

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

**Production of a
Radiocarbon Reference Material
for Accelerator Mass Spectrometry
by Neutron Activation**

Verfasser

Thomas Wieninger

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer. nat.)

Wien, 2013

Studienkennzahl lt. Studienblatt	A 411
Studienrichtung lt. Studienblatt	411 Diplomstudium Physik UniStG
Betreuer	Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Robin Golser

Abstract

The goal of my thesis was to produce a new reference material for radiocarbon dating. Up to now, no reference material in the form of graphite exists. This makes it complicated to determine the quality of AMS-measurements independently from the chemical preparation, as graphitisation is required for all reference materials in order to perform an AMS-measurement.

A standard material composed of graphite does not require any sample preparation and can be used directly in the Cs sputter ion source. Any derivation from the nominal value indicates a problem in the AMS-measurement. This is not the case for graphitized samples, because it is impossible to distinguish if the problem occurred during the graphitization or in the AMS-measurement.

Our approach was to use dead graphite (i.e. graphite without ^{14}C) and irradiate it with neutrons. This has the advantage that any chemical modification is avoided, which could lead to isotopic fractionation or contamination. The material properties, like grain size, crystal structure, usability for Cs sputter ion sources and the abundance of the stable isotopes, are not altered by the irradiation.

Alltogether four materials ($M1$, $M2$, $M4$ and $M5$) were irradiated at the Atominstitut (Vienna University of Technology). We focused on one of those materials ($M2$). This allowed us to measure more samples of one material and thus achieve a better statistical resolution.

Different tests were performed to verify homogeneity. The raw data were scanned for certain signatures, i.e. hot-spots, areas with abnormal ^{14}C -concentrations. No such area was found during our investigation, therefore we can conclude: in material $M2$, with the probability of 95% there are less than 0.11 regions per milligram graphite powder, which can be classified as regions with abnormal ^{14}C -concentration.

Reproducibility tests showed a “scatter inter turns” of $S_{zt} = 4\%$ and a high sensitivity to sample preparation. Further research has to show, whether the scatter inter turns originates only in the sample preparation or if it is a sign for inhomogeneity in the material.

Last, the ^{14}C -concentration was determined with the method of Rozanski et al. (1992). The best value for material $M2$ is:

$$^{14}\text{C} \text{ concentration ratio: } 125.5(5) \text{ pMC}$$

Kurzfassung

Meine Diplomarbeit hatte zum Ziel, ein Standardmaterial für Radiokohlenstoff-Datierungen herzustellen. Bis jetzt gab es kein Standardmaterial aus Graphit. Das machte es schwierig, die Qualität einer AMS-Messung unabhängig von der chemischen Probenaufbereitung zu bestimmen, weil alle Standardmaterialien zuerst graphitisiert werden müssen um in einer AMS Anlage gemessen werden zu können.

Ein Standardmaterial aus Graphit erfordert keine chemische Aufbereitung und kann direkt gemessen werden. Jede Abweichung vom Sollwert lässt auf ein Problem in der AMS-Messung schließen.

Unser Ansatz war, toten Graphit (d.h. Graphit ohne ^{14}C) mit Neutronen zu bestrahlen. Durch diese Herangehensweise werden chemische Einflüsse auf die Materialeigenschaften, Isotopenfraktionierung sowie Kontaminationen vermieden. Durch eine Neutronenbestrahlung werden die Materialeigenschaften, wie Körnung, Kristallstruktur, Verwendbarkeit für Cs-Sputterionenquellen und das Verhältnis zwischen den stabilen Kohlenstoffisotopen, nicht verändert.

Es wurden insgesamt vier Materialien ($M1$, $M2$, $M4$ und $M5$) erfolgreich am Atominstitut (Technische Universität Wien) bestrahlt. Unsere Untersuchungen fokussierten sich auf ein Material ($M2$). So war es möglich mehr Proben von diesem einen Material zu messen um eine bessere Statistik zu erhalten.

Für die Verifizierung der Homogenität wurden verschiedene Verfahren gewählt, zum einen wurden die Rohdaten auf bestimmte Muster, wie Bereiche mit abweichender ^{14}C -Konzentration, untersucht, jedoch konnten solche nicht gefunden werden. Zum anderen erfolgte ein Vergleich der Streuung (systematische Unsicherheit) des produzierten Materials mit Erfahrungswerten.

Über das gesamte vermessene Probenmaterial kann folgende Aussage gemacht werden: Im Material $M2$ sind mit 95% Wahrscheinlichkeit weniger als 0.11 Regionen pro Milligramm Graphitpulver enthalten, welche als Bereiche mit abweichender ^{14}C -Konzentration zu klassifizieren sind.

Die Untersuchung der statistischen Unsicherheiten zeigte eine durchschnittliche Streuung zwischen wiederholten Messungen an derselben Probe von $S_{zt} = 4\%$ und eine hohe Sensitivität auf die Probenherstellung. Es bedarf weiterer Nachforschungen, ob die Streuung einzig und alleine durch die Probenherstellung verursacht wird, oder ob sie doch auf eine Inhomogenität im Material hinweist.

Zum Schluss wurden die ^{14}C -Konzentration mit der Methode von Rozanski et al. (1992) bestimmt. Als besten Wert für das Material $M2$ erhalten wir:

$$^{14}\text{C-Konzentrationsverhältnis: } 125.5(5) \text{ pMC}$$

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Themenstellung und Motivation	1
1.2. Konzept und Alternativkonzepte	1
1.2.1. Konzept	1
1.2.2. Alternative Konzepte	2
1.3. ^{14}C , AMS und VERA	4
1.3.1. Über die Radiokohlenstoff-Datierung	4
1.3.2. AMS – Beschleuniger-Massenspektrometrie	4
1.3.3. ^{14}C -Datierung: Vom Konzept zur Umsetzung	5
1.3.4. Technische Aspekte der AMS-Messung	7
1.3.5. VERA (Vienna Environmental Research Accelerator)	9
1.4. TRIGA Mark-II Reaktor am Atominstitut	12
2. Voruntersuchungen	17
2.1. Erstes Konzept	17
2.2. Voruntersuchungen	17
2.2.1. Graphit	17
2.2.2. Medium (Inertgase, Wasser oder Vakuum)	18
2.2.3. Voruntersuchung	20
2.3. Probebestrahlung	21
2.3.1. Auspacken	21
2.3.2. ^{14}C -Konzentration	22
2.4. Zusammenfassung der Voruntersuchungen	25
3. Produktion des hausinternen Standards	27
3.1. Das neue Konzept	27
3.2. Planung	27
3.2.1. Strahlenschutz	27
3.3. Mischen der Probe	29

3.4. Durchführung	31
3.4.1. Vorbereitungen	31
3.5. Bestrahlung	32
3.6. AMS-Messungen	33
3.6.1. Entpacken der Proben	33
3.6.2. AMS-Messungen	34
4. Datenauswertung und Resultate	41
4.1. Mathematisches Grundgerüst	41
4.1.1. Über die Besonderheit der Poissonverteilung	43
4.2. Homogenitätsüberprüfung	43
4.2.1. Diskussion	45
4.3. Präzision	46
4.3.1. Streuung zwischen Cycles	46
4.3.2. Streuung zwischen den Turns	47
4.3.3. Fragwürdige Proben	48
4.3.4. Diskussion	55
4.4. Bestimmung des pMC-Gehalts	55
4.4.1. Probenweise Auswertung	56
4.4.2. Auswertung per Turn	57
4.4.3. Standardabweichung	59
4.4.4. Diskussion	59
5. Zusammenfassung und Ausblick	61
Danksagung	63
Curriculum Vitae	65
Tabellenverzeichnis	67
Abbildungsverzeichnis	69
Literaturverzeichnis	71
Anhang	75
A. Daten	77
A.1. Zur Probe gehörende Runs	77

A.2. S_e , S_{stat} und S_{zc}^2 für jeden Run	79
A.3. Auswertung per Turn	83
B. Homogenitätsprüfung	87
B.1. 6. AMS-Messung	87
B.2. 7. AMS-Messung	87
B.3. 8. AMS-Messung	88
C. Quellcode	89
C.1. Funktionsdokumentation des Auswertungsprogramms	89
C.2. Funktionstest	91
C.3. Quellcode	92

1. Einleitung

1.1. Themenstellung und Motivation

Die Aufgabenstellung dieser Diplomarbeit war die Herstellung eines Materials welches folgenden zwei Anforderungen genügt: 1) es besitzt eine homogenes $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis und 2) kann direkt in Cs-Sputterquellen gemessen werden. Das Material wurde hergestellt durch Bestrahlung von “totem” Graphitpulver (d.h. $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältniss $< 1 \cdot 10^{-15}$) mit thermischen Neutronen am Atominstitut (Technische Universität Wien). Die angestrebte ^{14}C -Konzentration war ca. 150 pMC, das entspricht der natürlichen ^{14}C -Häufigkeit in heutiger Holzkohle.

In der Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) wird meist eine sogenannte Cs-Sputterquelle verwendet, so auch am VERA (*Vienna Environmental Research Accelerator*, Universität Wien). Mit dieser Art der Ionenquellen wird vorzugsweise graphitisierter Kohlenstoff gemessen. Somit ist es nötig, dass Proben mittels einer chemischen Aufbereitung in Graphit umgewandelt werden.

Die Reproduzierbarkeit von ^{14}C -Messungen kann in zwei unabhängige Teile aufgespalten werden: die der chemischen Aufbereitung und die der AMS-Anlage. Eine Charge von einigen Gramm Graphit mit einer homogenen ^{14}C -Verteilung würde es ermöglichen die Eigenschaften des Massenspektrometers unabhängig von der chemischen Probenherstellung zu studieren. Bedauerlicherweise existiert so ein Material bis jetzt noch nicht. Das Ziel dieser Diplomarbeit ist, so ein Material herzustellen.

1.2. Konzept und Alternativkonzepte

1.2.1. Konzept

Das Konzept ist “totes” Graphitpulver mit thermischen Neutronen am TRIGA Mark-II Reaktor des Atominstututs (Technische Universität Wien) zu bestrahlen. Mittels der $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ Reaktion wird ^{14}C produziert, wobei eine $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Konzentration in der Größenordnung von 10^{-12} angestrebt wird, ähnlich dem Verhältnis in der Atmosphäre und der lebenden Natur. Dabei müssen folgende Umstände beachtet werden:

1. Einleitung

- lange Bestrahlungszeit aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts für den Einfang thermischer Neutronen
- inhomogener Neutronenfluss
- Beobachtung der Proben ist während der Bestrahlung unmöglich
- bedingt durch Zeit und Aufwand ist nur eine begrenzte Anzahl an Bestrahlungsversuchen möglich

Die Vorteile des gewählten Verfahrens sind:

- rein statistische Verteilung der ^{14}C -Atome
- der gewählte Graphit ist gut für eine Cs-Sputterquelle geeignet
- Verfahren ohne chemische Aufbereitung (somit hat die chemische Reproduzierbarkeit keinen Einfluss)

1.2.2. Alternative Konzepte

Neben der oben genannten Herstellungsmethode gibt es noch weitere Ansätze um Graphit mit einer homogenen ^{14}C -Verteilung herzustellen. Diese werden angeführt um unsere Entscheidung für die Herstellung mittels Neutronenaktivierung zu motivieren.

Mehrmaliges Graphitisieren einer kleinen Menge: Die Herstellung von AMS-geeignetem Graphit aus Kohlendioxid ist eine etablierte Standardanwendung die für viele ^{14}C -Probenaufbereitungen an AMS-Anlagen verwendet wird. Kohlendioxid wird mittels Wasserstoff zu elementarem Kohlenstoff und Wasser reduziert (Bosch-Reaktion). Ein Katalysator unterstützt diese Reaktion, normalerweise wird Eisen verwendet (Vogel et al., 1984). Die Stärke von AMS-Anlagen ist die Möglichkeit sehr kleine Proben, im Milligramm-Bereich und darunter, zu messen. Deshalb sind die Graphitisierungsanlagen auch immer auf diese kleinen Probenmengen ausgelegt. Am VERA existieren zwei dieser Anlagen, wobei die für kleinere Proben optimierte prinzipiell zur Verfügung steht. Dort können neun Proben mit maximal 1 mg Graphitpulver pro Probe gleichzeitig hergestellt werden. Für die Herstellung von zumindest 1 g homogenem Material müsste der Arbeitsdurchgang über 100 mal ausgeführt werden, das entspricht zwischen 50 und 100 Arbeitstagen. Die Herausforderung wäre zum einen der Nachweis, dass keine einzige der 100 Proben kontaminiert worden war. Zum anderen wäre die Graphitisierungsanlage für 3 Monate besetzt und stünde nicht für andere Proben zur Verfügung.

Kontinuierliche Graphitisierung würde dieses Problem beheben. Die Ausgangsmaterialien, Kohlendioxid und Wasserstoff, müssten permanent in die sauerstofffreie Umgebung nachgefüllt werden. Die Herausforderungen sind, dass das Gasverhältnis während der gesamten Reaktionsdauer konstant gehalten werden müsste, um Fraktionierungserscheinungen durch eine Änderung des Edukte-Verhältnisses vorzubeugen. Weiters müsste der “Vorlauf”, der erste produzierte Graphit, entfernt werden, weil die Produktion anfangs noch nicht in einem Gleichgewichtszustand abläuft. Wenn man bedenkt, dass Eisen als Katalysator verwendet wird und die Reaktion in einer sauerstofffreien Umgebung stattfinden muss, scheint das eine große Herausforderung zu sein.

Nasschemische Graphitisierung ist mittels Schwefelsäure möglich. So konvertiert Schwefelsäure organische Materialien zu elementarem Kohlenstoff. Jedoch ist der so hergestellte Kohlenstoff nicht gut für die Cs-Sputterquelle geeignet, da nur ein geringer Ionenstrom aus der Quelle erreicht wird. Diese Methode zu perfektionieren geht über unsere chemischen Möglichkeiten hinaus, könnte aber von einem Chemielabor weiter verfolgt werden.

Industrielle Graphitherstellung bedient sich einer synthetischen Graphitproduktion aus organischen Materialien in einer industriellen Größenordnung. In den meisten Fällen wird Koks, hergestellt aus Erdöl oder Kohle, als Ausgangsmaterial verwendet. Durch eine lange thermische Behandlung bei über 3000 °C wandelt sich der mehr oder weniger turbostratisch vorgeordnete Kohlenstoff in einen in allen drei Richtungen geordneten Graphit um (ECGA, 2012). Dieses Verfahren wäre auch für organische Materialien mit ^{14}C möglich. Wie erwähnt arbeitet die industrielle Graphitproduktion mit einer anderen Größenordnung, als den von uns benötigten wenigen Gramm, welche für Forschungszwecke gebraucht werden. Ein Nachbau solch einer Anlage im kleinen Maßstab in unserem Labor scheint sehr schwierig, besonders da hohe Temperaturen vonnöten sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es theoretisch einige Verfahren gibt um den gewünschten Graphit herzustellen. Sofern ein geeigneter Reaktor zur Verfügung steht, verspricht Neutronenaktivierung das beste Resultat und ist die für uns am einfachsten durchführbare Methode. Die Aktivierung ist ein rein statistischer Prozess, bei dem keine Isotopenfraktionierung zu erwarten ist. Das Verfahren lässt sich im Bedarfsfall mit geringem Aufwand wiederholen.

1.3. ^{14}C , AMS und VERA

1.3.1. Über die Radiokohlenstoff-Datierung

Willard Frank Libby erhielt 1960 den Nobelpreis in Chemie für die von ihm 1949 entwickelte Radiokohlenstoffdatierung (Libby et al., 1949). Mit Hilfe der ^{14}C -Datierung wurde es möglich unbekannte organische Proben zu datieren. Das radioaktive ^{14}C -Isotop zerfällt durch einen β^- -Zerfall unter Aussendung eines Elektrons und elektronischen Antineutrinos in das Stickstoffatom ^{14}N . Die Halbwertszeit von ^{14}C ist 5730(40) Jahre (Godwin, 1962). Das Prinzip der ^{14}C -Datierung geht von der (zu vereinfachenden) Annahme aus, dass in der Atmosphäre eine konstante ^{14}C -Konzentration herrscht. Der Kohlenstoffhaushalt aller lebenden Organismen befindet sich direkt oder indirekt im Gleichgewicht mit der Atmosphäre. Mit dem "Todeszeitpunkt" wird dieses Gleichgewicht beendet und die ^{14}C -Konzentration nimmt exponentiell ab.

1.3.2. AMS – Beschleuniger-Massenspektrometrie

Die Erfindung von Beschleuniger-Massenspektrometrie, auch AMS (*Accelerator Mass Spectrometry*) genannt, wird auf 1938 datiert. Alvarez und Cornog (1939) verwendeten ein Zyklotron um ^3He zu identifizieren und zeigten, dass ein Zyklotron für hoch sensitive Massenspektrometrie geeignet ist. Nach diesem Beginn dauerte es weitere 38 Jahre bis wieder zwei Institute sich auf diese Idee konzentrierten. Die Universität von McMaster (Nelson et al., 1977) und die Rochester-Toronto-General Ionex Corporation Group entwickelten unabhängig voneinander und fast gleichzeitig die Beschleuniger-Massenspektrometrie um ^{14}C zu detektieren und dadurch die Radiokohlenstoffdatierung deutlich zu verbessern. Bis zu diesem Zeitpunkt ist β -Zerfallszählung für die Radiokohlenstoffdatierung verwendet worden. AMS hat gegenüber der Zerfallszählung den großen Vorteil, dass eine viel geringere Probenmenge benötigt wird. Für konventionelle Zählrohrmessungen von Kohlenstoff müssen Probenmengen um 1 g verwendet werden, im Gegensatz dazu brauchen AMS-Anlagen nur 1 mg (oder weniger) elementaren Kohlenstoff.

Heutzutage wird AMS für viele verschiedene Radioisotope verwendet. AMS ist eine hoch sensitive Messmethode um seltene langlebige Nuklide trotz im Überfluss vorhandener Isotope und Isobare zu detektieren. Am Beispiel von Kohlenstoff wird die Messmethode erklärt. Der erste Schritt ist eine chemische Aufbereitung welche mechanisch und chemisch mögliche Kontaminationen entfernt. Um die Proben für die weit verbreiteten Cs-Sputterquelle verwenden zu können, muss der zu messende Kohlenstoff in Graphit umgewandelt werden. Die Quelle ist der erste Filter, da Anionen erzeugt

werden. Stickstoff kann keine negativen Ionen bilden, damit wird ^{14}N (ein stabiles Isobar von ^{14}C) unterdrückt, eine wichtige Voraussetzung um die $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse im Bereich von 10^{-12} – 10^{-15} messen zu können. Eine erste Beschleunigung extrahiert die Kohlenstoffionen aus der Quelle. Verschiedene ionenoptische Komponenten dienen der Strahlfokussierung sowie als Filter, um unerwünschte Anionen zu entfernen. Zentraler Teil der Beschleuniger-Massenspektrometrieanlage ist ein Tandembeschleuniger, welcher die positive Hochspannung (von mehreren MV) zwei mal für die Ionenbeschleunigung nützt. Nach der ersten Beschleunigung werden die Anionen umgeladen („gestrippt“), das heißt sie verlieren ein bis mehrere Elektronen und sind anschließend positiv geladen. Moleküle brechen durch das Umladen auf. So wurde gezeigt, dass in 3+ oder höheren Ladungszuständen keine C-H-Moleküle mehr existieren. $^{12}\text{C}^1\text{H}_2$, $^{13}\text{C}^1\text{H}$ und ^{14}C besitzen eine für AMS-Anlagen nicht zu unterscheidende Masse, deshalb ist es wichtig dass diese Moleküle aufgebrochen werden. Nach Verlassen des Beschleunigers befinden sich die positiv geladen Atome auf der Hochenergieseite (vor dem Beschleuniger ist die Niederenergieseite) und durchlaufen weitere ionenoptische Elemente. Diese fokussieren den Strahl und filtern ungewünschte Ionen. Die ^{12}C - und ^{13}C -Ionenströme werden mittels Faradaycups gemessen. Die einzelnen ^{14}C -Atome werden durch einen geeigneten Detektor (z. B. Siliziumdetektor) registriert.

1.3.3. ^{14}C -Datierung: Vom Konzept zur Umsetzung

Vom Prinzip ist die Radiokarbonmethode einfach zu verstehen, jedoch gibt es einige Eigenheiten. Die Berechnung des konventionellen ^{14}C Alters verwendet den Wert von 5568 Jahren für die ^{14}C -Halbwertszeit (Libby-Halbwertszeit) und nimmt einem konstanten ^{14}C -Gehalt im atmosphärischen Kohlendioxid an. Das so bestimmte Alter einer Probe wird in Jahren *BP* (*Before Present*) angegeben, diese Zeitskala hat 1950 als Nulljahr und datiert Ereignisse vor 1950. Jedoch wurde schon früh entdeckt, dass atmosphärisches ^{14}C Schwankungen unterlag und einer Kalibrierkurve bedarf. Die aktuellen Kalibrierkurven sind *IntCal09* für terrestrische Proben und *Marine09* für marine Proben, eine genaue Beschreibung befindet sich in Reimer et al. (2009).

Fraktionierungskorrektur: Die Kohlenstoff-Isotopensignatur einer Probe spiegelt wegen massenabhängiger Fraktionierungserscheinungen nicht die Signatur in der Atmosphäre wieder. Es kann angenommen werden, dass die ^{14}C -Fraktionierung quadratisch zur ^{13}C -Fraktionierung ($\delta^{13}\text{C}$) ist (Stuiver and Robinson, 1974).

Wenn R_S das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis der Probe und R_{PDB} das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis des Standards ist, dann ist $\delta^{13}\text{C} = (R_S/R_{PDB} - 1) \cdot 1000$. Der PDB (*Pee Dee Belem-*

1. Einleitung

nite) ist der gebräuchliche Standard für $\delta^{13}C$. Er besteht aus einem marinen Fossil (Belemnitella americana) aus der Pee Dee Formation in South Carolina, USA.

Es ist gebräuchlich alle Proben, unabhängig von Probenmaterial und Umgebung, auf $\delta^{13}C = -25\text{‰}$ in Bezug auf den PDB zu normieren. Sei A_S das gemessene $^{14}C/^{12}C$ -Verhältnis, dann ist das normierte Verhältnis A_{SN} gegeben mit:

$$A_{SN} = A_S \frac{0.975^2}{(1 + \frac{\delta^{13}C}{1000})^2}$$

In erster Näherung gilt auch die Approximation $A_{SN} = A_S (1 - \frac{2(25+\delta^{13}C)}{1000})$ (Stuiver and Polach, 1977).

pMC – percent Modern Carbon: Die ^{14}C -Konzentration (^{14}C concentration ratio oder ^{14}C activity ratio) aller Standardmaterialien (vgl. Tab. 1.1) ist in pMC angegeben, somit wird diese Notation auch in dieser Arbeit verwendet. Es ist anzumerken, dass einige weitere gebräuchliche Notationen für die ^{14}C -Konzentration existieren, wie *fraction modern* oder F_m (Donahue et al., 1990), $F^{14}C$ (Reimer et al., 2004) oder *conventional radiocarbon ages* oder Jahre BP (Stuiver and Polach, 1977).

Die Einheit pMC kann (und wird) auf verschiedene Arten definiert. In dieser Arbeit wird die zeitunabhängige Definition verwendet und alle Angaben sind in dieser getätigt. Wenn A_{SN} das normierte $^{14}C/^{12}C$ -Verhältnis der unbekannten Probe ist und A_{RN} das normierte $^{14}C/^{12}C$ -Verhältnis eines Referenz- oder Standardmaterials mit einem gegebenen pMC Wert P_R , dann ist der pMC Wert der Probe P_S mit $P_S = A_{SN}/A_{RN} \cdot P_R$ gegeben.

Wenn die Ionenströme $^{12}C^{3+}$, $^{13}C^{3+}$ und die ^{14}C Zählereignisse in der totzeitkorrigierten Messzeit t bekannt sind, kann aus obigen Gleichungen P_S bestimmt werden mit:

$$P_S = \frac{\frac{^{12}C_S \cdot ^{14}C_S \cdot t_S}{(^{13}C_S)^2}}{\frac{^{12}C_R \cdot ^{14}C_R \cdot t_R}{(^{13}C_R)^2}} \cdot P_R$$

Standards für die ^{14}C -Datierung: Der erste Standard, Oxalsäure I (*OxI*), für die Radiokohlenstoffdatierung ist 1958 vom NBS - National Bureau of Standards, USA, der Vorläuferorganisation des NIST - National Institute of Standards and Technology, USA, hergestellt worden. Rohstoff für die Herstellung sind Zuckerrüben gewesen. NIST hat ein neues Standardmaterial, die Oxalsäure II (*OxII*, *NOX*, *SRM 4990c*), produziert, als der erste Standard zur Neige ging.

Während der 13. Internationalen Radiokohlenstoff-Konferenz in Dubrovnik (Juni

1988) wurde von mehreren Labors der Wunsch nach weiteren ^{14}C -Referenzmaterialien neben dem aktuellen Standardmaterial geäußert. Die Internationale Atomenergie-Organisation (IAEA) in Wien erklärte sich bereit verschiedene Vergleichsmaterialien, die auch als Standardmaterialien geeignet sind, zur Verfügung zu stellen. Die Materialien bestanden aus verschiedenen natürlichen Substanzen (Carbonate, Zellulose, Holz, Zucker), welche häufig für Radiokohlenstoffbestimmungen verwendet werden (Rozanski et al., 1992).

Heutzutage sind zehn verschiedene Standardmaterialien erwerbbar. Der Primärstandard, *SRM 4990c*, wird von *NIST* vertrieben. Für die restlichen neun ist die IAEA verantwortlich. Das sind die sechs Vergleichsmaterialien des Laborvergleichs 1990 (Rozanski et al., 1992). Zusätzlich gibt es zwei Oxalsäuren mit einer geringeren ^{14}C -Konzentration (als der *SRM 4990c*) und ein Holz. In Tabelle 1.1 ist eine Übersicht über alle aktuell erwerbbaaren Standardmaterialien dargestellt.

Welcher Zeitpunkt wird bestimmt? Lebende Organismen nehmen direkt oder indirekt Kohlenstoff aus der Atmosphäre oder einem anderen großen Kohlenstoffreservoir auf. Pflanzen binden über die Photosynthese Kohlendioxid aus der Luft und bilden damit organisches Material.

Wann ein Organismus aufgehört hat Kohlenstoff aus der Umgebung aufzunehmen, kann mit der Radiokohlenstoff-Datierung bestimmt werden. Während Kohlenstoff aus der Umgebung aufgenommen wird, kann angenommen werden, dass sowohl in der Atmosphäre als auch im gebildeten Material die gleiche fraktionierungskorrigierte Isotopensignatur vorkommt.

Es kann immer nur der Zeitpunkt bestimmt werden, an dem die Probe aufhörte Kohlenstoffverbindungen aus der Umgebung aufzunehmen, zum Beispiel der Tod eines Organismus, das Wachstumsende von ungekeimten Samen oder die letzte DNA-Teilung. Es folgt aus diesen Annahmen, dass die Altersbestimmung verfälscht wird, wenn das Kohlenstoffreservoir (Atmosphäre, Ozean) nicht an jedem Ort die selbe ^{14}C Signatur aufweist (Stuiver et al. (1998) und Reimer et al. (2009)).

1.3.4. Technische Aspekte der AMS-Messung

Sei das Kohlenstoff-Isotopenverhältnis in der Atmosphäre zu einem Zeitpunkt t gegeben mit $N_{12}(t) : N_{13}(t) : N_{14}(t)$, wobei die Indizes für das entsprechende Kohlenstoffisotop stehen. Weiters wird mit $f(^{12}\text{C})$ die Aufnahmewahrscheinlichkeit für ^{12}C beschrieben, analog für $f(^{13}\text{C})$ und $f(^{14}\text{C})$. Im Grunde sind die Verhältnisse $f(^{13}\text{C})/f(^{12}\text{C})$ und $f(^{14}\text{C})/f(^{12}\text{C})$ gebräuchlicher, sie beschreiben die Fraktionierungserschei-

Tabelle 1.1.: Datenblatt für die ^{14}C -Konzentration und das $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis aller aktuellen Referenzmaterialien.

Name	Material	^{14}C	Standard-	$\delta^{13}\text{C}_{PDB}$	Standard-	Quelle
		Konzentration [pMC]	abweichung [pMC]	[‰]	abweichung [‰]	
SRM 4990c (NIST)	Oxalsäure	134.07	0.1	-17.8	0.1	Mann (1983)
IAEA - C1	Carbonate	0.00 ^a	0.02	2.42	0.33	Rozanski et al. (1992)
IAEA - C2	Carbonate	41.14	0.03	-8.25	0.31	Rozanski et al. (1992)
IAEA - C3	Cellulose	129.41	0.06	-24.91	0.49	Rozanski et al. (1992)
IAEA - C4	Holz	0.20 – 0.44 ^b		-23.96	0.62	Rozanski et al. (1992)
IAEA - C5	Holz	23.05	0.02	-25.49	0.72	Rozanski et al. (1992)
IAEA - C6	Saccharos	150.61	0.11	-10.80	0.47	Rozanski et al. (1992)
IAEA - C7	Oxalsäure	49.35	0.12 ^c	-14.48	0.21 ^c	Le et al. (1998)
IAEA - C8	Oxalsäure	15.03	0.17 ^c	-18.31	0.11 ^c	Le et al. (1998)
IAEA - C9	Holz	0.12 – 0.21 ^b		-23.9	1.5	Hogg et al. (1995), Scott (2003)

^{a)} Dieses Material wird als Blank betrachtet, denn es hat keine messbare ^{14}C -Konzentration.

^{b)} Markierte Werte sind das Konfidenzintervall für den Median.

^{c)} Markierter Wert bezeichnet die Standardunsicherheit (1σ Bereich).

nungen zwischen Atmosphäre und organischer Probe. Auf dem Weg zu auswertbaren Ionenströmen $^{12}\text{C}^{3+}$, $^{13}\text{C}^{3+}$ und $^{14}\text{C}^{3+}$ werden einige Prozesse durchlaufen, die für die einzelnen Isotope verschiedene Effizienzen aufweisen. Im Besonderen sind das die chemische Aufbereitung (ϵ_{chem}), die Ionenquelle (ϵ_{quelle}), der Strippingprozess für den 3+ Ladungszustand (ϵ_{3+}) und die einzelnen Detektionsprozesse (ϵ_{det}). Zusätzlich ist die ionenoptische Transmission (T_r) durch die Anlage auch abhängig vom Isotop. Somit erhält man für die einzelnen Ströme (Steier, 2000):

$$^{12}\text{C}^{3+} = N_{12}(t) \cdot f(^{12}\text{C}) \cdot \epsilon_{chem}(^{12}\text{C}) \cdot \epsilon_{quelle}(^{12}\text{C}) \cdot \epsilon_{3+}(^{12}\text{C}) \cdot \epsilon_{det}(^{12}\text{C}) \cdot T_r(^{12}\text{C})$$

$$^{13}\text{C}^{3+} = N_{13}(t) \cdot f(^{13}\text{C}) \cdot \epsilon_{chem}(^{13}\text{C}) \cdot \epsilon_{quelle}(^{13}\text{C}) \cdot \epsilon_{3+}(^{13}\text{C}) \cdot \epsilon_{det}(^{13}\text{C}) \cdot T_r(^{13}\text{C})$$

$$^{14}\text{C}^{3+} = N_{14}(t) \cdot f(^{14}\text{C}) \cdot \epsilon_{chem}(^{14}\text{C}) \cdot \epsilon_{quelle}(^{14}\text{C}) \cdot \epsilon_{3+}(^{14}\text{C}) \cdot \epsilon_{det}(^{14}\text{C}) \cdot T_r(^{14}\text{C}) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Durch relative Messungen gegen ein bekanntes Standardmaterial heben sich die Effizienzen und die ionenoptische Transmission auf. Um rein die Anlage (ϵ_{quelle} , ϵ_{3+} , ϵ_{det} und T_r) langfristig zu beobachten werden einige Gramm eines direkt verwendbaren Standards (d.h. Graphit) mit allen drei Isotopen gebraucht. Kommerzieller Graphit besteht aus "totem" Graphit, das bedeutet, er enthält nur ^{12}C und ^{13}C (stabile Kohlenstoffisotope) und kein ^{14}C . Meine Arbeit stellte so einen gewünschten Graphitstandard her, welcher eine homogene Isotopenverteilung aufweist.

1.3.5. VERA (Vienna Environmental Research Accelerator)

VERA ist das Akronym für *Vienna Environmental Research Accelerator*. VERA ist eine moderne AMS-Anlage mit einem 3 MV-Tandembeschleuniger (Modell 9SDH-21) der Firma National Electrostatics Corporation, Middleton/WI, USA (Kutschera et al., 1997). Die Anlage hat Ende 1996 den Betrieb aufgenommen. Eine schematische Darstellung der Anlage wird in Abbildung 1.1 gezeigt, eine detaillierte Beschreibung des technischen Anlagenaufbaus kann in der entsprechenden Literatur gefunden werden: Priller et al. (2010), Priller et al. (2007), Vockenhuber et al. (2003), Priller et al. (1997) und Kutschera et al. (1997).

Datenaufnahme

Die Datenaufnahme einer AMS-Anlage wird beispielhaft an einer ^{14}C -Messung am VERA erklärt (die konkreten Zahlen variieren von Anlage zu Anlage).

Eine AMS-Messung kann in mehrere unabhängige Einzelmessungen, genannt *Turns*, aufgeteilt werden. Für Kohlenstoff-Proben mit ca. 1 mg Materialmenge und einer

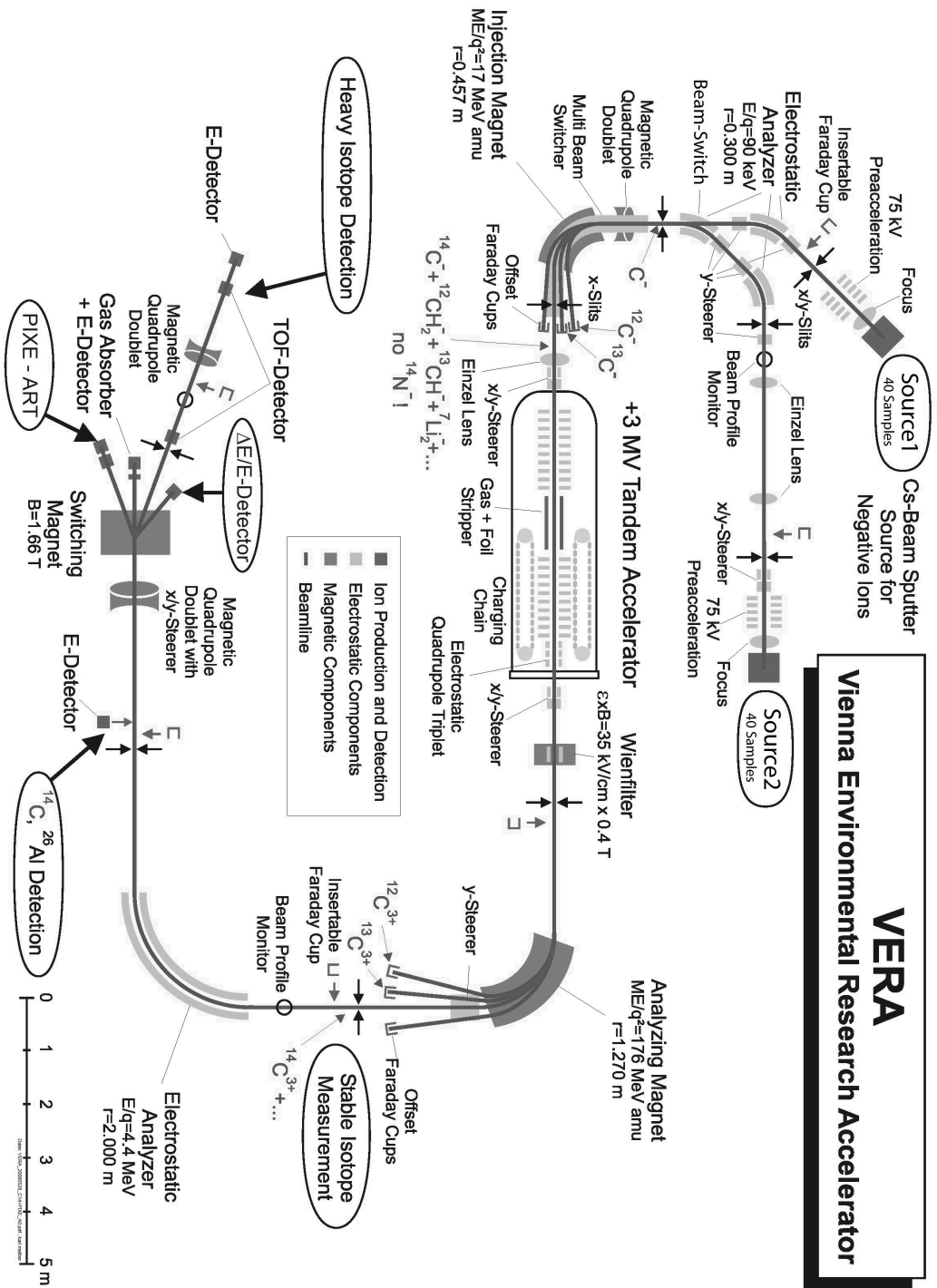


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der VERA-Anlage (<http://isotopenforschung.univie.ac.at>, 2012)

gewünschten Messgenauigkeit von 5‰ werden zwischen 5 und 10 Turns verwendet. Ein Turn umfasst für jede im Probenrad eingebaute Probe eine Messung, genannt *Run*. Da Standards und Blanks wie die unbekannten Proben gemessen werden, wird der Term *Probe* für beide verwendet.

Jeder einzelne Run kann wiederum in einzelne *Cycles* eingeteilt werden. Die Runs müssen unterteilt werden, da immer nur ein Isotop in den Beschleuniger injiziert werden kann, meist besteht ein Run aus 1000 oder 1500 Cycles (kann aber aus jeder beliebigen Anzahl an Cycles bestehen). Ein Cycle ist somit die kleinste Messeinheit in der jeder zu messende Parameter genau einmal gemessen wird. Ein Cycle dauert fast 220 ms, dabei wird 0.2 ms der $^{12}\text{C}^{3+}$ -Ionenstrom, 1.15 ms der $^{13}\text{C}^{3+}$ -Ionenstrom (beide auf der Hochenergieseite) und 212.5 ms die ^{14}C -Ereigniszahl mit zugehöriger Energie im Detektor gemessen. Während der ^{14}C Messung werden zusätzlich auf der Niederenergieseite die $^{12}\text{C}^-$ - und $^{13}\text{C}^-$ -Ströme für 161 ms gemessen. Für jeden Strom gibt es eine eigene Protokolldatei, in der die Messwerte für jeden einzelnen Cycle abgespeichert werden. Ebenfalls wird jedes ^{14}C Ereignis im Detektor mit der zugehörigen Energie im "Eventfile" abgespeichert. Für jeden Run werden Messbeginn und Messende protokolliert. Das zusammen ergibt die Rohdaten eines Runs.

Überblick über den Filterformalismus

Um die Qualität der Messung zu erhöhen und unerwünschte Ereignisse filtern zu können, wird an der VERA-Anlage ein automatisierter Rohdatenfilter verwendet, welcher aus mehreren Quellen Informationen über die Daten bezieht. Mit Hilfe dieser Informationen werden "Problemstellen" lokalisiert und die entsprechenden Cycles verworfen. Eine genaue Beschreibung der Filterformalismen kann in Puchegger (1998) und Puchegger et al. (2000) gefunden werden. Folgend eine Übersicht über die verschiedenen Filter:

Anlagensteuerung: Alle Änderungen der Terminalspeisung, welche einen Rauschpegel überschreiten, werden als solche erkannt und protokolliert. Diese Ereignisse (*UndervoltageProtection* / *OvervoltageProtection*) können durch verschiedene Phänomene wie Sparks (Überschlag der Terminalspeisung auf den Tank, der auf Masse liegt) oder durch Leckströme (Sprühentladungen im Beschleuniger) verursacht werden.

Vorverstärkerbereich: Der gemessene Strom wird durch einen Verstärker (mit einstellbarem Verstärkungsbereich) geschickt bevor das Signal mit einem ADC digitalisiert wird. Wenn der gemessene Strom nahe der Obergrenze des Verstärkungsbereichs ist, kann der Verstärker bereits in Sättigung sein. Somit bewirkt eine Änderung des

1. Einleitung

Eingangstroms keine nennenswerte Änderung der Ausgangsspannung. Dadurch spiegelt die Ausgangsspannung nicht den wahren Messwert wieder. Wenn der gemessene Strom zu nahe an der Untergrenze des Verstärkungsbereichs ist, wird die Auflösung durch den ADC zu grob. Cycles, in denen der gemessene Strom einen Schwellenwert über- bzw. unterschreitet, werden verworfen, um die Integrität der Daten zu gewährleisten.

Stromänderung: Die Stabilität der $^{12}\text{C}^{3+}$ - und $^{13}\text{C}^{3+}$ -Ströme ist ein sehr guter Indikator für die kurzzeitige Stabilität der Messanlage. Wenn ein gemessener Stromwert außerhalb des vorher (mittels Regressionsgerade) abgeschätzten Bereichs liegt, wird der entsprechende Cycle verworfen.

Slopefilter: Es gibt Stromänderungen, welche durch den oben genannten Filter nicht erkannt werden, da sie sich auf einer größeren Zeitskala (von wenigen hundert Cycles) abspielen. Mittels eines “Optimal Wiener Filter” werden Anstiege und Abfälle des Stroms erkannt und falls diese einen vorher (vom Bedienenden) festgelegten Schwellenwert über- bzw. unterschreiten, werden die entsprechenden Cycles verworfen.

Automatisierte Datenauswertung

Eine detaillierte Beschreibung ist in Steier (2000) zu finden. Der erste Schritt bei der automatischen Datenauswertung ist die Anwendung der oben beschriebenen Filter auf die Rohdaten. Im nächsten Schritt werden für jeden Run die Daten gemittelt und ein fraktionierungskorrigierter Zwischenwert berechnet. Mittels Standards und Blanks (Proben ohne nominelle ^{14}C -Konzentration) werden die einzelnen Runs normalisiert. Für das Endresultat einer Probe wird aus den einzelnen Runs der Mittelwert berechnet. Sind mehrere Proben mit demselben Material gefüllt, werden auch die Proben zusammengefasst und ein Mittelwert für das Material bestimmt (Steier, 2000).

1.4. TRIGA Mark-II Reaktor am Atominstitut

Am Atominstitut (Technische Universität Wien) gibt es einen TRIGA Mark-II Reaktor (Nominalleistung: 250 kW thermisch), welcher für Ausbildung, Forschung und Isotopenproduktion ausgelegt ist. TRIGA ist das Akronym für *Training, Research, Isotope production, General Atomic*. Im Zuge des (inzwischen aufgelassenen) “Atoms for peace” Programms ist kerntechnisches Wissen weltweit verbreitet worden und über 60 TRIGA-Reaktoren wurden gebaut. Durch einen prompt negativen Temperaturko-

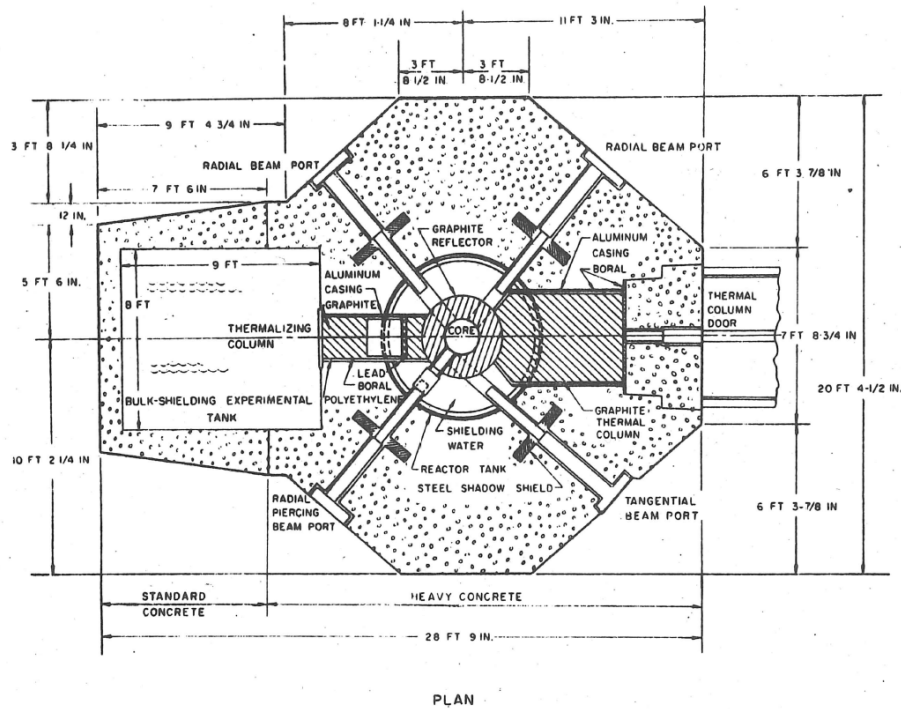


Abbildung 1.2.: Vertikaler Querschnitt durch den TRIGA Mark-II Reaktor (General Atomic, 1962)

effizienten ist dieser Reaktortyp inhärent sicher. Die konventionellen Steuereinrichtungen (Absorberstäbe, Steuerung) dienen hauptsächlich Trainingszwecken und zur exakten Einstellung des Leistungsniveaus. Aufgrund der Rückkopplung mit dem prompt negativen Temperaturkoeffizienten kann der Reaktor auch ohne externe Steuerung betrieben werden. Dieses Verhalten wurde durch eine Testreihe von General Atomic (1962) am Prototyp des TRIGA-Reaktors nachgewiesen. Diese Eigenschaft ermöglicht es, mit diesem Reaktor Pulse zu erzeugen. Bei einer prompt überkritischen Reaktion wird der Reaktor durch die Rückkopplung mit dem prompt negativen Temperaturkoeffizienten wieder kritisch und bleibt in diesem Zustand.

Abbildung 1.2 und 1.3 zeigen einen vertikalen und horizontalen Querschnitt durch den TRIGA Mark-II Reaktor. In Abbildung 1.4 wird der Reaktorkern schematisch dargestellt. Eine detaillierte Anlagenbeschreibung kann im Betriebshandbuch (General Atomic, 1962) gefunden werden.

Bestrahlungseinrichtungen:

Folgende Bestrahlungseinrichtungen stehen zur Verfügung:

- 1 zentrales Bestrahlungsrohr

1. Einleitung

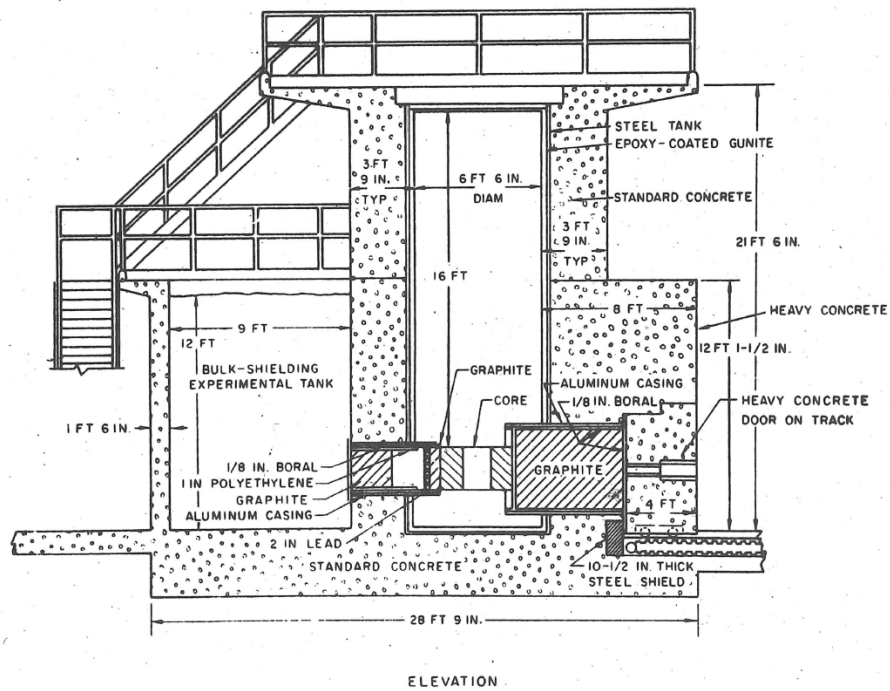


Abbildung 1.3.: Horizontaler Querschnitt durch den TRIGA Mark-II Reaktor (General Atomic, 1962)

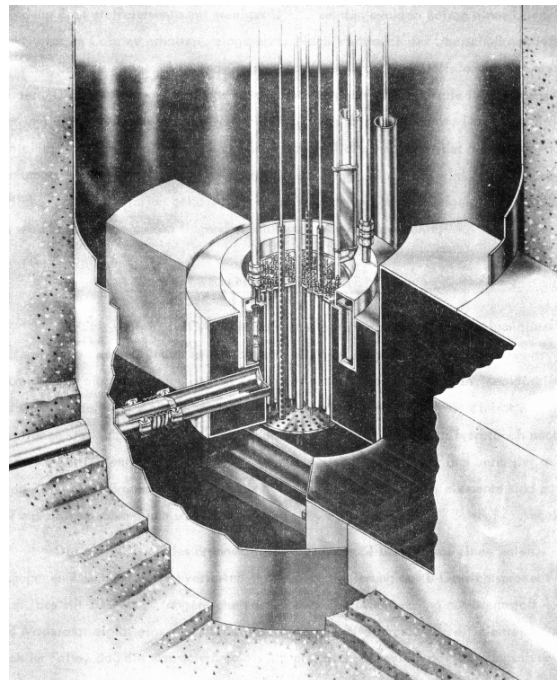


Abbildung 1.4.: Schematische Darstellung des Reaktorkerns (General Atomic, 1962)

- 5 Reflektor-Bestrahlungsrohre
- 1 pneumatisches Rohrpostsystem (3 s)
- 1 schnelles pneumatisches Rohrpostsystem (20 ms)
- 4 Neutronenstrahlrohre
- 1 thermische Säule
- 1 Neutronen-Radiographieanlage

Zentrales Bestrahlungsrohr: In die Mitte des Reaktorkerns führt das zentrale Bestrahlungsrohr. In diesem Gebiet gibt es den höchsten Neutronenfluss, bei der nominalen Leistung von 250 kW wird ein thermischer Neutronenfluss von $10^{13} \frac{\text{Neutronen}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$ (Böck and Villa, 2005) erreicht. Der Neutronenfluss ist rotationssymmetrisch und die meisten Bestrahlungen finden in diesem Rohr statt. Für die Bestrahlung können Patronen mit einem maximalen Durchmesser von 38.4 mm verwendet werden.

Reflektor-Bestrahlungsrohre: Insgesamt gibt es fünf Reflektor-Bestrahlungsrohre, welche zwischen Reaktorkern und den zylindrisch umgebenden Graphitreflektor hin-führen. Diese Position war auch verantwortlich für die Namensgebung der Bestrahlungsrohre. Der thermische Neutronenfluss ist $1.7 \cdot 10^{12} \frac{\text{Neutronen}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$ (Böck and Villa, 2005). Verglichen mit dem zentralen Bestrahlungsrohr ist der Neutronenfluss um den Faktor 6 kleiner, auch können nur Patronen mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet werden. Da immer zwei Patronen (des Atomинstituts) zusammengehängt werden können, ist es möglich bis zu zehn Proben (fünf Bestrahlungsrohre mit je zwei Proben) gleichzeitig zu bestrahlen.

Rohrpostsystem: Zwei pneumatische Rohrpostsysteme ermöglichen einen schnellen Transport von Proben aus dem Chemielabor in den Reaktorkern und wieder zurück. Die kurzen Transportzeiten (3 s und 20 ms) erlauben die Untersuchung von kurzlebigen Radionukliden.

Neutronenstrahlrohr: Durch die Reaktorabschirmung führen vier Neutronenstrahlrohre (Durchmesser: 15 cm) in einen abgeschirmten Bereich der Reaktorhalle. Sie dienen zum Herausleiten von Neutronen mit verschiedenen Energien oder γ - Strahlung.

Thermische Säule: Die thermische Säule besteht aus einem zentralen und einigen beweglichen Graphitblöcken. Sie dient als Quelle für thermische Neutronen.

1. Einleitung

Neutronen-Radiographieanlage: Sie dient zum Durchstrahlen von Werkstoffen um Wasserstoff sowie andere Neutronenabsorber darzustellen. Die Neutronen werden auch über einen Graphitblock aus dem Reaktorkern herausgeleitet und besitzen ein thermisches Spektrum.

2. Voruntersuchungen

2.1. Erstes Konzept

Der TRIGA Mark-II - Reaktor des Atominstituts (Technische Universität Wien) besaß in den Anfangsjahren eine weitere Bestrahlungseinrichtung, einen Drehkranz. Dieser wäre für uns die optimale Bestrahlungseinrichtung gewesen. Er ist schon lange abgebaut und nur noch die Drehkranzmulde im Graphitreflektor um den Reaktorkern ist davon übrig. Aktuell ist diese Mulde ungenützt und unser Konzept sah vor, dort eine Mischtrommel zu platzieren. Somit würde durch permanentes Mischen der inhomogene Neutronenfluss kompensiert. In Abbildung 2.1 wird eine Skizze der angedachten Mischtrommel gezeigt. Dieses Konzept kam schlussendlich nicht zur Anwendung (vgl. Kapitel 3).

Die anderen Bestrahlungseinrichtungen besitzen entweder einen zu geringen Neutronenfluss um die benötigte Neutronenzahl in einer entsprechenden Zeit zu erreichen, oder es besteht nicht die Möglichkeit den Graphit während der Bestrahlung zu mischen um den inhomogenen Neutronenfluss auszugleichen.

2.2. Voruntersuchungen

Im Vorfeld der eigentlichen Planung und Durchführung der Bestrahlung bedurften einige technische Details einer Klärung. Dies umfasste die Themenbereiche Graphit und Medium.

2.2.1. Graphit

Folgende Ansprüche werden an den zu verwendeten Graphit gestellt: er muss hochrein sein, in Pulverform vorliegen und gut geeignet für die Cs-Sputterionenquelle sein. Die hohe Reinheit ist notwendig, da während der Bestrahlung auch alle anderen Inhaltsstoffe (=Verunreinigungen) durch thermische Neutronen aktiviert werden. Das Graphitpulver soll nach der Bestrahlung eine ähnliche ^{14}C -Konzentration wie Holzkohle besitzen und genauso ungefährlich und bedenkenlos handhabbar sein. Dafür

2. Voruntersuchungen

muss die gesamte Radioaktivität so gering wie möglich gehalten werden, insbesondere die durch Verunreinigungen verursachte.

Graphit ist ein weit verbreiteter industrieller Werkstoff, welchen es in vielen verschiedenen Formen gibt. Der inhomogene Neutronenfluss kann nur durch ein permanentes Mischen kompensiert werden, aus diesem Grund muss der Graphit in Pulverform vorliegen. Kommerzielle Graphitpulver haben am häufigsten folgende Körnungen: –100 mesh, –200 mesh und –325 mesh. *Mesh* ist dabei die gebräuchliche Körnungseinheit aus dem traditionellen britischen Maß- und Gewichtssystem. Sie beschreibt die größtmögliche Partikelgröße, welche durch ein Sieb mit der gegebenen Anzahl von Fäden pro Inch fällt. Die Umrechnung in eine konkrete Korngröße ist nicht möglich, da die Dicke der Gitterfäden ebenfalls zu berücksichtigen ist. Daher empfiehlt es sich, für die Details die jeweiligen nationalen oder internationalen Bestimmungen heranzuziehen. In unserem Fall ist der maximale Durchmesser gegeben mit:

- $150\ \mu\text{m}$ für –100 mesh
- $75\ \mu\text{m}$ für –200 mesh
- $45\ \mu\text{m}$ für –325 mesh

Im Abschnitt 2.2.3 werden die Voruntersuchungen beschrieben, die zur Optimierung der Graphitkörnung-Medium Kombination dienen.

2.2.2. Medium (Inertgase, Wasser oder Vakuum)

Inertgase, Wasser oder Vakuum werden als geeignete Medien während der Bestrahlung betrachtet. Wie schon beim Graphit liegt besonderes Augenmerk auf der Reinheit der Stoffe, um zusätzliche Aktivierungen auszuschließen. Die jeweiligen Vor- und Nachteile sind:

Vakuum erhöht den auf die Trommel wirkenden Druck um 1 bar. Gesamt muss die Trommel für mindestens 1.6 bar (1 bar Außendruck plus 0.6 bar Wassersäule) konstruiert werden. Folglich müssen die Wände dementsprechend dicker ausfallen, dadurch bleibt weniger Platz für das Graphitpulver. Eine weitere Herausforderung könnte das Verschließen darstellen.

Für Vakuum spricht das gut vorhersagbare Verhalten, denn im Idealfall ist Vakuum leerer Raum. Dieser erleidet keine Strahlenschäden, hat keine temperaturabhängigen Effekte, verursacht keine chemischen Reaktionen und kann vor allem nicht aktiviert werden.

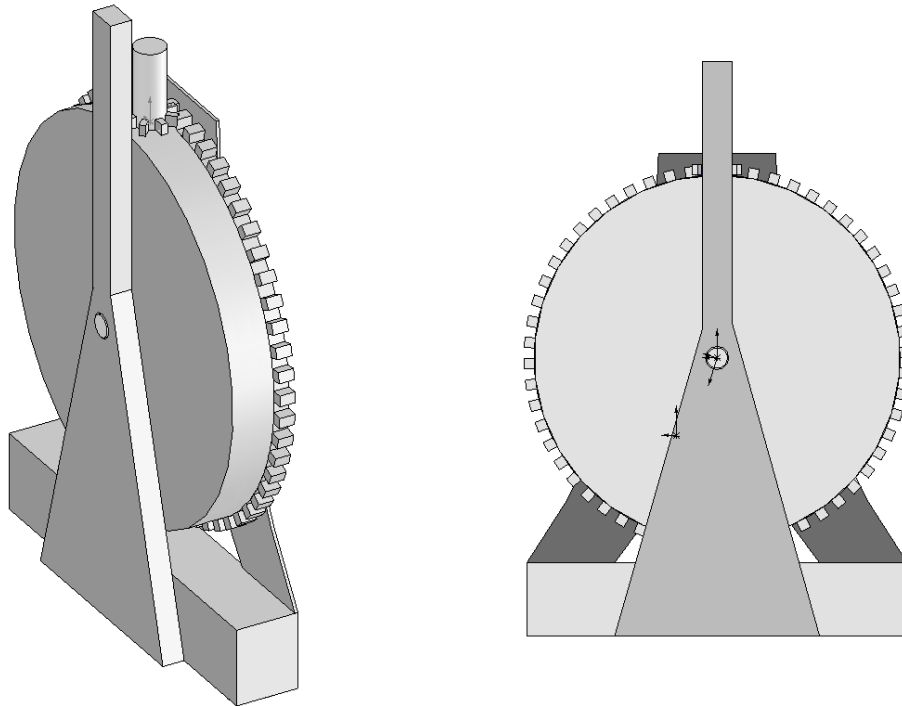


Abbildung 2.1.: Erster (nicht realisierter) Entwurf für die Mischtrommel. Der große Zylinder wird mit dem Graphitpulver gefüllt, der äußere Zahnkranz dient dem Antrieb.

Wasser besitzt komplementäre Eigenschaften zu Vakuum. Der Wasserdruck in der Kapsel wirkt dem Druck der Wassersäule entgegen, somit wird die Gefäßwand entlastet. Hochreines Wasser ist in unserem Labor verfügbar.

Trotzdem spielt Druck bei Wasser eine wichtige Rolle, denn mit steigenden Temperaturen expandiert das Wasservolumen und verursacht einen Innendruck. Die Kühlwassertemperatur kann im Bereich von 20°C – 40°C schwanken. Somit muss bei der Konstruktion beachtet werden, dass sich das Wasservolumen bei dieser Temperaturänderung um 6‰ ausdehnt.

Inertgase bilden eine weitere Möglichkeit. Die Eigenschaften liegen zwischen jenen von Wasser und Vakuum. Der graphitbefüllte Behälter muss auf den hydrostatischen Druck von 0.6 bar ausgelegt sein. Die thermisch bedingten Volumsänderungen halten sich in Grenzen. Das sind klare Vorteile. Jedoch ist ein geeignetes Inertgas zu finden, denn es darf weder aktiviert werden (wie Argon oder Krypton) noch soll es durch den Behälter nach außen diffundieren.

2.2.3. Voruntersuchung

Die theoretischen Betrachtungen haben zu keiner Lösung geführt, welche Kombination aus Körnung und Medium gut geeignet sei. Durch praktische Versuche sollen folgende zwei Fragen beantwortet werden: Hat die Körnung einen signifikanten Einfluss auf das Mischverhalten bei Graphit? Unterscheidet sich das Mischverhalten bei verschiedenen Medien? Für die Versuche sind folgende kommerzielle Graphitpulver der *NGS Naturgraphit GmbH* verwendet worden:

- *Ma-399.5RG* (äquivalent zu -325 mesh)
- *Ma-296* (äquivalent zu -200 mesh)
- *Ma-195* (äquivalent zu -100 mesh)

Bei den Medien gehen wir von der Annahme aus, dass alle Inertgase und Vakuum ein ähnliches Verhalten aufweisen und sie mit Luft substituiert werden können. Demzufolge haben sich die Voruntersuchungen auf Luft und Wasser beschränkt.

Durchführung

Für die Experimente verwendeten wir einen kleinen, durchsichtigen Zylinder (Höhe: 25 mm, Durchmesser: 62 mm) mit einem ähnlichen Verhältnis von Durchmesser zu Höhe, wie bei der geplanten Mischtrommel. Grund- und Deckplatte waren abnehmbar um den Zylinder befüllen zu können. Zwei rotierende Stangen als Auflage ermöglichten ein gleichmäßiges Rotieren des Zylinders. Zusätzlich zum Graphitpulver wurden kleine Mengen Titandioxid als Kontrastmittel verwendet um den Mischprozess besser beobachten zu können.

Als erstes wurde das Verhalten unter Luft untersucht. Statt sich zu mischen, rutsche das Pulver (unabhängig von der Körnung) am Zylindermantel hinab. Im nächsten Schritt wurden verschiedene Barrieren ausprobiert, wobei einfache Schaufeln sich als hinreichend geeignet herauskristallisierten. Beim aufgeschlämmten Graphit waren ähnliche Resultate wie an der Luft zu beobachten. Ohne Schaufeln war kein Mischen möglich, dagegen wurde ein gutes Mischverhalten mit Schaufeln erzielt. Weiters konnte beobachtet werden, dass eine kleine Menge des aufgeschlämmten Graphitpulvers an der Wasseroberfläche blieb.

Diskussion

Aus diesen ersten Untersuchungen waren noch keine Schlussfolgerungen möglich, weder zeigte sich ein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Korngrößen,

noch disqualifizierte sich eines der Medien. Jedoch bekamen wir einige wichtige Einsichten zum Design der inneren Mischtrommel.

2.3. Probebestrahlung

Mittels einer Probebestrahlung wurden die ausstehenden Fragen beantwortet. Diesmal wurden folgende hochreine Graphitpulver von *Alfa Aesar* verwendet:

- Graphite powder, natural, briquetting grade, -100 mesh, 99.9995%, im Folgenden als *GP100* bezeichnet
- Graphite powder, synthetic, conducting grade, -325 mesh, 99.9995%, im Folgenden als *GP325* bezeichnet

Mit jedem Material wurden vier Proben hergestellt, drei evakuierte und eine aufgeschlämmte. (*GP100*: 3x evakuiert (*V1*, *V2*, *V3*), 1x aufgeschlämmt (*V4*); *GP325*: 3x evakuiert (*V5*, *V6*, *V7*), 1x aufgeschlämmt (*V8*)). Für die evakuierten Proben wurde das Graphitpulver in dünne Quarzröhrchen eingefüllt, evakuiert und abgeschweißt. Der aufgeschlämmte Graphit wurde in eine Plastikhülse gefüllt, welche ebenfalls verschweißt wurde. Für die Bestrahlung wurden die Proben in zwei Bestrahlungspatronen platziert, eine wurde mit den Proben *V1*, *V2*, *V7* und *V4* befüllt, die andere mit *V3*, *V5*, *V6* und *V8*.

Des Weiteren wurde untersucht, welche Materialien für die Mischtrommel infrage kämen. Diese dürfen nicht zu stark aktiviert werden. Der einfachste Weg dies zu bestimmen war ein kleines Materialstück zu bestrahlen und anschließend in einem γ -Detektor zu messen. Unsere Werkstätte stellte ein Set von verschiedenen Kunststoffen zur Verfügung, welche geeignet für die Mischtrommel erschienen. Das Set bestand aus zwei Dichtungsringen (Viton und NOR) und 13 verschiedenen Kunststoffen, im speziellen: Plexiglas, Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Nylon, graues und natürliches Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (besser bekannt unter Teflon) und Polyoxymethylen (POM, bekannt als Delrin). Alle Kunststoffproben wurden gemeinsam in einer Patrone für die Bestrahlung verpackt. Alle drei Patronen (zwei mit den Graphitproben und eine mit den Kunststoffen) wurden für fast 13 Stunden (12h 57 min) in den Reflektor-Bestrahlungsrohren bestrahlt.

2.3.1. Auspacken

Die Kunststoffproben wurden mit einem γ -Detektor nach der Bestrahlung für 600s vermessen. Aufgrund der zusätzlichen Inhaltsstoffe wurden die Proben vom Atomin-

2. Voruntersuchungen

Tabelle 2.1.: Die verschiedenen Kunststoffe sind in drei Gruppen bezüglich deren Verwendbarkeit unter dem Aspekt minimaler Produktion von mittel- und langlebigen Radionukliden eingeteilt.

Material	Verwendbarkeit	Kommentar
Plexiglas	teilweise	
Polycarbonat (PC)	teilweise	
Polyethylen (PE)	geeignet	
Polypropylen, natürlich (PP)	teilweise	
Polypropylen, grau (PP)	ungeeignet	
Polyoxymethylen (Delrin)	geeignet	wurde porös
Viton (Dichtungsring)	ungeeignet	
NOR (Dichtungsring)	ungeeignet	
Polytetrafluorethylen (Teflon)	geeignet	
Nylon	geeignet	

stitut (Dr. Sterba) in drei Gruppen eingeteilt: geeignet, teilweise geeignet und ungeeignet. Die Resultate sind detailliert in Tabelle 2.1 dargestellt. Mit den Proben wurden keine weiteren Tests durchgeführt, jedoch war beim Delrin offensichtlich, dass Materialschäden entstanden. Die Probe zerfiel in mehrere kleine Teile.

Die Graphitproben kühlten für einige Tage ab, bevor die Patronen geöffnet wurden. Beim Öffnen fiel uns auf, dass sich in der Patrone mit den Proben V1, V2, V7 und V4 am Boden Wasser befand. Das Wasser war klar und es gab keine Anzeichen auf ausgetretenes Graphitpulver. Wir nahmen an, dass Neutronen- und Röntgenstrahlung Haarrisse bei der aufgeschlammten Probe verursachten. Diese Risse fungierten als Filter, welcher nur das Wasser, nicht jedoch das Graphitpulver hindurchließ. Diese Vermutung wurde beim Öffnen der aufgeschlammten Probe V4 bestätigt, denn sie war vollkommen ausgetrocknet. Bei der anderen aufgeschlammten Probe V8 fehlte auch ungefähr ein Drittel des Wassers, welches durch Luft ersetzt worden war.

2.3.2. ^{14}C -Konzentration

^{14}C -Abschätzung: Die Proben wurden für fast 13 Stunden bestrahlt, der thermische Neutronenfluss in den Reflektor-Bestrahlungsrohren ist $2 \cdot 10^{12} \frac{\text{Neutronen}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$ (Böck and Villa, 2005). Bei der $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ Reaktion haben thermische Neutronen einen Wirkungsquerschnitt von 0.9(2) mbarn (IAEA, 1974). Das natürliche $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Verhältnis ist 1.1/98.9. Insgesamt ergibt sich nach der Bestrahlung ein erwartetes $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ Verhältnis

Tabelle 2.2.: Resultate der 1. AMS-Messung für die Materialien der Probenbestrahlung. ^{a)} evakuiert ^{b)} aufgeschlämmt

Korngröße: –100 meshh		Korngröße: –325 mesh	
Sample	[pMC]	Sample	[pMC]
V1 ^a	9870 (970)	V5 ^a	192 (7)
V2 ^a	11400 (1000)	V6 ^a	736 (11)
V3 ^a	300 (21)	V7 ^a	200 (2)
V4 ^b	5970 (240)	V8 ^b	3490 (80)

von $9 \cdot 10^{-13}$. Das entspricht ungefähr 80 pMC (vgl. Schneider et al. (1995) für die Konvertierung von absoluten $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ Verhältnissen nach pMC).

1. AMS-Messung: Die erste AMS-Messung sollte einen ersten Überblick der ^{14}C -Konzentrationen geben. Die Abschätzung ließ uns eine ^{14}C -Konzentration in der Größenordnung von 80 pMC erwarten, es wurde aber eine unerwartet hohe ^{14}C -Konzentration von bis zu 11 000 pMC gemessen. Für den Unterschied von Faktor 150 wurde Stickstoff als Verursacher verdächtigt. Mittels $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ Reaktion produziert Stickstoff mit thermischen Neutronen ebenfalls ^{14}C . Die Messergebnisse sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

Stickstoff und ^{12}C : Die Erdatmosphäre besteht zu 78% aus Stickstoff. Er besitzt zwei stabile Isotope, ^{14}N und ^{15}N , wobei ^{14}N bei weitem das Häufigere ist (99.6%). Für den (n, p) Spallationsprozess hat es mit thermischen Neutronen einen Wirkungsquerschnitt von 1.93(5) barn (Wagemans et al., 2000). Somit ist er auch eine nicht zu vernachlässigende Quelle für die ^{14}C -Produktion. Reiner Stickstoff hat für die Produktion von ^{14}C einen $2 \cdot 10^5$ größeren effektiven Wirkungsquerschnitt als reiner Kohlenstoff. Die Ursache ist zum einen der größere Wirkungsquerschnitt mit thermischen Neutronen (^{14}N : 2 barn und ^{13}C : 1 mbarn) und zum anderen die relative Isotopenhäufigkeit (^{14}N : 99.6% und ^{13}C : 1.1%). Jedoch ist Graphit fest, während Stickstoff als Gas vorkommt.

Vier Beispielrechnungen sollen den Einfluss von Stickstoff auf die ^{14}C -Produktion demonstrieren. In jedem Fall gehen wir davon aus, dass die Ampulle mit 50% Graphitpulver gefüllt ist und sich im übrigen Volumen atmosphärisches Restgas befindet. Der Stickstoffeinfluss durch Restgas soll berechnet werden mit a) 1 bar oder b) 1 mbar. Weiters soll der maximale Gasdruck bestimmt werden um weniger als c) 1% oder d) 1‰ des gesamten ^{14}C mittels $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ Reaktion zu produzieren.

2. Voruntersuchungen

Die Dichte von Graphitpulver ist ungefähr 0.3 g/cm^3 , verglichen mit der von monokristallinem Graphit von 2.26 g/cm^3 . Somit sind 6.6% des Volumens mit (monokristallinem) Graphit ausgefüllt, das übrige Volumen mit atmosphärischen Restgas (78% Stickstoff).

Im Beispiel a) ist $^{14}\text{N}/^{13}\text{C} = 0.48$, somit werden für jedes 1 pMC, welches über eine $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ Reaktion produziert werden, weitere 960 pMC mittels Stickstoff produziert. In Fall b) ist $^{14}\text{N}/^{13}\text{C} = 4.8 \cdot 10^{-4}$, dadurch werden für jedes mittels ^{13}C produzierte pMC weitere 0.96 pMC durch ^{14}N hergestellt. Damit weniger als c) 1% oder d) 1‰ des gesamten pMC-Gehalts durch Stickstoff produziert wird, ist ein besseres Vakuum als c) $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ bzw. d) $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ notwendig.

Detaillierte Materialuntersuchung: In der zweiten Messung wurde auf die Proben V3 und V5 fokussiert, denn sie hatten die niedrigsten ^{14}C -Konzentrationen. Von jedem Probenmaterial wurden 4 Stichproben genommen, diese wurden direkt in einen Probenhalter gepresst. Das Material V5 verursachte öfters einen oszillierenden Quellenstrom (Abb. 2.2), der die Verwendung großer Datenbereiche verhinderte. Somit erfüllt das Material GP325 (siehe 2.3) nicht die Erwartungen von guter "Sputterbarkeit". Das andere Graphitpulver hingegen, GP100, scheint bezüglich AMS-Messbarkeit gut geeignet zu sein, jedoch ist das Material nicht homogen. Des Weiteren wurden einige ^{14}C Hot-Spots gefunden, die eine deutlich höhere ^{14}C -Konzentration als der Rest enthielten.

Homogenisierende Nachbehandlungen: Im Weiteren verfolgten wir die Fragestellung, ob es eine mögliche Nachbehandlung gibt, welche das Material homogenisieren würde. Die zwei Möglichkeiten waren entweder thermische oder mechanische Nachbehandlungen. Die Untersuchungen wurden am Material V3 durchgeführt.

Die erste Nachbehandlung war eine thermische. Der Flammpunkt von Graphit liegt bei 600°C , deshalb wurde ein Teil von V3 für drei Stunden auf 300°C erhitzt. Anschließend wurden wie schon zuvor einige Proben präpariert und gemessen (3. AMS-Messung). Diese Nachbehandlung hatte keinen Effekt, es fanden sich immer noch ^{14}C Hot-Spots im Material, welche eine bis zu fünf mal höhere ^{14}C -Konzentration als die Umgebung enthielten. Das Phänomen kann deutlich in Abbildung 2.3 gesehen werden. Dieses Artefakt war keine Einzelercheinung sondern konnte häufig beobachtet werden.

Die zweite Nachbehandlung war ein mechanisches Zermahlen in einen Mörser. Das Material wurde wieder in Proben gepresst und gemessen (4. AMS-Messung). Die sel-

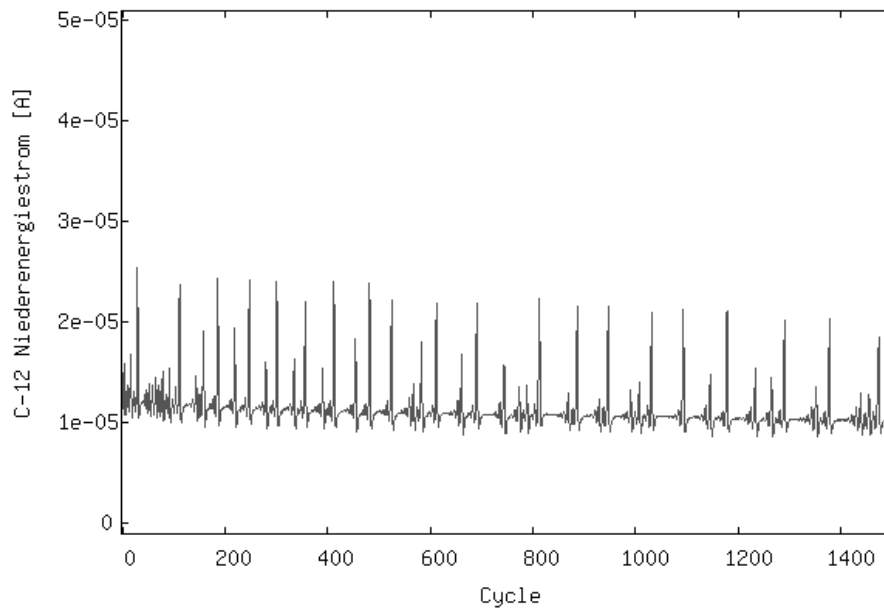


Abbildung 2.2.: Oszillierender ^{12}C -Niederenergiestrom (2. AMS-Messung, Kathode 12, Run 40)

ben Effekte waren sichtbar und es gab immer noch kleine Bereiche mit einer vielfach höheren ^{14}C -Konzentration.

2.4. Zusammenfassung der Voruntersuchungen

Insgesamt kristallisierten sich zwei Hauptschwierigkeiten heraus, zum einen die Wahl des Baumaterials für die Mischtrommel, welches starker und lang anhaltender Neutronen-, γ - und Röntgenstrahlung standhalten muss, zum anderen die Stickstoffkontamination im Graphit.

Die Resultate der Kunststoffproben entsprechen den Erwartungen, der beunruhigende Punkt hingegen ist, dass Wasser aus den aufgeschlammten Proben ausgetreten ist. Die neue große Fragestellung ist, wie verhindert werden kann, dass Wasser aus der Mischtrommel austritt oder in sie hineingelangt. Die Konstruktionsmaterialien für die Mischtrommel sind stark eingeschränkt. Zum einen dürfen keine mittel- und langlebigen Radioisotope gebildet werden, zum anderen muss das Material tolerant gegenüber Neutronen-, γ - und Röntgenstrahlung sein und nicht seine (Material-) Eigenschaften verlieren (wie zum Beispiel der oben genannte Wasseraustritt oder das zerfallende Delrin). Um dem vorzubeugen, muss mit einem noch größeren Sicherheitsfaktor kalkuliert werden, was sich in dickeren Wänden manifestiert. Dickere Wände wiederum bedeuten weniger Platz für das zu mischende Graphitpulver. Die Außenma-

2. Voruntersuchungen

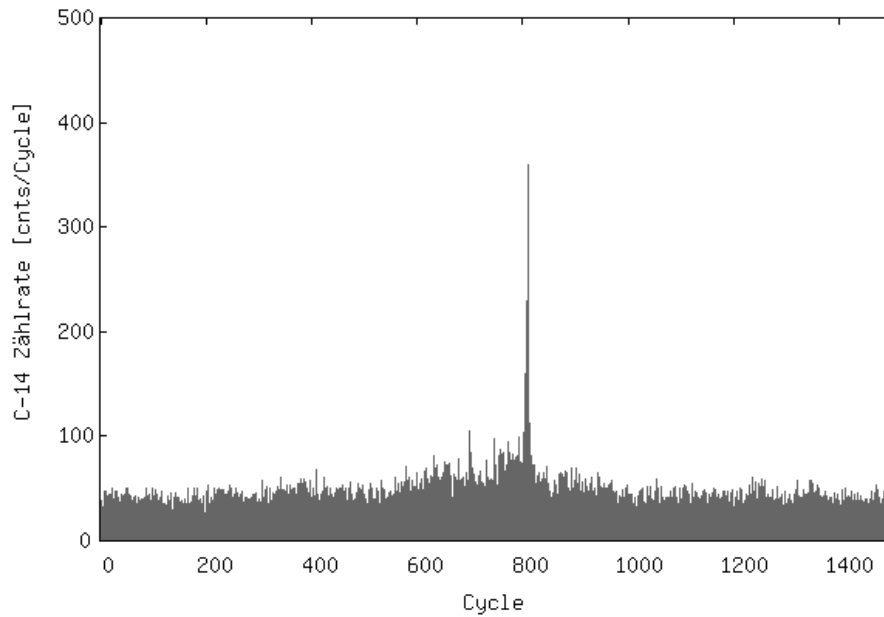


Abbildung 2.3.: Ein ^{14}C Hot-Spot um Cycle 800 (3. AMS-Messung, Kathode 29, Run 204)

ße der Mischtrommel sind durch die Drehkranzmulde vorgegeben und können nicht verändert werden.

Bei den Graphitpulvern konnte festgestellt werden, dass eines einen guten Niederenergiestrom liefert, das andere nicht. Für den weiteren Verlauf entschlossen wir uns nur noch *GP100* zu verwenden. Weiters stellte sich heraus, dass Stickstoffkontamination ein ernsthaftes Problem darstellt. Durch den $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ Spallationsprozess entsteht auch ^{14}C , welches jedoch nicht homogen verteilt ist. Stattdessen bilden sich lokal begrenzte Hot-Spots mit einer vielfach höheren ^{14}C -Konzentration als in der Umgebung. Somit muss jede Stickstoffkontamination vermieden werden.

3. Produktion des hausinternen Standards

3.1. Das neue Konzept

Beeinflusst durch die Voruntersuchungen haben wir beschlossen, nach einem anderen Konzept für die Herstellung des hausinternen Standards vorzugehen. Dieses sieht vor, das Graphitpulver unter Vakuum in eine Quarzglasampulle einzuschweißen, für die Neutronenbestrahlung eine vorhandene Einrichtung (Reflektor-Bestrahlungsrohre) zu benützen und die Proben außerhalb des Reaktorkerns, nämlich auf der Reaktorplattform, zu mischen.

Somit können die zwei größten Herausforderungen bewältigt werden. Eine Stickstoffkontamination (1. Herausforderung) wird vermieden, indem der Graphit unter Vakuum ausgeheizt und anschließend luftdicht verschweißt wird. Indem auf Standardmethoden des Atominstiuts zurückgegriffen wird (Reflektor-Bestrahlungsrohre) wird auch die zweite Herausforderung gelöst. Die einfache Form einer Ampulle (gegenüber einer Mischtrommel) kann mit Quarzglas anstatt Kunststoff hergestellt werden. Quarzglas ist stabil gegen Neutronen- und γ -Strahlung. Andererseits entsteht durch das Mischen auf der Reaktorplattform ein neu zu beachtender Aspekt: der Strahlenschutz.

3.2. Planung

3.2.1. Strahlenschutz

Da die Proben nun auf der Reaktorplattform gemischt werden, sind wir mit verschiedenen Strahlenschutzaspekten konfrontiert. Der oberste Leitsatz im Strahlenschutz ist, ionisierende Strahlung wo es geht zu vermeiden. Nur wenn man keiner ionisierenden Strahlung ausgesetzt ist, werden auch keine Strahlungsschäden verursacht. Dies ist jedoch nicht immer möglich, deswegen sind die drei Prinzipien der Dosisminimierung zu beachten:

3. Produktion des hausinternen Standards

1. Abstand (zur Strahlenquelle) halten
2. Abschirmungen verwenden
3. Expositionsdauer begrenzen

Diese Prinzipien wurden bei Konstruktion und Durchführung beachtet. Vor der Bestrahlung haben wir uns mit der Fragestellung befasst, welche Teile aktiviert werden und wie hoch die zu erwartende Aktivität sei. Beginnend im Inneren der Probe, besteht das hoch reine Graphitpulver nur aus Kohlenstoff mit einer sehr geringen Menge an stick- und sauerstoffhaltigem Restgas. Der aktivierte Kohlenstoff trägt nur in geringem Maße zur Gesamtaktivität bei, da die gewünschte ^{14}C -Konzentration, die am Schluss erreicht werden soll, nur wenig über der aktuellen ^{14}C -Konzentration in der Umwelt liegt. Das Restgas hat eine viel geringere Dichte als die ebenfalls im Reflektor-Bestrahlungsrohr befindliche und bestrahlte Luft. Ebenso verhält es sich mit der verwendeten Baumwolle und der Plastikkartusche. Am Atominstitut sind genügend empirische Erfahrung gesammelt worden, dass diese Materialien gut geeignet für Bestrahlungen sind und nicht stark aktiviert werden. Die Quarzglasampullen (SiO_2) bestehen fast ausschließlich aus Silizium und Sauerstoff. Bei ersterem hat das Isotop ^{30}Si eine natürliche Häufigkeit von 3.1% und einen Wirkungsquerschnitt für Neutroneneinfang von 0.105(5) barn (IAEA, 1974). Das so produzierte ^{31}Si hat eine Halbwertszeit von 2.6 h. Diese ist zu lang um für das Mischen die Aktivität nennenswert durch eine Abklingzeit reduzieren zu können. Somit muss unsere Mischapparatur die drei oben genannten Prinzipien beachten um die Strahlenbelastung gering zu halten. Die letzte und stärkste Aktivitätsquelle ist abgeriebenes, aktiviertes Aluminium von den Bestrahlungsrohren an der Außenseite der Kunststoffpatrone. Das radioaktive ^{28}Al -Isotop wird durch die $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$ Reaktion produziert. ^{27}Al ist das einzig stabile Aluminiumisotop und hat einen Wirkungsquerschnitt für den Einfang thermischer Neutronen von 0.232(3) barn (IAEA, 1974). Das erzeugte ^{28}Al besitzt eine kurze Halbwertszeit von 2.2 min und eine dementsprechend hohe Aktivität. Jedoch besteht auch die Möglichkeit einer Abkühlzeit von 22 min, nach dieser sind 99.9% der ^{28}Al -Isotope zerfallen. Während der Planungsphase konnten wir nicht entscheiden, ob eine Abklingzeit notwendig ist, oder ob die Proben dem Reaktor entnommen und sofort gemischt werden können. Eine Aktivitätsmessung im erstem Durchgang ergab, dass ein sofortiges Mischen möglich ist, was auch durchgeführt wurde. Weiters muss eine Kontaminationsverschleppung verhindert werden. Dies ist am einfachsten umzusetzen, indem die Probe in einen kleinen Plastiksack verpackt wird (vgl. Abb. 3.1).

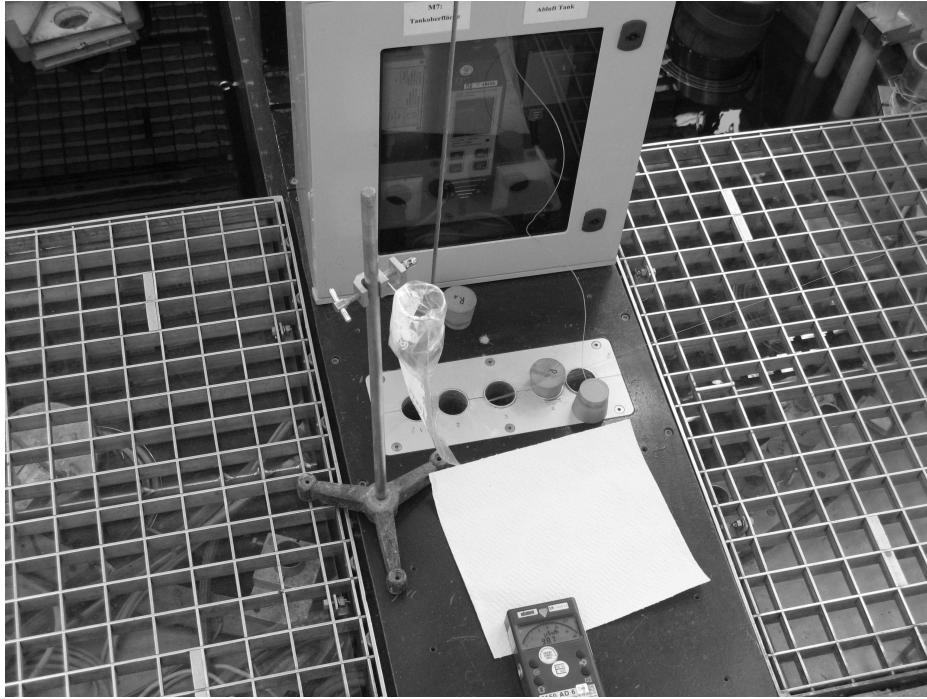


Abbildung 3.1.: Öffnung der Reflektor-Bestrahlungsrohre und präparierter Plastiksack zum Einpacken der heißen Probe

3.3. Mischen der Probe

Die Mischvorrichtung (Abb. 3.2 und Abb. 3.3) wurde konstruiert um folgenden Ansprüchen zu genügen:

- abnehmbarer Greifarm
- einfache und effiziente Bedienung
- kein Verdrillen der an der Patrone befestigten Schnur

Diese Eigenschaften ergeben sich aus dem Arbeitsablauf. Die Ausgangslage ist eine im Plastiksack verpackte heiße Probe, die im nächsten Schritt gemischt werden soll. Die beste Lösung erschien uns, die verpackte Probe mit einem Greifarm, welcher Teil der Mischapparatur ist, aufzunehmen. Eine gute Handhabung der heißen Probe ist damit gewährleistet. Daraus folgen auch unsere Anforderungen an den Greifarm, der möglichst lang sein muss (vgl. 3.2.1) sowie einhändig zu handhaben, inklusive öffnen und schließen.

An der Probe ist die Schnur zum Herausholen und Hinablassen befestigt, die während der gesamten Bestrahlung befestigt bleibt. Diese darf während des Mischens nicht verdrillt werden. Das Verdrillen wird verhindert, indem die Rotationsrichtung

3. Produktion des hausinternen Standards

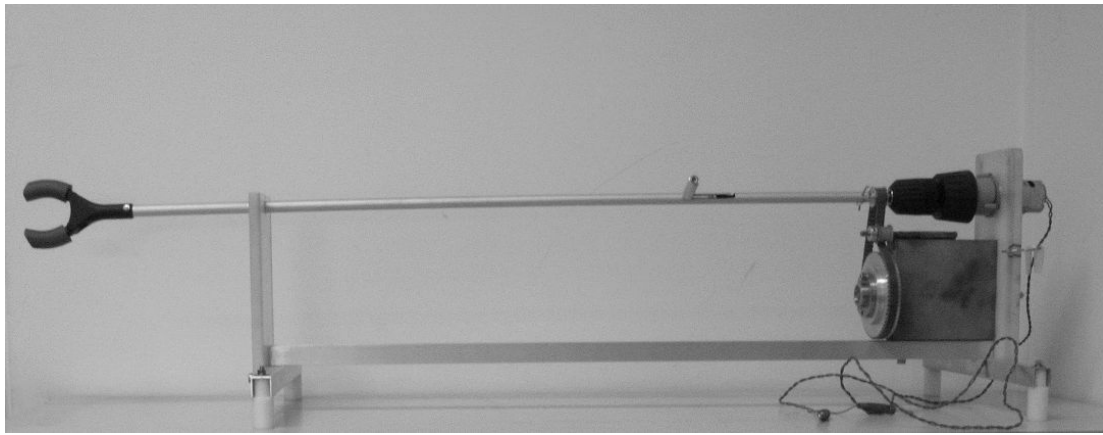


Abbildung 3.2.: Detailliertes Bild des Mischarms

durch einen mechanischen Wechsel alle fünf Umdrehungen geändert wird. Somit wird die Probe alternierend immer fünf mal nach rechts und fünf mal nach links gedreht. Durch einen H-förmigen Fuß ist ein stabiler Stand gewährleistet.

Technische Daten des Mischarms

- Höhe 28.5 cm
- Breite 30 cm
- Gesamtlänge 110 cm
- Länge (ohne Greifarm) 86 cm
- Antrieb 12V-Elektromotor
- Rotationsrichtung: 5 Umdrehungen nach rechts, 5 Umdrehungen nach links (alternierend)

Greifarm:

- Länge 89 cm
- Greifzange: adaptierte Greifhilfe für Senioren
- einrastbarer Verschluss



Abbildung 3.3.: Mischarm in Verwendung

3.4. Durchführung

3.4.1. Vorbereitungen

Für die Bestrahlung wurde das hochreine Graphitpulver *GP100* (vgl. 2.3) verwendet. Das Pulver ist schon bei der Lieferung unter normaler Atmosphäre verpackt, somit muss von einer Stickstoffkontamination ausgegangen werden. Wir reinigten das Graphitpulver durch eine thermische Behandlung unter Vakuum, anschließend wurde der Aufbewahrungsbehälter luftdicht abgeschweißt. Der genaue Ablauf bestand darin, die Quarzglasampullen zu ungefähr 50% mit Graphitpulver zu füllen. Anschließend wurde Vakuum hergestellt, bevor der Graphit für 15 min auf 900 °C erhitzt wurde. Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass die oberen Schichten luftundurchlässig sind, wurde das Pulver einmal gemischt und ein zweites Mal auf 900 °C erhitzt bis der Gasdruck sich stabilisierte. Anschließend wurden die Ampullen unter Vakuum luftdicht abgeschweißt. Dieser Vorgang wurde für jede der 5 Proben (*M1–M5*) wiederholt, sodass fünf evakuierte Ampullen (inklusive einer Reserveampulle) mit gereinigtem Graphitpulver für die Bestrahlung zur Verfügung standen.

Quarzglas hat gegenüber anderen Glassorten den Vorteil, dass keine Flussmittel beigesetzt sind. Dadurch ist auch die Neutronenaktivierung vergleichsweise gering (da Zusatzstoffe mittel- oder langlebige Radionuklide bilden können). Unser Ziel ist, die

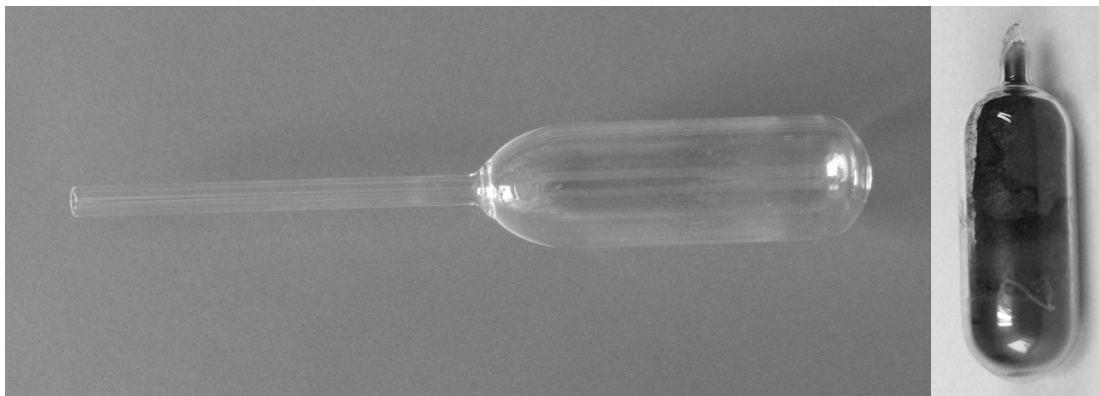


Abbildung 3.4.: Links: neue quarzglaserne Ampulle mit zylindrischem Bauch (Durchmesser: 22 mm, Länge: 55 mm) und Hals (Außendurchmesser: 6 mm, Länge: 80 mm), rechts: evakuierte und verschlossene Ampulle gefüllt mit Graphitpulver

Aktivierung und damit die Aktivität von allen Verpackungsmaterialien so gering wie möglich zu halten. Quarzglas hat eine hohe Erweichungstemperatur von 1585 °C, diese ist für die thermische Behandlung von Vorteil, erschwert jedoch das Abschweißen. Die Ampullenform (vgl. linke Abbildung 3.4) war durch unsere Bedürfnisse gegeben. Sie besteht aus einem dünnen langen Hals mit 6 mm Außen- und 4 mm Innendurchmesser, ist 80 mm lang und hat einen 55 mm langen Bauch mit 22 mm Außendurchmesser. Die Halsdicke ist ein Kompromiss zwischen einem möglichst dünnen Hals, mit dem das Abschweißen am einfachsten ist, und einem großen Innendurchmesser, der beim Befüllen gewünscht wird. Der Bauch dient zur optimalen Volumsausnutzung der Bestrahlungspatrone, welche ein zylindrisches Innenvolumen bietet (24 mm Innendurchmesser, 83 mm Höhe). Der Abschweißpunkt bei der Ampulle ist circa 20 mm oberhalb der Verjüngung (vgl. rechte Abbildung 3.4).

In Abbildung 3.5 ist eine für die Bestrahlung vorbereitete Patrone zu sehen. Sie besteht aus zwei Plastikkartuschen, in welchen je eine graphitbefüllte Ampulle steckt, und einem Schraubverschluss. Um eine Beschädigung der gläsernen Ampullen während der Handhabung zu vermeiden, wurde reine Baumwolle als Stoßdämpfer verwendet. Vor Gebrauch sind die Plastikkartuschen für 20 min im Ultraschallbad mit destilliertem Wasser gereinigt worden; die Ampullen sind mit Aceton gereinigt worden.

3.5. Bestrahlung

Der Arbeitsablauf während der Arbeiten am Reaktor war folgender: die Proben wurden in den Reaktorkern hinabgelassen und für 45 min mit Neutronen bestrahlt. Nach



Abbildung 3.5.: Zwei aneinander gehängte, einsatzbereite Bestrahlungspatronen mit Verschlusskappe, die graphitbefüllten Ampullen (dunkle Gebiete) und die stoßdämpfende Baumwolle (helle Gebiete) sind eindeutig erkennbar

dem Entnehmen wurden die Patronen in einen Plastikbeutel verpackt, um eine Kontaminationsverschleppung des aktivierten Aluminiums an der äußeren Patronenhülle zu verhindern. Die eingepackte Probe wird mit dem Greifarm aufgenommen, welcher in die Mischvorrichtung eingespannt wird. Für 15 min werden die Proben gemischt, bevor sie wieder in den Reaktorkern hinabgelassen werden. Dieser Zyklus wurde bis zum Erreichen der gewünschten Bestrahlungsdauer wiederholt.

Es wurden 2 Patronen mit je 2 graphitbefüllten Ampullen (insgesamt 4 Ampullen) bestrahlt. Die Patrone mit den Materialien *M1* und *M2* wurde insgesamt für 16 h 44 min im Reflektor-Bestrahlungsrohr *R3* bestrahlt. Die zweite Patrone mit den Materialien *M4* und *M5*¹ wurde für 20 h 59 min im Reflektor-Bestrahlungsrohr *R2* bestrahlt.

3.6. AMS-Messungen

3.6.1. Entpacken der Proben

Die Proben wurden durch Abtrennen des Halses geöffnet. Beim Öffnen ist in der Regel der Bruch des Vakuums deutlich erkennbar, weil die einströmende Luft das Graphitpulver in der Ampulle aufwirbelt. Folglich können wir daraus rückschließen, dass die Probe während der gesamten Zeit evakuiert war und das Pulver die gewünschte ^{14}C -Konzentration von 100 bis 200 pMC enthält. Wenn das Aufwirbeln der Probe jedoch nicht zu beobachten ist, muss von einem Worst-Case-Szenario ausgegangen werden, also, dass die Probe mehrfach modern ist und deutlich mehr als 1 000 pMC besitzt.

¹Material *M3* war als Reserveprobe vorgesehen

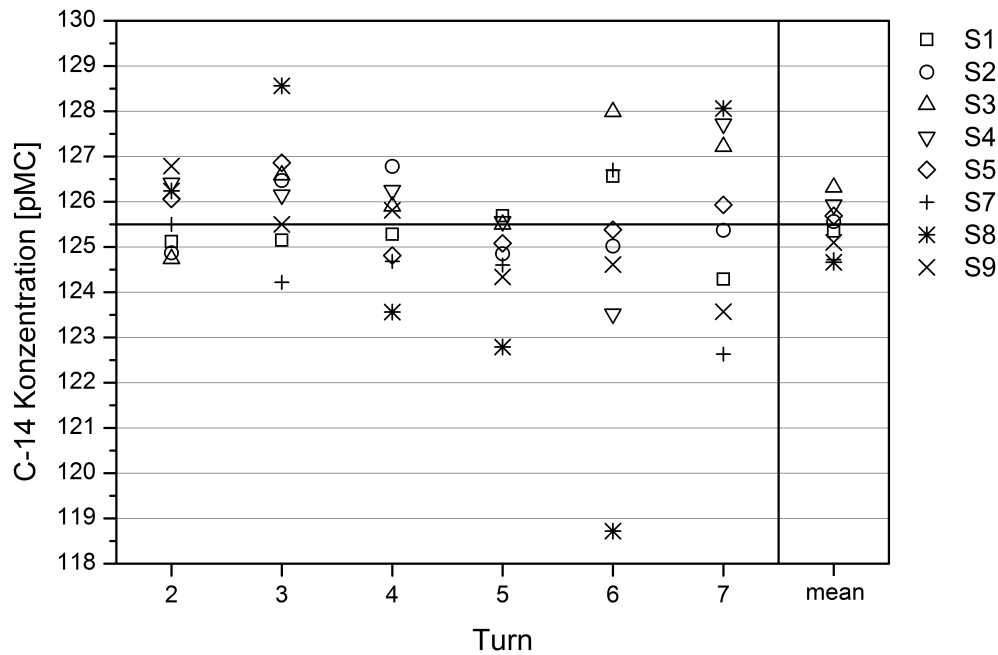


Abbildung 3.6.: ^{14}C -Konzentrationen der 6. AMS-Messung dargestellt je Turn

Bei zwei Materialien ($M2$ und $M4$) konnte das Aufwirbeln klar und deutlich beobachtet werden, bei den Materialien $M1$ und $M5$ jedoch nicht.

3.6.2. AMS-Messungen

5. AMS-Messung: Ziel dieser Messung war die ^{14}C -Konzentration in den Proben abzuschätzen. Von allen vier Materialien ($M1$, $M2$, $M4$ und $M5$) wurden kleine Stichproben gemessen. Jedoch sahen wir uns gezwungen bei den zwei Materialien, $M1$ und $M5$, die unter Verdacht standen kein intaktes Vakuum gehabt zu haben, die zu messende Stichprobe im Verhältnis 1:100 mit totem Graphitpulver zu verdünnen. Durch diese Maßnahme sollte einer möglichen Kontamination der VERA-Anlage vorgebeugt werden. Die Ergebnisse zeigten, dass unsere Bedenken für $M1$, nicht jedoch für $M5$ berechtigt waren. Für den Homogenitätsnachweis beschlossen wir uns auf Material $M2$ zu konzentrieren um möglichst viele Proben von einem einzigen Material messen zu können.

6. AMS-Messung: Für die Messung nahmen wir neun kleine und zufällige Stichproben aus dem Material $M2$ und pressten damit je eine Probe (insgesamt 9 Proben, $S1$ – $S9$). Die Proben wurden in ein Probenrad mit regulären VERA ^{14}C -Proben und dem zugehörigen Set von 9 Standards (4x IAEA-C3, 1x IAEA-C5, 3x IAEA-C6 und 1x

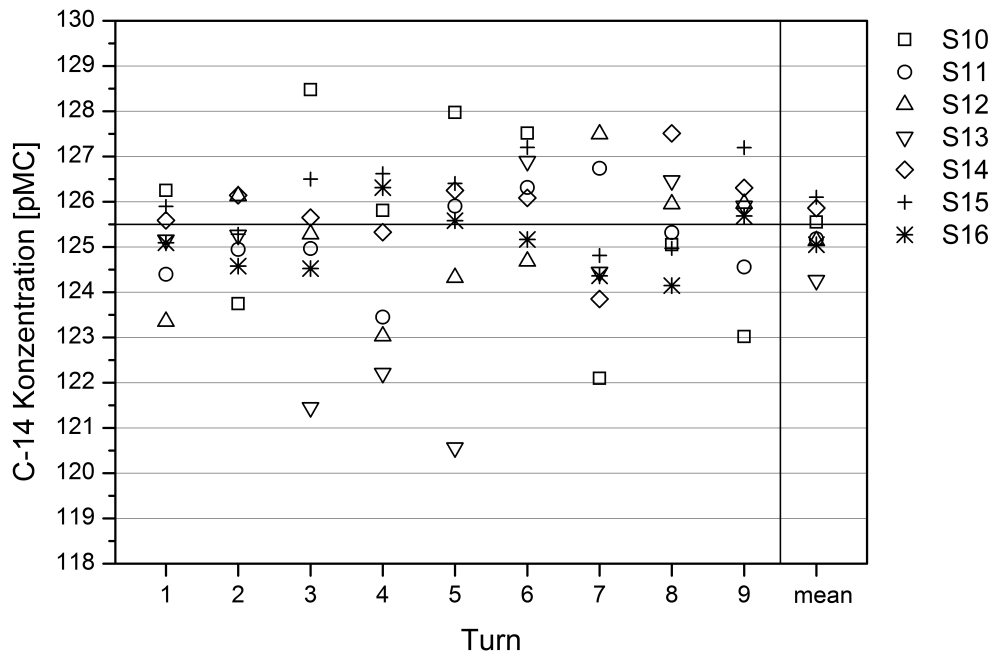


Abbildung 3.7.: ^{14}C -Konzentrationen der 7. AMS-Messung dargestellt je Turn

SRM 4990c) eingebaut. Eine Übersicht über die Resultate der Messung wird in Tabelle 3.1 und der Abbildung 3.6 gegeben. Die Turns 1, 8 und 9 konnten nicht verwendet werden, denn die für die Kalibrierung notwendigen Standards streuten zu stark (vgl. 4.3.2). Weitere Daten können in Anhang A gefunden werden.

7. AMS-Messung: Um eine bessere statistische Auswertung durchzuführen, wurden sieben weitere Stichproben ($S10$ – $S16$) aus dem Material $M2$ präpariert. Die Proben wurden wieder zusätzlich in ein Probenrad eingebaut, jedoch diesmal mit neun SRM 4990c (NIST) Standards. Diese wurden in einem anderen Labor hergestellt (Universität Helsinki, Finnland). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 und Abbildung 3.7 wiedergegeben, weitere Daten befinden sich im Anhang A.

8. AMS-Messung: Es wurden 8 weitere Proben ($S17$ – $S24$) vom Material $M2$ gemessen. Die Proben wurden wieder zusätzlich in ein Probenrad eingebaut, welches mit SRM 4990c (NIST) Standards bestückt war. Diese wurden von einem anderen Labor (Universität Helsinki, Finnland) hergestellt. In Tabelle 3.3 und Abbildung 3.8 sind die Resultate der Messung dargestellt.

3. Produktion des hausinternen Standards

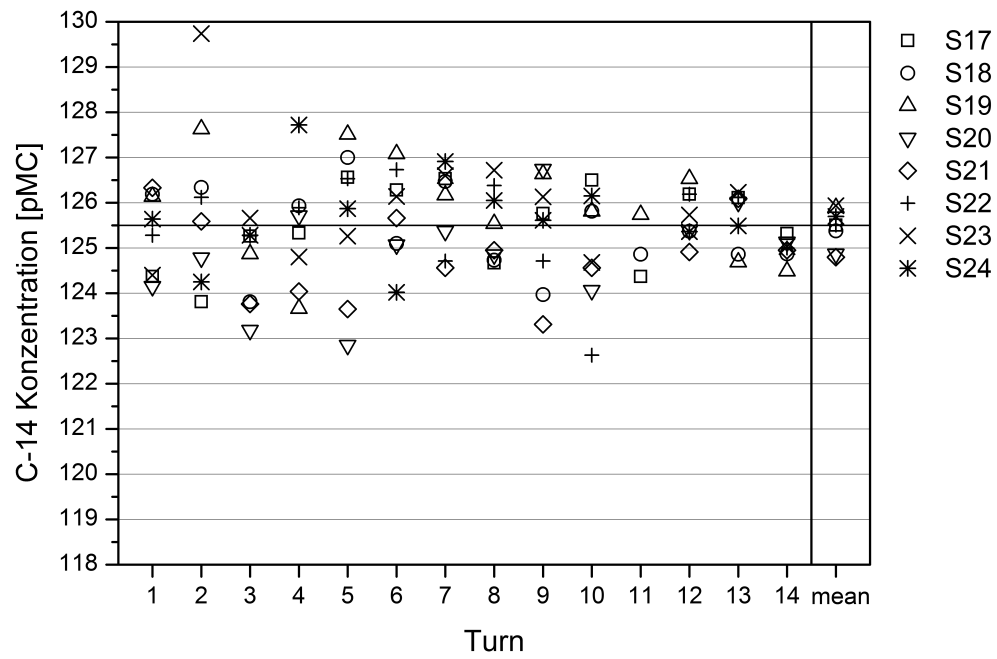


Abbildung 3.8.: ^{14}C -Konzentrationen der 8. AMS-Messung dargestellt je Turn

Tabelle 3.1.: ^{14}C -Konzentrationen der 6. AMS-Messung für jeden Turn dargestellt mit zugehöriger Standardabweichung. ^{a)} äußere Unsicherheit

Turn	S1		S2		S3	
	[pMC]	[‰]	[pMC]	[‰]	[pMC]	[‰]
2	125.12± 7.6		124.87± 7.7		124.74± 7.5	
3	125.15± 7.3		126.47± 7.7		126.59± 7.8	
4	125.28± 7.8		126.78± 7.5		125.90± 7.9	
5	125.69± 8.0		124.85± 8.1		125.50± 8.4	
6	126.56± 9.5		125.02± 8.9		127.99± 9.5	
7	124.29±10.1		125.37± 8.9		127.22± 9.3	
mean	125.35±1.8 ^a		125.56± 2.4 ^a		126.32± 4.5 ^a	

Turn	S4		S5		S6	
	[pMC]	[‰]	[pMC]	[‰]	[pMC]	[‰]
2	126.41± 8.4		126.06± 7.5		133.89± 7.4	
3	126.15± 9.8		126.86± 8.3		157.84± 9.5	
4	126.25± 9.8		124.81± 8.0		166.16±11.2	
5	125.56±11.9		125.08± 8.9		175.02±13.5	
6	123.52±12.6		125.38± 9.7		177.08±16.5	
7	127.72±12.3		125.93± 8.9		173.12±16.1	
mean	125.93±6.2 ^a		125.69± 1.8 ^a		163.85±660 ^a	

Turn	S7		S8		S9	
	[pMC]	[‰]	[pMC]	[‰]	[pMC]	[‰]
2	125.50± 7.7		126.24± 7.7		126.79± 7.7	
3	124.22± 8.5		128.56± 9.9		125.50± 7.8	
4	124.68± 9.0		123.56± 12.8		125.81± 8.3	
5	124.60±10.5		122.79± 14.9		124.34± 8.5	
6	126.70±13.3		118.72± 19.7		124.61± 9.7	
7	122.63±12.2		128.06± 18.9		123.57± 9.7	
mean	124.72±6.0 ^a		124.66±45.4 ^a		125.10± 4.3 ^a	

Tabelle 3.2.: ^{14}C -Konzentrationen der 7. AMS-Messung für jeden Turn dargestellt mit zugehöriger Standardabweichung. ^a) äußere Unsicherheit

Turn	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16
	[pMC] [‰]	[pMC] [‰]	[pMC] [‰]	[pMC] [‰]	[pMC] [‰]	[pMC] [‰]	[pMC] [‰]
1	126.25±10.5	124.40± 9.9	123.35± 9.9	125.15±10.1	125.59± 9.7	125.89± 9.8	125.09±10.1
2	123.75±12.9	124.95± 9.3	126.13± 9.1	125.26± 9.8	126.14± 8.9	125.28± 9.3	124.58± 9.8
3	128.48±15.8	124.97± 9.4	125.29± 9.1	121.45±10.5	125.65± 8.9	126.50± 9.0	124.52±10.9
4	125.81±16.6	123.45± 9.9	123.03± 9.4	122.21±11.4	125.33± 9.1	126.62± 9.4	126.31±11.9
5	127.97±20.1	125.90±11.8	124.32±11.1	120.56±13.8	126.25±11.0	126.40±10.8	125.58±14.6
6	127.52±18.1	126.31± 9.9	124.69±10.0	126.89±11.7	126.08±10.2	127.20± 9.0	125.17±13.1
7	122.09±18.4	126.74±10.0	127.50±10.5	124.44±12.2	123.85±10.7	124.81± 9.4	124.36±13.6
8	125.05±20.7	125.32±11.6	125.95±11.7	126.47±13.5	127.51±12.1	124.97±11.1	124.15±16.3
9	123.02±21.9	124.56±11.7	125.96±13.7	125.91±15.2	126.31±13.2	127.20±11.7	125.68±17.3
mean	125.55± 13 ^a	125.18± 2.8 ^a	125.14± 5.5 ^a	124.26± 14 ^a	125.86± 2.5 ^a	126.10± 2.2 ^a	125.05± 1.4 ^a

Tabelle 3.3.: ^{14}C -Konzentrationen der 8. AMS-Messung für jeden Turn dargestellt mit zugehöriger Standardabweichung. ^a) äußere Unsicherheit

Turn	$S17$ [pMC] [%]	$S18$ [pMC] [%]	$S19$ [pMC] [%]	$S20$ [pMC] [%]	$S21$ [pMC] [%]	$S22$ [pMC] [%]	$S23$ [pMC] [%]	$S24$ [pMC] [%]
1	124.37±7.3	126.19±7.7	126.14±7.6	124.15±7.9	126.33±7.5	125.28±7.6	124.40±7.7	125.64±7.8
2	123.81±7.7	126.34±7.6	127.63±7.7	124.78±7.7	125.59±7.4	126.12±7.4	129.74±7.5	124.25±7.8
3	125.26±7.5	123.81±7.7	124.87±7.6	123.18±7.8	123.76±7.6	125.27±7.5	125.66±7.6	125.28±8.0
4	125.33±7.6	125.93±7.7	123.66±7.8	125.71±8.1	124.04±7.9	125.89±7.8	124.80±8.0	127.72±7.9
5	126.56±7.7	127.00±7.6	127.51±7.6	122.85±7.6	123.65±7.6	126.53±7.4	125.26±7.5	125.87±7.6
6	126.28±7.4	125.10±7.5	127.08±7.5	125.07±7.6	125.66±7.3	126.73±7.4	126.14±7.5	124.02±7.6
7	126.53±7.4	126.47±7.4	126.17±7.4	125.37±7.5	124.56±7.7	124.71±7.5	126.60±7.2	126.91±7.5
8	124.67±7.4	124.73±7.4	125.54±7.5	124.85±7.5	124.95±7.5	126.38±7.4	126.72±7.3	126.05±7.3
9	125.76±7.5	123.97±7.4	126.64±7.4	126.74±7.5	123.31±7.4	124.71±7.3	126.13±7.4	125.61±7.4
10	126.50±7.6	125.81±7.3	125.81±7.4	124.06±7.5	124.56±7.5	122.63±7.4	124.68±7.2	126.15±7.3
11	124.37±8.0	124.86±7.4	125.74±7.4					
12	126.19±7.9	125.37±7.2	126.53±7.2	125.39±7.3	124.91±7.4	126.19±7.2	125.73±7.4	125.36±7.4
13	126.11±7.8	124.86±7.2	124.69±7.4	126.01±7.4	126.09±7.3	126.12±7.1	126.23±7.2	125.49±7.3
14	125.32±8.0	124.87±7.2	124.49±7.5	125.13±7.8	124.95±7.6	125.00±7.5	125.03±7.3	
mean	125.51±1.8 ^a	125.38±1.9 ^a	125.89±2.9 ^a	124.87±2.6 ^a	124.80±2.0 ^a	125.51±2.7 ^a	125.93±4.1 ^a	125.69±2.3 ^a

4. Datenauswertung und Resultate

4.1. Mathematisches Grundgerüst

Wahrscheinlichkeitsrechnung

Einzelwahrscheinlichkeit: Gegeben ist ein Zufallsexperiment, welches das Ereignis A zum Ausgang haben kann. Das Zufallsexperiment wird i Mal wiederholt und $N_i(A)$ bezeichnet die Anzahl der Zufallsexperimente, die A zum Ausgang hatten, dann wird die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis A definiert als:

$$P(A) = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{N_i(A)}{i}$$

Diskrete Zufallsvariable: Eine Zufallsvariable X heißt diskret, wenn sie Werte in einer endlichen oder abzählbaren Menge R , dem Wertebereich, annimmt. Für $k \in R$ definieren wir die Einzelwahrscheinlichkeiten der Zufallsvariablen X mit $P(X = k)$.

Erwartungswert: Der Erwartungswert einer Zufallsvariablen X aus dem Wertebereich R und der Einzelwahrscheinlichkeit $P(X = k)$ mit $k \in R$ ist definiert durch $E(X) = \sum_{k \in R} k \cdot P(X = k)$. Es wird vorausgesetzt, dass $\sum_{k \in R} |k| \cdot P(X = k) < \infty$ gilt, sonst wird definiert, dass $E(X)$ nicht existiert.

Varianz: Sei X eine Zufallsvariable, dann gilt für die Varianz $V(X)$ der Zufallsvariablen X : $V(X) = E((X - E(X))^2)$.

Statistische Methoden

Sei G eine Grundgesamtheit die durch die Parameter $\theta_1, \theta_2, \dots$ beschrieben wird. Die Parameter $\theta_1, \theta_2, \dots$ können entweder mittels einer *Vollerhebung* oder einer *Teilerhebung* unter Zuhilfenahme statistischer Auswertungsverfahren bestimmt werden. Eine Vollerhebung ist meist nicht effizient, deswegen bedient man sich statistischer Auswertungsverfahren. Gegeben sei eine Grundgesamtheit aus der n zufällige Stichproben i.i.d. (*independent and identically distributed*, d. h. unabhängig und identisch verteilt)

4. Datenauswertung und Resultate

gezogen werden, dann sei $X_1, X_2, \dots, X_n$ die n -te Stichprobe mit einer assoziierter Unsicherheit $S_1, S_2, \dots, S_n$ und einem zugehörigem Gewicht $\omega_j > 0$ für $1 \leq j \leq n$.

Ein Schätzer für den Parameter θ ist eine Funktion $u(X_1, X_2, \dots, X_n)$, die aus der Stichprobe $X_1, X_2, \dots, X_n$ berechnet wird. Der Schätzer ist erwartungstreu, wenn $E(u(X_1, X_2, \dots, X_n)) = \theta$ gilt.

In unserem Fall ist die Grundgesamtheit das gesamte Material $M2$ und die zu schätzenden Eigenschaften sind Mittelwert μ und Varianz s^2 der ^{14}C -Konzentration.

Schätzer für den Mittelwert μ : Das gewichtete Stichprobenmittel ist gegeben mit $M = \frac{\sum_{j=1}^n X_j \cdot \omega_j}{\sum_{j=1}^n \omega_j}$. Wenn das zu bestimmende Merkmal einer Normalverteilung mit Erwartungswert μ und Varianz σ^2 unterliegt, dann ist das (gewichtete) Stichprobenmittel M ein erwartungstreuer Schätzer für den Erwartungswert μ , denn es gilt: $E(M) = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \omega_j} (\omega_1 E(X_1) + \omega_2 E(X_2) + \dots + \omega_n E(X_n)) = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \omega_j} \cdot ((\sum_{j=1}^n \omega_j) \cdot \mu) = \mu$.

Mit $\omega_j = 1$ für $1 \leq j \leq n$ erhält man für das Stichprobenmittel das arithmetische Mittel $M = \frac{1}{n}(X_1 + X_2 + \dots + X_n)$. Häufig wird auch mit $\omega_k = \frac{1}{S_k^2}$ gewichtet. Diese Wichtung führt zur kleinsten Unsicherheit bei der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung (siehe unten).

Schätzer für die Varianz σ^2 : Als Schätzer für die Varianz σ^2 bietet sich die Stichprobenvarianz $\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (X_k - M)^2$ an. Es kann jedoch gezeigt werden, dass für Normalverteilte Merkmale (mit Erwartungswert μ und Varianz σ^2) dieser Schätzer nicht erwartungstreu ist. Der erwartungstreu Schätzer S für die Varianz σ^2 wird beschrieben durch:

$$S^2 = \frac{n}{n-1} \frac{\sum_{k=1}^n (X_k - M)^2 \cdot \omega_k}{\sum_{k=1}^n \omega_k}$$

Der Schätzer S wird auch als Schätzer für die Stichprobenstandardabweichung oder empirische Standardabweichung/empirische Unsicherheit S_e bezeichnet.

Standardfehler des Schätzers M : Der Standardfehler für den Schätzer M des Mittelwerts μ ist mit $S_M = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ gegeben. Mit steigendem Stichprobenumfang nähert er sich 0 an. Wenn σ mit der empirischen Standardabweichung S_e abgeschätzt wird, bezeichnet man den Standardfehler des Schätzers M häufig auch als äußeren Fehler oder äußere Unsicherheit S_{ext} (*external error*), das heißt $S_{ext} = S_e/\sqrt{n} = S_M$.

Gauß'sche Fehlerfortpflanzung: Seien $x_1, x_2, \dots, x_n$ n unsicherheitsbehaftete Variablen mit den Unsicherheiten $s_k > 0$ für $1 \leq k \leq n$ und u eine Funktion $u(x_1, x_2, \dots, x_n)$, dann ist die Unsicherheit der Funktion s_u gegeben mit:

$$s_u = \sqrt{\sum_{k=1}^n \left(s_k \frac{\partial u}{\partial x_k} \right)^2}$$

Für die Schätzfunktion des Mittelwerts ergibt sich durch die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung die Unsicherheit $s_M^2 = \frac{\sum_{k=1}^n (s_k \cdot \omega_k)^2}{(\sum_{j=1}^n \omega_j)^2}$. Häufig wird die auf diese Art berechnete Unsicherheit auch als interner Fehler oder interne Unsicherheit S_{int} (*internal error*) bezeichnet. Wird $\omega_k = \frac{1}{s_k^2}$ gesetzt, vereinfacht sich die Gleichung zu $S_{int} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{k=1}^n \frac{1}{s_k^2}}}$.

Unsicherheit³: Die empirische Unsicherheit (S_e) setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, einer statistischen (S_{stat}) und einer systematischen (S_{sys}). Wenn zwei der drei Unsicherheiten bekannt sind, kann die dritte ausgerechnet werden ($S_e^2 = S_{stat}^2 + S_{sys}^2$). Die statistische Unsicherheit ist von besonderer Bedeutung, denn sie ist ein Maß für die Präzision der Messung (Abschnitt 4.3). Für die statistische Unsicherheit gilt: $S_{stat} = S_{int} \cdot \sqrt{n}$.

4.1.1. Über die Besonderheit der Poissonverteilung

Die Poissonverteilung (vom Mathematiker Siméon Denis Poisson formuliert) ist eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Serie von Bernoulli-Experimenten mit einer sehr geringen Erfolgswahrscheinlichkeit. Die Poissonverteilung kann für Vorhersagen beim radioaktiven Zerfall verwendet werden, wenn die Zeitintervalle t für die Beobachtung hinreichend klein gegenüber der Halbwertszeit $T_{1/2}$ sind. Die Wahrscheinlichkeit für eine Ereignisanzahl (d.h. Zerfälle) im Zeitintervall t kann durch die Poissonverteilung $P(X = k)$ beschrieben werden, die Definition ist wie folgt:

Sei X eine Zufallsvariable mit dem Wertebereich $R = \{0, 1, 2, \dots\}$ und $\lambda > 0$. Die Einzelwahrscheinlichkeiten heißen poissonverteilt, wenn für sie gilt:

$$P(X = k) = \frac{\lambda^k}{k!} \cdot e^{-\lambda}$$

Die Funktion wird durch einen einzigen Parameter, λ , beschrieben. Für eine poissonverteilte Zufallsvariable X ist der Erwartungswert $E(X) = \lambda$ und auch die Varianz $V(X) = \lambda$ gegeben.

4.2. Homogenitätsüberprüfung

Die Fragestellung nach der Homogenität eines Materials ist immer mit einem Größenmaßstab verknüpft. Zum Beispiel ist Milch auf makroskopischer Ebene betrachtet

4. Datenauswertung und Resultate

homogen, wird jedoch ein mikroskopischer Maßstab angewandt, ist sie inhomogen und die Emulsion von Fett und Wasser wird deutlich sichtbar. Somit soll für das Material *M2* auch die Frage geklärt werden, auf welchen Maßstab Homogenität vorliegt und wo nicht. Zum einen wird die Frage untersucht, ob es Regionen im Material *M2* gibt, welche eine signifikant höhere ^{14}C -Konzentration besitzen, als statistisch zu erwarten ist. Dabei muss der Fehler (Fehler 1. Art), dass eine zufällige Ereigniskombination für einen solchen Hot-Spot gehalten wird, minimiert werden. Aufgrund der hohen Datenzahl ($> 10^5$ Cycles) muss eine zufällige Ereigniskombination eine entsprechend geringe Wahrscheinlichkeit ($< 10^{-8}$) besitzen.

Hot-Spot: Bei den Voruntersuchungen konnten kleine Bereiche mit ^{14}C Hot-Spots festgestellt werden (vgl. 2.3). Ein Hot-Spot wird definiert als Region, in der der pMC-Gehalt in mindestens drei aufeinander folgenden Cycles jedes Mal mehr als 3 Standardabweichungen ($= 3 \cdot S_{stat}$) vom Mittelwert entfernt liegt. Durch eine Abschätzung anhand einer Normalverteilung wird erwartet, dass 0.135% der Einzelmessungen größer als Mittelwert plus 3 S_{stat} sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass 3 Einzelmessungen hintereinander diesen Schwellenwert überschreiten, ist $< 2.5 \cdot 10^{-9}$. Wenn so ein Ereignis eintritt, muss davon ausgegangen werden, dass sich Hot-Spots im Material befinden.

Erhöhte ^{14}C -Konzentration: Wenn in 10 aufeinander folgenden Cycles der pMC-Gehalt größer als der Mittelwert plus Standardabweichung ($= S_{stat}$) ist, wird diese Region als Bereich mit erhöhter ^{14}C -Konzentration definiert. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 15.9% trifft diese Bedingung auf einen einzelnen Cycle zu. Statistisch tritt dieses Phänomen für 10 aufeinander folgende Cycles mit einer Wahrscheinlichkeit von $< 1.1 \cdot 10^{-9}$ auf. Auch hier muss bei Eintritt eines solchen Ereignisses davon ausgegangen werden, dass die Ursache keine statistische Schwankung ist, sondern durch eine Inhomogenität im Material verursacht wird.

Über- oder unterdurchschnittliche ^{14}C -Konzentration: Die Wahrscheinlichkeit, dass 30 aufeinander folgende Cycles entweder alle größer oder kleiner als der Mittelwert sind, ist $< 2.0 \cdot 10^{-9}$. Diese Signatur ist statistisch ebenfalls sehr unwahrscheinlich und lässt mit einer geringen Irrtumswahrscheinlichkeit auf inhomogene Regionen im Material schließen, diese werden mit Bereich mit über- bzw. unterdurchschnittlicher ^{14}C -Konzentration bezeichnet.

Datenauswertung: Um keine durch Filter “verbesserten” (vgl. 1.3.5) Daten zu verwenden, bei denen möglicherweise Inhomogenitäten herausgefiltert wurden, sind die

Rohdaten für die Homogenitätsprüfung verwendet worden. Folgende Qualitätsmerkmale wurden an die einzelnen Cycles angelegt: Das $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Verhältnis muss im Bereich von 70–120 (erwartet werden 90) liegen. Änderungen in dieser Größenordnung werden nur durch die AMS-Anlage produziert und spiegeln keinesfalls die Isotopensignatur der Probe wieder. Weiters werden Cycles mit einem zu geringen ^{12}C Strom nicht verwendet, als Schwellwert wurde $1\text{ }\mu\text{A}$ festgelegt, das entspricht einem Integerwert von 8. Der Sollwert für den ^{12}C Ionenstrom sind $10\text{--}50\text{ }\mu\text{A}$, das entspricht Integerwerten von 80–400.

Die Rohdaten der 6., 7. und 8. AMS-Messung wurden computergestützt auf die genannten Bereiche überprüft. Der eingesetzte Quellcode mit Test auf die dokumentierten Funktionen ist in Anhang C zu finden. Wie aus den Ausgaben (Anhang B) ersichtlich ist, befindet sich in keiner der Proben $S_1, S_2, \dots, S_{24}$ eine Region, die als Hot-Spot, Bereich erhöhter ^{14}C -Konzentration oder Bereich mit über- oder unterdurchschnittlicher ^{14}C -Konzentration zu klassifizieren ist.

4.2.1. Diskussion

Nur weil wir selbst keine Inhomogenitäten gefunden haben, kann trotzdem nicht mit absoluter Sicherheit behauptet werden, dass keine im Material sind. Zum einen können die Muster, auf die die Rohdaten untersucht wurden, ungeeignet sein, zum anderen muss die Möglichkeit berücksichtigt werden, dass bei einer weiteren gemessenen Probe eine Inhomogenität sichtbar wird. Anhand des gemessenen Stromes und der Tatsache, dass keiner der beschriebenen und gesuchten Bereiche gefunden werden konnte, kann eine maximale Obergrenze für die gesuchten Bereiche abgeschätzt werden.

Über den gemessenen Strom kann auf die Menge des gesputterten Probenmaterials zurückgeschlossen werden. Die Effizienz der Sputterquelle für $^{12}\text{C}^-$ liegt zwischen 2–8%. Die Ionenoptik ist näherungsweise verlustfrei, ausgenommen das Stripping in den 3-fach positiven Ladungszustand, hierfür beträgt die Effizienz ca. 50%. Durchschnittlich ist die Gesamteffizienz bei 3%. Durch den ^{12}C -Hochenergiestrom erhält man, dass in allen Messungen zusammen 26 mg vom Material *M2* gemessen wurden.

Unter der Annahme, dass die gesuchten Regionen einer Poissonverteilung unterliegen, kann folgende Aussage getroffen werden: Im Material *M2* befinden sich mit 95% Wahrscheinlichkeit weniger als 0.11 Regionen pro Milligramm Graphitpulver, welche entweder als Hot-Spots, Bereiche erhöhter ^{14}C -Konzentration oder Bereiche mit über- oder unterdurchschnittlicher ^{14}C -Konzentration zu klassifizieren sind (mit 99% Wahrscheinlichkeit weniger als 0.18 Regionen pro Milligramm). Diese Obergrenzen werden allein durch das gesamte gemessene Graphitpulver bestimmt.

4.3. Präzision

In der Wissenschaft gehört die Reproduzierbarkeit von (Mess-)Ergebnissen zu den wichtigsten Prinzipien. Die Präzision wird meist mittels der systematischen Unsicherheit S_{sys} angegeben. Bei der AMS-Messung für eine Probe existieren Streuung zwischen Cycles (S_{zc}), Unsicherheit der Kalibrierung (S_{cal}), Streuung zwischen Turns (S_{zt}) und Streuung zwischen Proben (S_{zp}). Die Streuung zwischen Turns bezieht sich auf kalibrierte ^{14}C -Konzentrationen. Für absolute Bestimmungen der ^{14}C -Konzentration werden die anlagenbedingten Unsicherheiten S_{zc} , S_{zr} (Streuung zwischen Runs, bei absoluten Messungen) und S_{zp} zur Gesamtunsicherheit S_{it} (*Scatter inter targets*) zusammengefasst. In unseren Messungen spielt S_{it} keine Rolle, da jede Messung mit Hilfe von Standardmaterialien normiert wird.

Da bei den Proben mit Material $M2$ keine chemische Aufbereitung stattgefunden hat ist $S_{chem} = 0$. Im Folgenden werden die einzelnen Unsicherheiten im Detail untersucht.

4.3.1. Streuung zwischen Cycles

Innere Unsicherheit eines Cycles: Mit jedem Cycle wird ein Zwischenwert $C = \frac{^{12}\text{C} \cdot ^{14}\text{C} \cdot t}{(^{13}\text{C})^2}$ errechnet, welcher nur noch der Kalibration mit einem Standard bedarf (vgl. 1.3.3). Es kann angenommen werden, dass alle drei Ionenströme eine zugehörige Unsicherheit S_{12} , S_{13} und S_{14} besitzen, die totzeitkorrigierte Messdauer t wird als fehlerlos ($S_t = 0$) betrachtet. Für die Unsicherheit eines Cycles S_c gilt:

$$S_c = \sqrt{\left(\frac{S_{12}}{^{12}\text{C}} \cdot C\right)^2 + \left(2 \cdot \frac{S_{13}}{^{13}\text{C}} \cdot C\right)^2 + \left(\frac{S_{14}}{^{14}\text{C}} \cdot C\right)^2}$$

Wenn die ^{14}C -Zählrate in Ereignissen pro totzeitkorrigierter Messdauer angegeben ist, gilt aufgrund der Poissonverteilung $S_{14}^2 = ^{14}\text{C}$. Durch eine Hintergrundmessung wurden S_{12} und S_{13} bestimmt. Wir erhielten für $S_{12} = 0.05 \text{ nA}$ und für $S_{13} = 0.5 \text{ pA}$. Für eine durchschnittliche Messung (IAEA-C6) erhalten wir $^{12}\text{C} = 50 \mu\text{A}$, $^{13}\text{C} = 0.5 \mu\text{A}$ und $^{14}\text{C} = 50 \frac{\text{counts}}{\text{cycle}}$, somit ist $S_{14}/^{14}\text{C} \gg S_{12}/^{12}\text{C}$ und $S_{13}/^{13}\text{C}$. Es gilt näherungsweise $S_c = C/\sqrt{^{14}\text{C}}$.

Berechnung der Streuung: Für jeden Run wird S_e und S_{stat} berechnet. Als Gewicht wurde der $^{12}\text{C}^{3+}$ -Ionenstrom verwendet, da dieser proportional zum gesputterten Material ist. Weiters wurde S_{zc}^2 für jeden Run bestimmt. Erfahrungswerte zeigen für das Material IAEA-C3, dass die durchschnittliche Unsicherheit $\bar{S}_{zc}$ im Bereich von 0–3%

von AMS-Messung zu AMS-Messung schwankt. Für jede Messung sind die Einzelergebnisse in Anhang A.2 dargestellt. Negative S_{zc}^2 bedeuten, dass keine Streuung in diesem Run sichtbar ist. Durch Mittelwertbildung erhalten wir die durchschnittlichen Streuungen zwischen den Cycles, für die 6. AMS-Messung: $\bar{S}_{zc} = 0.5\%$, 7. AMS-Messung: $\bar{S}_{zc} = 2.9\%$ und für die 8. AMS-Messung: $\bar{S}_{zc} = 2.0\%$. Die Streuung $\bar{S}_{zc}$ liegt für das Material M2 im selben Bereich wie die bisherigen Erfahrungswerte.

4.3.2. Streuung zwischen den Turns

Im nächsten Schritt wird die Streuung zwischen Turns (S_{zt}) bestimmt. Durch das weitere Zusammenfassen von Daten müssen die Begriffe äußere, innere und statistische Unsicherheit für diese Stufe neu definiert werden, und es setzt im Vergleich zu 4.3.1 eine Bedeutungsverschiebung ein.

Um die Streuung zwischen den einzelnen Turns zu berechnen, wird auf die automatische Auswertung am VERA zurückgegriffen (vgl. 1.3.5). Die ^{14}C -Konzentrationen mit bestimmten Unsicherheiten sind in der Tabelle 4.1 dargestellt. Jedem Wert ist eine Unsicherheit zugeordnet, welche sich aus der externen Unsicherheit eines Runs (S_{ext} aus 4.3.1) und einer Kalibrierunsicherheit (S_{cal}) zusammensetzt. Durchschnittlich erhielten wir für $S_{cal} = 0.45\%$ (6. AMS-Messung), $S_{cal} = 0.62\%$ (7. AMS-Messung) und $S_{cal} = 0.52\%$ (8. AMS-Messung).

In der 6. AMS-Messung werden Turn 1, 8 und 9 nicht verwendet. Es ist häufig zu beobachten, dass die Resultate des ersten Turns nicht mit den restlichen Turns übereinstimmen, in diesem Turn beträgt die Unsicherheit der Kalibrierung 5.9% (im Vergleich zu durchschnittlich 0.45%). Auch im achten und neunten Turn hat es anscheinend Probleme mit der Maschine gegeben, da zwei bzw. drei Standards signifikant vom Sollwert abweichen. Dieses Divergenz kann deutlich in der Unsicherheit der Normierung beobachtet werden, die von durchschnittlich 0.45% auf 3.1% bzw. 2.2% ansteigt. In der 7. und 8. AMS-Messung konnten alle Turns verwendet werden. Probenweise wird die empirische und statistische Unsicherheit bestimmt. Mittels der Relation $S_e^2 = S_{stat}^2 + S_{zt}^2$ wird für jede Probe S_{zt}^2 bestimmt, wobei Werte < 0 wieder bedeuten, dass für diese Probe keine Streuung zwischen den Turns sichtbar ist. In der 6. AMS-Messung fällt auf, dass zwei Proben S6 und S8 eine überdurchschnittlich hohe empirische Unsicherheit (162% und 11%) aufweisen. In der Auswertung werden diese beiden Proben nicht berücksichtigt. Die Ursache für die hohe Unsicherheit wird im Abschnitt 4.3.3 näher untersucht. Alle Messwerte werden gleich gewichtet, für die 6. AMS-Messung ist $\bar{S}_{zt} = 0.49\%$, für die 7. AMS-Messung gleich $\bar{S}_{zt} = 2.0\%$ und für die 8. AMS-Messung erhalten wir $\bar{S}_{zt} = 0.59\%$. Für die 7. AMS-Messung fällt auf,

Tabelle 4.1.: Die ^{14}C -Konzentration der Proben mit dazugehörigen Unsicherheiten (extern und intern), relativ und absolut

Probe	Mittelwert [pMC]	S_{ext} [‰]	S_{int} [‰]	S_{ext} [pMC]	S_{int} [pMC]
S1	125.35	1.8	3.1	0.23	0.39
S2	125.56	2.4	3.0	0.30	0.38
S3	126.32	4.5	3.1	0.57	0.40
S4	125.93	6.2	4.0	0.78	0.51
S5	125.69	1.8	3.2	0.23	0.40
S6	163.85	660	4.8	108	0.79
S7	124.72	6.0	3.9	0.75	0.48
S8	124.66	45	5.6	5.7	0.69
S9	125.10	4.3	3.2	0.54	0.40
S10	125.55	13.5	5.9	1.70	0.74
S11	125.18	2.8	3.5	0.35	0.44
S12	125.14	5.5	3.5	0.68	0.44
S13	124.26	14.1	4.0	1.76	0.50
S14	125.86	2.5	3.5	0.32	0.44
S15	126.10	2.2	3.3	0.27	0.42
S16	125.05	1.4	4.4	0.17	0.55
S17	125.51	1.8	2.0	0.23	0.26
S18	125.38	1.9	2.0	0.24	0.25
S19	125.89	2.9	2.0	0.36	0.25
S20	124.87	2.6	2.1	0.33	0.26
S21	124.80	2.0	2.1	0.25	0.26
S22	125.51	2.7	2.1	0.34	0.26
S23	125.93	4.1	2.1	0.52	0.26
S24	125.69	2.3	2.2	0.29	0.28

dass hauptsächlich Probe $S10$ und $S13$ für $\bar{S}_{zt}$ verantwortlich sind, ohne diese beiden Proben würde man $\bar{S}_{zt} = 0$ erhalten. Auch diese Proben ($S10$ und $S13$) werden auf in 4.3.3 näher betrachtet. Bei Wichtung mit Anzahl der Runs erhält man eine durchschnittliche Streuung zwischen den Turns $S_{zt} = 0.40\%$ (ohne $S10$ und $S13$) oder $S_{zt} = 0.97\%$ (mit $S10$ und $S13$).

4.3.3. Fragwürdige Proben

Insgesamt sind vier Proben ($S6$, $S8$, $S10$ und $S13$) aufgefallen die einer detaillierteren Untersuchung bedürfen. Es soll die Ursache für das Verhalten der Probe geklärt werden, vor allem ob es in diesen Proben Inhomogenitäten von Seiten des Materials $M2$

Tabelle 4.2.: Darstellung der ^{14}C -Ereignisanzahl (gesamt und pro Run) für jede Probe, links: geordnet nach ^{14}C -Ereignisanzahl pro Run, rechts: geordnet nach der gesamten ^{14}C -Ereignisanzahl

Probe	^{14}C -Ereignisse		Probe	^{14}C -Ereignisse	
	gesamt	pro Run		gesamt	pro Run
S10	45654	5073	S10	45654	5073
S16	84388	9376	S8	52978	10596
S8	52978	10596	S6	60909	12182
S13	97101	10789	S4	63401	12680
S6	60909	12182	S7	78970	15794
S4	63401	12680	S16	84388	9376
S12	139489	15499	S13	97101	10789
S7	78970	15794	S5	99372	19874
S14	143421	15936	S9	100383	20077
S11	144417	16046	S3	107366	21473
S15	160805	17867	S1	117280	23456
S5	99372	19874	S2	117871	23574
S9	100383	20077	S12	139489	15499
S3	107366	21473	S14	143421	15936
S1	117280	23456	S11	144417	16046
S2	117871	23574	S15	160805	17867
S17	462439	33031	S24	403267	33606
S20	431052	33158	S20	431052	33158
S24	403267	33606	S21	443421	34109
S21	443421	34109	S23	461827	35525
S19	485735	34695	S17	462439	33031
S23	461827	35525	S22	463755	35673
S18	498138	35581	S19	485735	34695
S22	463755	35673	S18	498138	35581

gibt oder ob die Ursache in der Probenherstellung oder auf Analagenseite zu suchen ist.

Die Proben wurden so wie alle anderen Proben auf Hot-Spots, Bereiche mit erhöhter ^{14}C -Konzentration und Bereiche mit über- oder unterdurchschnittlicher ^{14}C -Konzentration (vgl. 4.2) untersucht. Wie aus den Logeinträgen (vgl. Anhang B) zu entnehmen ist, konnte bei diesen Proben (so wie bei allen anderen) keine der genannten Regionen gefunden werden. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass über einen falschen Größenbereich gesucht wurde und die Inhomogenitäten sich nicht nur über wenige Cycles erstrecken, sondern über ganze Runs gehen. Wenn man von dieser Annahme ausgeht, ist zu erwarten, dass der pMC-Wert am Ende eines Runs dem pMC-Wert

Tabelle 4.3.: Darstellung der Proben *S6*, *S8*, *S10* und *S13*, welche eine höhere Streuung zwischen Turns haben als der Rest.

Turn	<i>S6</i>	<i>S8</i>	<i>S10</i>	<i>S13</i>
	[pMC]±[%]	[pMC]±[%]	[pMC]±[%]	[pMC]±[%]
1			126.25± 10	125.15± 10
2	133.89± 7.4	126.24± 7.7	123.75± 13	125.26± 10
3	157.84± 9.5	128.56± 9.9	128.48± 16	121.45± 11
4	166.16± 11	123.56± 13	125.81± 17	122.21± 11
5	175.02± 14	122.79± 15	127.97± 20	120.56± 14
6	177.08± 17	118.72± 20	127.52± 18	126.89± 12
7	173.12± 16	128.06± 19	122.09± 18	124.44± 12
8			125.05± 21	126.47± 13
9			123.02± 22	125.91± 15

am Beginn den nächsten Runs entspricht, denn es ist unwahrscheinlich, dass die Inhomogenitäten sich genau über einen Run erstrecken. Sollten die Unterschiede das aber nicht tun, ist davon auszugehen, dass technische Ursachen vorliegen und keine Inhomogenitäten im Material. Alle Proben sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die ^{14}C -Konzentrationen in pMC pro Cycle sind grafisch dargestellt in: Abbildung 4.1 (Probe *S6*), Abbildung 4.2 (Probe *S8*), Abbildung 4.3 (Probe *S10*) und Abbildung 4.4 (Probe *S13*). In den Darstellungen kann der beschriebene Effekt, dass die ^{14}C -Konzentration fließend ineinander übergehen, nicht gefunden werden. Vielmehr ist eine über den Run konstante ^{14}C -Konzentration zu beobachten und eine sprunghafte Veränderung von Turn zu Turn. Das lässt den Schluss zu, dass die Ursache für dieses Verhalten nicht im Material zu suchen ist, sondern anlagenbedingt verursacht wird. Einen Anhaltspunkt für diese These liefert die Tabelle 4.2 wo die Proben nach den gemessenen ^{14}C -Ionen sortiert sind. Die ^{14}C -Atome sind so wie der ^{12}C -Ionenstrom proportional zum gesputterten Material. Es fällt auf, dass die vier problematischen Proben, *S6*, *S8*, *S10* und *S13*, die Liste anführen.

Es ist bekannt, dass Cs-Sputterquellen sensibel auf Exzentrizitäten des Probenrads sind und infolge dessen die Isotopenverhältnisse verschoben werden. Eine Exzentrizität von $\epsilon = 15/1000$ ändert die Isotopenverhältnisse um bis zu 1% (Steier, 2000). Für die Proben, *S6*, *S8*, *S10* und *S13*, kann angenommen werden, dass sie zu wenig Probenmaterial enthielten. Folglich veränderten sich die Randbedingungen und es kam zu ähnlichen Effekten, wie bei der Exzentrizität des Probenrads zu beobachten sind, die gemessenen Werte divergierten von der wahren ^{14}C -Konzentration um mehrere Prozent.

Normale Proben die eine chemische Aufbereitung durchlaufen haben, sind immer

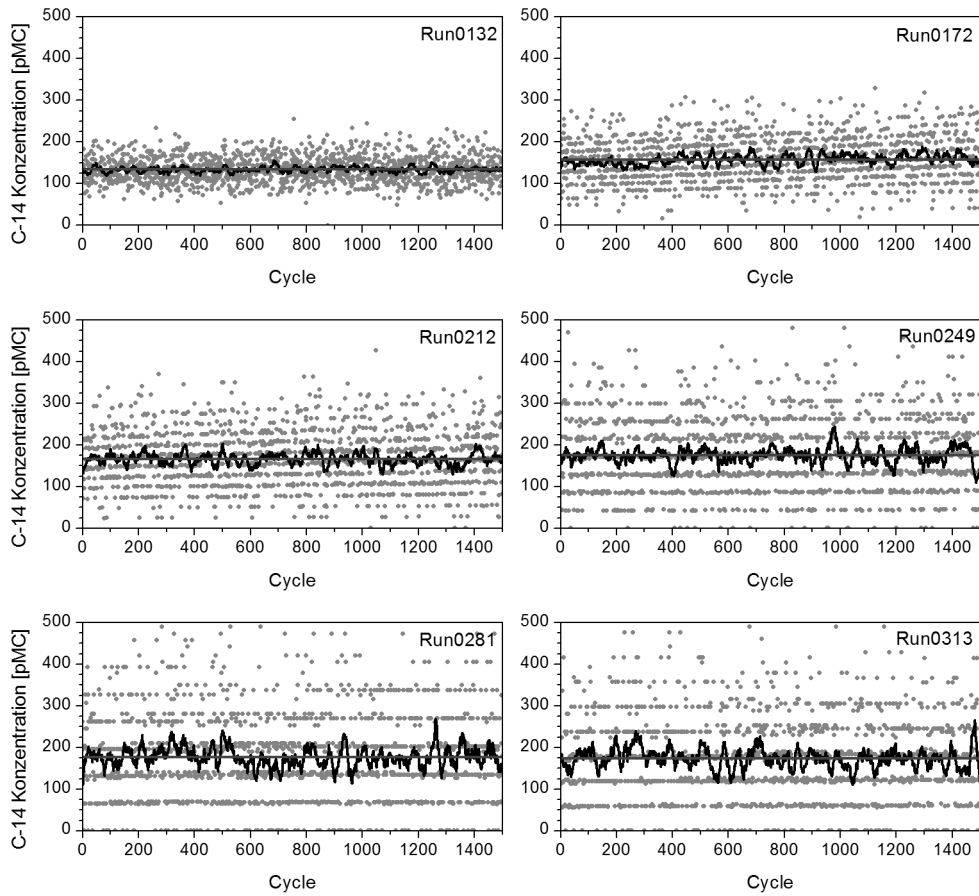


Abbildung 4.1.: Darstellung der ^{14}C -Konzentration für jeden Cycle bei der Probe *S6*.

4. Datenauswertung und Resultate

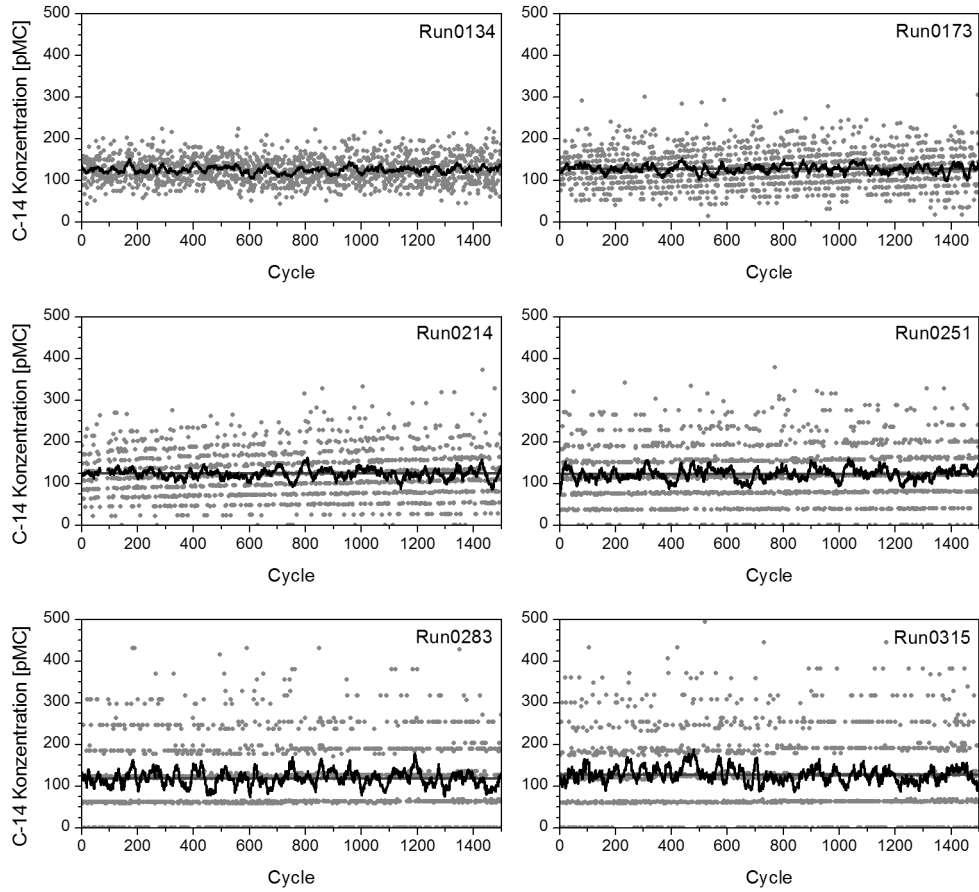


Abbildung 4.2.: Darstellung der ^{14}C -Konzentration für jeden Cycle bei der Probe S8.

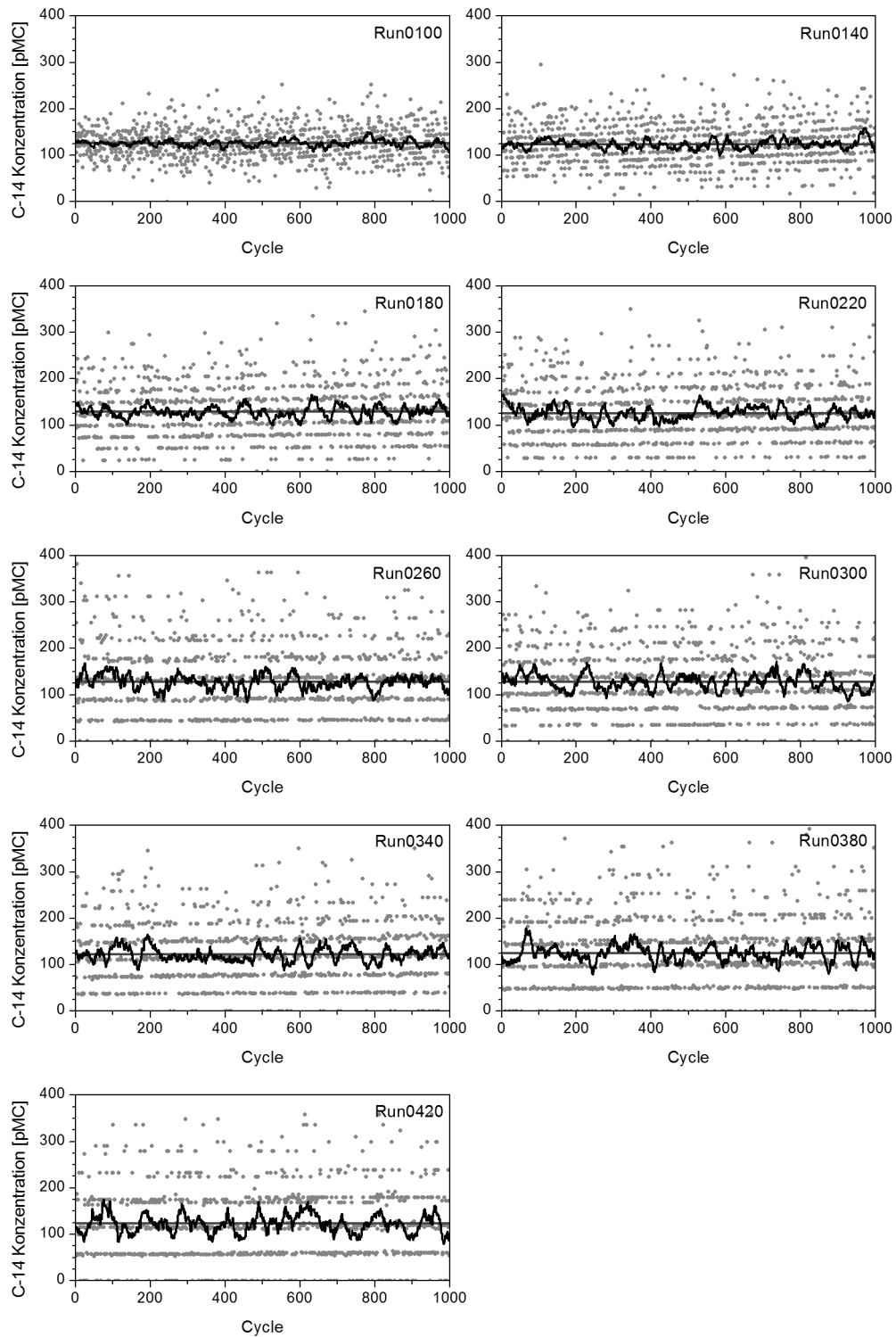


Abbildung 4.3.: Darstellung der ^{14}C -Konzentration für jeden Cycle bei der Probe S10.

4. Datenauswertung und Resultate

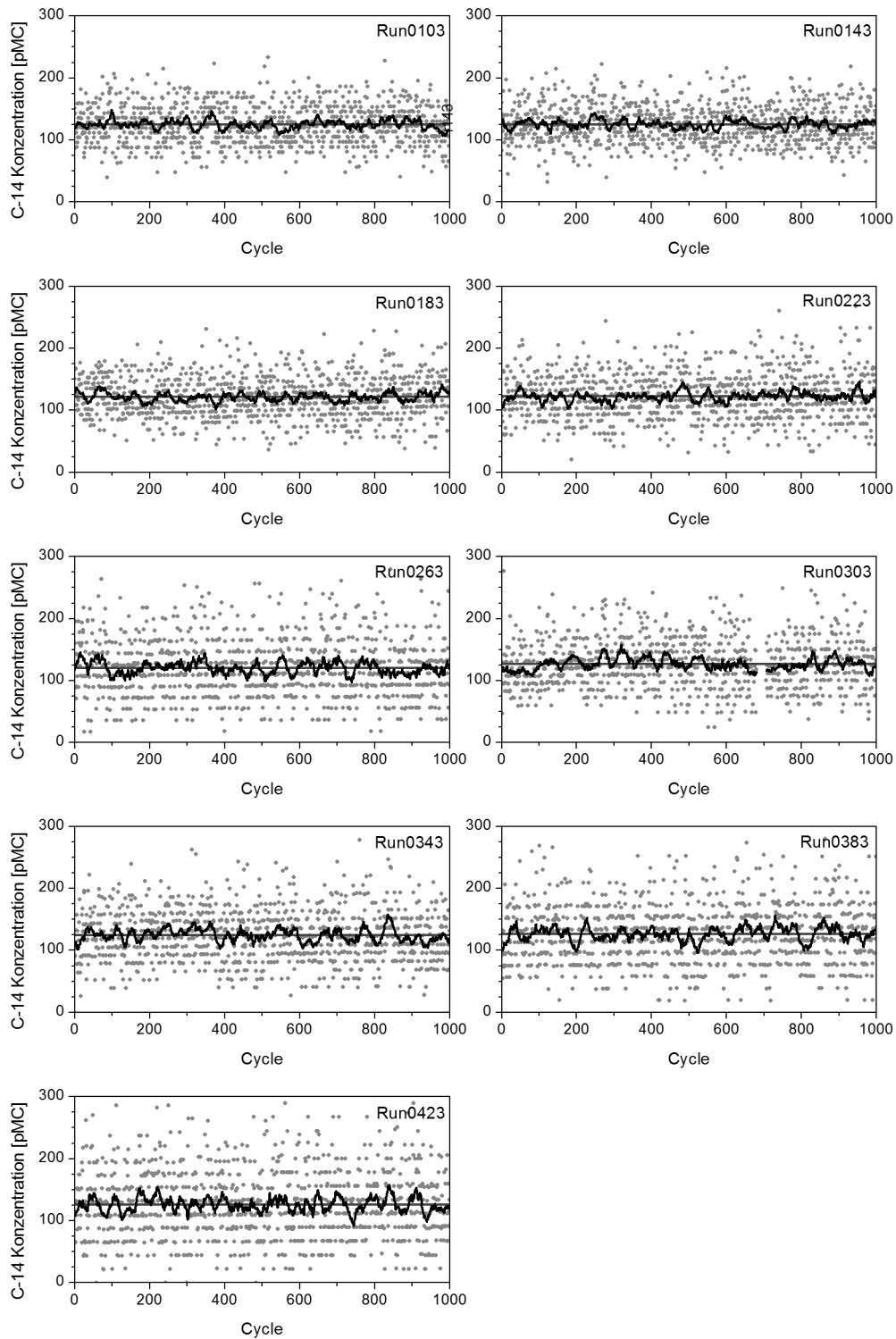


Abbildung 4.4.: Darstellung der ^{14}C -Konzentration für jeden Cycle bei der Probe S13.

durch die Bosch-Reaktion mit Eisen (oder einen anderen Katalysator) gestreckt. Für diese Probenart wurde gezeigt, dass die Probenherstellung reproduzierbar ist. Ob diese Reproduzierbarkeit auch für reine Graphitproben gilt, ist noch zu zeigen.

4.3.4. Diskussion

Die Streuung zwischen Runs liegt im Erwartungsbereich von 0–3%. Hingegen ist die durchschnittliche Streuung zwischen den Turns von $S_{zt} = 4.0\%$ höher als erwartet. Mit zunehmender Turnanzahl nimmt der Einfluss der Streuung auf das Endergebnis stetig ab. Zusätzlich gibt es vier weitere Proben (S_6 , S_8 , S_{10} und S_{13}), die eine deutlich höhere Streuung zwischen den Turns als die restlichen Proben aufweisen. Grundsätzlich ist die Ursache für diese Streuung entweder im Material M_2 oder in der Probenherstellung bzw. Anlage zu suchen. Für die vier divergierenden Proben konnte gezeigt werden, dass eine Korrelation zwischen dem gemessenen Ionenstrom und der Streuung zwischen den Turns besteht.

Jedoch kann diese Aussage nicht für die anderen Proben verallgemeinert werden. Da die Messung bereits abgeschlossen ist, können nachträglich keine weiteren Erklärungen für die Ursache der Streuung gefunden werden. Keine der drei möglichen Ursachen, inhomogenes Material, anlagenbedingte Streuung oder Probenherstellung, kann ausgeschlossen oder als die alleinige Ursache bestimmt werden.

4.4. Bestimmung des pMC-Gehalts

Rozanski et al. (1992) entwickelten ein mehrstufiges Verfahren um die Daten des Laborvergleichs 1990 auszuwerten. Die verwendeten Vergleichsmaterialien waren designiert als Sekundärstandards und Ziel war es diese Materialien mit Mittelwert und dazugehörigem Standardfehler zu charakterisieren. Dazu wurde ein dreistufiges Verfahren entwickelt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist zum einen, dass es robust gegen zufällige Ausreißer ist. Zum anderen ist es eine akzeptierte Auswertungsmethode in der Radiokohlenstoffdatierung.

Erster Durchgang: Der erste Schritt dient dazu alle Ausreißer zu identifizieren. Das untere bzw. obere Quartil wird bezeichnet als H_L (*lower*) bzw. H_U (*upper*). Werte welche entweder $H_L - 3.0 \cdot (H_U - H_L)$ unterschreiten oder $H_U + 3.0 \cdot (H_U - H_L)$ überschreiten, werden als Ausreißer betrachtet und für die weitere Auswertung entfernt. Im Anschluss wird als vorläufiger Mittelwert der Medianwert H_M verwendet. Im

4. Datenauswertung und Resultate

Falle von weiteren Ausreißern sollte dieser Wert stabil genug sein um das Endergebnis nicht zu verfälschen.

Zweiter Durchgang: Im zweiten Durchgang wird jede Probe auf $|\frac{x_i - H_M}{s_i}| < 2$ getestet, wobei x_i die ^{14}C -Konzentration für die i -te Probe ist und s_i der dazugehörige Fehler. In diesem Test werden Werte, die einen zu kleinen Fehler haben, verworfen. Dies ist insbesondere wichtig, wenn verschiedene Labors die Daten bereitstellen, denn im letzten Schritt wird mit den Fehler gewichtet und ein zu kleiner Fehler würde das Endergebnis stark verzerren. In unserem Fall wurden alle Proben in der gleichen Einrichtung gemessen. Jedoch können wir Rückschlüsse auf die Reproduzierbarkeit von Messergebnissen ziehen. Statistisch müssen 95.4% der Messwerte innerhalb von 2σ liegen, natürlich nur unter der Annahme, dass das Material homogen ist.

Dritter Durchgang: Im dritten und letzten Schritt werden der Mittelwert und Standardabweichung berechnet. Der Mittelwert $\bar{x}$ wird mittels des Schätzers für den Mittelwert eruiert, als Gewicht wird $\omega_i = 1/s_i^2$ verwendet. Die Standardabweichung wird mit dem *estimated standard error* (ese) angegeben, es gilt: $ese(\bar{x}) = \sqrt{\frac{n-1}{n}} \cdot S_{ext}$.

Bemerkungen: Alle nicht verworfenen Proben werden zusätzlich auf ihre Homogenität überprüft, unter Verwendung des von Wilson and Ward (1981) vorgeschlagenen χ^2 -Tests. Dabei wird folgende Testfunktion verwendet:

$$T_{[1,n]} = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{s_i^2}$$

Die Funktion $T_{[1,n]}$ ist näherungsweise Chi-Quadrat-verteilt mit $(n - 1)$ Freiheitsgraden. Die Hypothese, dass die Gruppe von Resultaten homogen ist, muss mit einem Signifikanzniveau von 5% verworfen werden, wenn $T_{[1,n]}$ größer ist als $\chi_{n-1,0.95}$.

Des Weiteren können im zweiten Durchgang verschieden strenge Kriterien verwendet werden. Rozanski et al. (1992) schlugen ein strengeres Kriterium, $|\frac{x_i - H_M}{s_i}| < 1$, und ein weniger strenges, $|\frac{x_i - H_M}{s_i}| < 3$, vor.

4.4.1. Probenweise Auswertung

Die in 4.3.2 erhaltenen ^{14}C -Konzentrationsmittelwerte und die größere Unsicherheit (S_{ext} oder S_{int}) werden für die Auswertung herangezogen. Alle Werte und Berechnungen sind in der Tabelle 4.4 dargestellt. Im ersten Schritt erhalten wir $H_L = 125.08 \text{ pMC}$ und $H_U = 125.87 \text{ pMC}$. Somit ist das untere Limit 122.68 pMC und das obere Limit 128.27 pMC . Alle Werte die unter bzw. über dem Grenzwert liegen, werden als

Ausreißer betrachtet und für die weiteren Berechnungen nicht mehr berücksichtigt. In unserem Fall liegt nur Probe *S6* außerhalb dieser Grenzen. Der nun erhaltene Medianwert beträgt $H_M = 125.50$ pMC. Bei jeder Probe wird getestet ob $|\frac{x_i - H_M}{s_i}| < 2$ ist, die Resultate können der Tabelle 4.4 entnommen werden. Es ist ersichtlich, dass nur die Probe *S21* diesen Test nicht besteht (und folglich bei den weiteren Berechnungen nicht berücksichtigt wird). Wir erhalten den gewichteten Mittelwert $\bar{x} = 125.51$ pMC. Die geschätzte Standardabweichung ist $ese(\bar{x}) = 0.075$ pMC ($= \sqrt{\frac{21}{22}} S_{ext}$). Für die interne Unsicherheit erhalten wir $S_{int} = 0.090$ pMC.

Anmerkungen: Der Homogenitätstest ergab $T_{[1,22]} = 15.31$, $\chi^2_{[21,0.95]} = 32.67$. Es ist $T_{[1,22]} < \chi^2_{[21,0.95]}$, somit muss die Hypothese, dass die Resultate einer homogenen Grundgesamtheit entstammen, nicht verworfen werden. Im zweiten Durchgang kann auch gegen das weniger strenge Kriterium $|\frac{x_i - H_M}{s_i}| < 3$ getestet werden, dann erhält man: $\bar{x} = 125.43$ pMC, $ese(\bar{x}) = 0.072$ pMC und $T_{[1,23]} < \chi^2_{[22,0.95]}$ mit $T_{[1,23]} = 16.031$, $\chi^2_{[22,0.95]} = 33.92$. Falls gegen das strengere Kriterium $|\frac{x_i - H_M}{s_i}| < 1$ getestet wird $\bar{x} = 125.50$ pMC, $ese(\bar{x}) = 0.050$ pMC und $T_{[1,17]} < \chi^2_{[16,0.95]}$ mit $T_{[1,17]} = 5.28$, $\chi^2_{[16,0.95]} = 27.59$. Durch die Anwendung eines strengeren oder weniger strengen Testkriteriums ändert sich der erhaltene Mittelwert nur geringfügig.

4.4.2. Auswertung per Turn

Anstatt der Einzelprobenwerte können auch die in jedem Turn erhaltenen ^{14}C -Konzentrationen für die Endauswertung verwendet werden. Das hat den Vorteil, dass alle 223 Werte einer Qualitätskontrolle unterzogen werden. Die Werte und alle Berechnungen sind im Anhang A.3 dargestellt. Wir erhalten $H_L = 124.71$ pMC und $H_U = 126.28$ pMC, somit erhalten wir für das untere Limit 119.99 pMC und für das obere Limit 131.00 pMC. Es fällt auf, dass wieder alle Werte von Probe *S6* exkludiert werden. Weiters wird ein Turn von Probe *S8* durch das untere Limit ausgeschlossen. Der Median ist $H_M = 125.49$ pMC. Im nächsten Schritt wird wieder gegen $|\frac{x_i - H_M}{s_i}| < 2$ getestet. Von 216 Werten (im 2. Durchgang) bestehen 14 den Test nicht (6.5%). Laut Statistik wird erwartet, dass 5% diesen Test nicht bestehen, wenn es eine ideale Messung (d.h. ohne Streuungen) ist. Die erhaltenen Werte stehen im Einklang mit den Erkenntnissen aus 4.3.2. Der gewichtete Mittelwert ist $\bar{x} = 125.47$ pMC, mit $ese(\bar{x}) = 0.066$ pMC und einer internen Unsicherheit $S_{int} = 0.075$ pMC. Die Werte wurden nach dem zweiten Auswertungsschritt wieder auf Homogenität überprüft, es gilt $T_{[1,202]} < \chi^2_{[201,0.95]}$ mit: $T_{[1,202]} = 154.43$ und $\chi^2_{[201,0.95]} = 235.08$. Es kann auch hier

Tabelle 4.4.: Probenweise Bestimmung der ^{14}C -Konzentration

Probe	pMC-Gehalt [pMC]	max. Unsicherheit [pMC]	2. Durchgang	Beitrag zum Endergebnis [%]
S13	124.26	± 1.76	0.7	0.3
S8	124.66	± 5.66	0.2	0.03
S7	124.72	± 0.75	1.0	1.4
S21	124.80	± 0.26	2.7	
S20	124.87	± 0.33	1.9	7.5
S16	125.05	± 0.55	0.8	2.6
S9	125.10	± 0.54	0.7	2.7
S12	125.14	± 0.68	0.5	1.7
S11	125.18	± 0.44	0.8	4.3
S1	125.35	± 0.39	0.4	5.2
S18	125.38	± 0.25	0.5	12.9
S17	125.51	± 0.26	0.0	12.3
S22	125.51	± 0.34	0.0	7.1
S10	125.55	± 1.70	0.0	0.3
S2	125.56	± 0.38	0.1	5.6
S5	125.69	± 0.40	0.5	5.1
S24	125.69	± 0.29	0.6	9.4
S14	125.86	± 0.44	0.8	4.2
S19	125.89	± 0.36	1.1	6.1
S23	125.93	± 0.52	0.8	3.0
S4	125.93	± 0.78	0.5	1.3
S15	126.10	± 0.42	1.4	4.6
S3	126.32	± 0.57	1.4	2.4
S6	163.85	± 108.18		

angenommen werden, dass die einzelnen Messwerte einer homogenen Grundgesamtheit entstammen.

4.4.3. Standardabweichung

Nachdem die Frage, ob es inhomogene Regionen im Material gibt oder nicht, nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte, muss dieser Umstand in der Probenunsicherheit berücksichtigt werden. Bei beiden Auswertungen (probenweise und per Turn) erhält man eine geringere Standardabweichung als die Streuung zwischen den Turns ist. Um dieser Unsicherheit Rechnung zu tragen erscheint es sinnvoll die Gesamtunsicherheit für das Material *M2* mit $S_{zt} = 4.0\%$ abzuschätzen.

4.4.4. Diskussion

Beide Auswertungen liefern ähnliche Ergebnisse, $\bar{x} = 125.51(8)$ pMC (probenweise) und $\bar{x} = 125.47(7)$ pMC (per Turn), welche jeweils innerhalb der Standardabweichung liegen. Unabhängig welche Standardabweichung gewählt wird, sie ist immer $< 1\%$. Jedoch konnte die Frage, ob das Material *M2* homogen oder inhomogen sei, nicht endgültig geklärt werden. Es gibt eine Streuung zwischen den Turns von $S_{zt} = 4.0\%$, wobei die Ursache nicht zweifelsfrei bestimmt werden konnte. Bis zum gegenteiligen Beweis muss die Ursache im Material angenommen werden. In diesem Fall wird die gesamte Unsicherheit für das Material *M2* durch $S_{zt} = 4.0\%$, ($= 0.50$ pMC), nach unten begrenzt. Zwar nimmt der Einfluss der Unsicherheit auf die Gesamtunsicherheit einer Probe mit steigender Turnanzahl stetig ab, die steht jedoch im Widerspruch zu einem (für jede beliebige Probenmenge) homogenen Material. Unter diesem Aspekt kann die Auswertungsmethode vernachlässigt werden und es gilt: $\bar{x} = 125.5(5)$ pMC.

Rozanskis Auswertungsmethode ist optimiert um die besten Resultate aus vielen verschiedenen Einzelmessungen, von verschiedenen Forschungsgruppen mit unterschiedlichen Datierungsmethoden, zu erhalten. Dies führt zu zusätzlichen Streuungen in den Daten, die dafür nicht bei der Auswertung zusätzlich berücksichtigt werden müssen. Weiters stellt sich bei einem Laborvergleich immer die Frage, wie vertrauenswürdig die eingereichten Daten sind, insbesondere ob alle Labors bei ihrer Fehlerrechnung systematische Unsicherheiten berücksichtigen und sich dies in den angegebenen Unsicherheiten widerspiegelt. Das gewichtete Mittel verwendet den Kehrwert der Varianz, ein unrealistisch kleiner Fehler würde die Resultate verzerren, da diese übergewichtete Probe überproportional großen Einfluss auf das Gesamtergebnis hätte.

Wir haben die Messungen nur an einer Anlage durchgeführt, welche reproduzierbare Messergebnisse liefert. Jedoch konnte bei unseren Proben eine Streuung zwi-

4. Datenauswertung und Resultate

schen den Turns $S_{zt} = 4\text{‰}$ beobachtet werden, deren Ursache nicht zu bestimmen ist (4.3.4). Aus diesem Grund ist der Einsatz einer objektiven Datenfilterung notwendig und gerechtfertigt. Der große Vorteil der gewählten Auswertungsmethode liegt in der standardisierten Prozedur um Ausreißer zu erkennen. Mit Hilfe objektiver Methoden wird entschieden, ob falsche Daten das Endergebnis signifikant verfälschen könnten oder nicht. Des weiteren ist dieses Verfahren bei ^{14}C -Datierungen anerkannt, denn es wurde für die Bestimmung der aktuellen Standardmaterialien verwendet.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Herstellung eines Standardmaterials für die Radiokohlenstoff-Datierung auf Basis von Graphit. Weil es keinen Graphit mit einer ^{14}C -Konzentration von 100 – 200 pMC gibt, wurde ein solcher mittels Neutronenaktivierung $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ am Atominstitut (Technische Universität Wien) hergestellt. Die Herausforderungen waren zum einen die inhomogene Neutronenflussdichte, zum anderen Stickstoffkontamination. Denn Stickstoff produziert über einen (N, p) -Spallationsprozess ebenfalls ^{14}C , welches jedoch nicht homogen im Material verteilt ist, sondern in inhomogenen Bereichen vorliegt.

Insgesamt wurden vier Materialien ($M1$, $M2$, $M4$ und $M5$) erfolgreich bestrahlt, die Untersuchungen fokussierten sich jedoch nur auf ein Material ($M2$). Dadurch konnten mehr Stichproben von diesem einen Material gemessen werden und die für die Auswertung notwendige hohe Zählstatistik wurde gewährleistet. Die Rohdaten der Messungen wurden auf Signaturen untersucht, die auf inhomogene Regionen schließen ließen. Solche wurden nicht gefunden, somit kann über das gesamte vermessene Probenmaterial folgende Aussage gemacht werden: Im Material $M2$ sind mit 95% Wahrscheinlichkeit weniger als 0.11 Regionen pro Milligramm Graphitpulver enthalten, welche als Bereiche mit abweichender ^{14}C -Konzentration zu klassifizieren sind (unter der Annahme, dass die inhomogenen Regionen poissonverteilt sind). Einzig und allein die Menge des insgesamt gemessenen Graphitpulvers ist für die Obergrenze verantwortlich.

Weiters wurden beide statistischen Unsicherheiten (Streuung zwischen Cycles/Turns) untersucht und mit Erfahrungswerten verglichen. Bei der Streuung zwischen Cycles konnten keine Auffälligkeiten festgestellt werden, jedoch erhielten wir eine durchschnittliche Streuung zwischen Turns von $S_{zt} = 4\%$. Eine Korrelation konnte zwischen der Graphitmenge und der ‘Streuung zwischen Turns’ innerhalb einer Probe beobachtet werden. Das lässt den Rückschluss zu, dass das Pressen der Probe (von reinem Graphitpulver) einen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Probe haben könnte.

Ob die Streuung zwischen Turns allein durch die Probenherstellung verursacht wurde, oder durch eine Inhomogenität im Material, konnte (im Nachhinein) mit dem gewählten Messverfahren nicht bestimmt werden und bedarf weiterer Nachforschungen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die ^{14}C -Konzentration wurde mit der Methode von Rozanski et al. (1992) bestimmt. Die Standardabweichung wurde mit $S_{zt} = 4\text{‰}$ angenommen. Falls das Material homogen ist, erhalten wir eine Standardabweichung $< 1\text{‰}$. Das Endergebnis für Material $M2$ ist:

^{14}C -Konzentrationsverhältnis: 125.(5) pMC

Danksagung

An erster Stelle danke ich Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Robin Golser, dass ich in seiner Forschungsgruppe meine Diplomarbeit schreiben konnte. In den letzten eineinhalb Jahren schuf er mir die Möglichkeit für diese spannende Arbeit.

Weiters möchte ich Ass.-Prof. Mag. Dr. Peter Steier und Dipl.-Ing. Dr. Johannes H. Sterba danken, ohne die meine Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Peter Steier hatte immer ein offenes Ohr für all meine Fragen, vor allem über AMS und VERA. Johannes H. Sterba von der Technischen Universität Wien ermöglichte und half mir die Bestrahlung am TRIGA Mark-II Reaktor durchzuführen. AR Ing. Ewald Friedl, Wolfgang Hieß, AR Dipl.-Ing. (FH) Johann Lukas und Gabriela Obstmayer von der Werkstatt leisteten einen bedeutenden Beitrag mit der Herstellung des Mischarms. OR Mag. Dr. Alfred Priller versuchte mich auf alle möglichen Probleme, welche auftreten könnten, mit kritischen Fragen aufmerksam zu machen.

Für die gute Arbeitsatmosphäre während meiner Arbeiten am VERA-Institut möchte ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern danken. Besonders Jakob Liebl und Klaus Mair, denn sie führten mich in die Arbeitsgruppe und die Labors ein.

Vor allem aber danke ich meiner Familie für die vielfältige Hilfe während meines gesamten Studiums und meiner Freundin Ania.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Thomas Wieninger

Geburtsdatum: 13. Mai 1986

Geburtsort: Oberpullendorf, Österreich

Staatsbürgerschaft: Österreich

Ausbildung

2005: Reifeprüfung (BRG Adolf-Pichler-Platz, Innsbruck)

2005-2007: Diplomstudium Physik (Universität Wien)

2007-2008: Auslandsdienst (Jüdisches Zentrum Oswiecim)

seit 2008: Diplomstudium Physik (Universität Wien)

Diplomarbeit: "Production of a Radiocarbon Reference Material for Accelerator Mass Spectrometry by Neutron Activation"

Tabellenverzeichnis

1.1. Datenblatt: ^{14}C -Referenzmaterialien	8
2.1. Verwendbarkeit der verschiedenen Kunststoffe	22
2.2. Resultate der 1. AMS-Messung	23
3.1. ^{14}C -Konzentrationen, 6. AMS-Messung	37
3.2. ^{14}C -Konzentrationen, 7. AMS-Messung	38
3.3. ^{14}C -Konzentrationen, 8. AMS-Messung	39
4.1. ^{14}C -Konzentration der Proben	48
4.2. ^{14}C -Ereignisse für jede Probe	49
4.3. Proben: S6, S8, S10 und S13	50
4.4. Bestimmung der ^{14}C -Konzentration	58
A.1. Zuordnung der Runs für die 6. AMS-Messung	77
A.2. Zuordnung der Runs für die 7. AMS-Messung	77
A.3. Zuordnung der Runs für die 8. AMS-Messung	78
A.4. Streuung zwischen Cycles für jeden Run der 6. AMS-Messung	79
A.5. Streuung zwischen Cycles für jeden Run der 7. AMS-Messung	80
A.6. Streuung zwischen Cycles für jeden Run der 8. AMS-Messung (Turn 1–11	81
A.7. Streuung zwischen Cycles für jeden Run der 8. AMS-Messung (Turn 12–14	82

Abbildungsverzeichnis

1.1.	VERA-Anlage	10
1.2.	Reaktor, vertikaler Querschnitt	13
1.3.	Reaktor, horizontaler Querschnitt	14
1.4.	Reaktorkern, schematische Darstellung	14
2.1.	Erster Entwurf für die Mischtrommel	19
2.2.	Oszillierender Quellenstrom	25
2.3.	^{14}C Hot-Spot	26
3.1.	Verpacken der Probe (Plastiksack)	29
3.2.	Mischarm, detailliert	30
3.3.	Mischarm in Verwendung	31
3.4.	Quarzgläserne Ampulle	32
3.5.	Einsatzbereite Bestrahlungspatrone	33
3.6.	^{14}C -Konzentrationen, 6. AMS-Messung	34
3.7.	^{14}C -Konzentrationen, 7. AMS-Messung	35
3.8.	^{14}C -Konzentrationen, 8. AMS-Messung	36
4.1.	^{14}C -Konzentration für S6	51
4.2.	^{14}C -Konzentration für S8	52
4.3.	^{14}C -Konzentration für S10	53
4.4.	^{14}C -Konzentration für S13	54

Literaturverzeichnis

- Alvarez, L. W. and Cornog, R. (1939). He^3 in helium. *Phys. Rev.*, 56:379–379.
- Böck, H. and Villa, M. (2005). Praktische Übungen am Reaktor. Script.
- Donahue, D., Linick, T., and Jull, A. J. (1990). Isotope-ratio and background corrections for accelerator mass spectrometry radiocarbon measurements. *Radiocarbon*, 32(2).
- ECGA, European Carbon and Graphite Association (2012). Graphite production & further processing. <http://www.carbonandgraphite.org/>.
- General Atomic, Mitarbeiterstab der General Atomic (1962). *Der TRIGA MARK II Reaktor des Atominstututs der Österreichischen Hochsulen in Wien*.
- Godwin, H. (1962). Half-life of radiocarbon. *Nature*, 195:984.
- Hogg, A., Higham, T., Robertson, S., Beukens, R., Kankainen, T., McCormac, F., van der Plicht, J., and Stuiver, M. (1995). Radiocarbon age assessment of a new, near background IAEA ^{14}C quality assurance material. *Radiocarbon*, 37(2).
- IAEA, International Atomic Energy Agency (1974). Handbook on nuclear activation cross-sections. Book, Vienna.
- Kutschera, W., Collon, P., Friedmann, H., Golser, R., Hille, P., Priller, A., Rom, W., Steier, P., Tagesen, S., Wallner, A., Wild, E., and Winkler, G. (1997). VERA: A new AMS facility in Vienna. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 123(1–4):47 – 50.
- Le, C., van der Plicht, J., and Groening, M. (1998). New ^{14}C reference materials with activities of 15 and 50 pMC. *Radiocarbon*, 40(1).
- Libby, W. F., Anderson, E. C., and Arnold, J. R. (1949). Age determination by radiocarbon content: World-wide assay of natural radiocarbon. *Science*, 109(2827):227–228.

- Mann, W. (1983). An international reference material for radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 25(2).
- Nelson, D. E., Korteling, R. G., and Stott, W. R. (1977). Carbon-14: Direct detection at natural concentrations. *Science*, 198(4316):507–508.
- Priller, A., Auer, M., Golser, R., Herschmann, A., Kutschera, W., Lukas, J., Steier, P., and Wallner, A. (2007). Ion source refinement at vera. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 259(1):94 – 99.
- Priller, A., Golser, R., Hille, P., Kutschera, W., Rom, W., Steier, P., Wallner, A., and Wild, E. (1997). First performance tests of vera. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 123(1–4):193 – 198.
- Priller, A., Melber, K., Forstner, O., Golser, R., Kutschera, W., Steier, P., and Wallner, A. (2010). The new injection beamline at vera. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(7–8):824 – 826.
- Puchegger, S., Rom, W., and Steier, P. (2000). Automated evaluation of ^{14}C ams measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172(1–4):274 – 280.
- Puchegger, S. N. (1998). *Entwicklung einer automatischen Auswertung von ^{14}C -Messungen am Vienna Environmental Research Accelerator*. Diplomarbeit, Universität Wien.
- Reimer, P., Baillie, M., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J., Blackwell, P., Ramsey, C., Buck, C., Burr, G., Edwards, R., Friedrich, M., Grootes, P., Guilderson, T., Hajdas, I., Heaton, T., Hogg, A., Hughen, K., Kaiser, K., Kromer, B., McCormac, F., Manning, S., Reimer, R., Richards, D., Southon, J., Talamo, S., Turney, C., van der Plicht, J., and Weyhenmeyer, C. (2009). Intcal09 and marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years cal bp. *Radiocarbon*, 51(4).
- Reimer, P., Brown, T., and Reimer, R. (2004). Discussion: Reporting and calibration of post-bomb ^{14}C data. *Radiocarbon*, 46(3).
- Rozanski, K., Stichler, W., Gonfiantini, R., Scott, E., Beukens, R., Kromer, B., and Plicht, J. (1992). The IAEA ^{14}C intercomparison exercise 1990. *Radiocarbon*, 34(3).

- Schneider, R., McNichol, A., Nadeau, M., and von Reden, K. (1995). Measurements of the Oxalic Acid II /Oxalic Acid I ratio as a quality control parameter at NOSAMS. *Radiocarbon*, 37(2).
- Scott, E. (2003). Section 1: The Fourth International Radiocarbon Intercomparison (FIRI). *Radiocarbon*, 45(2).
- Steier, P. (2000). *Exploring the limits of VERA : a universal facility for accelerator mass spectrometry*. Dissertation, Universität Wien.
- Stuiver, M. and Polach, H. (1977). Discussion; reporting of C-14 data. *Radiocarbon*, 19(3).
- Stuiver, M., Reimer, P., Bard, E., Beck, J., Burr, G., Hughen, K., Kromer, B., McCormac, G., van der Plicht, J., and Spurk, M. (1998). Intcal98 radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal bp. *Radiocarbon*, 40(3).
- Stuiver, M. and Robinson, S. W. (1974). University of washington geosecs north atlantic carbon-14 results. *Earth and Planetary Science Letters*, 23(1):87 – 90.
- Vockenhuber, C., Ahmad, I., Golser, R., Kutschera, W., Liechtenstein, V., Priller, A., Steier, P., and Winkler, S. (2003). Accelerator mass spectrometry of heavy long-lived radionuclides. *International Journal of Mass Spectrometry*, 223–224(0):713 – 732.
- Vogel, J. S., Southon, J. R., Nelson, D. E., and Brown, T. A. (1984). Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 5(2):289 – 293.
- Wagemans, J., Wagemans, C., Goeminne, G., and Geltenbort, P. (2000). Experimental determination of the $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ reaction cross section for thermal neutrons. *Phys. Rev. C*, 61.
- Wilson, S. R. and Ward, G. K. (1981). Evaluation and clustering of radiocarbon age determinations: Procedures and paradigms. *Archaeometry*, 23(1):19–39.

Anhang

A. Daten

A.1. Zur Probe gehörende Runs

Tabelle A.1.: Zuordnung der Runs für die 6. AMS-Messung

Turn	Probe (6. AMS-Messung)								
	<i>S1</i>	<i>S2</i>	<i>S3</i>	<i>S4</i>	<i>S5</i>	<i>S6</i>	<i>S7</i>	<i>S8</i>	<i>S9</i>
1	0081	0082	0083	0086	0089	0092	0093	0094	0097
2	0121	0122	0123	0126	0129	0132	0133	0134	0137
3	0161	0162	0163	0166	0169	0172	0173	0174	0177
4	0201	0202	0203	0206	0209	0212	0213	0214	0217
5	0238	0239	0240	0243	0246	0249	0250	0251	0254
6	0270	0271	0272	0275	0278	0281	0282	0283	0286
7	0302	0303	0304	0307	0310	0313	0314	0315	0318
8	0371	0372	0373	0376	0379	0382	0383	0384	0387
9	0411								

Tabelle A.2.: Zuordnung der Runs für die 7. AMS-Messung

Turn	Probe (7. AMS - Messung)						
	<i>S10</i>	<i>S11</i>	<i>S12</i>	<i>S13</i>	<i>S14</i>	<i>S15</i>	<i>S16</i>
1	0100	0101	0102	0103	0104	0105	0106
2	0140	0141	0142	0143	0144	0145	0146
3	0180	0181	0182	0183	0184	0185	0186
4	0220	0221	0222	0223	0224	0225	0226
5	0260	0261	0262	0263	0264	0265	0266
6	0300	0301	0302	0303	0304	0305	0306
7	0340	0341	0342	0343	0344	0345	0346
8	0380	0381	0382	0383	0384	0385	0386
9	0420	0421	0422	0423	0424	0425	0426

Tabelle A.3.: Zuordnung der Runs für die 8. AMS-Messung

Turn	Probe (8. AMS - Messung)							
	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24
1	0097	0098	0104	0110	0116	0122	0127	0132
2	0137	0138	0144	0150	0156	0162	0167	0172
3	0177	0178	0184	0190	0196	0202	0207	0212
4	0217	0218	0224	0230	0236	0242	0247	0252
5	0257	0258	0264	0270	0276	0282	0287	0292
6	0297	0298	0304	0310	0316	0322	0327	0332
7	0337	0338	0344	0350	0356	0362	0367	0372
8	0377	0378	0384	0390	0396	0402	0407	0412
9	0417	0418	0424	0430	0436	0442	0447	0452
10	0457	0458	0464	0470	0476	0482	0487	0492
11	0497	0498	0504					
12	0508	0509	0515	0521	0527	0533	0538	0543
13	0548	0549	0555	0561	0567	0573	0578	0583
14	0588	0589	0595	0601	0607	0613	0618	

A.2. S_e , S_{stat} und S_{zc}^2 für jeden Run

Tabelle A.4.: Streuung zwischen Cycles für jeden Run der 6. AMS-Messung

Turn	Unsicherheit	Probe (6. AMS-Messung)								
		S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9
2	S_e [%]	23.6	24.3	23.4	27.2	23.1	22.8	24.2	24.2	24.1
	S_{stat} [%]	23.5	24.1	23.9	26.2	24.0	23.1	24.2	24.4	24.5
	S_{zc}^2 [% ²]	3.2	12.3	-23.5	55.1	-38.5	-14.2	-2.2	-5.8	-20.0
3	S_e [%]	22.5	24.2	24.8	33.7	26.8	32.4	28.1	34.1	24.8
	S_{stat} [%]	22.8	24.0	25.2	33.8	26.7	33.9	27.4	34.4	24.9
	S_{zc}^2 [% ²]	-13.4	7.5	-20.7	-7.6	5.8	-94.9	39.5	-20.6	-6.9
4	S_e [%]	24.8	23.4	25.3	33.6	25.1	39.7	30.1	46.1	27.0
	S_{stat} [%]	24.5	23.4	24.8	33.5	25.4	39.4	30.2	44.6	27.2
	S_{zc}^2 [% ²]	14.1	-3.8	24.4	5.7	-16.7	19.1	-8.8	142.3	-13.8
5	S_e [%]	25.8	26.2	27.4	42.5	29.6	49.3	36.9	55.1	28.1
	S_{stat} [%]	26.2	26.1	28.3	42.1	30.4	49.9	38.1	56.4	28.5
	S_{zc}^2 [% ²]	-21.3	4.9	-50.5	33.1	-43.1	-54.1	-89.4	-147.2	-19.9
6	S_e [%]	32.5	29.8	32.6	45.4	33.3	61.5	48.7	74.3	33.4
	S_{stat} [%]	32.3	30.0	32.0	46.9	33.4	61.6	47.2	72.5	34.6
	S_{zc}^2 [% ²]	16.0	-15.0	35.4	-138.6	-7.1	-7.6	138.0	273.8	-81.8
7	S_e [%]	34.6	29.7	31.4	44.3	29.5	59.8	44.1	71.1	33.4
	S_{stat} [%]	34.6	30.1	31.9	43.0	29.8	59.0	45.0	69.8	33.3
	S_{zc}^2 [% ²]	1.0	-23.8	-30.2	116.1	-14.1	98.2	-79.3	180.0	7.5

Tabelle A.5.: Streuung zwischen Cycles für jeden Run der 7. AMS-Messung

Turn	Unsicherheit	Probe (7. AMS - Messung)						
		S_{10}	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{14}	S_{15}	S_{16}
1	$S_e[\%]$	26.7	24.4	24.6	25.1	23.6	23.9	25.2
	$S_{stat}[\%]$	26.5	23.7	24.1	25.3	23.5	23.5	25.3
	$S_{zc}^2[\%]^2$	9.8	33.7	21.4	-9.4	2.6	17.2	-8.4
2	$S_e[\%]$	35.6	21.9	21.0	24.1	20.0	21.9	24.0
	$S_{stat}[\%]$	35.4	21.3	20.8	23.3	20.1	21.6	24.6
	$S_{zc}^2[\%]^2$	16.1	28.9	7.8	39.6	-4.0	16.2	-28.3
3	$S_e[\%]$	45.9	22.4	21.2	26.9	20.1	20.5	28.2
	$S_{stat}[\%]$	44.8	22.8	21.7	27.3	20.4	20.6	27.8
	$S_{zc}^2[\%]^2$	101.9	-18.1	-19.8	-18.3	-11.9	-6.4	21.6
4	$S_e[\%]$	48.6	24.2	22.5	30.2	21.0	22.3	32.2
	$S_{stat}[\%]$	48.8	23.6	22.5	29.5	21.6	21.5	31.8
	$S_{zc}^2[\%]^2$	-21.8	31.7	-1.1	41.5	-24.7	35.2	23.1
5	$S_e[\%]$	60.4	31.1	29.1	39.0	28.6	27.5	41.8
	$S_{stat}[\%]$	59.2	29.9	29.4	39.0	29.9	26.6	40.9
	$S_{zc}^2[\%]^2$	144.1	74.2	-14.1	2.7	-74.5	48.7	68.8
6	$S_e[\%]$	53.8	24.4	24.7	30.9	25.6	20.7	36.5
	$S_{stat}[\%]$	52.5	23.9	24.8	31.0	25.4	21.4	35.4
	$S_{zc}^2[\%]^2$	130.5	26.0	-6.8	-6.8	11.4	-26.0	78.9
7	$S_e[\%]$	54.9	24.9	26.9	33.3	27.7	22.5	38.2
	$S_{stat}[\%]$	56.2	24.4	26.6	32.9	28.0	23.1	38.5
	$S_{zc}^2[\%]^2$	-143.9	26.0	14.8	26.8	-16.9	-27.0	-25.0
8	$S_e[\%]$	62.6	31.0	31.3	37.8	32.9	29.1	47.8
	$S_{stat}[\%]$	63.1	29.1	32.9	39.0	33.9	28.6	46.2
	$S_{zc}^2[\%]^2$	-71.4	114.9	-105.2	-89.2	-64.0	33.4	152.8
9	$S_e[\%]$	66.3	31.3	38.6	43.8	36.7	31.4	51.2
	$S_{stat}[\%]$	68.6	31.0	38.0	41.9	37.1	32.2	49.8
	$S_{zc}^2[\%]^2$	-306.1	23.7	46.7	165.1	-29.9	-50.1	138.5

Tabelle A.6.: Streuung zwischen Cycles für jeden Run der 8. AMS-Messung (Turn 1–11)

Turn	Unsicherheit	Probe (8. AMS - Messung)							
		S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24
1	$S_e[\%]$	19.7	22.0	21.4	23.0	20.7	21.6	22.0	22.7
	$S_{stat}[\%]$	19.3	21.5	21.5	22.4	20.9	22.0	22.2	22.3
	$S_{zc}^2[\%]^2$	15.5	22.3	-4.1	23.1	-11.6	-17.1	-11.9	17.8
2	$S_e[\%]$	22.0	21.5	22.1	21.8	20.6	20.5	20.9	22.5
	$S_{stat}[\%]$	20.8	22.4	21.7	21.8	20.5	21.0	20.9	22.1
	$S_{zc}^2[\%]^2$	49.6	-40.4	20.3	-2.1	4.7	-22.9	-0.8	16.1
3	$S_e[\%]$	20.9	22.2	21.6	22.4	21.5	21.1	21.5	23.7
	$S_{stat}[\%]$	20.7	22.1	21.7	22.0	21.3	21.0	21.4	23.4
	$S_{zc}^2[\%]^2$	8.1	1.0	-2.6	17.7	8.3	3.6	7.0	16.2
4	$S_e[\%]$	21.3	22.1	22.3	23.9	23.2	22.6	23.5	22.9
	$S_{stat}[\%]$	21.6	22.0	22.2	23.8	23.3	22.1	22.6	22.8
	$S_{zc}^2[\%]^2$	-12.3	4.5	5.8	5.7	-4.5	25.8	41.3	1.1
5	$S_e[\%]$	21.9	21.5	21.3	21.7	21.1	20.5	20.7	21.4
	$S_{stat}[\%]$	21.5	21.7	21.6	21.5	21.2	20.5	20.2	20.9
	$S_{zc}^2[\%]^2$	21.2	-12.3	-13.9	6.6	-0.9	0.2	21.8	22.3
6	$S_e[\%]$	20.4	20.9	20.7	21.3	19.9	20.2	20.8	21.4
	$S_{stat}[\%]$	20.4	20.7	20.3	20.6	20.8	20.7	20.8	21.0
	$S_{zc}^2[\%]^2$	-0.7	5.6	13.0	31.5	-37.7	-18.9	1.1	14.0
7	$S_e[\%]$	20.7	20.2	20.3	21.2	21.8	20.8	19.5	21.1
	$S_{stat}[\%]$	20.2	20.0	20.5	20.9	20.9	20.4	20.1	20.3
	$S_{zc}^2[\%]^2$	18.1	9.0	-7.1	11.9	39.0	15.5	-21.9	31.9
8	$S_e[\%]$	20.5	20.3	20.5	21.0	20.9	20.1	19.8	20.1
	$S_{stat}[\%]$	20.9	20.3	20.6	20.6	20.6	20.0	19.8	20.2
	$S_{zc}^2[\%]^2$	-18.5	0.7	-4.6	14.9	10.2	3.7	0.7	-5.1
9	$S_e[\%]$	20.9	20.6	20.6	20.9	20.3	20.1	20.1	20.2
	$S_{stat}[\%]$	20.8	20.0	20.4	20.6	20.7	20.1	20.1	20.7
	$S_{zc}^2[\%]^2$	3.0	24.0	8.1	11.8	-12.7	0.7	1.8	-24.0
	$S_e[\%]$	21.5	20.1	20.4	20.8	21.0	20.1	19.5	19.6
10	$S_{stat}[\%]$	21.8	20.3	20.3	20.2	20.2	20.4	20.1	20.2
	$S_{zc}^2[\%]^2$	-14.7	-10.0	4.2	24.9	32.1	-9.1	-25.9	-23.0
	$S_e[\%]$	23.7	20.1	20.6					
11	$S_{stat}[\%]$	21.9	20.1	20.6					
	$S_{zc}^2[\%]^2$	82.4	1.4	0.2					

Tabelle A.7.: Streuung zwischen Cycles für jeden Run der 8. AMS-Messung (Turn 12–14)

Turn	Unsicherheit	Probe (8. AMS - Messung)							
		S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24
12	$S_e[\%]$	22.8	19.2	19.3	19.9	20.4	19.4	20.6	20.2
	$S_{stat}[\%]$	22.7	19.3	19.7	20.1	20.9	20.1	19.8	20.3
	$S_{zc}^2[\%^2]$	5.1	-5.5	-17.0	-7.8	-21.8	-25.1	31.0	-1.8
13	$S_e[\%]$	22.7	19.4	20.4	20.6	19.7	18.8	19.0	20.0
	$S_{stat}[\%]$	23.1	19.1	19.5	20.8	20.3	19.1	19.9	20.2
	$S_{zc}^2[\%^2]$	-18.3	11.6	36.0	-9.0	-23.9	-10.6	-34.0	-5.6
14	$S_e[\%]$	23.7	19.2	21.0	22.3	21.5	20.7	19.9	
	$S_{stat}[\%]$	23.5	18.9	20.8	21.9	21.1	19.8	19.7	
	$S_{zc}^2[\%^2]$	13.7	11.4	11.3	16.8	17.7	34.0	4.6	

A.3. Auswertung per Turn

Probe – Turn – ^{14}C -Konzentration – Unsicherheit – 2. Durchgang (vgl. S. 56)

S8	6	118.72	2.34	2.9	S19	14	124.49	0.94	1.1
S13	5	120.56	1.67	3.0	S16	3	124.52	1.35	0.7
S13	3	121.45	1.28	3.2	S11	9	124.56	1.46	0.6
S10	7	122.09	2.25	1.5	S21	7	124.56	0.96	1.0
S13	4	122.21	1.39	2.4	S21	10	124.56	0.94	1.0
S7	7	122.63	1.50	1.9	S16	2	124.58	1.22	0.7
S22	10	122.63	0.90	3.2	S7	5	124.60	1.31	0.7
S8	5	122.79	1.83	1.5	S9	6	124.61	1.21	0.7
S20	5	122.85	0.94	2.8	S17	8	124.67	0.92	0.9
S10	9	123.02	2.69	0.9	S23	10	124.68	0.90	0.9
S12	4	123.03	1.16	2.1	S7	4	124.68	1.12	0.7
S20	3	123.18	0.96	2.4	S12	6	124.69	1.24	0.6
S21	9	123.31	0.91	2.4	S19	13	124.69	0.92	0.9
S12	1	123.35	1.23	1.7	S22	9	124.71	0.92	0.9
S11	4	123.45	1.22	1.7	S22	7	124.71	0.93	0.8
S4	6	123.52	1.55	1.3	S18	8	124.73	0.93	0.8
S8	4	123.56	1.59	1.2	S3	2	124.74	0.94	0.8
S9	7	123.57	1.20	1.6	S20	2	124.78	0.96	0.7
S21	5	123.65	0.94	2.0	S23	4	124.80	1.00	0.7
S19	4	123.66	0.96	1.9	S15	7	124.81	1.18	0.6
S10	2	123.75	1.59	1.1	S5	4	124.81	0.99	0.7
S21	3	123.76	0.94	1.8	S20	8	124.85	0.94	0.7
S18	3	123.81	0.96	1.8	S2	5	124.85	1.01	0.6
S17	2	123.81	0.96	1.8	S18	13	124.86	0.90	0.7
S14	7	123.85	1.33	1.2	S18	11	124.86	0.92	0.7
S18	9	123.97	0.92	1.7	S19	3	124.87	0.95	0.7
S24	6	124.02	0.94	1.6	S18	14	124.87	0.90	0.7
S21	4	124.04	0.98	1.5	S2	2	124.87	0.96	0.6
S20	10	124.06	0.93	1.5	S21	12	124.91	0.92	0.6
S16	8	124.15	2.03	0.7	S21	8	124.95	0.94	0.6
S20	1	124.15	0.98	1.4	S21	14	124.95	0.95	0.6
S7	3	124.22	1.06	1.2	S11	2	124.95	1.16	0.5
S24	2	124.25	0.97	1.3	S11	3	124.97	1.18	0.4
S1	7	124.29	1.26	1.0	S15	8	124.97	1.39	0.4
S12	5	124.32	1.38	0.8	S22	14	125.00	0.93	0.5
S9	5	124.34	1.06	1.1	S2	6	125.02	1.11	0.4
S16	7	124.36	1.69	0.7	S23	14	125.03	0.91	0.5
S17	11	124.37	1.00	1.1	S10	8	125.05	2.59	0.2
S17	1	124.37	0.90	1.2	S20	6	125.07	0.95	0.4
S11	1	124.40	1.23	0.9	S5	5	125.08	1.11	0.4
S23	1	124.40	0.96	1.1	S16	1	125.09	1.26	0.3
S13	7	124.44	1.52	0.7	S18	6	125.10	0.94	0.4

A. Daten

S1	2	125.12	0.95	0.4	S18	10	125.81	0.92	0.3
S20	14	125.13	0.97	0.4	S9	4	125.81	1.04	0.3
S1	3	125.15	0.92	0.4	S19	10	125.81	0.93	0.3
S13	1	125.15	1.26	0.3	S24	5	125.87	0.96	0.4
S16	6	125.17	1.64	0.2	S22	4	125.89	0.98	0.4
S23	5	125.26	0.94	0.2	S15	1	125.89	1.23	0.3
S17	3	125.26	0.94	0.2	S11	5	125.90	1.48	0.3
S13	2	125.26	1.23	0.2	S3	4	125.90	1.00	0.4
S22	3	125.27	0.94	0.2	S13	9	125.91	1.91	0.2
S24	3	125.28	1.01	0.2	S18	4	125.93	0.97	0.4
S15	2	125.28	1.17	0.2	S5	7	125.93	1.11	0.4
S1	4	125.28	0.98	0.2	S12	8	125.95	1.47	0.3
S22	1	125.28	0.95	0.2	S12	9	125.96	1.72	0.3
S12	3	125.29	1.14	0.2	S20	13	126.01	0.94	0.6
S17	14	125.32	1.01	0.2	S24	8	126.05	0.93	0.6
S11	8	125.32	1.45	0.1	S5	2	126.06	0.94	0.6
S14	4	125.33	1.14	0.1	S14	6	126.08	1.29	0.5
S17	4	125.33	0.95	0.2	S21	13	126.09	0.92	0.6
S24	12	125.36	0.92	0.1	S17	13	126.11	0.99	0.6
S18	12	125.37	0.90	0.1	S22	2	126.12	0.94	0.7
S20	7	125.37	0.95	0.1	S22	13	126.12	0.90	0.7
S2	7	125.37	1.11	0.1	S12	2	126.13	1.14	0.6
S5	6	125.38	1.22	0.1	S23	9	126.13	0.93	0.7
S20	12	125.39	0.92	0.1	S19	1	126.14	0.96	0.7
S24	13	125.49	0.92	0.0	S14	2	126.14	1.12	0.6
S7	2	125.50	0.97	0.0	S23	6	126.14	0.94	0.7
S9	3	125.50	0.98	0.0	S4	3	126.15	1.23	0.5
S3	5	125.50	1.05	0.0	S24	10	126.15	0.92	0.7
S19	8	125.54	0.94	0.0	S19	7	126.17	0.93	0.7
S4	5	125.56	1.49	0.0	S22	12	126.19	0.91	0.8
S16	5	125.58	1.83	0.0	S18	1	126.19	0.97	0.7
S14	1	125.59	1.22	0.1	S17	12	126.19	0.99	0.7
S21	2	125.59	0.93	0.1	S23	13	126.23	0.90	0.8
S24	9	125.61	0.92	0.1	S8	2	126.24	0.97	0.8
S24	1	125.64	0.99	0.1	S4	4	126.25	1.24	0.6
S14	3	125.65	1.12	0.1	S14	5	126.25	1.38	0.5
S23	3	125.66	0.96	0.2	S10	1	126.25	1.32	0.6
S21	6	125.66	0.92	0.2	S17	6	126.28	0.94	0.8
S16	9	125.68	2.18	0.1	S14	9	126.31	1.66	0.5
S1	5	125.69	1.01	0.2	S16	4	126.31	1.50	0.5
S20	4	125.71	1.01	0.2	S11	6	126.31	1.25	0.7
S23	12	125.73	0.93	0.3	S21	1	126.33	0.94	0.9
S19	11	125.74	0.94	0.3	S18	2	126.34	0.96	0.9
S17	9	125.76	0.94	0.3	S22	8	126.38	0.93	1.0
S10	4	125.81	2.08	0.2	S15	5	126.40	1.37	0.7

A.3. Auswertung per Turn

S4	2	126.41	1.06	0.9	S18	5	127.00	0.96	1.6
S13	8	126.47	1.70	0.6	S19	6	127.08	0.95	1.7
S18	7	126.47	0.93	1.1	S15	9	127.20	1.49	1.1
S2	3	126.47	0.97	1.0	S15	6	127.20	1.15	1.5
S15	3	126.50	1.13	0.9	S3	7	127.22	1.18	1.5
S17	10	126.50	0.96	1.1	S12	7	127.50	1.34	1.5
S22	5	126.53	0.94	1.1	S14	8	127.51	1.54	1.3
S19	12	126.53	0.91	1.1	S19	5	127.51	0.97	2.1
S17	7	126.53	0.94	1.1	S10	6	127.52	2.31	0.9
S1	6	126.56	1.21	0.9	S19	2	127.63	0.99	2.2
S17	5	126.56	0.98	1.1	S24	4	127.72	1.00	2.2
S3	3	126.59	0.99	1.1	S4	7	127.72	1.57	1.4
S23	7	126.60	0.92	1.2	S10	5	127.97	2.57	1.0
S15	4	126.62	1.19	1.0	S3	6	127.99	1.22	2.0
S19	9	126.64	0.94	1.2	S8	7	128.06	2.42	1.1
S7	6	126.70	1.69	0.7	S10	3	128.48	2.03	1.5
S23	8	126.72	0.92	1.3	S8	3	128.56	1.27	2.4
S22	6	126.73	0.93	1.3	S23	2	129.74	0.98	4.3
S20	9	126.74	0.95	1.3	S6	2	133.89	0.99	8.5
S11	7	126.74	1.27	1.0	S6	3	157.84	1.50	21.6
S2	4	126.78	0.95	1.3	S6	4	166.16	1.86	21.9
S9	2	126.79	0.97	1.3	S6	7	173.12	2.79	17.1
S5	3	126.86	1.05	1.3	S6	5	175.02	2.37	20.9
S13	6	126.89	1.48	0.9	S6	6	177.08	2.92	17.6
S24	7	126.91	0.96	1.5					

B. Homogenitätsprüfung

B.1. 6. AMS-Messung

Für alle Runs aus Tabelle A.1 erhalten wir das dasselbe Resultat. Aus diesem Grund sind immer nur die ersten drei Ausgaben exenplarisch dargestellt.

Hot-Spots

run0081.txt	beendet , es wurden keine Hot-Spots gefunden .
run0082.txt	beendet , es wurden keine Hot-Spots gefunden .
run0083.txt	beendet , es wurden keine Hot-Spots gefunden .

Bereiche erhöhter ¹⁴C-Konzentration

run0081.txt	beendet , keine erhöhten C-14 Konz. gefunden
run0082.txt	beendet , keine erhöhten C-14 Konz. gefunden
run0083.txt	beendet , keine erhöhten C-14 Konz. gefunden

Bereiche über- und unterdurchschnittlicher ¹⁴C-Konzentration

run0081.txt	beendet , keine überd./unterd. C-14 Konz.
run0082.txt	beendet , keine überd./unterd. C-14 Konz.
run0083.txt	beendet , keine überd./unterd. C-14 Konz.

B.2. 7. AMS-Messung

Für alle Runs aus Tabelle A.2 erhalten wir das dasselbe Resultat. Aus diesem Grund sind immer nur die ersten drei Ausgaben exenplarisch dargestellt.

Hot-Spots

run0100.txt	beendet , es wurden keine Hot-Spots gefunden .
run0101.txt	beendet , es wurden keine Hot-Spots gefunden .
run0102.txt	beendet , es wurden keine Hot-Spots gefunden .

Bereiche erhöhter ¹⁴C-Konzentration

run0100.txt	beendet, keine erhöhten C-14 Konz. gefunden
run0101.txt	beendet, keine erhöhten C-14 Konz. gefunden
run0102.txt	beendet, keine erhöhten C-14 Konz. gefunden

Bereiche über- und unterdurchschnittlicher ¹⁴C-Konzentration

run0100.txt	beendet, keine überd./unterd. C-14 Konz.
run0101.txt	beendet, keine überd./unterd. C-14 Konz.
run0102.txt	beendet, keine überd./unterd. C-14 Konz.

B.3. 8. AMS-Messung

Für alle Runs aus Tabelle A.3 erhalten wir das dasselbe Resultat. Aus diesem Grund sind immer nur die ersten drei Ausgaben exemplarisch dargestellt.

Hot-Spots

run0097.txt	beendet, es wurden keine Hot-Spots gefunden.
run0098.txt	beendet, es wurden keine Hot-Spots gefunden.
run0104.txt	beendet, es wurden keine Hot-Spots gefunden.

Bereiche erhöhter ¹⁴C-Konzentration

run0097.txt	beendet, keine erhöhten C-14 Konz. gefunden
run0098.txt	beendet, keine erhöhten C-14 Konz. gefunden
run0104.txt	beendet, keine erhöhten C-14 Konz. gefunden

Bereiche über- und unterdurchschnittlicher ¹⁴C-Konzentration

run0097.txt	beendet, keine überd./unterd. C-14 Konz.
run0098.txt	beendet, keine überd./unterd. C-14 Konz.
run0104.txt	beendet, keine überd./unterd. C-14 Konz.

C. Quellcode

C.1. Funktionsdokumentation des Auswertungsprogramms

Die Auswertung ist modular aufgebaut. Das zentrale Steuerungsskript(Auswertung-.au3) ist mit AutoIt3 geschrieben. Es startet folgende in C++ geschriebene Programme:

- runs.exe
- 14C.exe
- pMC.exe
- eiratio.exe
- peak.exe
- peak10.exe
- peak30.exe

Programname: runs.exe

Funktion: Abschätzung der Runanzahl, Löschung einer vorhandenen *runs.txt* Datei

Aufruf: ohne Parameter

Benötigte Dateien: cathodes.log

Ausgabe: runs.txt, Inhalt: geschätzte Runanzahl

Programname: 14C.exe

Funktion: Zusammenfassen aller Ereignisse eines Cycles, welche a) im Wertebereich 2000-4000 liegen, b) außerhalb dieses Bereichs liegen

Aufruf: ohne Parameter

Benötigte Dateien: evt14C

Ausgabe: Daten14C.txt (Cycle, Ereignisse von a, Ereignisse von b)

Programname: pMC

Funktion: Berechnet für jeden Cycle den Zwischenwert $\frac{{}^{12}\text{C} \cdot {}^{14}\text{C} \cdot t}{({}^{13}\text{C})^2}$

Aufruf: ohne Parameter

Benötigte Dateien: Daten14C.txt, he12C, he13C

Ausgabe: results.txt (Cycle, Zwischenwert, Lebenszeit, ${}^{14}\text{C}$ -Counts, ${}^{12}\text{C}$ -Strom)

Programname: eiratio.exe

Funktion: Berechnet: äußere Unsicherheit (Wichtung ${}^{12}\text{C}$ -Strom), 2x innere Unsicherheit (Wichtung: a) $1/{}^{12}\text{C}$ -Strom und b) $1/{}^{14}\text{C}$ -Ereignisanzahl), Quadrat der Streuung zwischen Cycles, gesamten ${}^{12}\text{C}$ -Strom und Summe der ${}^{14}\text{C}$ -Ereignisanzahl eines Runs

Aufruf: evaluierende Datei (Cycle, Zwischenwert, Lebenszeit, ${}^{14}\text{C}$ -Counts, ${}^{12}\text{C}$ -Strom), optional Kathode

Benötigte Dateien: angegebene Datei

Ausgabe: eiratio.txt (datei, Kathode, Zwischenwert, e/i-Ratio, externer Unsicherheit, interner Unsicherheit (a), Cyclen), eiratio2.txt (datei, Kathode, Zwischenwert, externer Unsicherheit, interner Unsicherheit (b), Quadrat der Streuung zwischen Cycles), eiratio3.txt (Datei, Kathode, Summe der ${}^{14}\text{C}$ -Ereignisanzahl) und eiratio-strom.txt (Datei, Kathode, gesamte ${}^{12}\text{C}$ -Strom)

Programname: peak.exe

Funktion: Überprüfung der Rohdaten auf Peaks (Peak: Zwischenwert 3 folgende Cycles > Mittelwert + 3 Sigma)

Aufruf: Run????.txt, Mittelwert, Sigma in Prozent, Cycles

Benötigte Dateien: Run????.txt

Ausgabe: peak-log.log

Programname: peak10.exe

Funktion: Überprüfung der Rohdaten auf Peaks (Peak: Zwischenwert 10 folgende Cycles > Mittelwert + Sigma)

Aufruf: Run????.txt, Mittelwert, Sigma in Prozent, Cycles

Benötigte Dateien: Run????.txt

Ausgabe: peak10-log.log

Programname: peak30.exe

Funktion: Überprüfung der Rohdaten auf Peaks (Peak: Zwischenwert 30 folgende Cycles < oder > Mittelwert)

Aufruf: Run????.txt, Mittelwert

Benötigte Dateien: Run????.txt

Ausgabe: peak30-log.log

Programname: ScatR.exe

Funktion: Berechnung der Streuung zwischen Cycles

Aufruf: ohne Parameter

Benötigte Dateien: eiratio.txt

Ausgabe: ScatR.txt (run????.txt, cat??, Zwischenwert, Scattering inter Cycle[%])

C.2. Funktionstest

Die Funktionalität der Programme wurde mit Hilfe der 3. AMS-Messung demonstriert. Nachdem bekannt ist, dass das Material Hot-Spots, Bereiche erhöhter ^{14}C -Konzentration und Bereiche mit über- und unterdurchschnittlicher ^{14}C -Konzentration hat, ist es gut für einen Funktionstest geeignet. Für jeden Test werden exemplarisch 5 Runs gezeigt, die die funktionalität der Programme demonstrieren.

Funktionstest – 3. AMS-Messung: Hot-Spots

```
run0037.txt      beendet , es wurden keine Hot-Spots gefunden .
Peak gefunden:   run0038.txt 577
Peak gefunden:   run0038.txt 580
Peak gefunden:   run0038.txt 583
run0038.txt      beendet , gefundene Peaks: 3
Peak gefunden:   run0046.txt 31
run0046.txt      beendet , gefundene Peaks: 1
run0047.txt      beendet , es wurden keine Hot-Spots gefunden .
Peak gefunden:   run0081.txt 1341
Peak gefunden:   run0081.txt 1344
Peak gefunden:   run0081.txt 1347
run0081.txt      beendet , gefundene Peaks: 3
```

Funktionstest – 3. AMS-Messung: Bereiche mit erhöhter ^{14}C -Konzentration

```
run0036.txt      beendet , keine erhöhten C-14 Konz. gefunden
```

C. Quellcode

```
Peak gefunden:      run0037.txt 812
run0037.txt beendet, gefundene Peaks: 1
Peak gefunden:      run0038.txt 581
run0038.txt beendet, gefundene Peaks: 1
run0062.txt         beendet, keine erhöhten C-14 Konz. gefunden
Peak gefunden:      run0063.txt 407
Peak gefunden:      run0063.txt 417
Peak gefunden:      run0063.txt 429
Peak gefunden:      run0063.txt 439
run0063.txt beendet, gefundene Peaks: 4
```

Funktionstest – 3. AMS-Messung: Bereiche mit über- und unterdurchschnittlicher ¹⁴C-Konzentration

```
Peak gefunden:      run0047.txt 1025
run0047.txt beendet, gefundene Peaks: 1
run0048.txt         beendet, keine überd./unterd. C-14 Konz.
Peak gefunden:      run0052.txt 1286
Peak gefunden:      run0052.txt 1330
Peak gefunden:      run0052.txt 1381
run0052.txt beendet, gefundene Peaks: 3
run0092.txt         beendet, keine überd./unterd. C-14 Konz.
Peak gefunden:      run0107.txt 1161
run0107.txt beendet, gefundene Peaks: 1
```

C.3. Quellcode

Auswertung.au3

```
$Messung = InputBox("Messung", "Die Auszuwertende Messung: ")
$Path = @ScriptDir & "\ " & $Messung & "\Auswertung\"

DirCreate($Path)
DirCreate($Path & "runs")
FileDelete($Path)
FileDelete($Path & "runs")

RunWait(@COMSPEC & " /c copy *.exe .\" &
                                             $Messung & "\Auswertung\*.*)"
```

```

RunWait(@COMSPEC &" /c copy .\" & $Messung &
        "\cathodes.log ." & $Messung & "\Auswertung\*.*)"
RunWait("runs.exe", @ScriptDir & "\" &
        $Messung & "\Auswertung", @SW_HIDE)

$_ffile = FileOpen($Path & "\runs.txt")
$_imaxruns = FileRead($_ffile)
FileClose($_ffile)

$_fzuordnung = FileOpen($Path & "Zuordnung.txt", 1)

for $_irun = 0 to ($_imaxruns + 40) step +1
    for $_icat = 0 to 39 step +1
        $_scatxx = tw_cat($_icat)
        $_srunxx = tw_run($_irun)
        If FileExists(@ScriptDir & "\" & $Messung &
            "\" & $_scatxx & "\" & $_srunxx) = 1 then
            $_sPP = (@ScriptDir & "\" & $Messung &
                "\" & $_scatxx & "\" & $_srunxx)
            if (FileExists($_sPP & "\evt14C.gz")= 1
                AND FileExists($_sPP & "\he12C.gz")= 1 And
                FileExists($_sPP & "\he13C.gz")=1) then
                FileDelete(@ScriptDir & "\" & $Messung &
                    "\Auswertung\evt14C")
                FileDelete(@ScriptDir & "\" & $Messung &
                    "\Auswertung\evt14C.gz")
                FileDelete(@ScriptDir & "\" & $Messung &
                    "\Auswertung\he12C")
                FileDelete(@ScriptDir & "\" & $Messung &
                    "\Auswertung\he12C.gz")
                FileDelete(@ScriptDir & "\" & $Messung &
                    "\Auswertung\le12C")
                FileDelete(@ScriptDir & "\" & $Messung &
                    "\Auswertung\le12C.gz")
                FileDelete(@ScriptDir & "\" & $Messung &
                    "\Auswertung\he13C")
                FileDelete(@ScriptDir & "\" & $Messung &

```

```

                                "\Auswertung\he13C.gz")
FileDelete(@ScriptDir & "\" & $Messung &
                                "\Auswertung\le13C")
FileDelete(@ScriptDir & "\" & $Messung &
                                "\Auswertung\le13C.gz")
RunWait(@COMSPEC & " /c copy ." & $Messung &
        "\" & $_scatxx & "\" & $_srunxx & "*.gz ." &
        $Messung & "\Auswertung\*.\"", "", @SW_HIDE)
ShellExecuteWait("7z", " e ." & $Messung
        & "\Auswertung\*.gz -o.\" & $Messung &
        "\Auswertung\ ", "", "", @SW_HIDE)
RunWait("14C.exe", @ScriptDir & "\" &
        $Messung & "\Auswertung", @SW_HIDE)
RunWait("pMC.exe", @ScriptDir & "\" &
        $Messung & "\Auswertung", @SW_HIDE)
FileMove($Path & "results.txt", $Path &
        "runs\" & $_srunxx & ".txt", 1)
FileWriteLine($_fzuordnung, $_srunxx &
                                @TAB & $_scatxx)

    EndIf
EndIf
Next
Next
FileClose($_fzuordnung)

; EIRATIO
If FileExists($Path & "runs\") = 1 then
    FileCopy(@scriptdir & "\eiratio.exe", $Path &
                                "runs\eiratio.exe", 1)
    $_feiratio = FileOpen($Path & "Zuordnung.txt", 0)
    while 1
        $_seizeile = Filereadline($_feiratio)
        if @error = -1 then ExitLoop
        $_seirun = StringSplit($_seizeile, @tab)
        RunWait("eiratio.exe " & $_seirun[1] &
                ".txt " & $_seirun[2], $Path & "\runs", @SW_HIDE)
    WEnd

```

```

    FileClose($_feiratio)
EndIf

; PRÜFT AUF PEAKS
If FileExists($Path & "runs\") = 1 then
    FileCopy(@scriptdir & "\peak.exe",
              $Path & "runs\peak.exe", 1)
    $_fpeak = FileOpen($Path & "runs\feiratio.txt",0)
    while 1
        $_speakzeile = Filereadline($_fpeak)
        if @error = -1 then ExitLoop
        $_speak = StringSplit($_speakzeile, @tab)
        RunWait("peak.exe " & $_speak[1] & " " &
                 $_speak[3] & " " & $_speak[6] & " " &
                 $_speak[7], $Path & "runs", @SW_HIDE)
    WEnd
    FileClose($_fpeak)
EndIf

; PRÜFT AUF PEAKS10
If FileExists($Path & "runs\") = 1 then
    FileCopy(@scriptdir & "\peak10.exe",
              $Path & "runs\peak10.exe", 1)
    $_fpeak10 = FileOpen($Path & "runs\feiratio.txt",0)
    while 1
        $_speak10zeile = Filereadline($_fpeak10)
        if @error = -1 then ExitLoop
        $_speak10 = StringSplit($_speak10zeile, @tab)
        RunWait("peak10.exe " & $_speak10[1] & " " &
                 $_speak10[3] & " " & $_speak10[6] & " " &
                 $_speak10[7],
                 $Path & "runs", @SW_HIDE)
    WEnd
    FileClose($_fpeak10)
EndIf

; PRÜFT AUF PEAK30

```

C. Quellcode

```
If FileExists($Path & "runs\") = 1 then
    FileCopy(@scriptdir & "\peak30.exe",
              $Path & "runs\peak30.exe", 1)
    $_fpeak30 = FileOpen($Path & "runs\eiratio.txt",0)
    while 1
        $_speak30zeile = Filereadline($_fpeak30)
        if @error = -1 then ExitLoop
        $_speak30 = StringSplit($_speak30zeile, @tab)
        RunWait("peak30.exe " & $_speak30[1] & " " &
                 $_speak30[3] & " " & $_speak30[6] & " " &
                 $_speak30[7], $Path & "runs", @SW_HIDE)
    WEnd
    FileClose($_fpeak30)
EndIf

Func tw_run($_itw_run)
    if $_itw_run > 9999 Then
        MsgBox (64, "Error", "Fehlermeldung: Zu viele Runs")
    Else
        Local $i
        For $i = StringLen($_itw_run) to 3 Step -1
            $_itw_run = '0' & $_itw_run
        Next
        Return ("run" & $_itw_run)
    EndIf
    Return 9999
EndFunc

Func tw_cat($_itw_cat)
    if $_itw_cat > 40 Then
        MsgBox (64, "Error", "Fehlermeldung: Zu viele Runs")
    Else
        Local $i
        For $i = StringLen($_itw_cat) to 1 Step -1
            $_itw_cat = '0' & $_itw_cat
        Next
    EndIf
EndFunc
```

```

        Return ("cat" & $_itw_cat)
    EndIf
    Return 9999
EndFunc

```

runs.exe

```

#include <iostream>
#include<fstream>
#include<string>
#include <cstdlib>

using namespace std;

int main(){
    fstream _fcath;
    _fcath.open("cathodes.log", fstream::in);
    string _sc;
    int _ip = 0;
    int _iruns = 0;
    while(!_fcath.eof()){
        _fcath >> _sc;
        if (_sc == "cathode" && _ip ==3) _iruns ++;
        else if (_sc == "at" && _ip ==2) _ip++;
        else if (_sc == "arrive" && _ip ==1) _ip++;
        else if (_sc == "I" ) _ip = 1;
        else _ip =0;
    };
    system("del runs.txt");
    fstream _faus;
    _faus.open("Runs.txt", fstream::out);
    _faus << _iruns;
    _fcath.close();
    _faus.close();
    return 0;
};

```

14C.exe

C. Quellcode

```
#include <iostream>
#include<fstream>

using namespace std;

struct struckt14C{
    int c;
    int n;
    int e;
    int x1;
    int x2;
    int x3;
    int x4;
    char x;
};

int main(){
    // Umleitung der Fehlerausgabe
    std::ofstream _fcerr("14C-error.log",
                        fstream::app | fstream::ate);
    std::streambuf* _sbuferr = std::cerr.rdbuf();
    std::cerr.rdbuf(_fcerr.rdbuf());

    // Umleitung der Logausgaben
    std::ofstream _fclog("14C-log.log",
                        fstream::app | fstream::ate);
    std::streambuf* _sbuflog = std::clog.rdbuf();
    std::clog.rdbuf(_fclog.rdbuf());

    int _14Climits[2];
    _14Climits[0] = 2000;
    _14Climits[1] = 4000;
    struckt14C _14C;
    fstream _f14C;
    _f14C.open("evt14C", fstream::in );
    fstream _f14Cd;
    _f14Cd.open("Daten14C.txt", fstream::out );
```

```

if (!_f14C){
    cerr << "Datei konnte nicht geöffnet werden" << endl;
    clog << "Datei konnte nicht geöffnet werden" << endl;
}
else{
    int _hist[2];
    _hist[0]=0;
    _hist[1]=0;
    int _cycle = 0;
    while (1==1){
        _f14C >> _14C.c >> _14C.n >> _14C.e;
        while (1==1){
            _14C.x = _f14C.get();
            if (_14C.x == '\r' || _14C.x == '\n') break;
            if (_f14C.eof() == true) break;
        }
        if(_f14C.eof()==true) break;
        if(_cycle == _14C.c){
            if (_14Climits[0] < _14C.e &&
                _14Climits[1] > _14C.e) _hist[0] ++;
            else _hist[1] ++;
        }
        else if (_cycle < _14C.c){
            while(1==1){
                _f14Cd << _cycle << "\t" << _hist[0]
                    << "\t" << _hist[1] << endl;

                _cycle ++;
                _hist[0] = 0;
                _hist[1] = 0;
                if (_cycle == _14C.c) break;
            }
            if (_14Climits[0] < _14C.e &&
                _14Climits[1] > _14C.e) _hist[0] ++;
            else _hist[1] ++;
        }
    }
    else clog << "Fehler 734, in der

```

```

                                Datenauswertung. " << endl;
    }
    _f14Cd << _cycle << "\t" << _hist[0]
                                << "\t" << _hist[1] << endl;
};

    _f14C.close();
    _f14Cd.close();
    std::cerr.rdbuf(_sbuferr);
    std::clog.rdbuf(_sbuflog);
    _fcerr.close();
    _fclog.close();

    return 0;
}
```

pMC.exe

```

#include <iostream>
#include <fstream>
#include <string>

using namespace std;

struct struct12C{
int c;
int w1;
long double s;
};

struct struct14C{
int c;
int s;
int b;
};

struct structresult{
int c;
```

```

long double e;
long double z;
int t;
int c14;
long double c12;
};

int main(){
    // Umleitung der Fehlerausgabe
    std::ofstream _fcerr("pMC-error.log",
                        fstream::app | fstream::ate);
    std::streambuf* _sbuferr = std::cerr.rdbuf();
    std::cerr.rdbuf(_fcerr.rdbuf());

    // Umleitung der Logausgaben
    std::ofstream _fclog("pMC-log.log",
                        fstream::app | fstream::ate);
    std::streambuf* _sbuflog = std::clog.rdbuf();
    std::clog.rdbuf(_fclog.rdbuf());

    long int _imesszeit = 212500;
    int _itodzeit = 20;
    struct12C _12C;
    struct12C _13C;
    struct14C _14C;
    int _i;
    structresult _r;

    fstream _f12C;
    fstream _f13C;
    fstream _f14C;
    fstream _fresults;

    _f12C.open("he12C", fstream::in);
    _f13C.open("he13C", fstream::in);
    _f14C.open("Daten14C.txt", fstream::in);

```

```

_fresults.open("results.txt", fstream::out);

while(1==1){
    _f12C >> _12C.c >> _12C.w1 >> _12C.s;
    _f13C >> _13C.c >> _13C.w1 >> _13C.s;
    _f14C >> _14C.c >> _14C.s >> _14C.b;
    if(_f12C.eof()==true) break;
    if(_f13C.eof()==true) break;
    if(_f14C.eof()==true) break;
    // Filter für negative Ströme (dürfen nicht vorkommen)
    if (_12C.s < 0 || _13C.s < 0) {
        _fresults << _12C.c << "\t \t" << "0"
            << "\t \t" << "0" << "\t \t" << "0"
            << "\t \t" << "0" << endl;
        clog << _12C.c << " Negativer Strom" << endl;
    }
    // Filter für 13C/12C – Verhältnis (12C– Strom)
    else if (_12C.s < (_13C.s * 70)){
        _fresults << _12C.c << "\t \t" << "0"
            << "\t \t" << "0" << "\t \t" << _14C.s
            << "\t \t" << "0" << endl;
        clog << _12C.c << " Falsches
            Isotopenverhältnis , 12C < 13C * 80" << endl;
    }
    // Filter für 13C/12C – Verhältnis (13C – Strom)
    else if (_12C.s > (_13C.s * 120)){
        _fresults << _12C.c << "\t \t" << "0"
            << "\t \t" << "0" << "\t \t" << _14C.s
            << "\t \t" << "0" << endl;
        clog << _12C.c << " Falsches
            Isotopenverhältnis , 12C > 13C * 150" << endl;
    }
    // Filter für ein zu geringen 12C – Strom
    else if (_12C.s < 1.0e-6){
        _fresults << _12C.c << "\t \t" << "0"
            << "\t \t" << "0" << "\t \t" << _14C.s
            << "\t \t" << "0" << endl;
    }
}

```

```

        clog << _12C.c << " Zu geringer 12C-
                                Strom < 1.0e-8" << endl;
    }
    else if (_12C.c == _13C.c && _13C.c == _14C.c){
        _r.c = _12C.c;
        if (_14C.s * _itodzeit < _imesszeit){
            _r.t = _imesszeit - _14C.s * _itodzeit;
            _r.z = _13C.s * _13C.s * _r.t;
            _r.e = (_12C.s * _14C.s)/_r.z;
            _r.c14 = _14C.s;
            _r.c12 = _12C.s;
            _fresults << _r.c << "\t \t" << _r.e
                << "\t \t" << _r.t << "\t \t"
                < _r.c14 << "\t \t" << _r.c12 << endl;
        }
    }
    else if (_12C.c > _13C.c || _12C.c > _14C.c) {
        cerr << "Fehler 523: " << _12C.c << " " << endl;
        _i = 0;
        while (_i < 2){
            if (_12C.c > _14C.c) {
                _f14C >> _14C.c >> _14C.s >> _14C.b;
                _i = 0;
            }
            else _i++;
            if (_12C.c > _13C.c){
                _f13C >> _13C.c >> _13C.w1 >> _13C.s;
                _i=0;
            }
            else _i++;
            if(_f12C.eof()==true) break;
            if(_f13C.eof()==true) break;
            if(_f14C.eof()==true) break;
        }
    }
    else if (_13C.c > _12C.c || _13C.c > _14C.c) {
        cerr << "Fehler 524: " << _13C.c << " " << endl;
    }

```

```

    _i = 0;
    while ( _i < 2){
        if ( _13C.c > _12C.c) {
            _f12C >> _12C.c >> _12C.w1 >> _12C.s;
            _i = 0;
        }
        else _i++;
        if ( _13C.c > _14C.c){
            _f14C >> _14C.c >> _14C.s >> _14C.b;
            _i=0;
        }
        else _i++;
        if ( _f12C.eof()==true) break;
        if ( _f13C.eof()==true) break;
        if ( _f14C.eof()==true) break;
    }
}
else if ( _14C.c > _12C.c || _14C.c > _13C.c) {
    cerr << "Fehler 525: " << _14C.c << " " << endl;
    _i = 0;
    while ( _i < 2){
        if ( _14C.c > _12C.c) {
            _f12C >> _12C.c >> _12C.w1 >> _12C.s;
            _i = 0;
        }
        else _i++;
        if ( _14C.c > _13C.c){
            _f13C >> _13C.c >> _13C.w1 >> _13C.s;
            _i=0;
        }
        else _i++;
        if ( _f12C.eof()==true) break;
        if ( _f13C.eof()==true) break;
        if ( _f14C.eof()==true) break;
    }
}
else cerr << "Fehler 526" << endl;

```

```

    }

    _f12C.close();
    _f13C.close();
    _f14C.close();
    _fresults.close();
    std::cerr.rdbuf(_sbuferr);
    std::clog.rdbuf(_sbuflog);
    _fcerr.close();
    _fclog.close();
    return 0;
}

```

eiratio.exe

```

#include <iostream>
#include <fstream>
#include <string>
#include <cmath>

using namespace std;

struct structRunxx {
    int c;
    long double e;
    int t;
    int c14;
    long double c12;
};

struct structAuswertung{
    int ec;
    long double ee;
    long double ee2;
    long double c12;
    int ei;
    long double ei2;
};

```

```

int main(int argc, char* argv[]){
    // Umleitung der Fehlerausgabe
    std::ofstream _fcerr("eiratio-error.log",
                        fstream::app | fstream::ate);
    std::streambuf* _sbuferr = std::cerr.rdbuf();
    std::cerr.rdbuf(_fcerr.rdbuf());

    // Umleitung der Logausgaben in
    std::ofstream _fclog("eiratio-log.log",
                        fstream::app | fstream::ate);
    std::streambuf* _sbuflog = std::clog.rdbuf();
    std::clog.rdbuf(_fclog.rdbuf());

    if (argc <2) return 1;
    structRunxx _e;
    structAuswertung _a;
    fstream _frun;
    _frun.open(argv [1], fstream::in);
    if (!_frun) {cerr << argv[1]
                  << " konnte nicht geöffnet werden!" << endl;}
    else{
        _a.ec = 0;
        _a.ee = 0;
        _a.ee2 = 0;
        _a.c12 = 0;
        _a.ei = 0;
        _a.ei2 = 0;
        while (1==1){
            _frun >> _e.c >> _e.e >> _e.t >> _e.c14 >> _e.c12;
            if (_frun.eof()==true) break;
            if (_e.c12 != 0){
                _a.ec ++;
                _a.ee += _e.e * _e.c12;
                _a.ee2 += (_e.e *_e.e * _e.c12);
                _a.c12 += _e.c12;
                _a.ei += _e.c14;
            }
        }
    }
}

```

```

        if ( _e.c14 > 0) _a.ei2 +=
            ( _e.e * _e.c12 * _e.e* _e.c12/_e.c14 );
    }
}
long double _iquad;
long double _izwischen;
long double _extern; // relativ (Mittelwert)
long double _intern; //relativ (Mittelwert)
long double _ipmc;
long double _ldSzc2 = 0;    // Quadrat von Szc

if ( _a.ec < 3) cerr << "Zu wenig Cyclen" << endl;
else {
    _ipmc = _a.ee / _a.c12;
    _iquad = _a.ee * _a.ee;
    _iquad = _iquad / ( _a.c12 * _a.c12);
    _izwischen = _a.ee2 / _a.c12;
    _izwischen -= _iquad;
    _izwischen /= ( _a.ec - 1);
    _extern = sqrt(_izwischen);
    _extern *= _a.c12;
    _extern /= _a.ee;
    _intern = 1/sqrt(_a.ei);
    _izwischen = _extern / _intern;

    // Ausgabe der Messwerte
    fstream _feirun;
    _feirun.open("eiratio.txt",
                fstream::out|fstream::app | fstream::ate);
    _feirun << argv[1] << "\t ";
    if (argc >2) _feirun << argv [2] << "\t ";
    else _feirun << "CatXX \t ";
    _feirun << _ipmc << "\t " << _izwischen << "\t "
                << _extern << "\t " << _intern
                << "\t" << _a.ec << endl;
    _feirun.close();
}

```

```

// Ausgabe des Stroms
fstream _fstrom;
_fstrom.open("eiratio-strom.txt",
             fstream::out | fstream::app | fstream::ate);
_fstrom << argv[1] << "\t ";
if (argc > 2) _fstrom << argv[2] << " \t ";
else _fstrom << "CatXX \t ";
_fstrom << _a.c12 << endl;
_fstrom.close();

// Berechnung Szc
_a.ei2 = sqrt(_a.ei2);
_a.ei2 /= _a.ee;
_ldSzc2 = (_extern*_extern - _a.ei2 * _a.ei2)* _a.ec;
_extern *= sqrt(_a.ec);
_a.ei2 *= sqrt(_a.ec);

// Ausgabe der Messwerte 2
fstream _feirun2;
_feirun2.open("eiratio2.txt",
             fstream::out | fstream::app | fstream::ate);
_feirun2 << argv[1] << "\t ";
if (argc > 2) _feirun2 << argv[2] << "\t ";
else _feirun2 << "CatXX \t ";
_feirun2 << _ipmc << "\t " << _extern << "\t "
           << _a.ei2 << "\t " << _ldSzc2 << endl;
_feirun2.close();

// Ausgabe der C-14 Counts
fstream _feirun3;
_feirun3.open("eiratio3.txt",
             fstream::out | fstream::app | fstream::ate);
_feirun3 << argv[1] << "\t " << argv[2] << "\t "
           << _a.ei << endl;
_feirun3.close();
}

```

```

    }
    _frun.close();
    std::cerr.rdbuf(_sbuferr);
    std::clog.rdbuf(_sbuflog);
    _fcerr.close();
    _fclog.close();
    return 0;
};

```

peak.exe

```

#include <iostream>
#include <fstream>
#include <string>
#include <sstream>
#include <cmath>

using namespace std;

struct structRunxx {
    int c;
    long double e;
    int t;
    int c14;
    long double c12;
};

struct structAuswertung{
    int ec;
    long double ee;
    long double ee2;
    long double c12;
    int ei;
};

int main(int argc, char* argv[]){
    // Umleitung der Fehlerausgabe
    std::ofstream _fcerr("peak-error.log",

```

```

                                fstream::app | fstream::ate);
std::streambuf* _sbuferr = std::cerr.rdbuf();
std::cerr.rdbuf(_fcerr.rdbuf());

// Umleitung der Logausgaben
std::ofstream _fclog("peak-log.log",
                                fstream::app | fstream::ate);
std::streambuf* _sbuflog = std::clog.rdbuf();
std::clog.rdbuf(_fclog.rdbuf());

if (argc < 5) {
    cerr << "Zu wenig Paramter übergeben" << endl;
    return -1;
}

long double _imean;
long double _isigma;
long double _i3sigma;
int _icyclen;
int _i3s = 0;
int _ipeaks = 0;
structRunxx _a;
stringstream _srun1 (stringstream::in | stringstream::out);
stringstream _srun2 (stringstream::in | stringstream::out);
stringstream _srun3 (stringstream::in | stringstream::out);
_srun1 << argv[2];
_srun1 >> _imean;
_srun2 << argv[3];
_srun2 >> _isigma;
_srun3 << argv[4];
_srun3 >> _icyclen;
_i3sigma = _imean * _isigma;
_i3sigma = _i3sigma * 3 * sqrt(_icyclen);
_i3sigma += _imean;
fstream _frun;
_frun.open(argv[1], fstream::in);

```

```

while(1==1){
    _frun >> _a.c >> _a.e >> _a.t >> _a.c14 >> _a.c12;
    if(_frun.eof()==true) break;
    if (_a.c12 > 0){
        if (_a.e >= _i3sigma) {
            _i3s++;
            if (_i3s >= 3){
                clog << "Peak gefunden: \t"
                    << argv[1] << "\t" << _a.c << endl;
                _ipeaks ++;
                _i3s = 0;
            }
        }
        else _i3s = 0;
    }
}
if (_ipeaks == 0) clog << argv[1] << " \t beendet ,
    es wurden keine Hot-Spots gefunden." << endl;
else clog << argv[1] << "\t beendet ,
    gefundene Peaks: " << _ipeaks << endl;

_frun.close();
std::cerr.rdbuf(_sbuferr);
std::clog.rdbuf(_sbuflog);
_fcerr.close();
_fclog.close();
return 0;
};

```

peak10.exe

```

// ADAPDIERTER QUELLCODE VON PEAK
#include <iostream>
#include <fstream>
#include <string>
#include <sstream>
#include <cmath>

using namespace std;

```

```
struct structRunxx {
    int c;
    long double e;
    int t;
    int c14;
    long double c12;
};

struct structAuswertung{
    int ec;
    long double ee;
    long double ee2;
    long double c12;
    int ei;
};

int main(int argc, char* argv[]){
    // Umleitung der Fehlerausgabe
    std::ofstream _fcerr("peak10-error.log",
                        fstream::app | fstream::ate);
    std::streambuf* _sbuferr = std::cerr.rdbuf();
    std::cerr.rdbuf(_fcerr.rdbuf());

    // Umleitung der Logausgaben
    std::ofstream _fclog("peak10-log.log",
                        fstream::app | fstream::ate);
    std::streambuf* _sbuflog = std::clog.rdbuf();
    std::clog.rdbuf(_fclog.rdbuf());

    if (argc < 5) {
        cerr << "Zu wenig Paramter übergeben" << endl;
        return -1;
    }
    long double _imean;
    long double _isigma;
    long double _i3sigma;
```

```

int _icyclen;
int _i3s = 0;
int _ipeaks = 0;
structRunxx _a;

stringstream _srun1 (stringstream::in | stringstream::out);
stringstream _srun2 (stringstream::in | stringstream::out);
stringstream _srun3 (stringstream::in | stringstream::out);
_srun1 << argv[2];
_srun1 >> _imean;
_srun2 << argv[3];
_srun2 >> _isigma;
_srun3 << argv[4];
_srun3 >> _icyclen;
_i3sigma = _imean * _isigma;
_i3sigma = _i3sigma * sqrt(_icyclen);
_i3sigma += _imean;

fstream _frun;
_frun.open(argv[1], fstream::in);

while(1==1){
    _frun >> _a.c >> _a.e >> _a.t >> _a.c14 >> _a.c12;
    if(_frun.eof()==true) break;
    if (_a.c12 > 0){
        if (_a.e >= _i3sigma) {
            _i3s++;
            if (_i3s >= 10){
                clog << "Peak gefunden: \t"
                    argv[1] << "\t" << _a.c << endl;
                _ipeaks ++;
                _i3s = 0;
            }
        }
    }
    else _i3s = 0;
}
};

```

C. Quellcode

```
    if (_ipeaks == 0) clog << argv[1] << " \t beendet ,  
                        keine erhöhten C-14 Konz. gefunden" << endl;  
    else clog << argv[1] << "\t beendet ,  
                        gefundene Peaks: " << _ipeaks << endl;  
    _frun.close();  
    std::cerr.rdbuf(_sbuferr);  
    std::clog.rdbuf(_sbuflog);  
    _fcerr.close();  
    _fclog.close();  
    return 0;  
};
```

peak30.exe

```
// ADAPTIERTER QUELLCODE VON PEAK  
#include <iostream>  
#include <fstream>  
#include <string>  
#include <sstream>  
#include <cmath>  
  
using namespace std;  
  
struct structRunxx {  
    int c;  
    long double e;  
    int t;  
    int c14;  
    long double c12;  
};  
  
struct structAuswertung{  
    int ec;  
    long double ee;  
    long double ee2;  
    long double c12;  
    int ei;  
};
```

```

int main(int argc, char* argv[]){
    // Umleitung der Fehlerausgabe
    std::ofstream _fcerr("peak30-error.log",
                        fstream::app | fstream::ate);

    std::streambuf* _sbuferr = std::cerr.rdbuf();
    std::cerr.rdbuf(_fcerr.rdbuf());

    // Umleitung der Logausgaben
    std::ofstream _fclog("peak30-log.log",
                        fstream::app | fstream::ate);

    std::streambuf* _sbuflog = std::clog.rdbuf();
    std::clog.rdbuf(_fclog.rdbuf());

    if (argc < 3) {
        cerr << "Zu wenig Paramter übergeben" << endl;
        return -1;
    }

    long double _imean;
    int _i3s = 0;
    int _i3t = 0;
    int _ipeaks = 0;
    structRunxx _a;
    stringstream _srun1 (stringstream::in | stringstream::out);
    _srun1 << argv[2];
    _srun1 >> _imean;
    fstream _frun;
    _frun.open(argv[1], fstream::in);

    while(1==1){
        _frun >> _a.c >> _a.e >> _a.t >> _a.c14 >> _a.c12;
        if(_frun.eof()==true) break;
        if (_a.c12 > 0){
            if (_a.e >= _imean) {
                _i3s++;
                if (_i3s >= 30){

```

```

        clog << "Peak gefunden: \t"
                << argv[1] << "\t" << _a.c << endl;
        _ipeaks ++;
        _i3s = 0;
    }
}
else _i3s = 0;
}
if (_a.c12 > 0){
    if (_a.e <= _imean) {
        _i3t++;
        if (_i3t >= 30){
            clog << "Peak gefunden: \t" << argv[1]
                    << "\t" << _a.c << endl;

            _ipeaks ++;
            _i3t = 0;
        }
    }
    else _i3t = 0;
}
}
if (_ipeaks == 0) clog << argv[1] << " \t beendet ,
        keine überd./unterd. C-14 Konz." << endl;
else clog << argv[1] << "\t beendet , gefundene Peaks: "
        << _ipeaks << endl;

_frun.close();
std::cerr.rdbuf(_sbuferr);
std::clog.rdbuf(_sbuflog);
_fcerr.close();
_fclog.close();
return 0;
};

```