden, noch eine Leerprobe als Messwert in die Kalibrierung aufgenommen werden. [17]

Berechnung des kritischen Wertes y_k

Zur Berechnung der Nachweisgrenze erfordert es zunächst die Definition des kritischen Wertes y_k , welcher signifikant mit einer Wahrscheinlichkeit α (falsch-positive Entscheidung, Fehler 1. Art) überschritten werden muss. Erst mit der Überschreitung wird anerkannt, dass der Gehalt des Bestandteils in der Analysenprobe größer ist, als derjenige in der Leerprobe.

Der kritische Wert definiert sich aus Leerwert beziehungsweise Ordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion und Breite des einseitigen Vorhersagebereiches.

a) Leerwertmethode

Aus n Einzelmessungen an der Leerprobe ergibt sich mit dem arithmetischen Mittel der Messwerte der Leerprobe \bar{y}_L sowie der zugehörigen Breite des einseitigen Vorhersagebereiches $\Delta\bar{y}_L$ der kritische Wert zu

$$y_k = \bar{y}_L + \Delta\bar{y}_L.$$

$\Delta\bar{y}_L$ kann mit der Standardabweichung der Messwerte der Leerprobe s_L und dem Quantil $t_{f,\alpha}$ der t -Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art formuliert werden als

$$\Delta\bar{y}_L = s_L * t_{f,\alpha} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}.$$

Dabei ist m die Anzahl der Messungen der Analysenprobe. Es folgt der kritische Wert zu

$$y_k = \bar{y}_L + s_L * t_{f;\alpha} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}.$$

b) Kalibriergeradenmethode

Aus dem Ordinatenabschnitt a der Kalibriergeraden und der entsprechenden Breite des einseitigen Vorhersagebereichs Δa ergibt sich der kritische Wert für die Kalibriergeradenmethode zu

$$y_k = a + \Delta a.$$

Mit Q_x als die Summe der Abweichungsquadrate von x , dem arithmetischen Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben \bar{x} sowie der Reststandardabweichung der Messwerte der Kalibrierung $s_{y,x}$, ergibt sich der einseitige Vorhersagebereich Δa zu

$$\Delta a = s_{y,x} * t_{f;\alpha} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}.$$

Der kritische Wert für die Kalibriergeradenmethode ergibt sich nun zu

$$y_k = a + t_{f;\alpha} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}.$$

Berechnung der Nachweisgrenze x_{NG}

Die Nachweisgrenze ist mit der Höhe des kritischen Wertes erreicht. Aus der modifizierten Kalibrierfunktion $y_K = a + bx$ erhält man durch Umstellen die Nachweisgrenze x_{NG}

a) für die Leerwertmethode zu

$$x_{NG} = \frac{y_k - \bar{y}_L}{b}.$$

Mit den oben definierten kritischen Werten ergibt sich die Nachweisgrenze zu

$$x_{NG} = \frac{s_L}{b} * t_{f;\alpha} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}.$$

b) für die Kalibriergeradenmethode zu

$$x_{NG} = \frac{y_k - a}{b}.$$

Mit den oben definierten kritischen Werten und der Verfahrensstandardabweichung s_{x0} ergibt sich die Nachweisgrenze zu

$$x_{NG} = s_{x0} * t_{f;\alpha} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

Berechnung der Erfassungsgrenze x_{EG}

Mit den einseitigen Vorhersagebereichen sowie dem Quantil der t -Verteilung $t_{f;\beta}$ bei einseitiger Fragestellung für den Fehler 2. Art ergibt sich die Erfassungsgrenze zu

$$x_{EG} = x_{NG} + \frac{s_L}{b} * t_{f;\beta} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}$$

für die Leerwertmethode sowie zu

$$x_{EG} = x_{NG} + s_{x0} * t_{f;\beta} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{EG} - \bar{x})^2}{Q_x}}$$

für die Kalibriergeradenmethode. Die Norm sieht für letztere Gleichung jedoch eine gute Näherung vor:

$$x_{EG} = x_{NG} + s_{x0} * t_{f;\beta} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

Berechnung der Bestimmungsgrenze x_{BG}

Nach DIN 32645 wird zunächst der relative Vorhersagebereich $\frac{\Delta x_{BG}}{x_{BG}} = \frac{1}{k}$ ($k > 1$) definiert, wobei k frei wählbar ist. Zur Charakterisierung der relativen Ergebnisunsicherheit für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze wird dabei üblicherweise ein Faktor $k = 3$ gewählt.

Damit ergibt sich die Bestimmungsgrenze zu

$$x_{BG} = k * \Delta x_{BG}$$

Die halbe Breite des zweiseitigen Vorhersagebereichs wird dabei mit dem Quantil der t -Verteilung $t_{f;\frac{\alpha}{2}}$ bei zweiseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art als

$$\Delta x_{BG} = s_{x0} * t_{f;\frac{\alpha}{2}} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{BG} - \bar{x})^2}{Q_x}}$$

definiert. Damit ergibt sich die Bestimmungsgrenze insgesamt zu

$$x_{BG} = k * t_{f;\frac{\alpha}{2}} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{BG} - \bar{x})^2}{Q_x}}$$

Zudem sieht die Norm hierbei eine Näherung der Berechnung durch die Substitution von x_{BG} durch $k * x_{NG}$ vor. Aus der Näherung ergeben sich wiederum durch Verwendung der Nachweisgrenze aus der Leerwertmethode oder aus der Kalibriergeradenmethode erneut zwei Berechnungsmöglichkeiten.

Berechnung der Vertrauensintervalle

Bei der Berechnung der charakteristischen Grenzen finden Standardabweichungen Anwendung. Diese können mit Vertrauensbereichen versehen werden, weshalb aufgrund der Fehlerfortpflanzung auch für die charakteristischen Grenzen Vertrauensbereiche ermittelt werden können. Hierzu sieht die Norm die Multiplikation der erhaltenen Grenzwerte mit den Faktoren κ_u für die untere Grenze des Vertrauensbereichs sowie κ_o für die obere Grenze vor.⁸

⁸ Eine tabellarische Darstellung findet sich in der DIN 32645 [15, p.18] oder in entsprechender Auswertungsdatei für den Praktikumsbetreuer.

3. Experimentelles

3.1 Messvorbereitung

Verhalten der Proben

Beim Ansetzen der Proben ist zunächst auf die Reihenfolge der Stoffmengenzugabe zu achten. Bei Zugabe von Salz zum Wasser⁹-Cocktailgemisch löst sich das Salz vor allem bei höheren Konzentrationen nicht auf – die Probe ist inhomogen. Das Salz muss vor der Mischung mit dem Cocktail zunächst in Wasser gelöst werden.

Um die Messzeiten der Proben im Praktikumsversuch so gering wie möglich zu gestalten, ist es Ziel der nachstehenden Untersuchungen, den höchstmöglichen Salzgehalt für eine Probenmessung zu ermitteln.

Die Löslichkeit der Salze Kaliumchlorid, Rubidiumchlorid und Zinkchlorid in Wasser ist mit mindestens 355 g/l [18] sehr hoch, womit hinsichtlich einer Sättigung der wässrigen Phase keine Einschränkungen vorliegen. Auch die Löslichkeit des Mischkristallsystems liegt deutlich über 100 g/l. Die zunächst maßgebende Obergrenze legt der verwendete Szintillationscocktail Ultima Gold™ AB der Firma PerkinElmer® fest, der aufgrund seiner überwiegend hydrophoben Eigenschaften nur in einem begrenzten Rahmen mit wässrigen Phasen homogene Lösungen bilden kann. Weitere Untersuchungen zum Lösungsverhalten des Cocktails mit den salzhaltigen Lösungen sind erforderlich, da seitens des Herstellers keine Angaben für die hier verwendeten Salze vorliegen. Das von Herstellerseite angegebene Mischungsverhältnis von Wasser zu Cocktail von bis zu 1:1 [6] kann bei Raumtemperatur (23 °C) mit einem erzielten Verhältnis von 9:10 nicht erreicht werden. Aufgrund der hohen Salzkonzentrationen wird ein Lösung-Cocktail-Verhältnis von 2:10 gewählt.

Eine Überschreitung der Aufnahmegrenze des Cocktails von wässrigen Phasen äußert sich entweder unmittelbar in einer dispersiven Trübung der Lösung oder einer Bildung von zwei Phasen.

Die Dispersion weist keine zeitliche Homogenität auf und ist daher nicht in Form eines Quenchs zu quantifizieren. Eine homogene Probe kann in diesen Fällen durch Zugabe von mehr Cocktail, jedoch nicht durch Wasserzugabe, erreicht werden.

Die Phasenbildung tritt teilweise erst nach 48 Stunden in Erscheinung. Daher wird die Salzkonzentration entsprechend einer zeitlichen Homogenität der Messprobe von mindestens 72 Stunden angepasst. Nur mit dieser Forderung kann die Validität einer Messung über ein Wochenende gewährleistet werden.

⁹ Sofern nicht anders angegeben, handelt es sich bei Wasser um Milli-Q-Wasser.

Versuchsreihen ergeben, dass die Proben unterhalb einer Masse von 135 mg Kaliumchlorid auch über die geforderten 72 Stunden stabil sind. Für Messungen bei Raumtemperatur bildet diese Masse, beziehungsweise die äquivalente Kationenkonzentration von 0,905 M in Bezug auf den Wasseranteil, die vorläufige Aufnahmegrenze des Cocktails. Kaliumchlorid wurde dabei als Referenzsubstanz für Kaliumrubidiumzinkchlorid verwendet, da das Abwiegen von Zinkchlorid aufgrund seiner stark hygroskopischen Eigenschaft für diesen Zweck nicht hinreichend genau abgewogen werden kann.

Temperaturabhängigkeit

Die Probenmischungen unterliegen zudem einer temperaturabhängigen Entmischung. Äquivalent einer bei Raumtemperatur übersättigten Lösung bildet sich bei Erreichen einer Schwelltemperatur eine milchig-weiße Dispersion, die keine zeitliche Homogenität aufweist. Proben mit einer hohen Salzkonzentration von 0,905 M weisen bereits bei rund 28 °C eine Trübung auf, eine Blindprobe bei 44,3 °C. Im Reck des QuantulusTM herrschen Temperaturen von bis zu 27,5 °C, welche in der Messkammer mutmaßlich höher sind.

Aufgrund der Gefahr einer Entmischung wird die Obergrenze für die Konzentration des Salzes nun primär anhand der Temperaturabhängigkeit gewählt. Festgelegt wird der Anspruch an eine stabile Probensubstanz bis 32 °C. Diese ist bei Konzentrationen von unter 0,84 M Kaliumchlorid gegeben.

Verwendete Vials

Da es sich um Quantifizierungsmessungen von Kalium-40 handelt, eignen sich besonders Kunststoffvials (hier: 20 ml) für die Messungen, da diese zu einer maximalen Reduzierung des Kaliumuntergrundes führen. Für die Szintillatormessungen werden jedoch 20 ml Glasvials verwendet. Der Gebrauch dieser Vials ist didaktisch begründet: Um Studierenden die Eigenschaften des Cocktails darzustellen, kann dieser in den Glasvials, jedoch nicht in Kunststoffvials, betrachtet werden. So ist unter anderem das bläuliche Leuchten des Cocktails kontrovers zum bläulichen Leuchten des Cherenkov-Effektes zu deuten.

Da die Beta-Strahlung in Lösung nur etwa einen Zentimeter Reichweite aufweist, ist die Geometrie beider Vials hinreichend.

3.2 Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad η gibt das Verhältnis der gemessenen Impulse zu den theoretisch ermittelten, stattfindenden Zerfällen an. Der Wirkungsgrad der Flüssigszintillationsmesstechnik ist aufgrund des direkten Kontaktes der Urprobe mit dem Szintillator und aufgrund der Geometrie sehr hoch.

Messungen ergeben hierbei deutliche Unterschiede zwischen dem Wirkungsgrad der 2-Fenster-Methode und der Cherenkov-Methode als auch Unterschiede im Wirkungsgrad der Messung von Kalium- und Rubidiumzinkchlorid innerhalb der 2-Fenster-Methode. Tabelle 1 zeigt die erzielten Wirkungsgrade in einer Übersicht.

Tabelle 1: Vergleich von Wirkungsgraden der 2-Fenster- und Cherenkov-Methode.

Methode	durchschnittlicher Wirkungsgrad [%]	maximal ermittelter Wirkungsgrad [%]
Kalium (2-Fenster-M.)	81,92	88,22
Rubidium (2-Fenster-M.)	68,33	78,60
Kalium (Cherenkov)	44,04	62,01

Die Unsicherheiten der Wirkungsgrade setzen sich aus den jeweiligen Unsicherheiten der Einwaage und der Volumenabmessungen zusammen. Diese werden in Punkt 3.4 , Abschätzung der Unsicherheit, dargestellt.

Kaliumzinkchlorid weist bei der 2-Fenster-Methode im Vergleich zu Rubidiumzinkchlorid einen höheren Wirkungsgrad auf. Dieser basiert auf der deutlich höheren Energie der Beta-Teilchen des Kalium-40 und damit auf einer insgesamt höheren Nachweiswahrscheinlichkeit eines Ereignisses. Hinzu kommen registrierte Impulse der stattfindenden Cherenkov-Emission sowie durch den Compton-Effekt der Gamma-Strahlung erzeugte Elektronen.

Der Wirkungsgrad einer Messung mit Rubidium-87 könnte noch gesteigert werden, indem am Quantulus TM der Messmodus für niedrigenergetische Messungen (³H-Modus), wie bei der Cherenkov-Methode, ausgewählt würde. Da in der Praxis Rubidium-87 und Kalium-40 jedoch nebeneinander bestimmt werden, erwies sich diese Einstellung für Kaliumbestimmungen als ungeeignet. Daher wird für Rubidium-87 ebenfalls die ¹⁴C-Einstellung verwendet, welche für hochenergetische Messungen optimiert ist.

Im Vergleich zu Szintillatormessungen ist der Wirkungsgrad einer Cherenkov-Messung niedriger. Ursache hierfür ist die, aufgrund des kontinuierlichen Spektrums, geringere Anzahl an Elektronen, die signifikant über der Schwellenergie des Cherenkov-Leuchtens liegen und eine quantifizierbare Photonenemission bewirken.

3.3 Kristallzucht

Für die gleichzeitige Bestimmung von Kalium-40 und Rubidium-87 werden im späteren Praktikumsversuch Mischkristalle als Analyten verwendet. Die Kristalle werden zu diesem Zwecke vom Versuchsbetreuer einige Tage im Voraus des Experimentes gezüchtet.

Als Ausgangssubstanz dienen hierfür die kommerziell erhältlichen Chemikalien Kaliumchlorid, Rubidiumchlorid sowie Zinkchlorid. Durch Zusammengeben der Alkalimetallchloride mit Zinkchlorid im Verhältnis von 2:1 können Mischkristalle entsprechend des gewählten Verhältnisses von Kalium- zu Rubidiumchlorid gezüchtet werden.

Rubidium findet sich bei gleicher Konzentration hierbei allerdings zweimal häufiger im Kristallgitter als es das Verhältnis von Kalium zu Rubidium in der Zuchtlösung vorsieht.

Die Zuchtlösung sollte einen pH-Wert von 5 nicht überschreiten, da Zinkchlorid als Zinkhydroxid ausfällt. Als Säuerungsmittel wird 0,01 M Salzsäure verwendet.

Um sicherzustellen, dass die Alkalimetalle der Kristallprobe zuverlässig quantifiziert werden können, sollte sich die erzielte Impulshöhe im mittleren Bereich der Kalibriergeraden befinden. Zu diesem Zwecke sind in der späteren Analytenlösung Konzentrationen von 0,34 M Kaliumchlorid und 0,007 M Rubidiumchlorid notwendig, die durch Lösen von 1,125 g eines Mischkristalls in 15 ml Wasser erzielt werden. Der Kristall wird aus einer bei Raumtemperatur übersättigten Lösung von 5,37 g Kaliumchlorid, 0,175 g Rubidiumchlorid und 10,02 g Zinkchlorid¹⁰ in 5,5 ml destilliertem Wasser gewonnen, welche zunächst auf 45 °C erhitzt und über Nacht in einem Becherglas gelagert wird. Die Lösung wird anschließend dekantiert und die Kristalle über mindestens zwölf Stunden bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Das Dekantat ist aufgrund der überproportional verringerten Rubidiumkonzentration für eine weitere Kristallzuchtung nur eingeschränkt geeignet. Die erzielten Rubidium-87 Anteile bei Kristallen einer zweiten Züchtung aus der gleichen Lösung liegen jedoch noch im unteren Abschnitt der Kalibriergeraden.

Infolge der kurzen Wachstumszeit von wenigen Stunden ist nur eine Züchtung von vielen kleineren Kristallen möglich. Einkristalle können unter diesen Bedingungen nicht erhalten werden. Hierzu bedarf es sehr stabiler Temperaturbedingungen und einer nur geringen Übersättigung der Zuchtlösung etwa bei Raumtemperatur. Zeitlich beläuft sich die Züchtung eines wenigen Gramm schweren Einkristalls auf mehrere Wochen.

Die gezüchteten Kristalle können aufgrund der kurzen Wachstumszeit Verunreinigungen, z. B. in Form von Wassereinschlüssen, aufweisen. Aufgrund der Tatsache, dass es sich um einen

¹⁰ Die Einwaage des Zinkchlorides ist aufgrund seiner stark hygroskopischen Eigenschaften mit keiner hohen Genauigkeit möglich, diese ist für die vorzunehmende Quantifizierung der Alkalimetalle jedoch auch nicht notwendig.

Praktikumsversuch handelt, besteht jedoch kein Anspruch auf hochreine Einkristalle. Es kann auf weitere Maßnahmen zur Aufreinigung, wie einer Umkristallisation der Mischkristalle, verzichtet werden.

3.4 Abschätzung der Unsicherheit

Grundsätzlich weist jede Messung Unsicherheiten der Messergebnisse auf. Eine Abschätzung dieser Unsicherheiten ist im Vorfeld eines Experimentes wichtig, um bei der Durchführung Maßnahmen zu ergreifen, die Messunsicherheiten minimieren können. Nach einer Messung dienen sie zur Prüfung der Validität der Ergebnisse.

Im Folgenden werden die möglichen Unsicherheiten diskutiert. Es erfolgt eine Einteilung in Unsicherheiten, welche quantitativ abgeschätzt werden können und solche, die nicht abzuschätzen sind.

Nicht-quantifizierbare Unsicherheiten

Hierunter fallen Unsicherheiten, die durch Probenverluste beim Überführen in andere Gefäße oder durch spontane Schwankungen des Nulleffektes hervorgerufen werden. Zudem kommt der Verunreinigung von Gefäßen eine große Bedeutung zu. Um eine Kontamination der Probe mit Kalium-40 oder Kohlenstoff-14 durch verfahrenstechnische Einflüsse zu verringern, dürfen die Vials ausschließlich mit Handschuhen angefasst werden.

Quantifizierbare Unsicherheiten

Unsicherheiten der Einwaage können mit 1 mg angegeben werden. Die Einwaagen des Zinkchlorides unterliegen allerdings einer erheblich größeren, nicht abschätzbaren Unsicherheit, da dieses aufgrund seiner stark hygroskopischen Eigenschaften bereits während des Abwiegens eine Gewichtszunahme erfährt.

Neben dem Abwiegen der Substanz entstehen durch Lösungsansätze Unsicherheiten der Volumina. Diese werden im Allgemeinen durch individuelle Vertrauensbereiche der Eppendorfpipetten und des Messkolbens bestimmt. Der Szintillationscocktail, Ultima GoldTMAB, unterliegt der Unsicherheit der verwendeten Dispersette. Da sich eine geringe Abweichung des Cocktailvolumens nicht messbar auf den Wirkungsgrad der Messung ausübt, ist diese vernachlässigbar. Zudem werden die Volumina beim Ansatz der Salzlösungen an dem Volumen des Wassers bemessen. Eine Volumenänderung durch Zugabe der Salze kann in guter Näherung vernachlässigt werden.

Die Messunsicherheiten der einzelnen aufeinanderfolgenden Messschritte setzen sich gemäß der Gaußschen Fehlerfortpflanzung zusammen. Das nachstehende Fallbeispiel zeigt die Berechnungen einer Kristallanalyse, wie sie im späteren Praktikumsversuch Anwendung findet.

Für eine Probenanalyse wird eine Stammlösung angesetzt. Es werden 1,125 g des Mischkristalls eingewogen und in 15 ml Wasser gelöst. Anschließend werden Probenvolumina von 2 ml für die 2-Fenster-Methode und 12 ml für die Cherenkov-Methode aus der Stammlösung entnommen. Zur Messung der Kristallprobe für die 2-Fenster-Methode werden zusätzlich 10 ml Szintillationscocktail hinzugegeben.

Zur Präparation der Vials werden nachstehende Messgeräte verwendet:

- Analysewaage; Unsicherheit: 0,001 g
- Eppendorfpipette 0,1-5 ml; Unsicherheit: 30 µl

Über den Ansatz

$$m_{Vial} = c_{Stamm} * V_{Probe} * M = \frac{m_{Einw}}{M * V_{Stamm}} * V_{Probe} * M$$

ergibt sich die Funktion zur Bestimmung der Kristallmasse im Vial zu

$$f = m_{Vial}(m_{Einw}, V_{Probe}, V_{Stamm}) = \frac{m_{Einw} * V_{Probe}}{V_{Stamm}}$$

Es folgt die Funktion nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung zu

$$\begin{aligned} & \Delta m_{Vial}(m_{Einw}, V_{Probe}, V_{Stamm}) \\ &= \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial m_{Einw}} \Delta m_{Einw}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial V_{Probe}} \Delta V_{Probe}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial V_{Stamm}} \Delta V_{Stamm}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{V_{Probe}}{V_{Stamm}} \Delta m_{Einw}\right)^2 + \left(\frac{m_{Einw}}{V_{Stamm}} \Delta V_{Probe}\right)^2 + \left(-\frac{m_{Einw} * V_{Probe}}{V_{Stamm}^2} \Delta V_{Stamm}\right)^2} \end{aligned}$$

Symbolik:

- m_{Vial} anteilige Masse der Ursubstanz im Vial
- Δm_{Vial} Unsicherheit der anteiligen Masse der Ursubstanz im Vial
- m_{Einw} Masse der eingewogenen Substanz
- Δm_{Einw} Unsicherheit der Masse der eingewogenen Substanz
- V_{Probe} Volumen der Probe, das aus der Stammlösung abgenommen wurde

ΔV_{Probe}	Unsicherheit des Volumens der Probe, das aus der Stammlösung abgenommen wurde
V_{Stamm}	Volumen der Stammlösung
ΔV_{Stamm}	Unsicherheit des Volumens der Stammlösung
c_{Stamm}	Konzentration von Kaliumrubidiumzinkchlorid in der Stammlösung
M	Molare Masse des Analysenkristalls

Es ergeben sich Unsicherheiten der Kristallmasse im Vial von 2,25 mg bei einer Volumenentnahme von 2 ml. Dem entspricht ein prozentualer Fehler der Masse im Vial von 1,50 %.

Für die Cherenkov-Methode ergibt sich bei Entnahme einer 12 ml Probe eine maximale Abweichung von 0,76 % (6,80 mg).

Da es sich um einen radioaktiven Zerfall handelt, unterliegt das Messergebnis, die Impulshöhe I , zusätzlich einer statistischen Unsicherheit von

$$\Delta I = \sqrt{I}.$$

Es ergeben sich methodenübergreifend prozentuale Abweichungen von rund 0,5 % bis 1,1 %. Die in Gliederungspunkt 2.1. geforderte Genauigkeit der Gehaltsbestimmung im Rahmen einer Analyse der Anteile von Kalium-40 und Rubidium-87 in Mischkristallsystemen ist allein aufgrund der Höhe des statistischen Fehlers bei den kurzen Messzeiten des Praktikumsversuches schwierig zu realisieren.

Impulsverluste aufgrund eines ungewollten Quench-Effektes könnten eine weitere Quelle von Unsicherheiten darstellen. Es liegen jedoch keine variablen Quenches vor, die zu Messunsicherheiten führen können.

4. Entwicklung des Praktikumsversuchs

Der Praktikumsversuch ist Teil des Moduls *Radiochemische Analytik, Radioökologie und Grundlagen des Strahlenschutzes* und wird auf Grundlage der universitären Vorgaben der Leibniz Universität Hannover für den Studiengang Master Analytik konzipiert. Voraussetzungen für die erfolgreiche Durchführung des Versuches stellen die Inhalte der Grundlagenvorlesung zur Radioökologie und des Strahlenschutzes sowie der Vorlesung Chemometrie¹¹ dar.

Zeitlich ist der Versuch an einem Tag von 9 Uhr bis 17 Uhr bemessen. Er gliedert sich grob in die im Vorfeld des Praktikumstages befindliche studentische Vorbereitung, ein Testat kurz vor der Durchführung des Versuches, die Durchführung selbst sowie eine Nachbesprechung. Letztere findet einige Tage nach dem Versuchstag statt und wird vom Dozenten betreut.

Als Versuchsthema wird die Quantifizierung von Kalium und Rubidium gewählt, da die Alkalimetalle einen großen Umweltbezug gewähren und damit für Studierende des Masterstudiengangs Analytik von besonderem Interesse sind.

Im Folgenden werden die Inhalte des Praktikumsversuches zunächst legitimiert und zugehörige Ziele ausdifferenziert. Es folgt die Diskussion des Versuchsskriptes für die Studierenden und für den Dozenten. Anschließend wird im Unterpunkt *Ergänzende Praxisphase* der zweite Teil des Praktikumsversuches vorgestellt. Zuletzt werden die Ausarbeitungen reflektiert.

4.1 Ziele und Legitimation

Zur Entwicklung eines Praktikumsversuches zur Flüssigszintillationsspektrometrie bedarf es zunächst der Festlegung von inhaltlichen und kompetenzorientierten Zielen, die den Anspruch an die Studierenden definieren und damit die Basis der Entwicklungsschritte vorgeben. Die Lehrmethoden und ausdifferenzierten Lehrinhalte werden nur zum Erreichen dieser Ziele legitimiert. Derartige Ziele sind in Form von Kompetenzen im Modulhandbuch der Leibniz Universität Hannover für den Studiengang Master Analytik in verschiedener Weise verankert. Im Folgenden werden die einzelnen Kompetenzen dargestellt und ausdifferenziert. [19]

1.) *Fachkompetenzen*

Die Studierenden verfügen über praktische Kenntnisse im Umgang mit radioanalytischen Verfahren und deren Einsatzgebieten und Grenzen. [19, p. 10]

Als Einsatzgebiet der Quantifizierung von Kalium und Rubidium wird die Anwendung von ferroelektrischen Kaliumrubidiumzinkchlorid-Mischkristallsystemen in Forschungsgebieten

¹¹ Relevant sind hierbei die Inhalte der DIN 32645. Diese können alternativ auch anhand der entsprechenden Norm separat erworben werden.

der Datenspeicherung gewählt. Studierende sollen dieses Einsatzgebiet als Beispiel der Anwendung der Flüssigszintillationsspektrometrie beschreiben können. Weiterhin sollen sie die 2-Fenster-Methode und die Cherenkov-Methode hinsichtlich ihrer Eignung zur Quantifizierung der Alkalimetalle im Rahmen des beschriebenen Einsatzgebietes beurteilen, indem sie die charakteristischen Grenzen, d. h. Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN¹² 32645, berechnen sowie mögliche Verfahrensfehler bewerten.

Dabei wird explizit die „Bestimmung von ^{40}K mittels Cherenkov-Zähler“ [19, p. 11] als ein Kernpunkt im Curriculum verankert.

2.) Methodenkompetenzen

Die Studenten sind in der Lage, Methoden zur Messung der Ortsdosisleistung oder von Kontaminationen anzuwenden. [19, p. 11]

Derartige Methoden werden primär in anderen Praktikumsversuchen (Messtechnik, Wischtest) behandelt.

Die nötige Handlungskompetenz wird mit den Komponenten der Fachkompetenz erreicht.

Neben dem Erreichen der Kompetenzziele können weitere Ziele formuliert werden, welche nicht im Modulhandbuch verankert sind. Hierzu gehören der kritische Umgang von Studierenden mit Messergebnissen (prüfendes Verhalten), sowie ein hohes Maß an selbstständigem Arbeiten.

Bei der Gestaltung des Versuches ist zudem größtmögliche inhaltliche Klarheit zu gewährleisten. Hierzu gehören klar formulierte Aufgabenstellungen, ein thematisch nachvollziehbarer Lernweg und eine klare Ergebnissicherung. Zusammen mit dem Ziel, Studierenden eine transparente Leistungserwartung darzubieten, ergibt sich ein breit gefächertes Zielspektrum.

4.2 Versuchsskript – Darstellung und Erläuterung

Im nachstehenden Abschnitt wird das Skript für die Studierenden, welches ihnen in der Vorbereitungsphase des Versuchs bereitgestellt wird, dargelegt. Hierzu werden aus visuellen Gründen die konkreten Inhalte des Skriptes, wie sie sich später auch wörtlich im Skript finden werden, durch eine farbliche Markierung hervorgehoben. Erläuterungen finden sich jeweils im Anschluss des betreffenden Auszuges.

Weiterhin wird auf Literaturverweise von Inhalten, die bereits in dieser Masterarbeit Verwendung finden, verzichtet. Das vollständige Skript für Studierende befindet sich im Anhang B.

¹² Die Verwendung einer Norm ist im Modulhandbuch ebenfalls verankert, jedoch ohne konkrete DIN-Vorgabe.

Einleitung

Ziel des Versuches ist es, den Gehalt der Elemente Kalium und Rubidium in einem Mischkristallsystem mit Hilfe eines Flüssigszintillationsdetektors (Liquid Sintillation Counter, kurz LSC) zu bestimmen. Genutzt wird hierbei die Kernstrahlung der natürlich vorkommenden Radioisotope Kalium-40 und Rubidium-87 unter Anwendung von zwei verschiedenen Messverfahren – der 2-Fenster- und der Cherenkov-Methode.

Die Einleitung des Skriptes stellt den Erstkontakt mit dem gesamten Experiment dar. Ihr kommt der zentrale Aspekt zu, den Leser mit einer hohen Informationsdichte in wenigen Zeilen über die Grundzüge des Versuches zu informieren. Die Erwartung des Lesers ist es, zu erfahren, worum es in diesem Versuch gehen wird. In der Einleitung muss daher das übergeordnete Ziel des Versuches dargestellt werden: Mittels des Verfahrens der Flüssigszintillationsspektrometrie sollen Kalium und Rubidium nebeneinander bestimmt werden.

Bezug der Analyse

Zugrunde liegen ionische $(\text{K/Rb})_2\text{ZnCl}_4$ -Mischkristallsysteme, welche aufgrund ihrer speziellen Struktur ferroelektrische Eigenschaften aufweisen. Die Polung dieser Substanzen kann durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes geändert werden. Dieses Phänomen ist der Grund für die große Bedeutsamkeit in Forschungsbereichen, wie der Datenspeicherung oder der Hochleistungskondensatoren. Die Mischkristalle könnten z. B. für Speichermedien, wie den Arbeitsspeicher (RAM) eines Computers, als nicht-flüchtige Datenspeicher verwendet werden (FRAM- Ferroelectric Random Access Memory), da die Polarisierung auch ohne anhaltendes elektrisches Feld bestehen bleibt.

Die Dotierung der Kristalle mit Rubidium dient zur Modifizierung struktureller Besonderheiten. Um diesen Einfluss genau untersuchen zu können, bedarf es einer sehr genauen Gehaltsbestimmung. Da natürliches Kalium und Rubidium neben stabilen Isotopen ebenfalls die Radioisotope Kalium-40 und Rubidium-87 enthalten, bietet sich die Methode der Flüssigszintillationsspektrometrie an, die eine Quantifizierung anhand der radiochemischen Eigenschaften dieser Nuklide ermöglicht.

Der Abschnitt *Bezug zur Analyse* gestaltet sich anhand zweier Kriterien. Zum einen stellt er die notwendigen Informationen zur Verfügung, um Studierende hinsichtlich des o. g. Ziels „*Einsatzgebiet als Beispiel der Anwendung der Flüssigszintillationsspektrometrie beschreiben*“

prüfen zu können, zum anderen kommt diesem Kapitel aus didaktischer Sichtweise eine besondere Bedeutung zu. Durch den Bezug zum Alltag der Studierenden (Datenspeicherung, Speichermedien, Arbeitsspeicher) stellt es eine Schlüsselfunktion dar, die Analyse eben dieser Substanzen intrinsisch zu motivieren. Das Experiment erhält einen für den Lernerfolg bedeutsamen motivational-sinngebenden Kontext.

Vorbereitung

Zum sicheren Verständnis des Versuchs müssen im Vorfeld Informationen zu folgenden Inhalten eingeholt werden:

- Eigenschaften der β -Zerfälle (Arten, Wechselwirkung, ...)
- Eigenschaften und Eckdaten der Isotope ^{40}K und ^{87}Rb (Nuklidkarte)
- Compton-Effekt
- Koinzidenzschaltung
- Cherenkov-Effekt

Inhalte des Absatzes *Vorbereitung* müssen, sofern sie noch nicht bekannt sind, an dieser Stelle von Studierenden aufbereitet werden. Es wird bewusst lediglich die Aufforderung zur Information gegeben, ohne diese Inhalte ausführlich darzustellen, da die individuellen Wissensstände der Studierenden hier Spielräume eröffnen. Zudem animiert die knappe Darstellung zu einer Auffrischung des Wissens über das Niveau der Grundlagenvorlesung hinaus.

Flüssigszintillationsspektrometrie

Dieses Verfahren eignet sich zur Detektion von Kernstrahlung. Die Strahlung regt dabei spezielle Moleküle zur Photonenemission an. Die Photonen werden über einen Photomultiplier (PMT) in einen elektrischen Impuls umgewandelt und registriert.

Aufgrund der Mischung von Radionukliden mit dem Photonenemitter, dem sogenannten Szintillationscocktail, eignet sich die LSC-Technik besonders für die quantitative Messung von Beta- und Alpha-Strahlung mit geringen Reichweiten. So ist es möglich, selbst niederenergetische Beta-Strahlung mit hoher Wahrscheinlichkeit nachzuweisen.

Die Informationen zur Flüssigszintillationsspektrometrie, welche ebenfalls Erläuterungen der Messmethoden beinhalten, sind grundsätzlich nach dem Prinzip „Vom Groben ins Detaillierte“ aufgebaut. Es ist ein wichtiges Instrument um nachfolgende Informationen in einen Kontext

einzugliedern und damit den Lernerfolg nachhaltiger zu gestalten. Nach der Frage, wozu diese Art der Spektrometrie grundsätzlich dient, wird daher kurz die Präparation der Probe dargelegt.

Bei der Flüssigszintillation muss die Probe in einem Photonenemitter, dem sogenannten Szintillationscocktail, gelöst sein. In diesem Fall wird der LSC-Cocktail Ultima Gold™ AB der Firma Perkin-Elmer® verwendet, der aufgrund seiner speziellen Zusammensetzung auch wässrige Phasen begrenzt aufnimmt.

Anschließend werden die Abläufe auf mikroskopischer Ebene erläutert, womit die detailliertesten Erläuterungen aufgeführt werden.

Die Energie der zu detektierenden Strahlung wird durch Wechselwirkungen überwiegend an die Elektronen der Lösungsmittelmoleküle abgegeben. Die angeregten Lösungsmittelmoleküle übertragen ihre Energie strahlungslos an Szintillatormoleküle, welche üblicherweise konjugierte π -Systeme aufweisen.

Primäre Szintillatoren emittieren eine Wellenlänge deutlich unter 400 nm. Um die Lichtimpulse auf die Charakteristik des Photomultipliers von 420 nm zu optimieren, werden zusätzlich sekundäre Szintillatoren zugesetzt, die die Wellenlänge nach Anregung der primären entsprechend vergrößern können. Die nachfolgenden Abbildungen¹³ stellen Strukturen der primären Szintillatoren, insbesondere der markanten π -Elektronensysteme, dar.

Die einzelnen Bestandteile des Cocktails werden explizit dargestellt, um das physikalische Verständnis für die ablaufenden Prozesse zu schulen. Auf die Darlegung der ausführlichen Strukturbezeichnungen wird jedoch verzichtet, da die visuelle Darstellung der Strukturen für dieses Verständnis hinreichend ist.

Als sekundäre Szintillatoren werden Substrate verwendet, die im Vergleich zu primären Szintillatoren gedehntere π -Elektronensysteme aufweisen.

Nach der Energieübertragung von Lösungsmittel- auf Szintillatormoleküle relaxieren letztere unter Aussendung von Photonen. Abbildung 1 zeigt schematisch den Ablauf dieser Energieübertragung.

¹³ aus Datenblättern der entsprechenden Chemikalien von Sigma-Aldrich entnommen [20]

Um eine Informationsüberflutung zu verhindern, wird auf die Darstellung der sekundären Szintillationen verzichtet. Stattdessen wird das Bewusstsein für die ablaufenden Prozesse durch das nachstehende Fließschema gestützt und gefestigt.

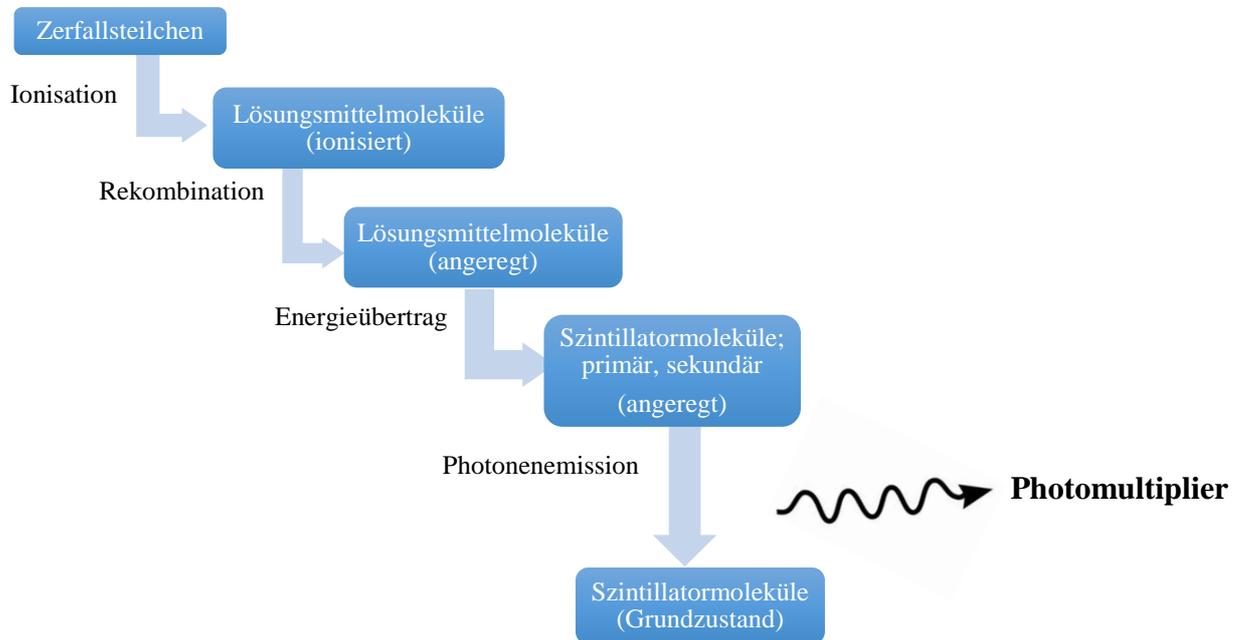


Abbildung 1: Darstellung der Energieübertragung im Szintillatorcocktail

Die durch die Relaxation des Szintillators erzeugten Photonen schlagen bei Auftreffen auf die Photokathode Elektronen heraus, die mit dem PMT vervielfacht und als elektrische Impulse registriert werden. Die Höhe des registrierten Impulses ist dabei zu der Energie der Zerfallsteilchen näherungsweise proportional. Er wird durch einen Vielkanalanalysator ausgewertet.

Um das Untergrundrauschen, welches durch die thermische Anregung von Elektronen im PMT entsteht, zu unterdrücken, werden zwei PMTs in Koinzidenz geschaltet. Nur Ereignisse, die in beiden PMTs innerhalb eines sehr kurzen Zeitintervalls von einigen zehn Nanosekunden einen Impuls erzeugen, werden gezählt. Zusätzlich verfügt das Messgerät über Abschirmungen in Form von bis zu 20 cm dicken Kupfer- und Bleischichten.

Eine knappe Beschreibung der Abschirmung ist hier hinreichend, da der Fokus auf dem Funktionsprinzip der Flüssigszintillationsspektrometrie liegt.

Eine Detektion von Gamma-Strahlung findet nur mit sehr geringen Wirkungsgraden von maximal 5 % statt, da die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit der Strahlung mit dem Cocktail zu gering ist, im Gegensatz zu beispielsweise NaI-Kristallen.

Neben der Detektion von Beta-Strahlung kann auch Alpha-Strahlung mit der Flüssigszintillationsspektrometrie quantifiziert werden. Besonders hervorzuheben ist hierbei die gleichzeitige Detektion beider Strahlungsarten mit Hilfe der Pulsformdiskriminierung (PSD). Die einzelnen Impulse geben aufgrund ihres zeitlichen Verlaufs der Abklingphase Aufschluss darüber, um welche Strahlungsart es sich handelt. Mit dieser Technologie ist es möglich, Alpha- und Beta-Signale gleicher Energie bis auf zu 0,1 % Interferenz zu trennen. Die PSD separiert aufgrund dieser Eigenschaft die Impulse voneinander und kann ebenfalls zur zusätzlichen Rauschunterdrückung eingesetzt werden.

In diesem Absatz wird explizit auf die Pulsformdiskriminierung eingegangen, um Studierenden die Vielfältigkeit der Quantifizierung von Radioisotopen mit der Flüssigszintillationsspektrometrie darzulegen – auch über die Bestimmung von Beta-Strahlung im Rahmen des Praktikums hinaus. Es ergibt sich ein Gesamtbild der zugrundeliegenden Messtechnik.

Im nächsten Kapitel werden die Messmethoden vorgestellt. Hierzu werden die Erläuterungen der entsprechenden Methode aus dem Theorieteil dieser Arbeit modifiziert. Die Erläuterungen der Messmethoden finden sich an der entsprechenden Skriptstelle im Anhang B dieser Arbeit. An dieser Stelle sind ebenfalls Informationen für die Studierenden zum Aspekt des Quenchs zu finden, welche besonders für die ergänzende Praxisphase relevant sind.

Versuchsbeschreibung

Das maximale Zeitfenster, in dem eine Praktikumsgruppe das Messgerät belegen kann, beträgt 24 Stunden, inklusive eines circa einstündigen Puffers für individuelle Unterschiede bei der Versuchsdurchführung. Als reine Messzeit stehen demnach rund 23 Stunden zur Verfügung.

Die Erstellung der Kalibrierungen und die auf ihnen aufbauenden Berechnungen bilden hinsichtlich der oben formulierten Zielsetzungen im Kontext der Messmethoden einen zentralen Aspekt des Praktikumsversuches. Es kann daher auf keine Messreihe verzichtet werden. Die Messzeiten der Proben müssen entsprechend des zur Verfügung stehenden Zeitfensters angepasst werden. Zudem wird auf eine fünfte Kalibrierungsmessung verzichtet, welche nach DIN

38402 für die Erstellung einer belastbaren Kalibrierfunktion vorgesehen ist. Die Güte der einzelnen Messungen nimmt zwar aufgrund der deutlich verkürzten Messzeit ab, dies wird jedoch aufgrund des größeren didaktischen Nutzens dieser Kalibrierungen legitimiert.

Die Nulleffektmessung hat in Hinblick auf das Erreichen der Kompetenzziele, im Vergleich zu den anderen Messungen, eine geringere Relevanz. Aus diesem Grund wird sie nur einmalig und stellvertretend für mehrere Versuchsgruppen der Praktikumswoche am Wochenende durchgeführt. Nachstehende Tabelle zeigt eine Übersicht der Messungen.

Tabelle 2: Übersicht der geplanten Messungen mit zugehörigen Messzeiten

Messungen 2-Fenster-Methode	Messzeit
Nulleffektmessung	24 h
Kalibriergerade Kalium	4 x 100 min
Kalibriergerade Rubidium	4 x 100 min
Probenanalyse	100 min

Messungen der Cherenkov Methode	Messzeit
Nulleffektmessung	24 h
Kalibrierung Kalium	4 x 100 min
Probenanalyse	100 min

Durchführung

Es werden ca. 1,125 g des Mischkristalls unbekannter Zusammensetzung in 15 ml 0,01 M HCl gelöst und auf dem Magnetrührer homogenisiert.

Es werden explizit die Mischkristalle als Analyten verwendet und keine zuvor angesetzte Stammlösung. Grund hierfür ist der deutlich höhere Bezug der Studierenden zum Analyten, dem handfesten Kristall selbst. Zudem komplettiert es den Analysenweg von der Ursubstanz bis zum Analyseergebnis. Die gesamte Analyse ist erheblich realitätsgetreuer, anwendungsbezogener und vor allem aus didaktischer Sichtweise motivierender als die Verwendung von farblosen Flüssigkeiten. Die Synthese der Kristalle ist mit einem vertretbaren Aufwand für den Dozenten verbunden.

2-Fenster-Messung

Um gleiche Zählbedingungen zu erhalten, befinden sich zur Messung stets 2 ml der wässrigen Probe und 10 ml Ultima Gold TM AB Cocktail in den Glasvials. Differenzen der wässrigen Phase werden mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Es werden nachfolgende Präparate erstellt:

- Blindprobe
- Kalibrierreihen Rubidium und Kalium: je 10 ml Cocktail und 0,2 ml [0,8; 1,4; 2] der entsprechenden Maßlösung
- Analyseprobe angesetztter Lösung des Mischkristalls (2 ml Probenlösung)

Cherenkov-Messung

Zur Messung befinden sich insgesamt stets 12 ml Lösung im Kunststoffvial. Es werden nachstehende Proben erstellt:

- Blindprobe
- Kalibrierreihe: 0,5 ml [4; 8; 12] Kaliumchlorid-Maßlösung
- Analyseprobe angesetztter Lösung des Mischkristalls (12 ml Probenlösung)

Die Versuchsdurchführung findet sich im Skript, um ein selbstständiges Arbeiten der Studierenden im Labor zu fördern. Weiterhin unterstützt die Vorabinformation die transparente Leistungserwartung und erleichtert die Auswertung der Aufgaben, da keine separate Sicherung der Durchführung erfolgen muss.

Insgesamt werden bereits in der Vorbereitung sämtliche Inhalte, insbesondere die Versuchsdurchführung, im Skript zur Verfügung gestellt. Dies dient der Förderung des selbstständigen Arbeitens der Studierenden im Labor und dem Ziel, die Leistungserwartung transparent zu kommunizieren. Hierzu trägt auch die Darlegung der Aufgaben bei, die sich im Skript an dieser Stelle anfügen. Sie werden im folgenden Gliederungspunkt erörtert.

Weiterhin dienen die teils ausführlichen Darstellungen nicht nur der kompakten Sicherung des Wissens für die Studierenden, sondern auch einer Gestaltung des Testats auf einem von Beginn an höheren Niveau.

Folglich gestaltet sich das Versuchsskript als ein Portfolio aus theoretischen Grundlagen, der Versuchsdurchführung sowie Aufgabenstellungen zur Auswertung der Messergebnisse.

4.3 Aufgaben an die Studierenden

Die Aufgaben orientieren sich an den curricularen Vorgaben und an dem Anwendungsbezug - der Bestimmung von Kalium-40 und Rubidium-87 aus einem Mischkristallsystem.

Die ausdifferenzierten Ziele aus Gliederungspunkt 4.1 sehen zunächst eine Berechnung der charakteristischen Grenzen vor (Aufgabe 1). Zusammen mit einer Berechnung des Wirkungsgrades (Aufgabe 2) und einer detaillierten Berechnung der Unsicherheiten der Analysenprobe über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung (Aufgabe 3) können die Studierenden die Eignung der Methoden adäquat beurteilen (Aufgabe 5).

Der Tutor kann die Aufgaben durch Importieren der Messdaten in eine Excel-Datei, die im Rahmen dieser Masterarbeit erstellt wurde, umgehend lösen.

Im Folgenden werden die Aufgaben im Einzelnen diskutiert.

1. Berechnen Sie für beide Methoden die charakteristischen Grenzen (Nachweis-, Erfassungs-, Bestimmungsgrenze) nach DIN 32645.¹⁴

Bemerkung: Berechnung der Grenzen für Rubidium der Cherenkov-Methode sind nicht notwendig. Grenzen in g/l angeben.

Die mathematischen Voraussetzungen zur Anwendbarkeit der DIN 32645 werden an dieser Stelle von Studierenden vorausgesetzt und müssen nicht überprüft werden. Anwendung findet die Berechnung der charakteristischen Grenzen nach der Kalibriergeradenmethode.

Tabelle 3 zeigt beispielhaft Ergebnisse einer solchen Grenzbestimmung.

Tabelle 3: Beispieldaten einer Bestimmung der charakteristischen Grenzen nach Aufgabe 1.

Methode	Nachweisgrenze [g/l]	Erfassungsgrenze [g/l]	Bestimmungsgrenze [g/l]
2-Fenster-Methode (Kaliumchlorid)	1,251	2,503	4,657
2-Fenster-Methode (Rubidiumchlorid)	0,202	0,404	0,715
Cherenkov-Methode (Kaliumchlorid)	1,394	2,787	4,939

2. Berechnen Sie den Wirkungsgrad einer Kalium-40-Messung für beide Methoden sowie einer Rubidium-87-Messung bei Verwendung der 2-Fenster-Methode.

Die Berechnung des Wirkungsgrades dient als Bestandteil einer adäquaten Beurteilung der Messmethoden in Aufgabe 5. Zudem erhalten die Studierenden durch die Berechnung weitere Informationen über das Verfahren der Flüssigszintillationsspektrometrie.

¹⁴ Kalibriergeradenmethode; Quantile für $(1 - \alpha) = (1 - \beta) = 0,95$ [einseitig und 0,9 (zweiseitig)] sowie $k = 3$.

3. Berechnen Sie für die 2-Fenster-Methode die maximale Unsicherheit $\frac{\Delta m_{\text{vial}}}{m_{\text{vial}}}$ [%] unter Berücksichtigung des Probenvolumens, des Volumens der Stammlösung sowie der eingewogenen Masse mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung für die Masse der Analysenprobe im Vial. Die Unsicherheiten beziffern sich auf $\Delta m = 1 \text{ mg}$ für die Einwaage und $\Delta V_{\text{Eppendorf}} = 30 \text{ }\mu\text{l}$ für den Volumenfehler.

Um die Güte der Methode adäquater zu beurteilen, muss die Unsicherheit von Einwaage und Volumen berücksichtigt werden. Hierzu eignet sich die Gaußsche Fehlerfortpflanzung. Dabei wird die einfachste mögliche Rechnung als Beispiel gewählt, da diese bereits ein hinreichendes Anforderungsniveau für diese Praktikumsauswertung darstellt.

4. Analysieren Sie anhand der erhaltenen Messwerte der Analysenprobe die Zusammensetzung des Mischkristalls für beide Methoden. Geben Sie hierzu die prozentualen Anteile von Kaliumzinkchlorid und Rubidiumzinkchlorid im Kristall an. Prüfen Sie zusätzlich, ob der ermittelte Gehalt nach DIN 32645 bestimmt (quantifiziert) werden kann.

Zur vollständigen Analyse, im Sinne der Bestimmung der Dotierung von Mischkristallen, bedarf es der Berechnung des Dotierungsgrades. Hierzu müssen die erfassten Kalium- und Rubidiumgehalte zueinander in Beziehung gebracht und dargestellt werden. Um das Ergebnis werten zu können, wird zuletzt geprüft, ob der ermittelte Gehalt über der in Aufgabe 1 ermittelten Bestimmungsgrenze liegt und somit quantitativ bestimmt werden kann.

5. Beurteilen Sie anhand der ermittelten Eckdaten, welche Methode zur Analyse des Mischkristalls vorzugsweise zu wählen ist und ob das Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kalium und Rubidium für o.g. Forschungszwecke geeignet ist.
Bemerkung: Keine weiteren Rechnungen notwendig.

In der Gesamtheit des Praktikumsversuches bedarf es noch eines letzten Aspektes: der Beurteilung der durchgeführten Methoden in Hinblick auf die Güte des Verfahrens. In dieser Aufgabe sollen Studierende anhand der in Aufgabe 1 berechneten Daten, also der charakteristischen Grenzen, beurteilen, welches Verfahren vorzugsweise zu wählen ist. Weiterhin sollen sie auf Grundlage der Berechnungen aus den Aufgaben 1, 2, 3 sowie anhand ihres fachwissenschaftlichen und fachmethodischen Kenntnisstandes angeben, ob das Verfahren für die im Theorieteil geforderte „sehr genaue Gehaltsbestimmung“ geeignet ist. Eine numerische Angabe der notwendigen Messgenauigkeiten im Theorieteil ist nicht notwendig, da das Verfahren aufgrund

seiner hohen Nachweisgrenzen eine klare Positionierung gegen die Methode der Flüssigszintillation¹⁵ erwarten lässt. Ein Aspekt, der durch den Dozenten in der Nachbesprechung aufgegriffen und hinsichtlich messtechnischer Verbesserungsvorschläge diskutiert werden kann. Grundsätzlich können dabei die Urteile der Studierenden hinsichtlich der Frage, welche Methode vorzugsweise verwendet werden sollte, unterschiedlich ausfallen. Der Grund hierfür liegt in den Nachweisgrenzen, die im Verhältnis dicht beieinanderliegen. Bei individuellen Messungengenauigkeiten der einzelnen Praktikumsgruppen könnte es hierbei zu Abweichungen kommen, die das Urteil zur Wahl der Methode beeinflussen.

Bei der Gestaltung der Aufgaben wird sich bewusst gegen die Berechnung der mathematischen Voraussetzungen nach DIN 32645 entschieden. Bevor die Berechnungen nach der Norm Verwendung finden, müssten die in Gliederungspunkt 2.6 diskutierten mathematischen Voraussetzungen, wie z. B. die Prüfung auf Varianzhomogenität, erfüllt sein. Um einen Überdruß der Studierenden aufgrund der komplexen Berechnungen bei Verwendung der Norm zu vermeiden, wird lediglich angenommen, dass die Norm verwendet werden darf.

4.4 Informationen für den Dozenten

Vorbereitung

Die Vorbereitung des Versuches seitens des Dozenten sollte mindestens drei Tage vor dem Praktikumstag beginnen.

In der Vorbereitungsphase ist es Aufgabe des Dozenten, den Studierenden Informationen zum Praktikumsversuch – das Skript für Studierende – bereitzustellen. Weiterhin muss der QuantulusTM pro Versuchsgruppe 24 Stunden reserviert werden, gerechnet ab der Mittagspause des Praktikumstages. Zudem 48 Stunden am Wochenende für Nullmessungen, die für alle Versuchsgruppen der Woche gemeinsam genutzt werden.

Weiterhin müssen Geräte bereitgestellt und Lösungen angesetzt werden. Diese sind im vollständigen Skript, welches im Anhang C zu finden ist, ausführlich dargestellt. Dort wird ebenfalls der Ansatz für die Synthese der Probenkristalle erläutert.

Testat

Um sicherzustellen, dass das Grundlagenwissen der Studierenden hinreichend ist, um die nachfolgende experimentelle Phase zu absolvieren, wird ein Testat durchgeführt. Darin werden sie

¹⁵ unter Verwendung der mess- und verfahrenstechnischen Voraussetzungen des Praktikumsversuches

über Inhalte geprüft, die für die nachfolgenden Messungen und das Verständnis der Flüssigszintillationstechnologie relevant sind. Bei Bedarf werden diese Inhalte vor Ort aufgearbeitet. Die nachfolgende stichwortartige Auflistung stellt eine Übersicht über die Themen des Testates dar. Der Dozent kann sich hieran inhaltlich und chronologisch orientieren.

- Eigenschaften der verwendeten Isotope
- Grundlagen der Cherenkov-Strahlung
 - o Ursachen
 - o Anwendung im Versuch
 - o Warum ist Rubidium nicht quantifizierbar?
- Vergleich des Cherenkov-Leuchtens mit dem ebenfalls bläulichen Leuchten des Szintillationscocktails. Sind es die gleichen Ursachen?
- Weg der Energieübertragung vom Beta-Teilchen bis zum PMT
 - o insbesondere Eigenschaften des Szintillators (gedehnte π -Systeme)
- Messtechnik – Funktionsweise einzelner Bauelemente
 - o PMT
 - o Koinzidenzschaltung

Obwohl der Quantulus™ nur vom Betreuer bedient wird, sollte Studierenden die Bedienung des Gerätes kurz erläutert werden. Hierzu gehören auch die besonderen Eigenschaften des Gerätes, wie die aktive und passive Abschirmung.¹⁶
- Ursachen der Impulse des Blindwertes
- Messmethoden

Wie können die Verhältnisse von Kalium und Rubidium nun bestimmt werden?

 - o Cherenkov-Methode
 - o 2-Fenster-Methode
- Alpha/Beta-Diskriminierung
- weitere β -Nuklide (Bedeutung – Biochemie – Abfälle in KKW's)
- Thematisierung der DIN 11929 als eigentlich dafür vorgesehene Norm

Zuletzt folgt an dieser Stelle im Skript eine Übersicht der Messungen und der zugehörigen Geräteeinstellungen.

¹⁶ Nähere Informationen finden sich im Theorieteil der Masterarbeit, Punkt 2.3 – Flüssigszintillationsspektrometrie.

Auswertung

Die Auswertung der Aufgaben für Studierende erfolgt für den Dozenten anhand von Excel-Dateien, die zugehörig der Masterarbeit programmiert wurden. Erläuterungen zur Funktionsweise finden sich in den Dateien.

4.5 Ergänzende Praxisphase

Bis zu diesem Punkt ist ein Versuch erarbeitet, der die curricularen Vorgaben vollständig erfüllt. Zeitlich besteht die Möglichkeit, in einem fortführenden Experiment nun weitere Aspekte der Flüssigszintillationsspektrometrie aufzugreifen. Hierfür wird der Aspekt des Quenchens ausgewählt. Im Gegensatz zur Behandlung eines weiteren Anwendungsbeispiels, wie Radonmessungen, erlangen die Studierenden somit einen tieferen Einblick in grundlegende alltägliche Prozesse bei Analysen mit Hilfe der Flüssigszintillationstechnik.

Da der Quantulus TM zeitlich mit Messungen ausgelastet ist, muss für die nachfolgenden Messreihen ein anderes Gerät verwendet werden. Hierfür bietet sich der portable Flüssigszintillationszähler TriathlerTM der Firma Hidex[®] an. Er bietet den wesentlichen Vorteil, dass Studierende, im Gegensatz zum Quantulus TM, selbstständig und in kurzen Abständen Messungen durchführen können.

Für die Entwicklung der Quenchreihe für die ergänzende Praxisphase gestalten sich zwei wesentliche Randbedingungen:

i) Zeitfenster

Für die Erläuterungen des Versuches, sowohl vor als auch nach der Durchführung, für die Präparation der Proben und die Durchführung der Messungen stehen Studierenden maximal zwei bis drei Stunden zur Verfügung. Die Messzeiten dürfen daher nur wenige Minuten betragen.

ii) Keine Nachbereitung

Die curricularen Vorgaben sind an dieser Stelle bereits erfüllt. Weitere Aufgaben, die Studierende in Hausarbeit bearbeiten sollen, führen voraussichtlich zu keinem höheren Lernerfolg. Sie würden Studierende an dieser Stelle eher demotivieren. Eine zunehmend oberflächlichere Bearbeitung *aller* Aufgaben könnte auftreten. Inhalte des Themenkomplexes „Quench“ sollten daher vor Ort erschlossen werden können und nachvollziehbar bleiben. Zu diesem Zweck der Sicherung befinden sich im studentischen Skript einige Informationen zum Thema Quench.

iii) Präparatauswahl

Da die Präparation von eigenen Quenchreihen jeder Versuchsgruppe einen deutlich erhöhten Zeitaufwand in Anspruch nimmt, welcher zugleich keinen gesteigerten Lernerfolg mit sich

bringt, bietet sich die Verwendung von genormten Standard-Quenchreihen an. Weitere Nebeneffekte sind ein gelockertes Zeitmanagement während des Versuches, keine Kontaminationsgefahr durch Verwendung verschlossener Präparate sowie ein schonender Umgang mit den Ressourcen.

Aufgrund des hohen Untergrundrauschens des Triathlers, insbesondere dem sogenannten Single-Photon-Peaks¹⁷ (SPP), ist es nicht möglich, Nuklide mit sehr geringen Zerfallsenergien zu verwenden. Auch ein Quench einer Cherenkov-Messung ist aufgrund der niederenergetischen Impulse ungeeignet. Bereits bei einem geringen Quench verliert sich ein Großteil der Impulse in dem Single-Photon-Peak, ein Spektrum ist nicht mehr eindeutig zu identifizieren. Die Verwendung einer C-14 Quenchreihe, wie in Abbildung 20 dargestellt, lässt daher das Quenchverhalten besser beobachten.

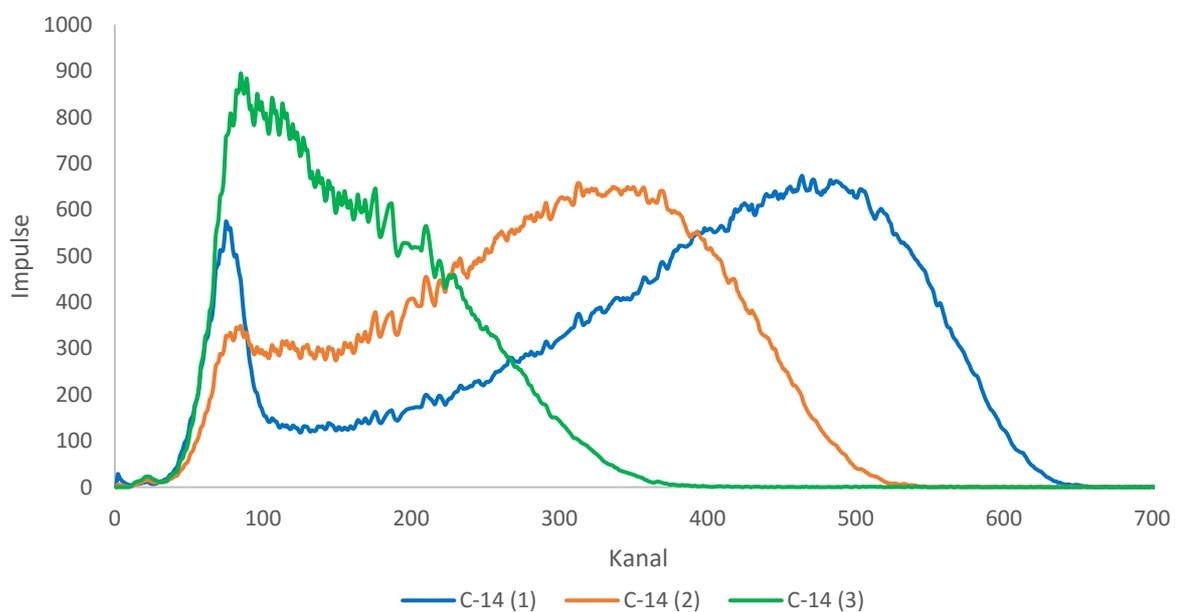


Abbildung 20: Quenchreihe C-14, aufgenommen mit dem Triathler

Im Folgenden wird der Versuch für die ergänzende Praxisphase vorgestellt. Für den Dozenten relevante Abschnitte finden sich zudem im Skript des Dozenten, im Anhang C.

Verwendung für die C-14-Quenchreihe findet der Triathler der Firma Hidex[®] sowie kommerziell erworbene Quench-Präparate mit Aktivitäten von rund 1,7 kBq.

Der Dozent sollte zunächst das Wissen der Studierenden in Bezug auf Quenchreihen ermitteln und ergänzen. Nachfolgend sind Inhalte aufgeführt, die vor dem Versuch geklärt werden sollten. Sie erzeugen für die Studierenden einen wichtigen sinngebenden Bezug zum Experiment.

¹⁷ stark erhöhtes Untergrundrauschen aufgrund des thermischen Rauschens bei nicht vorhandener Koinzidenzschaltung - tritt hier um Kanal 15 auf

- Welche Funktion hat die Aufnahme einer Quenchreihe?
- Welche Quench-Einflüsse gibt es im Allgemeinen?
 - o Bezugnahme auch auf den Aspekt der stärkeren Quench-Abhängigkeit von Rubidium, da es niederenergetische Beta-Teilchen emittiert
- Welche Quench-Einflüsse treten bei dieser Messung auf?

Nach einer kurzen Einführung in die Messtechnik führen die Studierenden selbstständig die Messung aller Quench-Proben durch. Die Auswertung erfolgt durch die Studierenden ausschließlich in Form eines grafischen Vergleichs der Proben in Excel. Hierfür steht eine spezielle Excel-Datei zur Verfügung.

Aufgabe des Dozenten ist es, Studierende über die Hintergründe des vorliegenden Quenchs zu prüfen und zu lehren. Auch die Auswertung anhand einer Quenchkurve kann dabei mündlich diskutiert werden.

Weitere Inhalte, die im Rahmen der ergänzenden Praxisphase thematisiert werden können, sind beispielsweise:

- Unterschiede zur Messtechnik des Quantulus TM
 - o Abschirmung
 - o Single-PMT, fehlende Koinzidenzschaltung
- Informationen zum Background
 - o „Single-Photon-Peak“ – um Kanal 15, aufgrund der thermischen Emission
 - o erhöhte Impulse am Ende des Spektrums aufgrund der Summierung höherenergetischer Kanäle

Ergänzende Praxisphase – Informationen zur Messung mit dem Triathler

Die Quench-Proben werden über zwei Minuten im C-14 Modus gemessen. Da sich die Kanäle im Sinne des Quenchs ändern, ist keine Fenstereinstellung notwendig. Es wird stattdessen das gesamte Spektrum betrachtet.

Zur Reduzierung von Lumineszenzeffekten sollten sie zuvor einige Minuten im Dunkeln gelagert werden und eine Minute vor dem Start der Messung im verschlossenen Gerät erneut ruhen. Der Triathler sollte nur so lange, wie unbedingt nötig, geöffnet werden, da ein vermehrter Lichteinfall auch nach dem Schließen des Deckels Auswirkungen auf das Messergebnis haben kann.

Zur Sicherung der Versuchsinhalte befinden sich bereits hinreichend Informationen im Skript der Studierenden.

5. Reflexion

Im nachstehenden Abschnitt wird der entwickelte Praktikumsversuch reflektiert. Es stellt sich die Frage: Werden die anfangs formulierten Ziele erfüllt?

Im Bereich der Fachkompetenz kristallisieren sich zwei Zielbereiche heraus.

i) Einsatzgebiet

Als Einsatzgebiet der Quantifizierung von Kalium und Rubidium werden Anwendungen in Forschungsgebieten der Datenspeicherung gewählt. Studierende sollen dieses Einsatzgebiet als Beispiel der Anwendung der Flüssigszintillationsspektrometrie beschreiben können.

Können Studierende das Anwendungsgebiet beschreiben? – Die Voraussetzungen dafür sind vorhanden. Es werden die nötigen Informationen im Skript zur Verfügung gestellt, welches den Studierenden vor dem Versuch ausgehändigt wird. Im Testat sind sie schließlich dazu angehalten, diese Informationen wiederzugeben. Das Ziel ist an dieser Stelle erfüllt. Zusätzlich wird noch in Aufgabe 4 gefordert, dass Studierende die angewandten Messmethoden hinsichtlich des Anwendungsbezuges beurteilen: „*Beurteilen Sie (...) ob das Verfahren (...) für o.g. Forschungszwecke geeignet ist.*“ Die Bearbeitung der Aufgabe erzeugt daher eine erneute Verknüpfung mit Details des Anwendungsbezuges.

ii) Messmethoden und Grenzen

Weiterhin sollen sie die 2-Fenster-Methode und die Cherenkov-Methode hinsichtlich ihrer Eignung zur Quantifizierung der Alkalimetalle im Rahmen des beschriebenen Einsatzgebietes beurteilen, indem sie die charakteristischen Grenzen, d. h. Nachweis-, Erfassung- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645, berechnen, sowie mögliche Verfahrensfehler bewerten.

Können Sie die Methoden beurteilen?

Zur eigenständigen Beurteilung der Methode müssen die Studierenden zunächst die Methoden verstanden haben. Die Methoden finden sich detailliert im Skript und werden im Testat ausführlich besprochen. Hier bietet sich auch die Möglichkeit, bei Unklarheiten Fragen an den Betreuer zu stellen. Der Dozent ist im Testat angehalten diskursiv zu prüfen, ob die Methoden verstanden wurden. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass die Studierenden die Messmethoden vollkommen durchdrungen haben.

Als ein weiteres Beurteilungskriterium werden die Messergebnisse, explizit die daraus ermittelten Grenzen berechnet. Dabei entsteht ein Synergieeffekt: Die Berechnung der charakteristischen Grenzen (Aufgabe 1) ist nicht nur dem Ziel zuträglich, Kenntnisse über die Grenzen des vorliegenden Verfahrens zu erlangen, sondern dient zugleich als Beurteilungskriterium der

Methoden. Zusammen mit Berechnungen zu verfahrenstechnischen Unsicherheiten über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung (Aufgabe 2) ist es Studierenden daher möglich, die Messmethoden unter Verwendung von Fachwissen und Fachmethoden zu beurteilen.

Die curricularen Ziele des Bereichs *Fachkompetenz* können insgesamt als erreicht verzeichnet werden.

Ferner wurden weitere Ziele formuliert, welche nicht im Modulhandbuch verankert sind.

Hierzu gehört der kritische Umgang von Studierenden mit Messergebnissen. Dieser wird insbesondere durch einige Elemente des Versuches gefördert, in denen ein prüfendes Verhalten gefordert wird. Ein Beispiel hierfür stellt die Aufgabe 3, in der es u.a. heißt: „*Prüfen Sie zusätzlich, ob der ermittelte Gehalt nach DIN 32645 bestimmt (quantifiziert) werden kann.*“. Ein weiteres Beispiel stellt die kritische Auseinandersetzung mit den Methoden hinsichtlich der Verwendung zur Kalium- und Rubidiumbestimmung in Mischkristallen.

Das in den Zielen verankerte *hohe Maß an selbstständigem Arbeiten*, wird zunächst durch eine eigenständige Präparation der Messproben erreicht. Zuträglich wirkt die Beschreibung der Durchführung, welche hierzu explizit im Skript verankert ist. Zusätzlich werden Studierende in der ergänzenden Praxisphase gefordert, welche durch die eigenständige Bedienung des Messgerätes und der Excel-Datei zur Auswertung diesem Ziel dienlich ist.

Insgesamt ergibt sich ein Praktikumsversuch, der nicht nur die curricularen Vorgaben vollständig vertritt, sondern darüber hinaus, an die neusten Anforderungsbereiche aus Forschung und Industrie angepasst ist.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Behrendt, Diplomarbeit: Ferroelektrisch modulierte Strukturen im Mischkristallsystem $K_2ZnCl_4 - Rb_2ZnCl_4$, 2. Auflage Hrsg., Göttingen: Institut für physikalische Chemie, Georg-August-Universität, 2009, pp. 1-42.
- [2] Y. Nishi, *Advances in Non-volatile Memory and Storage Technology*, Cambridge: Woodhead Publishing, 2014, p. 434.
- [3] A. R. Schober, Bachelorarbeit: Bestimmung von Konzentrationen in Mischkristallsystemen mit Hilfe von Radioisotopen, Göttingen: Institut für physikalische Chemie, Georg-August-Universität, 2010, p. 3.
- [4] „Nucleide.org,“ [Online]. Available: http://www.nucleide.org/DDEP_WG/Nuclides/K-40_tables.pdf. [Zugriff am 29 Mai 2016].
- [5] Deutsche Gesellschaft für Flüssigszintillationsspektrometrie e.V., *LSC-Handbuch*, Karlsruhe, 2008, p. 6ff..
- [6] PerkinElmer, [Online]. Available: http://www.perkinelmer.de/lab-solutions/resources/docs/APP_Cocktails-for-Liquid-Scintillation-Counting-011940_01.pdf. [Zugriff am 31 Mai 2016].
- [7] S. Happel, „Kernchemisches Grundpraktikum - Beta-Spektrometrie,“ Im Internet Zugängliche Quelle. Universität Marburg. URL: <http://www.staff.uni-marburg.de/~kernchem/grundp/beta/beta.htm>, Marburg, 2002.
- [8] PerkinElmer, *Instrument Manual Wallac 1220 Quantulus*, Turku, Finnland, 2002, pp. 16-18.
- [9] Universität Marburg, [Online]. Available: <http://www.staff.uni-marburg.de/~kernchem/grundp/beta/Image238.gif> . [Zugriff am 20 Juli 2016].
- [10] D. Baum, *Cherenkov-Licht aus Aerogel*, Bonn: Physikalisches Institut Universität Bonn, 1986, p. 2.
- [11] K. Berndt, *Ein Rich Für Saphir*, Bonn: Physikalisches Institut Universität Bonn, 1986, pp. 2-3.
- [12] M. Bahadir und H. Parlar, *Umweltlexikon*, 2. Auflage Hrsg., Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2000, p. 256.
- [13] M. F. L'Annunziata, *Handbook of Radioactivity Analysis*, Oceanside: Elsevier, 2012, pp. 433-506.
- [14] D. R. Edler, „Die unterschiedlichen Quenchparameter in TriCarb Szintillationszählern von PerkinElmer LAS,“ August 2005. [Online]. Available: https://shop.perkinelmer.com/Content/ApplicationNotes/app_de-quechparameterimtricarblsc.pdf . [Zugriff am 11 November 2016].
- [15] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN 32645*, Berlin, 2008.
- [16] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN 11929*, Berlin, Köln, 2011.
- [17] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN 38402*, 1986.
- [18] Seilnacht, 09 Juni 2016. [Online]. Available: http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_kcl.htm ; http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_rbcl.htm.
- [19] Naturwissenschaftliche Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 22 April 2013. [Online]. Available: <https://www.naturwissenschaften.uni->

hannover.de/fileadmin/nawi/NAT_Modulhandbuecher_PDF/Modulhandbuch_Master_Analytik_20130422.pdf. [Zugriff am 19 Juni 2016].

- [20] Sigma-Aldrich, [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/germany.html>. [Zugriff am 02 Juni 2016].
- [21] Institut für Physik, Humboldt-Universität Berlin, [Online]. Available: <http://gpr.physik.hu-berlin.de/Skripten/Physik%20als%20Nebenfach/PDF-Dateien/F7.pdf>. [Zugriff am 10 August 2016].
- [22] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, [Online]. Available: http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Strahlenschutz/st_rlsch_messungen_aequival_gehalt.pdf. [Zugriff am 08 November 2016].

Abbildungen Deckblatt:

IRS: <http://www.strahlenschutzkurse-qsk.de/mitglieder/> (10.06.2016)

Uni-Logo: <http://www.techcolleges.de/index.php/partner> (10.06.2016)

Anhang

Anhang A – Symbolverzeichnis

Für mathematischen Berechnungen auf Grundlage der DIN32645.

Formelzeichen	Bedeutung	Definition / math. Anmerkung
y_{ij}	j-ter Messwert für die Konzentration x_i	
j	laufende Nummer der Analysen je Konzentrationsstufe x_i	$x_i = 1, 2, \dots, n_i$
s_i^2	Varianz der Messwerte für Analysen von Standardproben mit der Konzentration x_i	
PW	Prüfwert zur Durchführung des F-Testes	
$F_{f_1, f_2; p}$	Tabellenwert der F-Verteilung	
n	Anzahl der Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtzahl der Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl von Wiederholungsmessungen zu jedem Kalibrierpunkt) oder Anzahl der Messungen bei der Bestimmung des Leerwertes	
i	Laufzahl für Leerprobenmessungen bzw. Kalibrierproben	$i = 1, 2, 3, \dots, n$
x_i	Gehaltsgröße	
y_i	Messwert der Kalibrierprobe	
$y_{L,i}$	Messwert der Leerprobe	
\bar{y}_L	Leerwert = arithmetisches Mittel der Messwerte der Leerprobe	$\bar{y}_L = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n y_{L,i}$
$\Delta\bar{y}_L$	Breite des einseitigen Vorhersagebereichs für zukünftige Leerwerte bei der Leerwertmethode	
s_L	Standardabweichung der Messwerte der Leerprobe $y_{L,i}$	$s_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{L,i} - \bar{y}_L)^2}{n - 1}}$
y_k	kritischer Wert der Messgröße	
x_{NG}	Nachweisgrenze	
x_{EG}	Erfassungsgrenze	
x_{BG}	Bestimmungsgrenze	
Δx_{BG}	halbe Breite des zweiseitigen Vorhersagebereichs bei Bestimmung von Gehalten von der Höhe der Bestimmungsgrenze	
\bar{x}	arithmetisches Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben (Abszisse des Schwerpunktes der Kalibriergeraden)	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$
\hat{y}_i	geschätzter Funktionswert bei der Kalibrierung	$\hat{y}_i = a + b * x_i$

a	Ordinatenabschnitt der Kalibriergerade	$a = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n y_i - \frac{b}{n} * \sum_{i=1}^n x_i$
Δa	Breite des einseitigen Vorhersagebereichs für zukünftige Leerwerte bei der Kalibriergeradenmethode	
b	Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit)	$b = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$
α	Signifikanzniveau (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art)	
β	Signifikanzniveau (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art)	
m	Anzahl der Messungen an der Analysenprobe	
f	Anzahl der Freiheitsgrade	
$t_{f;\alpha}$	Quantil der t -Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art	
$t_{f;\frac{\alpha}{2}}$	Quantil der t -Verteilung bei zweiseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art	
$t_{f;\beta}$	Quantil der t -Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler 2. Art	
κ_u, κ_o	Faktoren zur Berechnung der unteren und oberen Grenze des Vertrauensbereiches der Standardabweichung	
$s_{y.x}$	Reststandardabweichung der Messwerte der Kalibrierung	$s_{y.x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n - 2}}$
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung bei Homogenität der Varianzen	$s_{x0} = \frac{s_{y.x}}{b} \approx \frac{s_L}{b}$
Q_x	Summe der Abweichungsquadrate von x bei der Kalibrierung	$Q_x = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$
$1/k$	relative Ergebnisunsicherheit zur Charakterisierung der Bestimmungsgrenze	



Ausarbeitung eines Praktikumsversuchs zur gleichzeitigen Bestimmung von K-40 und Rb-87 mittels LSC



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	58
2. Bezug der Analyse	58
3. Vorbereitung.....	58
4. Flüssigzintillationsspektrometrie.....	59
5. Messmethoden.....	61
5.1. 2-Fenster-Methode	61
5.2. Cherenkov-Methode.....	62
6. Quench	62
7. Versuchsbeschreibung.....	64
8. Aufgaben	65

1. Einleitung

Ziel des Versuches ist es, den Gehalt der Elemente Kalium und Rubidium in einem Mischkristallsystem mit Hilfe eines Flüssigszintillationsdetektors (Liquid Scintillation Counter, kurz LSC) zu bestimmen. Genutzt wird hierbei die Kernstrahlung der natürlich vorkommenden Radioisotope Kalium-40 und Rubidium-87 unter Anwendung von zwei verschiedenen Messverfahren – der 2-Fenster- und der Cherenkov-Methode.

2. Bezug der Analyse

Zugrunde liegen ionische $(\text{K/Rb})_2\text{ZnCl}_4$ -Mischkristallsysteme, welche aufgrund ihrer speziellen Struktur ferroelektrische Eigenschaften aufweisen. Die Polung dieser Substanzen kann durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes geändert werden. Dieses Phänomen ist der Grund für die große Bedeutsamkeit in Forschungsbereichen, wie der Datenspeicherung oder der Hochleistungskondensatoren. Die Mischkristalle könnten z. B. für Speichermedien, wie den Arbeitsspeicher (RAM) eines Computers, als nichtflüchtige Datenspeicher verwendet werden (FRAM- Ferroelectric Random Access Memory), da die Polarisation auch ohne anhaltendes elektrisches Feld bestehen bleibt.

Die Dotierung der Kristalle mit Rubidium dient zur Modifizierung struktureller Besonderheiten. Um diesen Einfluss genau untersuchen zu können, bedarf es einer sehr genauen Gehaltsbestimmung. Da natürliches Kalium und Rubidium neben stabilen Isotopen ebenfalls die Radioisotope Kalium-40 und Rubidium-87 enthalten, bietet sich die Methode der Flüssigszintillationsspektrometrie an, die eine Quantifizierung anhand der radiochemischen Eigenschaften dieser Nuklide ermöglicht.

3. Vorbereitung

Zum sicheren Verständnis des Versuchs müssen im Vorfeld Informationen zu folgenden Inhalten eingeholt werden:

- Eigenschaften der β -Zerfälle (Arten, Wechselwirkung, ...)
- Eigenschaften und Eckdaten der Isotope ^{40}K und ^{87}Rb (Nuklidkarte)
- Compton-Effekt
- Koinzidenzschaltung
- Cherenkov-Effekt

4. Flüssigszintillationsspektrometrie

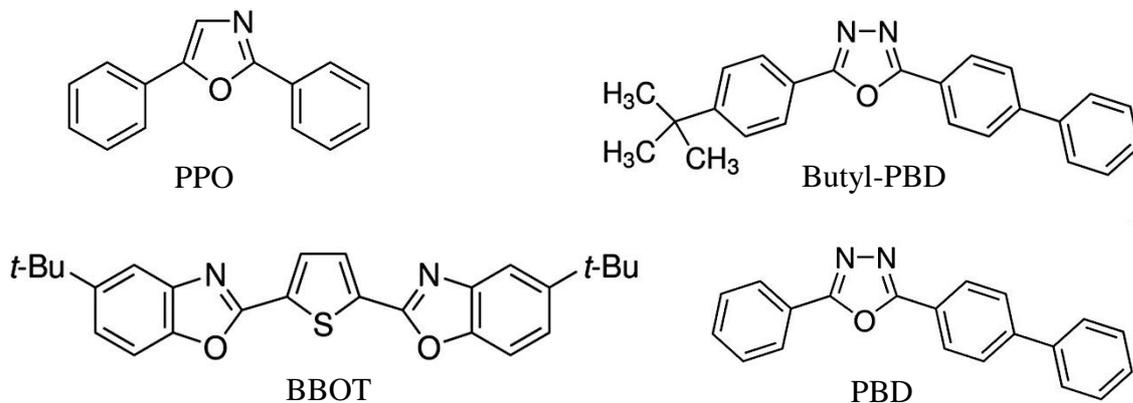
Dieses Verfahren eignet sich zur Detektion von Kernstrahlung. Die Strahlung regt dabei spezielle Moleküle zur Photonenemission an. Die Photonen werden über einen Photomultiplier (PMT) in einen elektrischen Impuls umgewandelt und registriert.

Aufgrund der Mischung von Radionukliden mit dem Photonenemitter, dem sogenannten Szintillationscocktail, eignet sich die LSC-Technik besonders für die quantitative Messung von Beta- und Alpha-Strahlung mit geringen Reichweiten. So ist es möglich, selbst niederenergetische Beta-Strahlung mit hoher Wahrscheinlichkeit nachzuweisen.

Bei der Flüssigszintillation muss die Probe in einem Photonenemitter, dem sogenannten Szintillationscocktail, gelöst sein. In diesem Fall wird der LSC-Cocktail Ultima Gold™ AB der Firma Perkin-Elmer® verwendet, der aufgrund seiner speziellen Zusammensetzung auch wässrige Phasen begrenzt aufnimmt.

Die Energie der zu detektierenden Strahlung wird durch Wechselwirkungen überwiegend an die Elektronen der Lösungsmittelmoleküle abgegeben. Die angeregten Lösungsmittelmoleküle übertragen ihre Energie strahlungslos an Szintillatormoleküle, welche üblicherweise konjugierte π -Systeme aufweisen.

Primäre Szintillatoren emittieren eine Wellenlänge deutlich unter 400 nm. Um die Lichtimpulse auf die Charakteristik des Photomultipliers von 420 nm zu optimieren, werden zusätzlich sekundäre Szintillatoren zugesetzt, die die Wellenlänge nach Anregung der primären entsprechend vergrößern können. Die nachfolgenden Abbildungen¹⁸ stellen Strukturen der primären Szintillatoren, insbesondere der markanten π -Elektronensysteme, dar.



Als sekundäre Szintillatoren werden Substrate verwendet, die im Vergleich zu primären Szintillatoren gedehntere π -Elektronensysteme aufweisen.

¹⁸ aus Datenblättern der entsprechenden Chemikalien von Sigma-Aldrich entnommen [20]

Nach der Energieübertragung von Lösungsmittel- auf Szintillatormoleküle relaxieren letztere unter Aussendung von Photonen. Abbildung 1 zeigt schematisch den Ablauf dieser Energieübertragung.

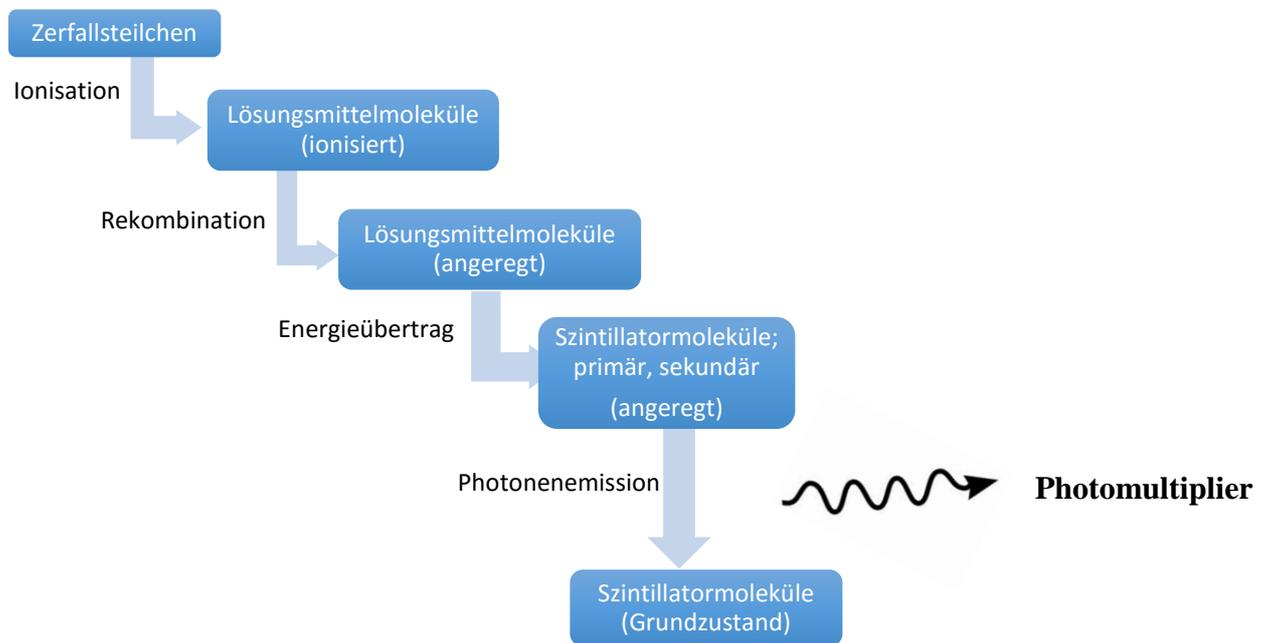


Abbildung 1: Darstellung der Energieübertragung im Szintillatorcocktail

Die durch die Relaxation des Szintillators erzeugten Photonen schlagen bei Auftreffen auf die Photokathode Elektronen heraus, die mit dem PMT vervielfacht und als elektrische Impulse registriert werden. Die Höhe des registrierten Impulses ist dabei zu der Energie der Zerfallsteilchen näherungsweise proportional. Er wird durch einen Vielkanalanalysator ausgewertet.

Um das Untergrundrauschen, welches durch die thermische Anregung von Elektronen im PMT entsteht, zu unterdrücken, werden zwei PMTs in Koinzidenz geschaltet. Nur Ereignisse, die in beiden PMTs innerhalb eines sehr kurzen Zeitintervalls von einigen zehn Nanosekunden einen Impuls erzeugen, werden gezählt. Zusätzlich verfügt das Messgerät über Abschirmungen in Form von bis zu 20 cm dicken Kupfer- und Bleischichten.

Eine Detektion von Gamma-Strahlung findet nur mit sehr geringen Wirkungsgraden von maximal 5 % statt, da die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit der Strahlung mit dem Cocktail zu gering ist, im Gegensatz zu beispielsweise NaI-Kristallen.

Neben der Detektion von Beta-Strahlung kann auch Alpha-Strahlung mit der Flüssigszintillationsspektrometrie quantifiziert werden. Besonders hervorzuheben ist hierbei die gleichzeitige Detektion beider Strahlungsarten mit Hilfe der Pulsformdiskriminierung (PSD). Die einzelnen Impulse geben aufgrund ihres zeitlichen Verlaufs der Abklingphase Aufschluss darüber, um welche Strahlungsart es sich handelt. Mit dieser Technologie ist es möglich, Alpha- und Beta-

Signale gleicher Energie bis auf zu 0,1 % Interferenz zu trennen. Die PSD separiert aufgrund dieser Eigenschaft die Impulse voneinander und kann ebenfalls zur zusätzlichen Rauschunterdrückung eingesetzt werden.

5. Messmethoden

5.1 2-Fenster-Methode

Die 2-Fenster-Methode basiert auf der Detektion von Lichtquanten unter der oben beschriebenen Wechselwirkung von ionisierender Strahlung mit dem Szintillationscocktail.

Die Herausforderung liegt dabei in der Zuordnung der Impulse zu den zugehörigen Isotopen. Beta-Zerfälle verursachen kontinuierliche Spektren, die sich überlagern. So trägt Kalium-40 auch in Kanälen unter 600 zur Zählrate des überwiegend durch Rubidium resultierenden Peaks bei. Es können keine isotopenspezifischen Integrale gebildet werden, die repräsentativ für die Gesamtzählrate eines Isotopes sind. Mit der 2-Fenster-Methode ist eine Quantifizierung der Isotope trotz kontinuierlicher Spektren möglich. Abbildung 2 zeigt in einer gemeinsamen Darstellung der Isotope die Überlagerung der Einzelspektren.

Essenziell für die Quantifizierung der Isotope ist eine Trennung der kontinuierlichen Spektren, welche nur bei hinreichend großer Energiedifferenz der einzelnen Beta-Energien möglich ist. Bei näherer Betrachtung der Anteile der Einzelspektren wird hier deutlich, dass es ein Kanalfenster gibt, in dem ausschließlich ein Teil des Kaliums detektiert wird. Während die Impulsanteile von Rubidium mit Interferenzen von Kalium näherungsweise im Intervall von Kanal 100 bis 600 (:= Fenster 1) verlaufen, sind Zählraten im Intervall von Kanal 601 bis 850 (:= Fenster 2) damit ausschließlich dem Kalium zuzuordnen. Nur durch diese teilweise Separation der spezifischen Zählraten ist es möglich, die Massenanteile zu bestimmen.

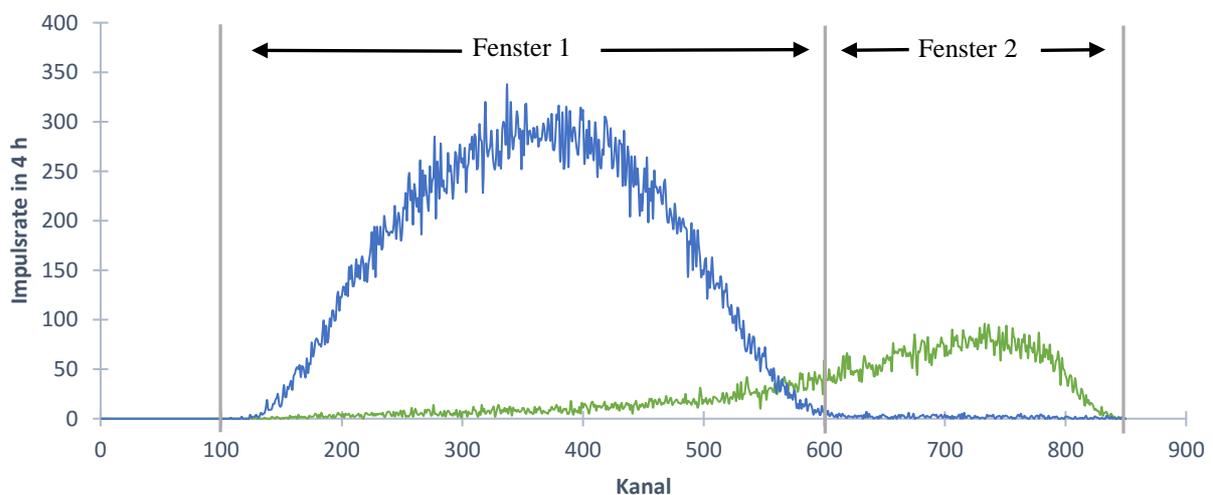


Abbildung 2: Kombinierte Darstellung der Spektren von Rubidium (blau) und Kaliumzinkchlorid (grün).
Fenster 1: Kanal 100-600; Fenster 2: Kanal 601-850.

Die Gehaltsbestimmung verläuft nun in folgender Schrittfolge:

- (1) Integration über Kanal 601-850 zur Ermittlung der Kaliumimpulse in Fenster 2
- (2) Bestimmung der Kalium-Masse über eine zuvor aufgenommene Kalibrierfunktion
- (3) Berechnung der Impulse von Kalium im 1. Fenster über eine zweite Kalibrierfunktion
Diese Kalibrierfunktion wird ebenfalls vor der eigentlichen Probenanalyse für verschiedene Massen im Kanal 100-600 erstellt. Bei der Analyse kann somit einer gegebenen Masse von Kalium die dazugehörige Impulshöhe des 1. Fensters zugeordnet werden.
- (4) Integration über Kanal 100-600 zur Ermittlung der Gesamtintensität von Rubidium und Kalium im 1. Fenster, anschließende Subtraktion der bestimmten Zählimpulse aus (3)
- (5) Die Masse von Rubidium kann nun mit der korrigierten Zählrate aus (4) anhand einer Kalibrierfunktion für Rubidium bestimmt werden.

Somit kann das Verhältnis von Kalium und Rubidium im jeweiligen Mischkristall berechnet werden.

5.2 Cherenkov-Methode

Die Cherenkov-Methode basiert auf der Detektion von Lichtquanten, die dem Cherenkov-Effekt entspringen. Für diese Messung ist daher kein Szintillationscocktail notwendig.

Im Gegensatz zur 2-Fenster Methode können dem Spektrum keine Impulse von Rubidium zugeordnet werden, weshalb keine direkte Bestimmung dieses Anteils möglich ist. Ursache ist die geringe Energie der Beta-Teilchen des Rubidium-87 von 283 keV. Cherenkov-Strahlung tritt zwar ab einer Energie von 260 keV im Medium Wasser ($n = 1,33$) auf, eignet sich jedoch erst ab ca. 1 MeV zur Quantifizierung.

Zur Bestimmung der Massenanteile von Kalium und Rubidium wird mit Hilfe einer Kalibrierfunktion und der ermittelten Impulse aus dem Probenspektrum zunächst der Kaliumanteil bestimmt. Der Rubidiumanteil wird über die Einwaage ermittelt:

$$m(RZC) = m(\text{Einwaage}) - m(KZC)$$

6. Quench

Bei der Energieübertragung in der Probe können diverse Störungen auftreten, die man als „Quench“ bezeichnet. Diese irreversible Absorption von Zerfallsenergie oder Photonen kann verschiedene Ursachen haben:

(1) Konzentrationsquenench

Bei zu hohen Konzentrationen des Szintillators werden Photonen vom Szintillator selbst absorbiert. Zudem hindern zu hohe Konzentrationen der Probensubstanz oder zu geringe Szintillatorkonzentrationen die Energieübertragungen von Beta-Teilchen auf die Lösungsmittelmoleküle, beziehungsweise die Photonenemission des Szintillators durch strahlungslose Übergänge. Eine vollständige Übertragung der Zerfallsenergie auf Szintillatormoleküle ist nicht möglich.

(2) Chemischer Quench

Die Energie der angeregten Lösungsmittelmoleküle wird teilweise auf Fremdstoffe, wie z. B. Nitrat-Ionen, übertragen, welche dann strahlungslos relaxieren können. Weiterhin können die Szintillatormoleküle chemisch, durch z. B. Protonierung, verändert werden. Somit wird die Emission von Photonen verhindert oder in der Frequenz verschoben, sodass der PMT nicht mehr den optimalen Wirkungsgrad erreichen kann.

(3) Farbquenench

Farbige Substanzen oder eine Trübung der Probe führen zu einer Absorption der bereits gebildeten Photonen.

(4) Optischer Quench

Ungünstige Geometrieverhältnisse und Reflexionseigenschaften (z. B. Totalreflexion) führen zu Intensitätsverlusten durch Absorption an der Gefäßwand oder der Messkammer.

(5) Phasenquenench

Entstehen mehrere Phasen in der Probe (Entmischung), dann ist die Energieübertragung gehemmt.

Alle Quencheffekte führen zu einer Verschiebung des Spektrums zu niedrigeren Energien sowie einer Abnahme der Impulshöhe. (Abbildung 3) Der Messwirkungsgrad verringert sich.

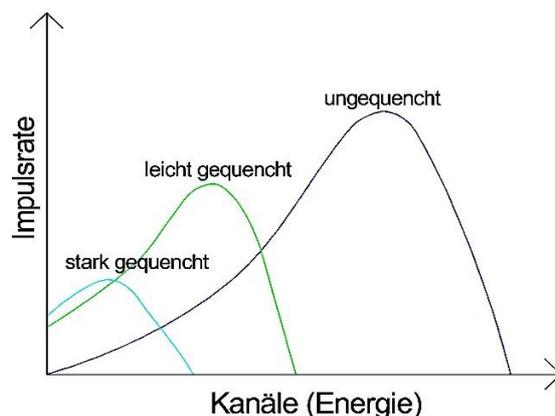


Abbildung 3: Spektrum von unterschiedlich hohen Quenchs.

7. Versuchsbeschreibung

Geräte und Chemikalien

- 10 x 20 ml Vials (Glas)
- 6 x 20 ml Vials (Kunststoff)
- Eppendorf-Pipette (variabel); 0,5-5,0 ml und 0,1-1,0 ml
- bereitgestellte Maßlösungen (2 Stück)
- LSC Cocktail Ultima Gold TM AB
- Probenkristalle
- Magnetrührer und Rührfisch
- Becherglas (25 ml; 50 ml)

Durchführung

Es werden ca. 1,125 g des Mischkristalls unbekannter Zusammensetzung in 15 ml 0,01 M HCl gelöst und auf dem Magnetrührer homogenisiert.

2-Fenster-Messung

Um gleiche Zählbedingungen zu erhalten, befinden sich zur Messung stets 2 ml der wässrigen Probe und 10 ml Ultima Gold TM AB Cocktail in den Glasvials. Differenzen der wässrigen Phase werden mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Es werden nachfolgende Präparate erstellt:

- Blindprobe
- Kalibrierreihen Rubidium und Kalium: je 10 ml Cocktail und 0,2 ml [0,8; 1,4; 2] der entsprechenden Maßlösung
- Analyseprobe angesetztter Lösung des Mischkristalls (2 ml Probenlösung)

Cherenkov-Messung

Zur Messung befinden sich insgesamt stets 12 ml Lösung im Kunststoffvial. Es werden nachstehende Proben erstellt:

- Blindprobe
- Kalibrierreihe: 0,5 ml [4; 8; 12] Kaliumchlorid-Maßlösung
- Analyseprobe angesetztter Lösung des Mischkristalls (12 ml Probenlösung)

8. Aufgaben

1. Berechnen Sie für beide Methoden die charakteristischen Grenzen (Nachweis-, Erfassungs-, Bestimmungsgrenze) nach DIN 32645.¹⁹

Bemerkung: Berechnung der Grenzen für Rubidium der Cherenkov-Methode sind nicht notwendig. Grenzen in g/l angeben.

2. Berechnen Sie den Wirkungsgrad einer Kalium-40-Messung für beide Methoden sowie einer Rubidium-87-Messung bei Verwendung der 2-Fenster-Methode.

3. Berechnen Sie für die 2-Fenster-Methode die maximale Unsicherheit $\frac{\Delta m_{\text{Vial}}}{m_{\text{Vial}}}$ [%] unter Berücksichtigung des Probenvolumens, des Volumens der Stammlösung sowie der eingewogenen Masse mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung für die Masse der Analysenprobe im Vial. Die Unsicherheiten beziffern sich auf $\Delta m = 1 \text{ mg}$ für die Einwage und $\Delta V_{\text{Eppendorf}} = 30 \text{ }\mu\text{l}$ für den Volumenfehler.

4. Analysieren Sie anhand der erhaltenen Messwerte der Analysenprobe die Zusammensetzung des Mischkristalls für beide Methoden. Geben Sie hierzu die prozentualen Anteile von Kaliumzinkchlorid und Rubidiumzinkchlorid im Kristall an. Prüfen Sie zusätzlich, ob der ermittelte Gehalt nach DIN 32645 bestimmt (quantifiziert) werden kann.

5. Beurteilen Sie anhand der ermittelten Eckdaten, welche Methode zur Analyse des Mischkristalls vorzugsweise zu wählen ist und ob das Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kalium und Rubidium für o.g. Forschungszwecke geeignet ist.

Bemerkung: Keine weiteren Rechnungen notwendig.

¹⁹ Kalibriergeradenmethode; Quantile für $(1 - \alpha) = (1 - \beta) = 0,95$ [einseitig; 0,9 (zweiseitig)], sowie $k = 3$.

Parallele Bestimmung von Kalium-40 und Rubidium-87 mittels Flüssigszintillationspektrometrie

Informationen für den Dozenten

November 2016

Inhaltsverzeichnis

1. Vorbereitung.....	66
2. Testat	67
3. Durchführung	69
4. Ergänzende Praxisphase	69

1. Vorbereitung

Die Vorbereitung des Versuches seitens des Dozenten sollte mindestens drei Tage vor dem Praktikumstag beginnen.

In der Vorbereitungsphase ist es Aufgabe des Dozenten, den Studierenden Informationen zum Praktikumsversuch – das Skript für Studierende – bereitzustellen. Weiterhin muss der QuantulusTM pro Versuchsgruppe 24 Stunden reserviert werden, gerechnet ab der Mittagspause des Praktikumstages. Zudem 48 Stunden am Wochenende für Nullmessungen, die für alle Versuchsgruppen der Woche gemeinsam genutzt werden.

Zudem müssen folgende Materialien pro Versuchsgruppe zur Verfügung stehen:

- 9 x 20 ml Vials (Glas)
- 5 x 20 ml Vials (Kunststoff)
- Eppendorf-Pipette (variabel); 0,5-5 ml und 0,1-1 ml
- LSC Cocktail Ultima GoldTM AB (100 ml je Versuchsgruppe)
- Probenkristalle
- Maßlösungen (Kaliumchlorid und Rubidiumchlorid)
- Magnetrührer und Rührfisch
- Bechergläser (25 ml; 50 ml)

Jede Versuchsgruppe benötigt ca. 5 ml Rubidiumchloridmaßlösung (0,038 M) und ca. 30 ml Kaliumchloridmaßlösung (0,6 M KCl). Zusätzlich zu den oben aufgeführten Materialien wird

für eine Versuchsgruppe pro Woche je 1 x 20 ml Vial Glas und Kunststoff für zwei Nullmessungen benötigt. Die Leerproben sollten vornehmlich zeitnah dem Wochenende erstellt werden, um einen chemischen Quench durch die Oxidation mit Luftsauerstoff zu minimieren.

Synthese der Probenkristalle

Die $(\text{K/Rb})_2\text{ZnCl}_4$ -Mischkristalle werden aus einer übersättigten Lösung von Kaliumchlorid, Rubidiumchlorid und Zinkchlorid in 0,01 M HCl gewonnen.

Für den Ansatz werden dabei folgende Massen in 5,5 ml 0,01 M HCl gelöst und auf 50 °C erwärmt:

- 5,3677 g KCl
- 0,175 g RbCl
- 10,0152 g ZnCl_2 ²⁰

Es sollte zunächst Zinkchlorid in die wässrige Phase überführt werden, da es sonst vermehrt zur Klumpenbildung kommen kann. Es genügt, den Ansatz über Nacht abgedeckt ruhen zu lassen. Die Kristalle können abdekantiert werden und anschließend einen Tag im Trockenschrank bei 120 °C trocknen. Nach der Entnahme aus dem Trockenschrank sollten diese im Exsikkator oder verschlossenen Gefäßen gelagert werden, da sie, je nach Güte der Fällung, noch leicht hygroskopisch sein können.

Obwohl sich bei der Kristallzüchtung übermäßig viel Rubidium aus der Lösung im Kristall absetzt, gewährt der Versuch den Spielraum für eine weitere Kristallzucht aus dem verwendeten Ansatz. Hierzu wird dieser bei 90 °C um ca. 0,5 ml eingengt und eine weitere Nacht stehen gelassen.

2. Testat

Um sicherzustellen, dass das Grundlagenwissen der Studierenden hinreichend ist, um die nachfolgende experimentelle Phase zu absolvieren, wird ein Testat durchgeführt. Darin werden sie über Inhalte geprüft, die für die nachfolgenden Messungen und das Verständnis der Flüssigszintillationstechnologie relevant sind. Bei Bedarf werden diese Inhalte vor Ort aufgearbeitet. Die nachfolgende stichwortartige Auflistung stellt eine Übersicht über die Themen des Testates dar.

²⁰ ZnCl_2 ist sehr stark hygroskopisch. Ein schnelles Überführen in die Lösung ist geboten. Eine exakte Einwaage ist nicht möglich, für die Messung jedoch auch nicht notwendig.

- Eigenschaften der verwendeten Isotope
- Grundlagen der Cherenkov-Strahlung
 - Ursachen
 - Anwendung im Versuch
 - Warum ist Rubidium nicht quantifizierbar?
- Vergleich des Cherenkov-Leuchtens mit dem ebenfalls bläulichen Leuchten des Szintillationscocktails. Abbildungen hierzu sind auf dem Titelbild des studentischen Skriptes. Sind es die gleichen Ursachen?
- Weg der Energieübertragung vom Beta-Teilchen bis zum PMT
 - insbesondere Eigenschaften des Szintillators (gedehnte π -Systeme)
- Messtechnik – Funktionsweise einzelner Bauelemente
 - PMT
 - Koinzidenzschaltung

Obwohl der Quantulus™ nur vom Betreuer bedient wird, sollte Studierenden die Bedienung des Gerätes kurz erläutert werden. Hierzu gehören auch die besonderen Eigenschaften des Gerätes, wie die aktive und passive Abschirmung.²¹
- Ursachen der Impulse des Blindwertes
- Messmethoden

Wie können die Verhältnisse von Kalium und Rubidium nun bestimmt werden?

 - Cherenkov-Methode, insbesondere Schwellwertproblematik und Ursache des niedrigen Wirkungsgrades
 - 2-Fenster-Methode
- Alpha/Beta-Diskriminierung
- weitere β -Nuklide (Bedeutung – Biochemie – Abfälle in KKW's)
- Thematisierung der DIN 11929 als eigentlich dafür vorgesehene Norm

²¹ Nähere Informationen finden sich im Theorieteil der Masterarbeit, Punkt 2.3 – Flüssigszintillationsspektrometrie.

3. Durchführung

Es werden nachfolgende Messungen durchgeführt:

Messungen mit der 2-Fenster-Methode	Messzeit
Nulleffektmessung*	24 h
Kalibriergerade Kalium	4 x 100 min
Kalibriergerade Rubidium	4 x 100 min
Probenanalyse	100 min

Messungen mit der Cherenkov Methode	Messzeit
Nulleffektmessung*	24 h
Kalibrierung Kalium	4 x 100 min
Probenanalyse	100 min

* Messung am Wochenende

Ohne Nulleffektmessungen beträgt die Messzeit 23 Stunden und 20 Minuten. Es stehen daher 40 Minuten zum Probenwechsel zur Verfügung, bis die Messung der nächsten Praktikumsgruppe gestartet werden sollte.

Dabei werden für die Cherenkov-Messungen Kunststoffvials und der ^3H -Messmodus mit 512 Kanälen verwendet. Für die 2-Fenster-Methode werden Glasvials verwendet, welche im ^{14}C -Messmodus mit 1024 Kanälen gemessen werden. Glasvials werden Kunststoffvials aus didaktischen Gründen vorgezogen: Lumineszenzeffekte und das Verhalten des Cocktails können von Studierenden direkt beobachtet und diskutiert werden.

Die Auswertung seitens des Dozenten erfolgt anhand der zur Verfügung gestellten Excel-Dateien. Nach dem Versuch müssen die Messergebnisse den Studierenden elektronisch übermittelt werden. Hierzu kann die Vorlage verwendet werden.

4. Ergänzende Praxisphase

Ziel dieser Praxisphase ist es, Studierende im Umgang mit der LSC-Technik praxisorientiert zu schulen und den Themenkomplex des Quenchens darzulegen. Dazu führen Studierende ein Experiment zu einer Quenchreihe von C-14 durch. Verwendet wird der TriathlerTM der Firma

Hidex[®]. Zudem werden genormte Quench-Proben²² mit Aktivitäten von rund 1,7 kBq verwendet.

Der Dozent sollte zunächst das Wissen der Studierenden in Bezug auf Quench-Reihen ermitteln und ergänzen. Nachfolgend aufgeführt sind Inhalte, die vor dem Versuch geklärt werden sollten:

- Welche Funktion hat die Aufnahme einer Quenchreihe?
- Welche Quench-Einflüsse gibt es im Allgemeinen?
 - o Bezugnahme auch auf den Aspekt der stärkeren Quench-Abhängigkeit von Rubidium, da es niederenergetische Beta-Teilchen emittiert
- Welche Quench-Einflüsse treten bei dieser Messung auf?

Nach einer kurzen Einführung in die Messtechnik führen die Studierenden selbstständig die Messung aller Quench-Proben durch. Die Auswertung erfolgt durch die Studierenden ausschließlich in Form eines grafischen Vergleichs der Proben in Excel. Hierfür steht eine spezielle Excel-Datei zur Verfügung.

Aufgabe des Dozenten ist es, Studierende über die Hintergründe des vorliegenden Quenchs zu prüfen und zu lehren. Auch die Auswertung anhand einer Quenchkurve kann dabei mündlich diskutiert werden, wobei nachstehendes Bildmaterial unterstützend angeführt werden kann.

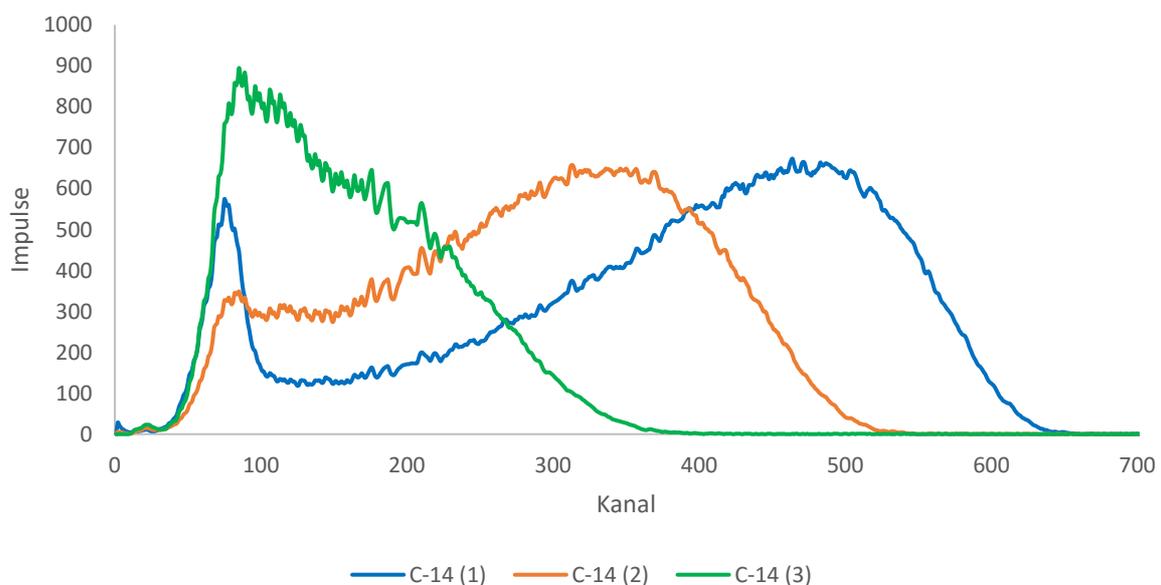


Abbildung 21: Quenchreihe C-14, aufgenommen mit dem Triathler

²² C-14-Quenchreihe der Firma Packard; 10 Proben; Jahr 1975; 20 ml Vials; 104.000 DPM.

Weitere Inhalte, die im Rahmen der ergänzenden Praxisphase thematisiert werden können, sind beispielsweise:

- Unterschiede zur Messtechnik des Quantulus TM
 - o Abschirmung
 - o Single-PMT; fehlende Koinzidenzschaltung
- Informationen zum Background
 - o „Single-Photon-Peak“ – um Kanal 15; aufgrund der thermischen Emission
 - o erhöhte Impulse am Ende des Spektrums aufgrund der Summierung höherenergetischer Kanäle

Ergänzende Praxisphase – Informationen zur Messung mit dem Triathler TM

Die Quench-Proben werden über zwei Minuten im C-14 Modus gemessen. Da sich die Kanäle im Sinne des Quenchs ändern, ist keine Fenstereinstellung notwendig. Es wird stattdessen das gesamte Spektrum betrachtet.

Zur Reduzierung von Lumineszenzeffekten sollten sie zuvor einige Minuten im Dunkeln gelagert werden und eine Minute vor dem Start der Messung im verschlossenen Gerät erneut ruhen. Der Triathler TM sollte nur so lange, wie unbedingt nötig, geöffnet werden, da ein vermehrter Lichteinfall auch nach dem Schließen des Deckels Auswirkungen auf das Messergebnis haben kann.

Zur Sicherung der Versuchsinhalte befinden sich bereits hinreichend Informationen im Skript der Studierenden.

Anhang D – Ergänzende Inhalte

Ferroelektrisch modulierte Substanzen

Weiterreichende Informationen über ferroelektrisch modulierte Substanzen, wie sie die verwendeten Mischkristalle darstellen, können in der Dissertation von Herrn Dr. Karsten Behrendt gefunden werden.

Titel: Der Einfluss von Defekten auf das Schaltverhalten ferroelektrisch modulierter Substanzen

Im Internet zu finden unter: <https://ediss.uni-goettingen.de/bitstream/handle/11858/00-1735-0000-0028-873E-C/Dissertation%20Behrendt.pdf?sequence=1>

Zudem können weitere Informationen aus der Quelle [2] - Y. Nishi, Advances in Non-volatile Memory and Storage Technology, Cambridge: Woodhead Publishing, 2014 – bezogen werden.

Kristallzucht



Die vorgestellten Abbildungen zeigen Züchtungen der Kaliumrubidiumzinkchlorid-Mischkristalle. Die Kristalle links stammen aus einer Kristallzucht, wie sie im Praktikum Anwendung findet. Sie weisen die typischen länglichen Nadelformen auf und sind sehr klein.

Auf dem rechten Bild ist ein Kristall zu sehen, der über mehrere Wochen aus einer gesättigten Lösung mit einem Impfkristall gezüchtet wurde. Während der Wachstumszeit ist er nur sehr langsam gewachsen und hat vornehmlich an Länge, anstatt an Umfang gewonnen, sodass er sogar durch einen Bruch gekürzt werden musste. Zur Züchtung eines nur wenige Gramm schweren, klaren Kristalls, bedarf es eines sehr reinen Impfkristalls, der an einem Platindraht

befestigt ist. Die Züchtung muss über mehr als sechs Wochen erfolgen. Ein Kupferdraht ist trotz Verwendung einer nicht-oxidierenden Säure ungeeignet. Im Gegensatz zum Zinkchlorid weist der Kristall keine erkennbare Hygroskopie auf.

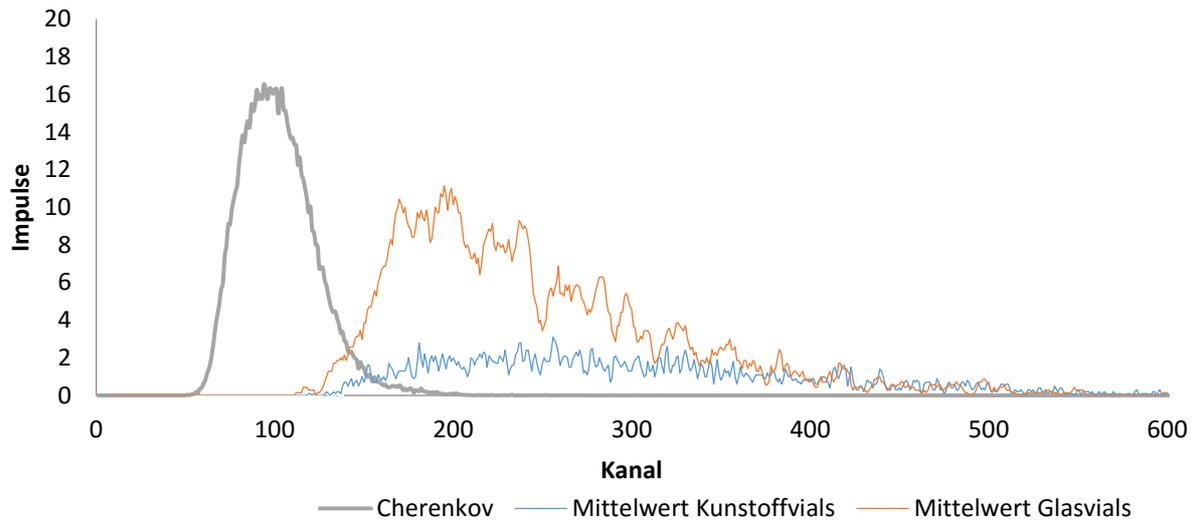
Grundsätzlich ist zu beobachten, dass aus stark übersättigten Lösungen, also solche, die erst bei Erreichen von 70 °C und mehr die enthaltenen Salze vollständig lösen, die Kristalle im Zeitraum von weniger als zwei Stunden auskristallisieren. Die entstehenden Kristalle sind jedoch deutlich stärker hygroskopisch also solche, die bei 40-50 °C gezogen werden. In Extremfällen fallen die Salze selbst wieder aus, ohne kristalline Strukturen zu bilden. Diese weisen starke hygroskopische Eigenschaften auf, wie die nachstehende Abbildung zeigt.



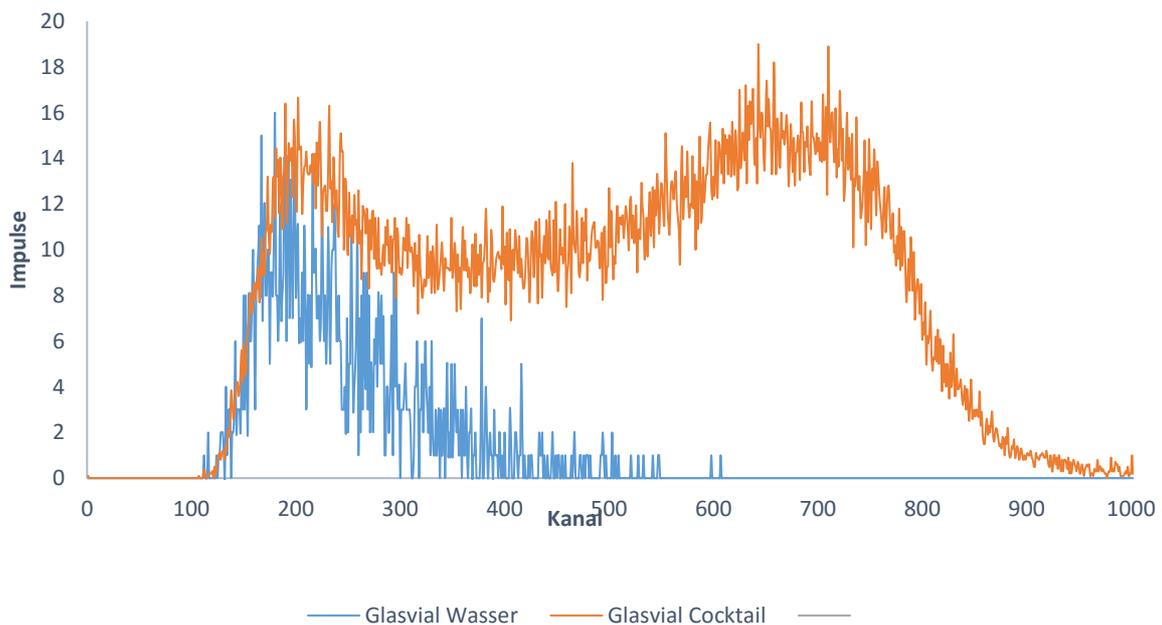
Noch bevor die Kristalle im Trockenschrank trocknen können, verlieren sie ihre Form. Nach Entnahme aus dem Trockenschrank bildet sich ein Wasserfilm, der die Kristalle teilweise wieder löst.

Untergrund der Messgeräte

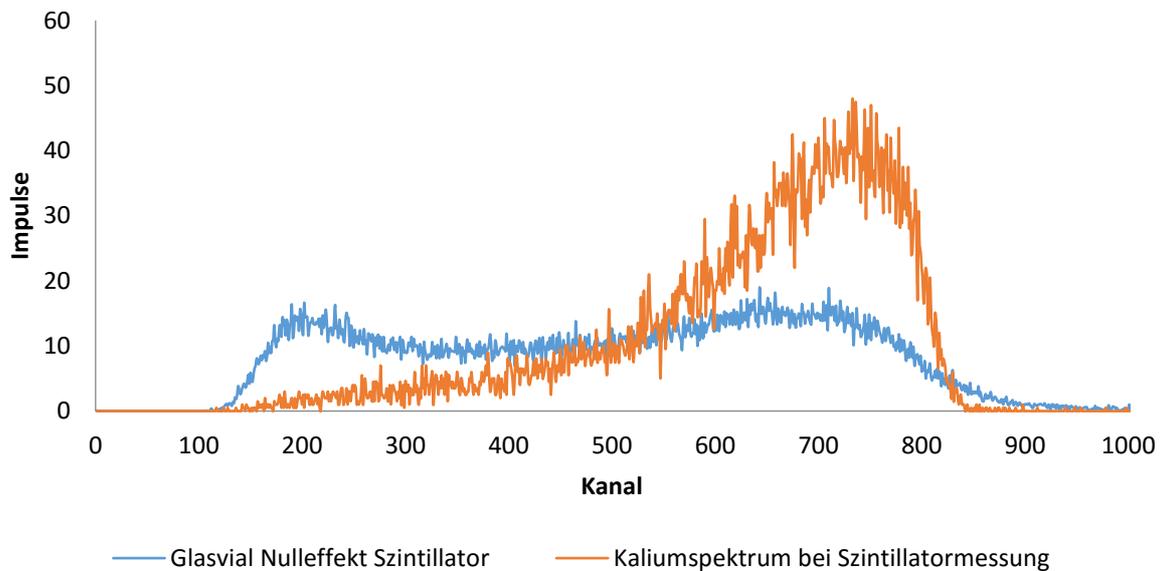
Nachstehend aufgeführt ist ein Vergleich der Nullmessung von destilliertem Wasser in einem Kunststoffvial (blau) und in einem Glasvial (orange). Auffallend ist, dass der erhöhte Untergrund bei der Verwendung des Glasvials nicht wesentlich auf das Cherenkov-Leuchten zurückzuführen ist, welches zum Vergleich unter einer anderen Impulsskalierung ebenfalls in der Grafik dargestellt ist.



Das nachstehende Spektrum zeigt einen Vergleich der Nulleffekte von Glasvials mit Cocktail-Wasser-Gemisch (orange) und reinem Wasser (blau). Es wird deutlich, dass der erste Peak um Kanal 200 nicht durch die Anwesenheit des Cocktails bedingt ist, sehr wohl aber der zweite, um Kanal 700. Bei Messungen in niedrigen Kanälen tragen Glasvials daher nur geringfügig zu einem erhöhten Untergrund bei.



Die folgende Abbildung belegt in einem weiteren Vergleich, dass die höheren Impulsraten im Bereich um Kanal 700, überwiegend auf den Kaliumanteil im Glas zurückzuführen sein könnten. Das Maximum des Kaliumspektrums im Szintillatorcocktail liegt ebenfalls um Kanal 700. Ein ausschließlicher Beitrag von Kalium in diesem Energiebereich kann jedoch ausgeschlossen werden, da ca. bei Kanal 850 ein Teil des Nullspektrums über das Kaliumspektrum hinausgeht. Hier ist die Anwesenheit von Nukliden höherer Energie zu deuten.



Die Impulse zwischen den zwei Hochpunkten des Nullspektrums, d.h. im Intervall von 300 bis 550 könnten auf eine erhöhte C-14 Aktivität in der Probe zurückzuführen sein, da ein organischer Szintillationscocktail verwendet wurde.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Masterarbeit eigenständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Literaturquellen zurate gezogen oder benutzt habe. Alle in der Arbeit eingefügten Zitate, die im Originalwortlaut oder sinngemäß aus Werken anderer Autoren übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Weiterhin versichere ich, dass diese Arbeit weder in gleicher, noch in ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

Allen voran gebührt mein Dank Stefan, der meine Masterarbeit betreut und begutachtet hat. Für die nette und hilfreiche Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Zudem danke ich meinen Prüfern Prof. Dr. Clemens Walther und Dr. Jan-Willem Vahlbruch für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik.

Weiterhin danke ich meinen hilfsbereiten Kommilitonen Tobias, Rebecca und Manuel, die mir stets mit Witz und guter Laune die Arbeitstage verschönert haben.

Ein besonderer Dank gilt Dieter, der mir stets mit Ideen, Rat und Tat zur Seite stand. Zusammen mit Anica und Fabian danke ich euch für den erfolgreichen Testlauf des Praktikumsversuches.

Der größte Dank gebührt meiner Mutter. Durch ihre Unterstützung hat sie mir mein Studium ermöglicht, steht mir stets mit einem offenen Ohr zur Seite und gibt mir in allen Lebenssituationen Kraft und Zuversicht.