



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Zentralabteilung für Chemische Analysen

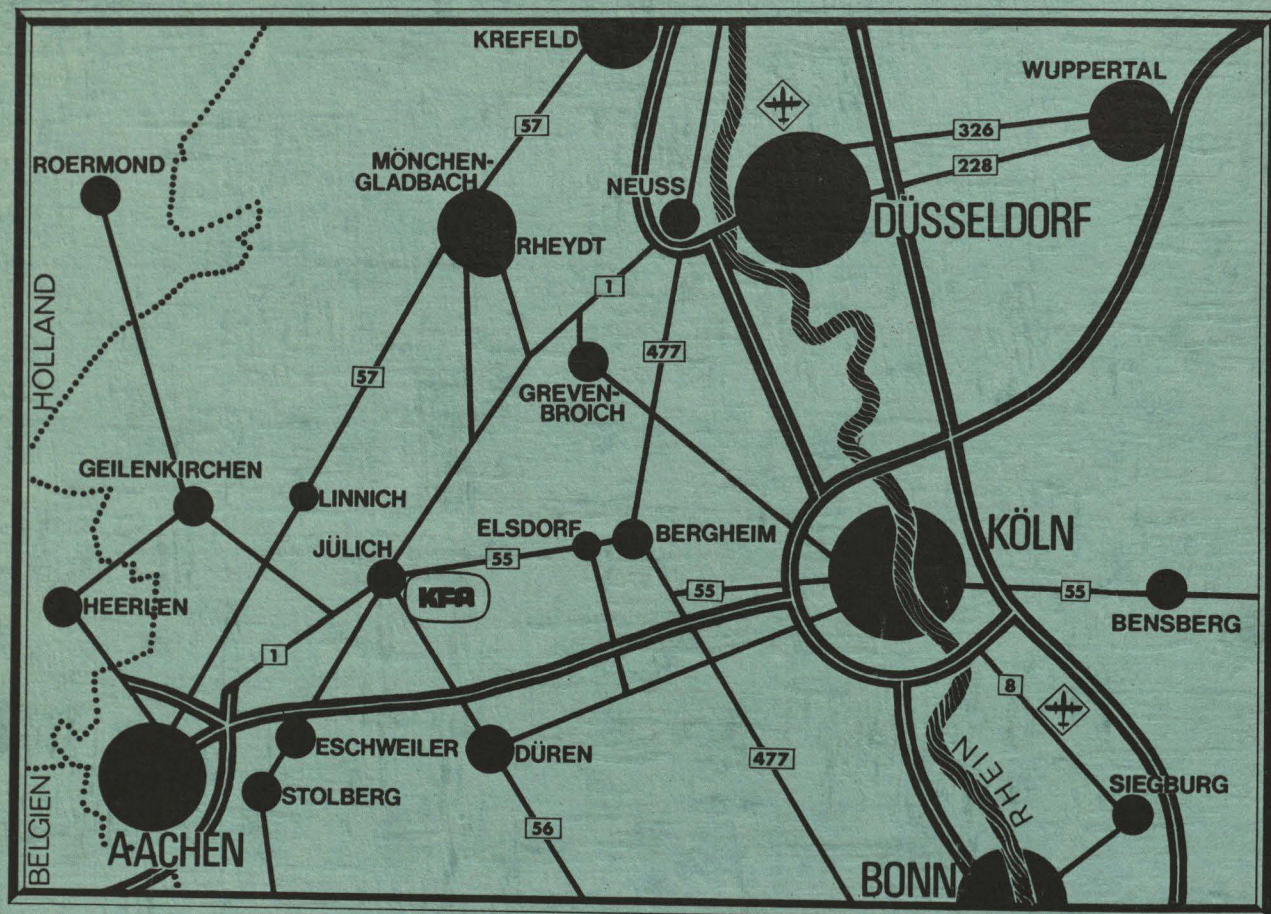
**Die Bestimmung von Vanadin, Chrom,
Mangan und Arsen in Titandioxid
durch Neutronenaktivierungsanalyse**

von

G. Erdtmann und O. Aboulwafa

Jül - 1170
Februar 1975

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1170
 Zentralabteilung für Chemische Analysen Jül - 1170

Dok.: Titanium Dioxide - Activation Analysis
 Vanadium Determination
 Chromium Determination
 Manganese Determination
 Arsenic Determination

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Die Bestimmung von Vanadin, Chrom, Mangan und Arsen in Titandioxid durch Neutronenaktivierungsanalyse

von

G. Erdtmann und O. Aboulwafa

Kurzfassung

Zur Bestimmung von Vanadin, Chrom, Mangan und Arsen in Titan-dioxid wurden verschiedene Verfahren der Neutronenaktivierungs-analyse eingesetzt.

Vanadin wurde nach einer Kurzzeitbestrahlung der flußsauren Aufschlußlösung extrahiert und über ^{52}V bestimmt. Zur Analyse von Chrom wird die Probe nach der Bestrahlung mit Kaliumbisul-fat aufgeschlossen, Chrom wird extrahiert und über ^{51}Cr be-stimmt. Mangan kann nach der Aktivierung ohne chemische Ab-trennung gemessen werden. Für Arsen ist vor allem eine saubere Abtrennung von dem in großem Überschuß vorhandenen Antimon er-forderlich. Sie wird mit einem neu entwickelten Säulenextraktions-verfahren ausgeführt, so daß ^{76}As ohne Störung gemessen werden kann.

Die Entwicklung der Verfahren und die Ausführung der Analysen werden beschrieben.

Summary

The Determination of Vanadium, Chromium, Manganese and Arsenic in Titanium Dioxide by Neutron Activation Analysis.

For the determination of vanadium, chromium, manganese and arsenic in titanium dioxide several different neutron activation analysis procedures have been employed.

Vanadium has been determined via ^{52}V after a short time irradiation of the hydrofluoric acid solution of titanium dioxide and extraction by N-benzoyl-N-phenylhydroxylamin. For the analysis of chromium the sample is dissolved in potassium disulfate, chromium is extracted and determined by γ -measurement of ^{51}Cr . Manganese can be measured by a γ -ray spectrometer after reactor irradiation without chemical separation. Arsenic has to be carefully separated, above all from antimony which is usually present in a large excess. This has been done by a newly developed column extraction procedure, so that ^{76}As can be measured without interference.

The development of the procedures and the completion of the analyses are fully described.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	5
1. Vanadin	7
2. Chrom	23
3. Mangan	26
4. Arsen	29
Literaturverzeichnis	59

Einleitung

Rohes Titandioxid, meist aus Ilmenit gewonnen, ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Titan, Titanverbindungen und titanhaltigen Materialien. Besonders reines Titandioxid wird für die Fabrikation von Farbpigmenten (Titanweiß), künstlichen Edelsteinen (Rutil) und elektrischen Isolatoren benötigt, da bestimmte Spurenelemente die gewünschten Eigenschaften (Reflexionsvermögen, Farbe) erheblich beeinflussen können. Die Bestimmung einiger Spurenelemente bereitet mit den herkömmlichen Analysemethoden Schwierigkeiten, so daß versucht werden sollte, einige besonders interessierende Elemente durch Neutronenaktivierungsanalyse zu bestimmen. Dieses Verfahren ist bereits früher von verschiedenen Autoren zur Untersuchung von Titan und Titandioxid eingesetzt worden. Schon 1956 hatten Brooksbank et al.¹⁾ einige Spurenelemente in Titan bestimmt. Eine Serie von Arbeiten von R. Neirinckx et al.²⁻⁶⁾ befaßt sich ebenfalls mit der Neutronenaktivierungsanalyse von Titan und Titandioxid.

In den vorliegenden Proben sollten Vanadin, Chrom, Mangan und Arsen bestimmt werden. Mangan ließ sich instrumentell bestimmen. Vanadin, Chrom und Arsen wurden einzeln nach Abtrennung der Radionuklide bestimmt.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Aktivierungsprodukte, die bei Reaktorbestrahlung von Titandioxid aus der Matrix, den zu bestimmenden Elementen sowie den hauptsächlichsten Verunreinigungen entstehen. In den folgenden Abschnitten werden die hier angewendeten Analyseverfahren, sowie einige bei der Entwicklung dieser Verfahren anfallende Ergebnisse beschrieben.

Tabelle 1 - Gamma-emittierende Aktivierungsprodukte von Titan, den zu bestimmenden Elementen Vanadin, Chrom, Mangan und Arsen und den hauptsächlichlichen Störelementen

	Elemente	Häufigkeit der Ausgangsnuklide	Aktivierungsreaktionen	Aktivierungsquerschnitte ^{a)}	Halbwertszeiten	Wichtige γ -Linien (Energie in MeV und Intensität) ^{d)}
Matrix	Titan	5.34 %	Ti-50(n, γ)Ti-51	0.14 b	5.79 min	0.3201 (95%), 0.928 (5%)
		7.95%	Ti-46(n,p)Sc-46	8.6 mb ^{b)}	83.9 d	0.889 (100%), 1.1205 (100%)
		7.75 %	Ti-47(n,p)Sc-47	18.2 mb ^{b)}	3.4 d	0.1594 (70)
		73.45 %	Ti-48(n,p)Sc-48	0.11 mb ^{b)}	1.82 d	0.9833 (100%), 1.0374 (98%), 1.3117 (100%)
		5.34 %	Ti-50(n,p)Sc-50	0.05 mb ^{c)}	1.72 min	0.523 (88%), 1.2103 (100%), 1.55371 (100%)
zu bestimmende Elemente	Vanadin	99.76 %	V-51(n, γ)V-52	4.5 b	3.76 min	1.434 (100%)
	Chrom	4.31 %	Cr-50(n, γ)Cr-51	13.5 b	27.8 d	0.3201
	Mangan	100 %	Mn-55(n, γ)Mn-56	13.3 b	2.576 h	0.846 (99%), 1.811 (30%), 2.1126 (15.5%)
	Arsen	100 %	As-75(n, γ)As-76	5.4 b	26.3 h	0.5591 (44.6%), 0.6571 (6,4%),
Störelemente	Natrium	100 %	Na-23(n, γ)Na-24	0.53 b	15.00 h	1.36855 (100%), 2.7541 (100%), 1.21625 (3.7%)
	Aluminium	100 %	Al-27(n, γ)Al-28	0.21 b	2.31 min	1.7788 (100%)
	Antimon	57.25 %	Sb-121(n, γ)Sb-122	6.8 b	2.8 d	0.5641 (63%)

a) Für ein Spaltneutronenspektrum. Wenn nichts anderes vermerkt ist, wurden die Werte dem Handbuch von R.C. Koch ⁷⁾ entnommen.

b) nach Deschuyter und Hoste ⁸⁾

c) nach Roy und Hawton ⁹⁾

d) nach Erdtmann und Soyka ¹⁰⁾

1. Vanadin

Dieses Element kann nur über das kurzlebige Nuklid ^{52}V bestimmt werden. In Gegenwart der Matrix Titan, die das ebenfalls kurzlebige Radionuklid ^{51}Ti liefert, ist eine instrumentelle Bestimmung im ppm-Bereich nicht möglich. Der übliche Weg einer Aktivierungsanalyse - Aufschluß der neutronenbestrahlten Probe und Abtrennung von Vanadin - stößt wegen der kurzen Halbwertszeit ebenfalls auf Schwierigkeiten. Daher haben z.B. Neirinckx et al.⁴⁾ Vanadin vor der Bestrahlung abgetrennt. Mit diesem Verfahren begibt man sich eines wesentlichen Vorteils der Aktivierungsanalyse: Während der Trennprozedur besteht das Risiko einer Kontamination der Analysenproben. Um dieses Risiko möglichst gering zu halten, entschieden wir uns, nur das Auflösen der Proben vor der Bestrahlung auszuführen und das Vanadin erst nach der Bestrahlung mit einem schnellen Verfahren abzutrennen. Die von Neirinckx et al.⁴⁾ angewendeten Trennverfahren waren hierfür zu langsam. Nach einigen Vorversuchen erwies sich schließlich die Extraktion des Vanadins mit Benzoylphenylhydroxylamin als am besten geeignet. Zunächst sollen die Ergebnisse der Vorversuche kurz skizziert werden.

1.1 Versuche zur instrumentellen Bestimmung von Vanadin

Ca. 1 g Titandioxid wurden in Polypropylenkapseln gefüllt, 2 min bei $\Phi_{\text{th}} = 2 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ bestrahlt und 5 bis 10 min nach Bestrahlungsende mit einem 3X3"-NaJ-Kristall, der an ein 400-Kanal- γ -Spektrometer angeschlossen war, gemessen.

Wurde die Probe in der Kapsel gemessen, überdeckten die γ -Linien der im Polypropylen enthaltenen Spurenelemente das Vanadin. Aber auch nach dem Auspacken überwogen die Aktivitäten der TiO_2 -Verunreinigungen Natrium und Aluminium so stark, daß die Vanadin-Linie nicht zu erkennen war.

1.2 Abtrennung von Titan und Aluminium durch Ammoniumhydroxydfällung¹¹⁾

20 mg TiO_2 wurden in 1 ml konz. "suprapur" Flußsäure gelöst. Die Lösung wurde in eine Polypropylenkapsel gefüllt, die Kapsel zugeschweißt und 2 min bei $\phi_{\text{th}} = 2 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ bestrahlt. Danach wurde die Kapsel geöffnet, die Lösung auf ca. 10 ml verdünnt und konz. Ammoniaklösung eingetropft bis der pH 9 war. Die ausgefallenen Hydroxyde wurden abzentrifugiert. In der überstehenden Lösung konnte das Vanadin mit einem NaJ- γ -Spektrometer gemessen werden und zwar bis hinab zu Gehalten von ca. 1 ppm. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des Vanadins mitgerissen wird. Deshalb wurde nach einem Verfahren gesucht, bei dem die quantitative Erfassung des Vanadin besser überprüft werden konnte.

1.3 Extraktion von Vanadin mit N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin (BPH)

Dieses Extraktionsverfahren wird häufig zur photometrischen Bestimmung des Vanadins angewendet^{12,13)}. Zur Kontrolle der chemischen Ausbeute wurden Vorversuche mit Vanadin-48 ($t_{1/2} = 16.1 \text{ d}$, $E_{\gamma} = 984 \text{ und } 1312 \text{ keV}$) ausgeführt.

1.3.1 Bestimmung der chemischen Ausbeute

2 g TiO_2 wurden in 5 ml 20 m HF und 1 ml 10 m HNO_3 gelöst. Die Lösung wurde mit Wasser auf 10 ml verdünnt und mit 300 μl Ammoniumvanadat-Lösung versetzt. Die NH_4VO_3 -Lösung enthielt etwa 200 μg Vanadin(V)-Träger und das Tracer-nuklid ^{48}V , ebenfalls in der Oxidationsstufe (V).

200 μl dieser Mischung wurden mit 500 μl der jeweils zu untersuchenden Säure in der in Tabelle 2 (Spalte 1) bzw. Tabelle 3 (Spalte 2) angegebenen Konzentration und mit 100 μl einer 1%igen KMnO_4 -Lösung versetzt. Danach wurde Vanadin mit einer 1%igen Lösung von BPH in Chloroform extrahiert. Bei der Untersuchung der Ausbeute in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Tabelle 2) betrug die Schüttelzeit 1 min. Kürzere Schüttelzeiten sind jedoch ausreichend (Tabelle 3).

Tabelle 2 - Extraktion von Vanadin mit Benzoylphenylhydroxylamin
aus Titandioxid-Lösungen. Abhängigkeit von der Säure-
konzentration

Zählraten			
Säure- konzentration	wässrige Phase	organische Phase	Ausbeute der Extraktion [%]
0	560	88600	99.4
1 m HNO ₃	1140	83350	98.7
2 m HNO ₃	1335	80100	98.4
4 m HNO ₃	1130	80300	98.6
6 m HNO ₃	1800	94900	98.0
8 m HNO ₃	1250	88100	98.6
10 m HNO ₃	1170	97100	98.8
2 m HCl	9900	1394300	99.3
4 m HCl	50000	1427400	96.6
6 m HCl	121250	1623400	93.0
8 m HCl	15200	700860	97.9
10 m HCl	108000	1576000	93.6
12 m HCl	19500	1676600	98.9
1 m H ₂ SO ₄	12350	1482700	99.2
2 m H ₂ SO ₄	34930	1367200	97.5
4 m H ₂ SO ₄	24100	1474200	98.4
6 m H ₂ SO ₄	45800	1509100	98.3

Tabelle 3 - Extraktion von Vanadin mit Benzoylphenylhydroxylamin.
Abhängigkeit von der Extraktionsdauer

Säure- konzentration	Schüttel- zeit [sec]	Zählraten		Ausbeute [%]
		wässrige Phase	organ. Phase	
1 m H_2SO_4	15	1250	38440	97.9
	30	140	40750	99.8
	45	440	40630	99.3
	60	12350	1482700	99.2
2 m HNO_3	15	220	57130	99.6
	30	410	59800	99.3
	45	250	39250	99.4
	60	1335	80100	98.4
2 m HCl	15	890	57400	98.5
	30	320	59850	99.5
	45	1020	60000	98.3
	60	9900	1394300	99.3

Das für die Extraktion verwendete Chloroform muß absolut äthanolfrei sein. Zur Reinigung wird das als Stabilisierungsmittel in CHCl_3 enthaltene Äthanol durch Schütteln mit einer Lösung von KMnO_4 in 0.5 m H_2SO_4 entfernt.

Nach der Extraktion werden von beiden Phasen aliquote Anteile entnommen und mit einem NaJ(Tl) -Bohrloch-Kristall die γ -Strahlung des ^{48}V gemessen.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben. Bis hinauf zu hohen Säurekonzentrationen wird Vanadin quantitativ extrahiert. Die Extraktion geht sehr schnell (15 sec), so daß das Verfahren für die Abtrennung des kurzlebigen ^{51}V sehr gut geeignet ist.

1.3.2 Störung durch Titan

Titan(IV) wird durch BPH ebenfalls extrahiert. Die photometrische Bestimmung des Vanadins wird dadurch im allgemeinen nicht beeinträchtigt¹²⁾, da die Komplexe unterschiedlich gefärbt sind. Auch bei der γ -spektrometrischen Bestimmung liegen die Linien von ^{51}Ti (320 und 929 keV) und von ^{52}V (1434 keV) weit auseinander. Da bei den vorliegenden Analysen jedoch ein sehr großer Überschuß an Titan vorliegt, können sehr hohe Impulsraten auftreten, die im Detektor und in der Meßanordnung zu überhohen Totzeiten oder wenigstens zu pulse-pile-up-Effekten führen und dadurch die Messung des ^{52}V beeinträchtigen.

Diese Störung kann man vermeiden, wenn man die γ -Strahlung der Probe durch einen Bleiabsorber mißt. Die energiearme Strahlung des ^{51}Ti wird stark, die harte Strahlung des ^{52}V wird nur geringfügig absorbiert (s. Tabelle 4).

Tabelle 4 - Verwendung von Bleiabsorbern zur Unterdrückung der ^{51}Ti - γ -Strahlung

	^{51}Ti	^{52}V
γ -Energie	320 keV	1434 keV
Massenabsorptionskoeffizient (μ/ρ) _{Pb} cm ² /g a)	0.37	0.06
Photonenintensität nach Absorption durch 15 mm Blei	0.17%	35.5%

1.4 Verfahren zur Bestimmung von Vanadin

Die TiO_2 -Proben werden gelöst und aliquote Lösungsmengen davon bestrahlt. Zur Kontrolle der Neutronendosis wird ein Manganstandard mitbestrahlt. Nach der Bestrahlung wird Vanadin extrahiert und mit einem NaJ(Tl)-Kristall mit 400-Kanal-Analysator gemessen. Zwischen Probe und Detektor wird ein 1.5 cm starker Bleiabsorber gelegt. Die Ergebnisse werden aus einer Eichkurve abgelesen, die mit vanadindotierten Titandioxidproben gemessen wurden.

1.4.1 Arbeitsvorschriften

a) Lösen und Aliquotieren der Titandioxid-Proben

0.5 g des zu untersuchenden TiO_2 -Materials werden in einem Platin-Tiegel - man kann auch eine der auf Seite 48 beschriebenen Apparaturen verwenden - mit 2 ml "suprapur" 20 m HF erwärmt. Nach etwa 3 h ist die Probe vollständig gelöst. Man gibt 500, μl "suprapur" 10 m HNO_3 hinzu und engt auf etwa 1 ml ein. Bei einigen Proben von technischem TiO_2 bildete sich beim Abkühlen ein Niederschlag, so daß mit weniger konzentrierten Lösungen gearbeitet werden mußte.

Die gesamte Lösungsmenge und ein 20, μl -Aliquot werden gewogen. Für die Bestrahlung werden weitere Aliquote entnommen.

b) Bestrahlung, Extraktion und Messung

30, μl Probelösung werden in einen 2 ml fassenden Behälter aus Polypropylen pipettiert. In einen zweiten Behälter werden 20, μl MnSO_4 -Lösung, entsprechend 200 ng Mn, pipettiert. Beide Gefäße werden zugeschweißt, zusammen in eine PPO-Rohrpostkapsel verpackt und 6 min in der Rohrpostanlage BE-12 des FRJ-2 bei einem Fluß von $2-3 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ bestrahlt. Die Dauer der Bestrahlung sowie die Zeit zwischen Bestrahlungsende und Beginn der Aktivitätsmessung werden mit einer Stoppuhr registriert. Nach Bestrahlungsende wird das Polypropylengefäß geöffnet und 20, μl Probelösung mit einer Mikropipette entnommen. Man gibt sie in ein Zentrifugenglas, in dem folgende Lösung vorbereitet ist: 100, μl 1%ige KMnO_4 -Lösung, 100, μl 4 m HNO_3 , 100, μl NH_4VO_3 -Lösung (100, μg V) und 1700, μl BPH-Lösung (1%ig in CHCl_3). Die Mischung wird 45 sec kräftig gerührt oder geschüttelt und 10 sec zentrifugiert. 1500, μl der CHCl_3 -Phase werden entnommen. Das Meßgerät besteht aus einem 3"x3"-NaJ(Tl)-Kristall und einem Vielkanalanalysator. Zwischen Probe und Detektor wird eine 1,5 cm dicke Scheibe aus Blei gelegt, die bevorzugt die energiearme Strahlung

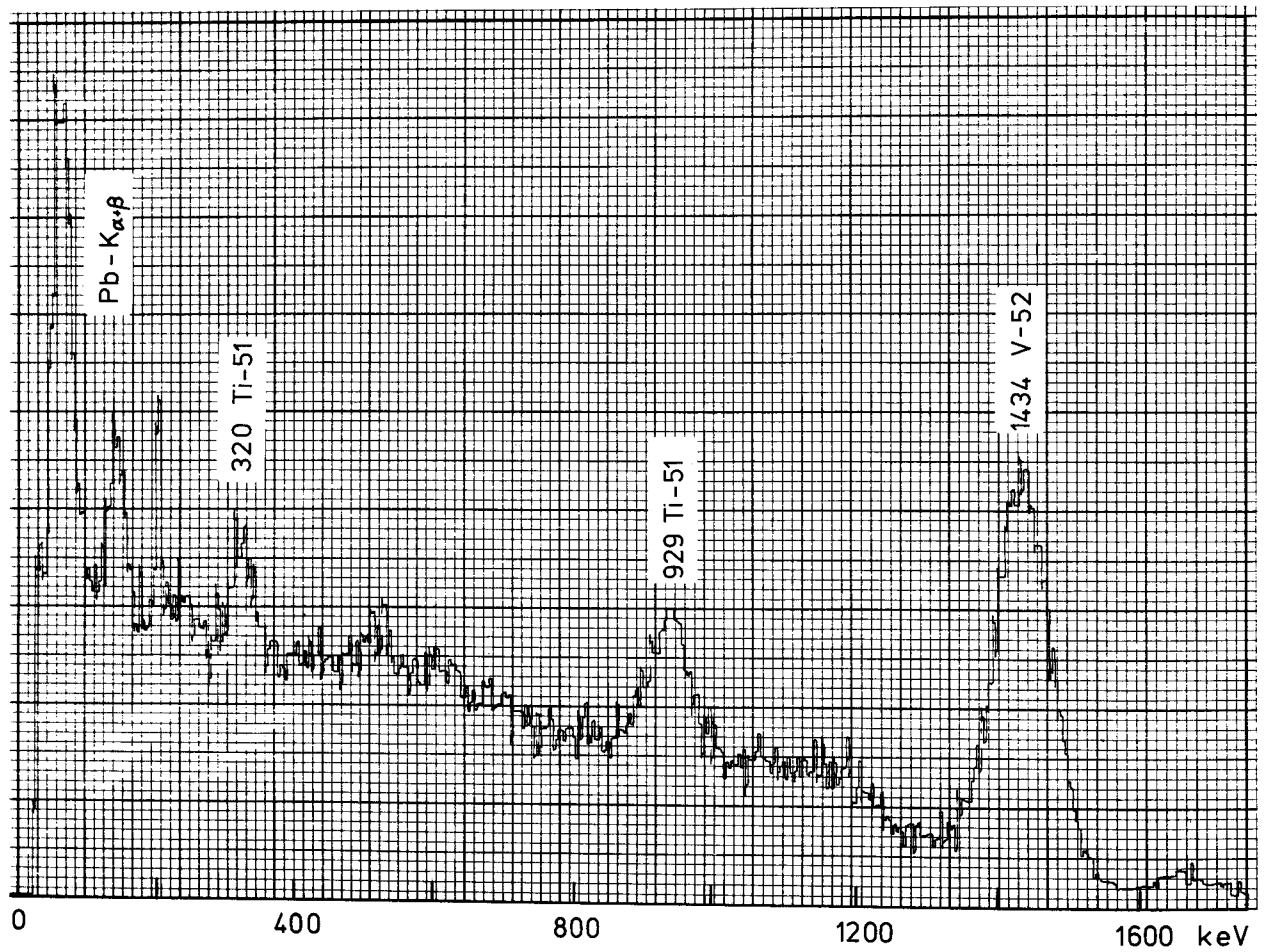


Abb. 1 γ -Spektrum einer mit Benzoylphenylhydroxylamin abgetrennten Vanadinfraktion. Die Probe enthielt 7 ppm Vanadin.

Abklingzeit: 6 min

Meßzeit: 10 min

Bleiabsorber: 17 g/cm²

Durch den Bleiabsorber wird die 320-keV- γ -Linie des ⁵¹Ti auf etwa 0.2 % reduziert, aber auch die Blei-Röntgenstrahlung verursacht

des ^{51}Ti absorbieren soll. Zur Verringerung der Blei-Röntgenstrahlung kann man den Absorber mit 0.5 mm Cadmium und 0.2 mm Kupferblech verkleiden.

Für die Aufnahme des Spektrums ist ein Bereich von 400-500 Kanälen ausreichend. Wenn die Blei-Röntgenstrahlung zu hohe Impulsraten und zu hohe Totzeiten ergibt, kann die untere Schwelle des Analysators auf etwa 150 keV gesetzt werden.

Das γ -Spektrum wird mit einer Meßzeit von 5 oder 10 min aufgenommen und die Fläche des 1434-keV-Peaks ausgewertet.

Abb. 1 zeigt das γ -Spektrum der mit BPH abgetrennten Vanadin-Fraktion.

c) Eichkurve

Feingemahlenes TiO_2 wurde mit unterschiedlichen Mengen an V_2O_5 dotiert und sorgfältig gemischt. Die Proben wurden aufgeschlossen, bestrahlt und gemessen. Die Meßwerte wurden anhand der mitbestrahlten Mn-Lösungen für Neutronenflußabweichungen korrigiert und in einer Eichkurve aufgetragen (Abb. 2).

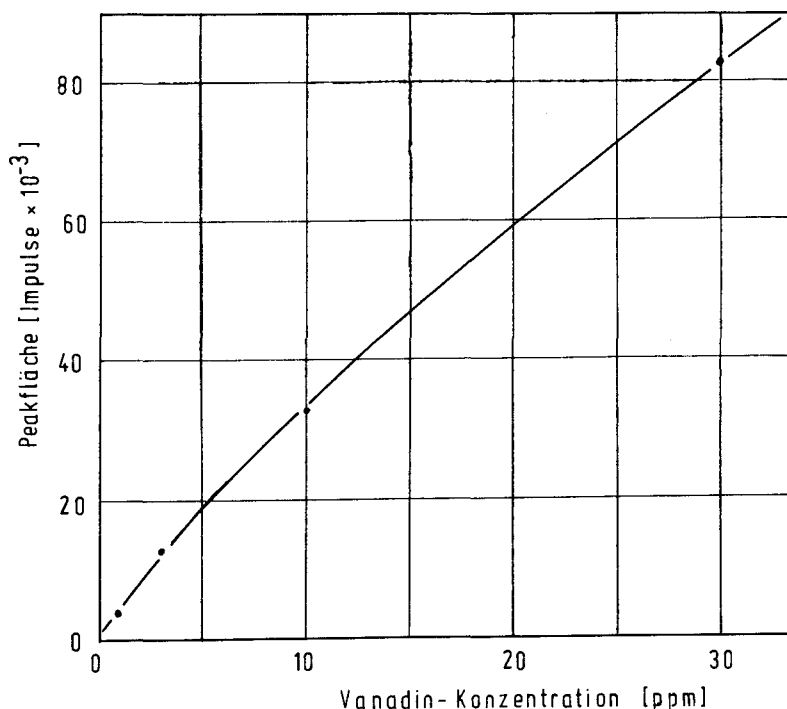


Abb. 2
Eichkurve für
die Vanadin-
Bestimmung

- d) Die ^{56}Mn -Aktivität der MnSO_4 -Lösung wurde jeweils nach Abschluß der Vanadin-Bestimmung gemessen (846 keV-Linie). Der Mittelwert aller bei der Eichkurvenmessung benutzten Mn-Aktivitäten diente als Bezugswert, auf den alle anderen Meßwerte bezogen wurden.
- e) Berechnung der Vanadinkonzentration
- e.a) Peakflächenberechnung

Da keine Möglichkeit bestand, die Daten des 400-Kanal-Analysators auf einen Computer zu übertragen, mußten die γ -Spektren manuell ausgewertet werden. Für die Fläche F einer γ -Linie gilt

$$F = \sum_{n=l}^r I_n - \left(\frac{\sum_{n=a}^{l-1} I_n}{l-a} + \frac{\sum_{n=r+1}^z I_n}{z-r} \right) (l-r+1) \quad (1)$$

Hierbei ist n die laufende Kanal-Nummer und I_n ist die Anzahl der in den einzelnen Kanälen gespeicherten Impulse. l und r sind die Nummern der Kanäle links und rechts des Peaks (Fußpunkte, vgl. Abb.3) und a und z sind die Nummern der Begrenzungskanäle des für die Ermittlung des Untergrundes gewählten Bereiches.

Da alle Messungen mit der gleichen Analysatoreinstellung ausgeführt werden, liegt der Peak immer an der gleichen Stelle und ist immer gleich breit. Außerdem ist gewöhnlich $l - a = z - r$, so daß Gleichung (1) vereinfacht auswertet ist.

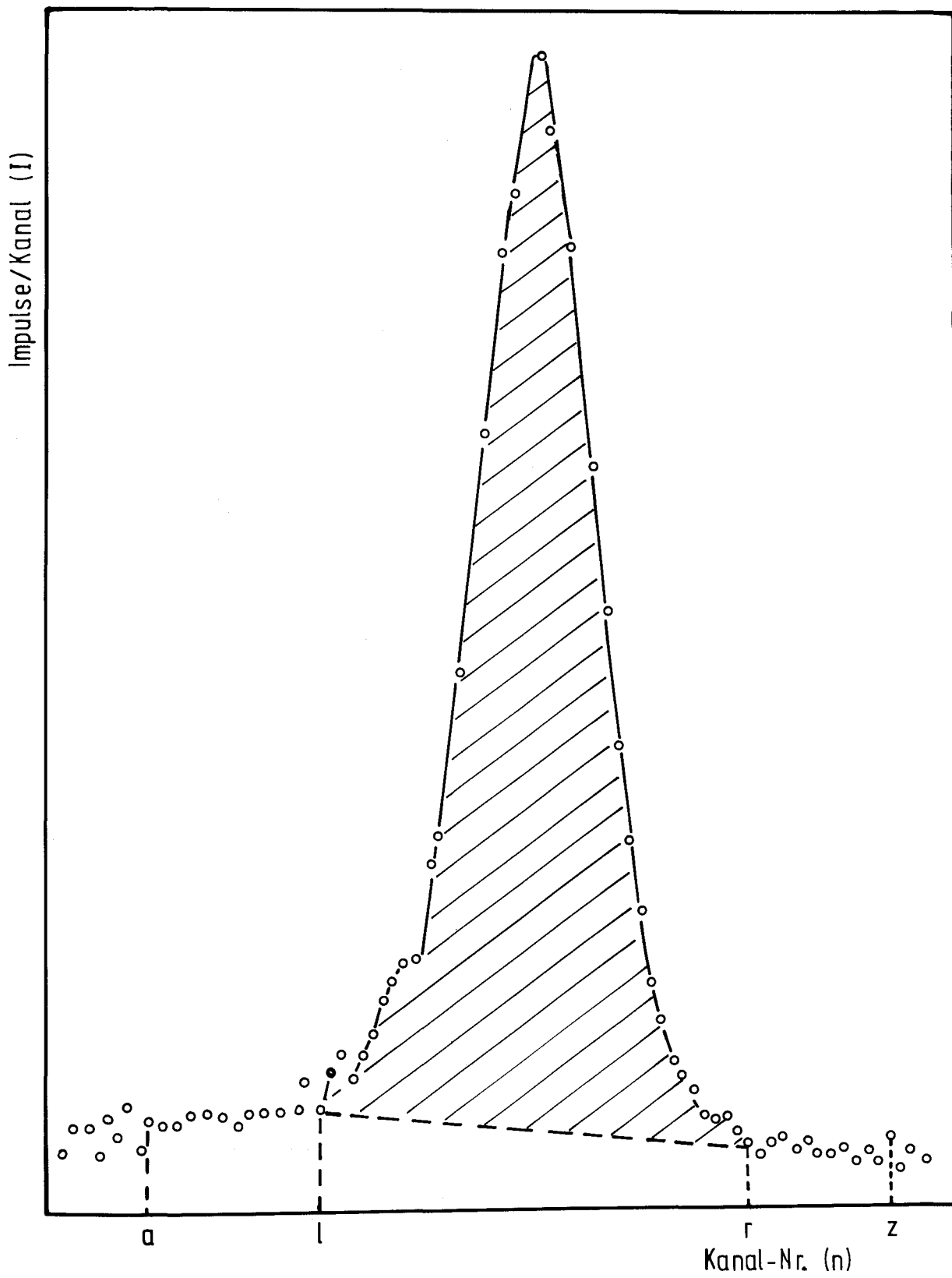


Abb. 3 Auswertung der γ -Linien (Gleichung 1)

e.b) Zerfallskorrektur

Bei Berechnung der Zerfallskorrektur nach

$$A_0 = A_t \cdot e^{-\lambda t}$$

wird normalerweise $A_t = I_t / \Delta t$ gesetzt (A_0 und A_t sind die Zählraten bei Bestrahlungsende und zum Zeitpunkt der Messung. I_t ist die während der gesamten Meßzeit Δt erfaßte Impulszahl im 1434-keV-Peak). Das gilt jedoch nicht mehr, wenn, wie im vorliegenden Fall, Δt nicht sehr klein ist gegenüber der Halbwertszeit des Nuklides. Dann gilt vielmehr

$$A_0 = \frac{I_t}{e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}}$$

Angewendet auf die Vanadin-Analyse erhält man für den Zerfallskorrekturfaktor f_z :

$$f_z = \frac{0.18484}{\exp(-0.18484 t_1) - \exp(-0.18484 t_2)} \quad (2)$$

t_1 ist die zwischen Bestrahlungsende und Meßbeginn, t_2 die zwischen Bestrahlungsende und dem Ende der Messung verstrichene Zeit in min.

e.c) Totzeitkorrektur

Bei hohen Zählraten wird am Vielkanalanalysator eine Totzeit angezeigt. Beim schnell abklingenden ^{52}V ändert sich diese Anzeige während der Messung. Mißt man in "clock-time mode", dann muß die Zählrate für die Totzeitverluste korrigiert werden.

Mißt man in "life-time mode", dann müssen Beginn und Ende der Messung registriert werden. Wir wählten den ersten Weg. Die Totzeiten bei Beginn und Ende der Messung wurden abgelesen und der Mittelwert für die Korrektur benutzt. Dieses Verfahren wird allerdings bei hohen Totzeiten ungenau. Der Totzeitkorrekturfaktor f_T ist

$$f_T = \frac{d_a + d_e}{100} + 1 \quad (3)$$

d_a und d_e ist die Totzeitanzeige (%) bei Beginn bzw. Ende der Messung.

e.d) Neutronenflußkorrektur

Der Flußkorrekturfaktor ist

$$f_\emptyset = \frac{\emptyset_e}{\emptyset_p}$$

wobei $\emptyset_e$ die mittlere Neutronenflußdichte bei allen für die Eichkurve ausgeführten Bestrahlungen ist und $\emptyset_p$ die Flußdichte bei der jeweiligen Probenbestrahlung. Solange alle Sonden die gleiche Mn-Menge enthalten und unter gleichen Bedingungen gemessen werden, gilt auch die für diese Analysen benutzte Gleichung (4)

$$f_\emptyset = \frac{A_{846,e}}{A_{846,p}} \quad (4)$$

A_{846} sind die auf den Zeitpunkt Bestrahlungsende zerfallskorrigierten Zählraten des 846-keV-Peaks von ^{56}Mn . Für $A_{846,e}$ wurde der Mittelwert aller bei der Aufstellung der Eichkurve gemessenen Sonden gewählt. $A_{846,p}$ ist der Meßwert der mit der jeweiligen Probe bestrahlten Mn-Sonde.

Gleichung (4) setzt voraus, daß die Bestrahlungsdauer bei allen Proben gleich ist. Ist sie das nicht, so ergeben sich bei längeren oder kürzeren Bestrahlungszeiten höhere oder niedrigere Aktivitäten, die in höhere oder niedrigere Neutronenflüsse umgerechnet werden. Der dadurch erzeugte Fehler bei der Flußkorrektur läßt sich aus Abb. 4 ablesen. Wird die Probe 7 statt 6 min lang bestrahlt, so zeigt die Mn-Aktivität einen Flußkorrekturfaktor von $1/1.165$ an. Die ^{52}V -Aktivität hat sich in der gleichen Zeit aber nur um 8.2 % erhöht, so daß ein Fehler von $16.5 - 8.2 = 8.3$ % auftritt. Daraus folgt, daß die Bestrahlungszeiten genau eingehalten werden müssen. Die Ungenauigkeit der Bestrahlungszeit beträgt bei der benutzten Rohrpostanlage ± 1 , maximal ± 3 sec. Der dadurch verursachte Fehler der Flußkorrektur beträgt $\pm 0.13\%$ bzw. $\pm 0.4\%$.

e.f) Meßprotokoll

Das Schema für die Anlage eines Meßprotokolles, nach dem die Berechnung der Analyse ausgeführt werden kann, ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

1.5 Ergebnisse

Die in den TiO_2 -Proben gefundenen Konzentrationen an Vanadin sind in Tabelle 8 mit aufgeführt.

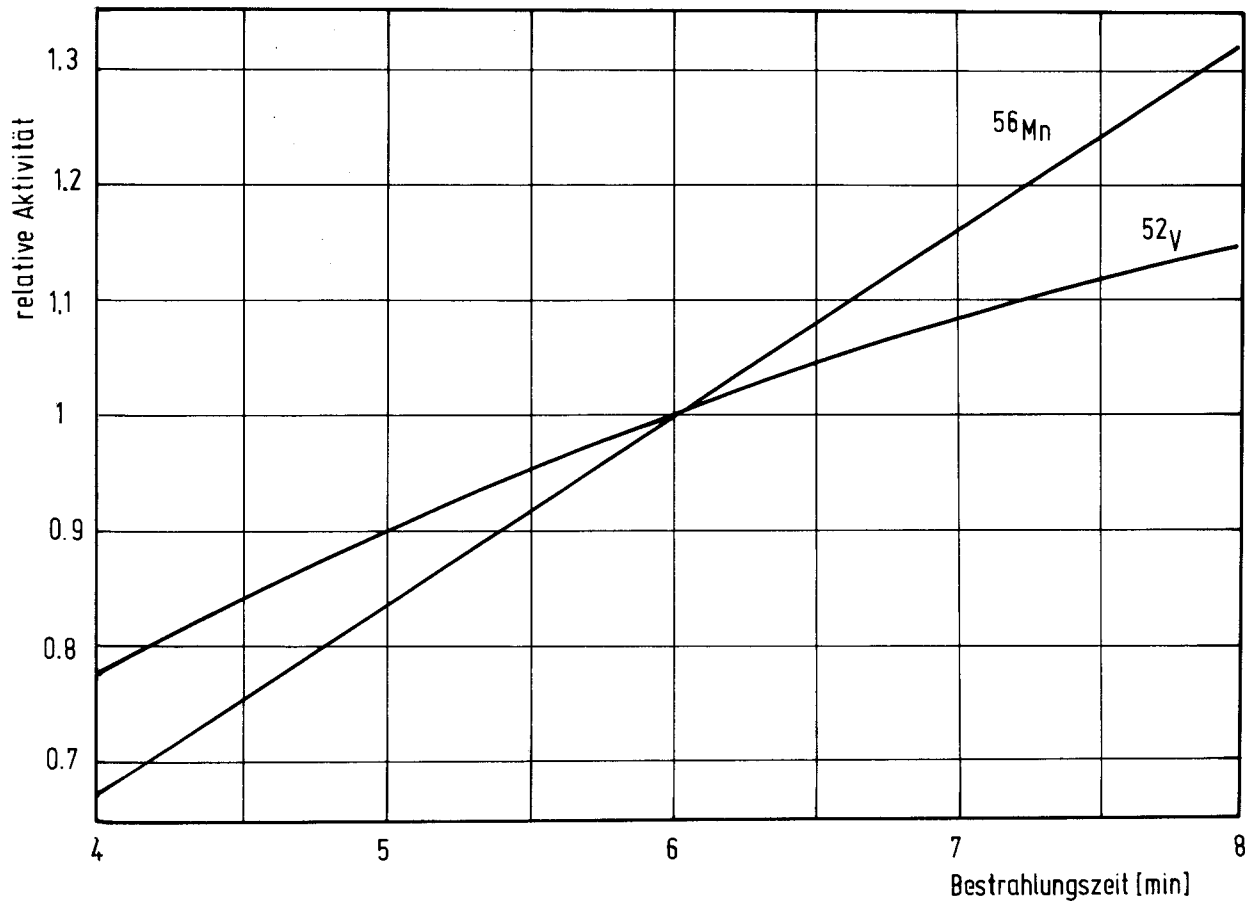


Abb. 4 Fehler der Neutronenflußmessung bei Vanadinbestimmung.

Da bei der üblicherweise angewendeten Bestrahlungszeit von 6 min die ^{52}V -Aktivität nicht mehr proportional zur Bestrahlungszeit ansteigt, was für die längerlebige ^{56}Mn -Aktivität noch zutrifft, treten bei Abweichungen von der korrekten Bestrahlungszeit Fehler bei der Neutronenflußkorrektur auf, die als Differenz zwischen den beiden Kurven abgelesen werden kann.

Tabelle 5 - Meßprotokoll einer Vanadinbestimmung

a. Eichproben				Probenmessung				Sondenmessung						
Probe	Bestrahlungszeit Ende			Meßzeitbeginn nach BE [min]	Meß- und Zerfallskorrekturfaktor		Peakfläche 1434 keV F [Impulse]	Meßzeitbeginn			t_z [min]	Meß- und Zerfallskorrekturfaktor		Korrigierte Zählrate 1434 keV $F \cdot f_z \cdot f_t \cdot f_\phi$
	d	h	min		f_z	f_t		d	h	min		$[f_z]$	[Impulse]	
Oppm V	1	10.	16	5,36	0.5909	1.00	545	1.	14.	02	231	0.2818	10347	326
	2	9.	48	5,27	0.5811	1.00	165	2.	14.	00	257	0.3166	9523	94
	3	8.	39	6,45	0.7228	1.00	367	3.	13.	58	324	0.4276	6653	275
1ppm V	1	10.	37	4,98	0.5508	1.00	117048	1.	14.	17	225	0.2743	10962	63245
	2	10.	15	5,03	0.5559	1.00	106412	2.	14.	14	244	0.2987	9970	58622
	3	9.	10	5,40	0.5953	1.00	97126	3.	14.	15	310	0.4016	7341	57877
3ppm V	1	10.	58	5,12	0.5652	1.05	345511	1.	14.	33	220	0.2682	10858	210413
	2	10.	47	5,98	0.6626	1.05	274487	2.	14.	30	228	0.2780	10759	188295
	3	9.	45	5,63	0.6211	1.05	306489	3.	14.	30	290	0.3671	8028	200078
10ppm V	1	11.	31	5,02	0.5549	1.27	871731	1.	14.	50	204	0.2496	11819	614329
	2	11.	20	6,73	0.7612	1.21	687865	2.	14.	46	211	0.2576	11502	631026
	3	10.	20	6,60	0.7431	1.17	659841	3.	14.	43	268	0.3327	8789	578847
													M = 2950	
b. unbekannte Proben														
P1	4	9.	59	5,68	0.6269	1.11	490633	4.	13.	49	235	0.2868	11137	368724
P2	4	10.	31	6,21	0.6914	1.07	375234	4.	14.	03	217	0.2646	12717	315628
P3	4	11.	13	5,41	0.5964	1.13	571378	4.	14.	16	188	0.2323	13074	395467

2. Chrom^{x)}

Chrom wird über die Reaktion $^{50}\text{Cr} (n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$ ($t_{1/2}$ 27.8 d) bestimmt. Eine chemische Abtrennung des ^{51}Cr ist erforderlich, da auch nach Abklingen der kurzlebigen Störaktivitäten von ^{51}Ti , ^{24}Na und ^{47}Sc eine Reihe von langlebigen Nukliden die direkte Messung von ^{51}Cr unmöglich machen. Insbesondere stört das ^{46}Sc , das teils aus der Matrix durch n,p-Reaktion, und teils aus dem als Verunreinigung enthaltenen Scandium entsteht.

Nachdem einige Aufschluß- und Trennverfahren ausprobiert worden waren - sie sind im nächsten Abschnitt kurz geschildert - wurden die Analysen auf folgendem Wege ausgeführt: Das Titandioxid wird im Reaktor bestrahlt. Die Proben werden mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen, Chrom wird zu Cr^{VI} oxydiert und mit Methylisobutylketon (MIBK) extrahiert. Die Aktivität wird über die 320-keV- γ -Linie gemessen und anhand einer Eichkurve von mitbestrahlten, chromdotierten TiO_2 -Präparaten ausgewertet.

2.1 Aufschlußversuche

Versuche wurden mit H_2F_2 , NaOH , Na_2O_2 , $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ und mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ausgeführt. Nur beim $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ löste sich das Aufschlußprodukt völlig in Wasser. Der bei der Bestimmung anderer Elemente angewandte H_2F_2 -Aufschluß führte hier nicht zum Ziel, da sich herausstellte, daß Chrom hauptsächlich in den geringfügigen unlöslichen Resten angereichert war.

x) Die Versuche zur Bestimmung von Chrom wurden von D. Merkel im Rahmen einer für die Abschlußprüfung an der Staatlichen Ingenieurschule Jülich angefertigten Ingenieurarbeit ausgeführt¹⁴⁾

2.2 Trennversuche

Die Abtrennung von Chrom als Chromylchlorid, das mit Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen wurde, war nicht genügend reproduzierbar und wurde deshalb aufgegeben.

Die Ausbeute der Extraktion von Chrom(IV) mit MIBK wurde durch Tracerversuche gemessen. Sie verläuft praktisch vollständig und ist daher zur Abtrennung des ^{51}Cr gut geeignet.

a) Bestimmung der Ausbeute an reinen Chromlösungen

^{51}Cr enthaltende Chromatlösungen (10, 20, 30, 40 und 50 μg) wurden mit 1 mg Cr-Träger und 3 ml 3 m HCl versetzt. Jede Probe wurde mit 5 ml MIBK extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit dem γ -Spektrometer gemessen. Die Zählrate stimmte mit dem Nulleffekt überein, d.h. das Chrom war quantitativ extrahiert.

b) Trennung von Scandium

Die gleichen Lösungen wurden mit ^{46}Sc und einigen μg Sc-Träger und in gleicher Weise extrahiert. Bei der Messung mit dem γ -Spektrometer waren in der organischen Phase keine Linien des ^{46}Sc zu sehen, d.h. Sc wurde vollständig zurückgehalten.

c) Bestimmung der Ausbeute an TiO_2 -Lösungen

50 mg TiO_2 wurden mit 2 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ unter Schütteln in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas geschmolzen. Nach etwa 20 Minuten war die Lösung klar und sie wurde unter ständigem Drehen des Glases an den Wänden erstarren lassen. Die erkaltete Probe wurde in dest. Wasser gelöst und in ein hohes 100 ml Becherglas überführt.

Der Lösung wurden ^{51}Cr als Tracer und etwa 1 mg Chrom(III)-sulfat als Träger zugesetzt. Danach wurden etwa 200 mg festes Kaliumperoxydisulfat eingerührt und vorsichtig erwärmt. Die Oxydation läßt sich am Farbumschlag erkennen.

Die Probe wurde in einen Scheidetrichter überführt, mit 15 ml 3 m HCl versetzt, auf 5-10°C abgekühlt und viermal mit 5 ml MIBK 45 sec lang ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden mit einem NaJ(Tl)-Kristall- γ -Spektrometer gemessen und mit einem Standard, der die gleiche Menge ^{51}Cr enthielt, und auf das gleiche Volumen verdünnt war, verglichen. Die zugegebene Aktivität entsprach 5 ppm Cr.

In der wässrigen Phase wurde kein Chrom nachgewiesen. Die Zählrate der organischen Phase (1904 Impulse) entsprach der des Standards (1925 Impulse).

2.3 Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Chrom in Titan-dioxid

Von den zu untersuchenden TiO_2 -Proben werden jeweils 500 mg in gereinigte Quarzampullen eingeschmolzen. Als Standards werden chromdotierte TiO_2 -Proben hergestellt. Dafür werden Cr_2O_3 und TiO_2 (Johnson & Matthey, specpure) fein gemahlen und vermischt, so daß Gemische mit 1, 3, 5, 10 und 20 ppm Cr entstehen. Auch von diesen Gemischen werden jeweils 500 mg in Quarzampullen eingeschmolzen. Alle Quarzampullen werden zusammen in eine Rohrpostkapsel verpackt und 5 h bei $\Phi = 2 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ bestrahlt.

Nach 10 d Abklingzeit werden die Ampullen geöffnet und jeweils mehrere 50 mg-Proben entnommen.

Die Proben werden mit 1 mg Cr_2O_3 als Träger und 2 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ vermischt und wie unter 2.3 beschrieben, aufgeschlossen. In die erkaltete Aufschlußlösung werden 100 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ eingerührt, um Cr(III) zu Cr(VI) zu oxydieren. Die Lösung (etwa 10 ml) wird mit 5 ml 3 m HCl vermischt, auf 5-10°C abgekühlt und 45 sec lang mit 5 ml MIBK (vorgesättigt mit 1 m HCl) ausgeschüttelt. Die Extraktion wird 3mal wiederholt, die Extrakte werden vereinigt und mit einem γ -Zähler wird die 320 keV-Linie des ^{51}Cr gemessen.

Aus den für die Eichproben gefundenen Werten wird eine Eichkurve gezeichnet aus der die Gehalte der unbekannten Proben abgelesen werden können.

3. Mangan

Die Aktivierungsbedingungen für Mangan sind so gut, daß dieses Element ohne chemische Abtrennung bestimmt werden kann.

3.1 Arbeitsvorschrift

a) Bestrahlungsgefäße

Proben und Standards werden in kleinen Quarzröhrchen verpackt. Die Röhrchen haben einen Innen-Ø von ca. 2 mm und eine Länge von ca. 40 mm. Sie werden gereinigt, indem man mittels einer Kapillare heiße 4 m Salpetersäure (suprapur) und danach warmes, ionenfreies Wasser durchsaugt (s. Abb. 5). Die Röhrchen werden in einem Vakuumexsikkator getrocknet und staubfrei aufbewahrt.

b) Standards

Aus $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ stellt man eine Lösung her, die 1 mg Mn/l enthält. Je 10 µl dieser Lösung (≥ 10 ng Mn) werden in tarierte Röhrchen einpipettiert und gewogen. Die Röhrchen werden kurz zentrifugiert, um die gesamte Flüssigkeit am Boden zu vereinigen. Danach werden die Röhrchen bei ca. 25 mm Länge mit einem Mikrobrenner abgeschmolzen.

c) Proben

Je 10 mg TiO_2 werden in Quarzröhrchen eingewogen, die auf 25 mm Länge abgeschmolzen werden.

d) Bestrahlung

Mehrere Proben und Standards werden zusammen in einer Kapsel in der Rohrpostanlage BE-12 des FRJ-2 (DIDO) bestrahlt. Der thermische Neutronenfluß beträgt ca. $2 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$, die Bestrahlungszeit 1 Stunde.

Tabelle 6 - Meßprotokoll einer Reihe von Mn-Bestimmungen

Probe (dotierte Mn-Menge)	Probenge- wicht m	Meßbeginn (Zeit nach Bestrahlg. ende)	Meßzeit	Peakfläche F	Zerfalls- korrektur- faktor	Meßzeit- korrektur- faktor	Imp/min pro g TiO ₂	Mn-Gehalt (A/M)
[ppm]	[Gramm]	[min]	[min]	[Impulse]	f _z	f _m	$A = \frac{F \cdot f_z \cdot f_m}{m}$	[ppm]
0	0.01230	128	20	3029	1.775	0.05	21860	2.35
3.8	0.01137	156	20	6817	1.806	0.05	54140	5.82
7.7	0.01119	181	20	10796	1.986	0.05	95800	10.3
38	0.01054	221	10	17163	2.312	0.1	376480	40.5
77	0.01068	207	10	36137	2.192	0.1	741690	
Stan- dards	[ng Mn]						Imp/min pro μ g Mn	
1	10.47	235	20	651	2.866	0.05	8910	
2	10.83	259	20	649	3.193	0.05	9560	
3	11.57	287	20	602	3.622	0.05	9420	
							M = 9297	

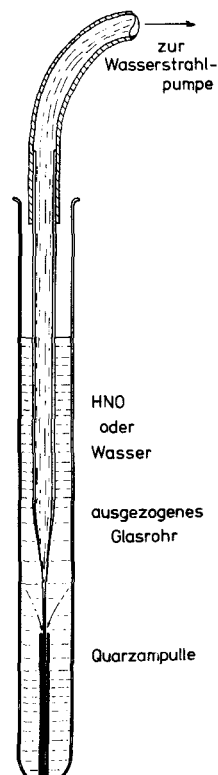


Abb. 5 Reinigung der Quarz-
ampullen. Heiße
"suprapur" HNO₃ und
anschließend ention-
isiertes und destillier-
tes Wasser werden lang-
sam durch die Ampullen
hindurchgesaugt.

e) Messung

Der Ge(Li)-Detektor des γ -Spektrometers wird mit einer 1 cm dicken Haube aus Plexiglas abgedeckt, um die β -Strahlung des in der Quarzampulle entstandenen ^{31}Si abzuschirmen. Alle Proben werden vor der Messung kurz zentrifugiert, um das Material am Boden der Ampullen zu vereinen. Danach werden sie gemessen. Die 846-keV-Linie des ^{56}Mn läßt sich störungsfrei auswerten. Für die Messungen wurde ein Hewlett-Packard 4000-Kanal-Analysator mit angeschlossener Tischrechenmaschine 9100 B benutzt und die Auswertung der γ -Linien erfolgte mit einem Rechenprogramm, das die Peakfläche nach der auf Seite 16 angegebenen Gleichung (1) berechnet.

Die Peakflächen werden für die Meßzeit, den Zerfall und das Probengewicht korrigiert.

f) Berechnung

Der Mn-Gehalt der unbekannten Proben ergibt sich aus

$$m = \frac{F_p t_s \cdot f_s S}{F_s t_p \cdot f_p P} \quad (5)$$

wobei F_p und F_s die Peakflächen, t_p und t_s die Dauer der Meßzeit und f_p und f_s die Zerfallskorrekturfaktoren ($f = e^{-\lambda_{\text{Mn}} t_z}$, t_z =Abklingzeit) für Probe (p) bzw. Standard (s) sind. P ist das Gewicht der Probe in Gramm, S der Gehalt des Standards in μg . m erhält man in ppm.

3.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse an einigen mit unterschiedlichen Mn-Mengen dotierten TiO_2 -Proben sind in Tabelle 6 aufgeführt. Diese Tabelle gibt gleichzeitig das Schema eines Meßprotokolls wieder. Die Nullprobe war ein technisches Produkt, das offenbar 2.35 ppm Mn enthielt.

Die an unbekannten TiO_2 -Proben gefundenen Mn-Werte sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

4. Arsen

Das zu 100% aus ^{75}As bestehende Element läßt sich sehr gut aktivieren (Tabelle 1). Trotzdem mißlang die instrumentelle Bestimmung in Titandioxid - Arsen sollte zunächst gemeinsam mit Mangan bestimmt werden - weil die Proben sehr viel Antimon enthielten. Dieses Element bildet bei der Neutronenaktivierung u.a. ^{122}Sb ($t_{1/2}$ 2.7 d) dessen wichtigste γ -Linie bei 564 keV der von ^{76}As bei 559 so dicht benachbart ist, daß bei hohem Antimonüberschuß die Arsenlinie nicht mehr ausgewertet werden kann. (Vgl. Abb. 6.) Arsen muß daher aus der Probe chemisch abgetrennt werden, wobei eine saubere Trennung von Antimon unbedingt erforderlich ist. Außerdem wird die Messung von Arsen auch durch die intensive 555-keV-Linie des ^{82}Br gestört, das mit hohem Einfangquerschnitt nach ^{81}Br (n, γ) ^{82}Br entsteht, so daß auch Brom sorgfältig abgetrennt werden muß.

Die Halbwertszeit des ^{76}As ist mit 24 h lang genug, um die As-Abtrennung nach der Bestrahlung auszuführen. Sie reicht jedoch nicht aus, um alle kurzlebigen Störnuklide im Titandioxid, wie ^{47}Sc und ^{24}Na , abklingen zu lassen, so daß relativ stark aktive Proben verarbeitet werden müssen. Das Trennverfahren sollte daher möglichst einfach sein und, wenn möglich, in einem Schritt Arsen von allen anderen Elementen abtrennen.

Dabei ist es vorteilhaft, wenn das Arsen gleich in der Form eines zählfertigen Präparates anfällt.

Das trifft in gewissen Fällen für Säulentrennverfahren zu, und zwar dann, wenn das zu bestimmende Element selektiv auf der Säule festgehalten wird und die Säule unmittelbar im γ -Zähler gemessen werden kann.

Auf dieser Basis haben wir schließlich ein Verfahren entwickelt, As(III) selektiv an Säulen von Zinn(II)-äthylxanthat zu absorbieren.

Das Analysenschema zur Bestimmung von Arsen in TiO_2 ist in Abb. 7 dargestellt. Besondere Untersuchungen waren erforderlich zur Entwicklung des Trennverfahrens (Abschnitt 4.1), des Aufschlußverfahrens (Abschnitt 4.2) und der Herstellung von Standards (Abschnitt 4.3).

4.1 Entwicklung des Trennverfahrens

Bevor das Xanthat-Verfahren für die Arsen-Abtrennung akzeptiert wurde, waren eine Reihe anderer Trennverfahren ausprobiert worden. Diese Untersuchungen und ihre Ergebnisse sollen zunächst kurz geschildert werden.

a) Vorversuch: Abtrennung von Arsen als Arsenwasserstoff

Hierbei wird Arsen mit Zink zu AsH_3 reduziert, verflüchtigt und durch ein kleines Adsorptionsröhrchen geleitet, in dem es aufgefangen wird¹⁵⁾. Hier sollte geprüft werden, ob dieses Verfahren für die vorliegenden Analysenaufgaben geeignet ist. Wir haben nach folgender Vorschrift gearbeitet¹⁶⁾.

An einem kleinen Rundkolben bringt man einen Luftkühler und an dessen oberem Ende ein Adsorptionsröhrchen an. Als Adsorptionsmittel verwendeten wir Chromosorb (Chromosorb® 102 100/120 mesh oder 140/200 mesh, Oberfläche $300\text{--}400\text{ m}^2/\text{g}$. Hersteller Fa. Johns Manville Product Corp. Celite Div. Manville N.J. USA; Auslieferung in Deutschland Fa. Lehmann & Voß, Hamburg), das mit einer Lösung von Silber-diäthylcarbamidat in einer Pyridin-Chloroform-Mischung 5:95 beschichtet war. In den Kolben gibt man die arsenhaltige Problelösung, die $0.2 - 2\text{ }\mu\text{g}$ Arsen enthalten soll, 5 ml konz. HCl, 2 ml 30%ige KJ-Lösung, 1 ml 40%ige SnCl_2 -Lösung und 1 g Zink-Körnchen und läßt 30 min lang mit einem Magnetrührer rühren. Durch Tracerversuche mit ^{76}As und ^{124}Sb wurde festgestellt, daß 97-98% des Arsens an der Säule adsorbiert werden, allerdings auch ein Teil des Antimons. Man kann das Antimon durch ein vorgeschaltetes Adsorptionsröhrchen mit cupferronbeschichtetem Bio-Glas (Bio-Glas 2500, 50-100 mesh, Bio-Rad Laboratories Richmond, Cal. USA) zurückhalten, wobei jedoch auch etwa 10% des Arsens verlorengelassen. Das Verfahren konnte

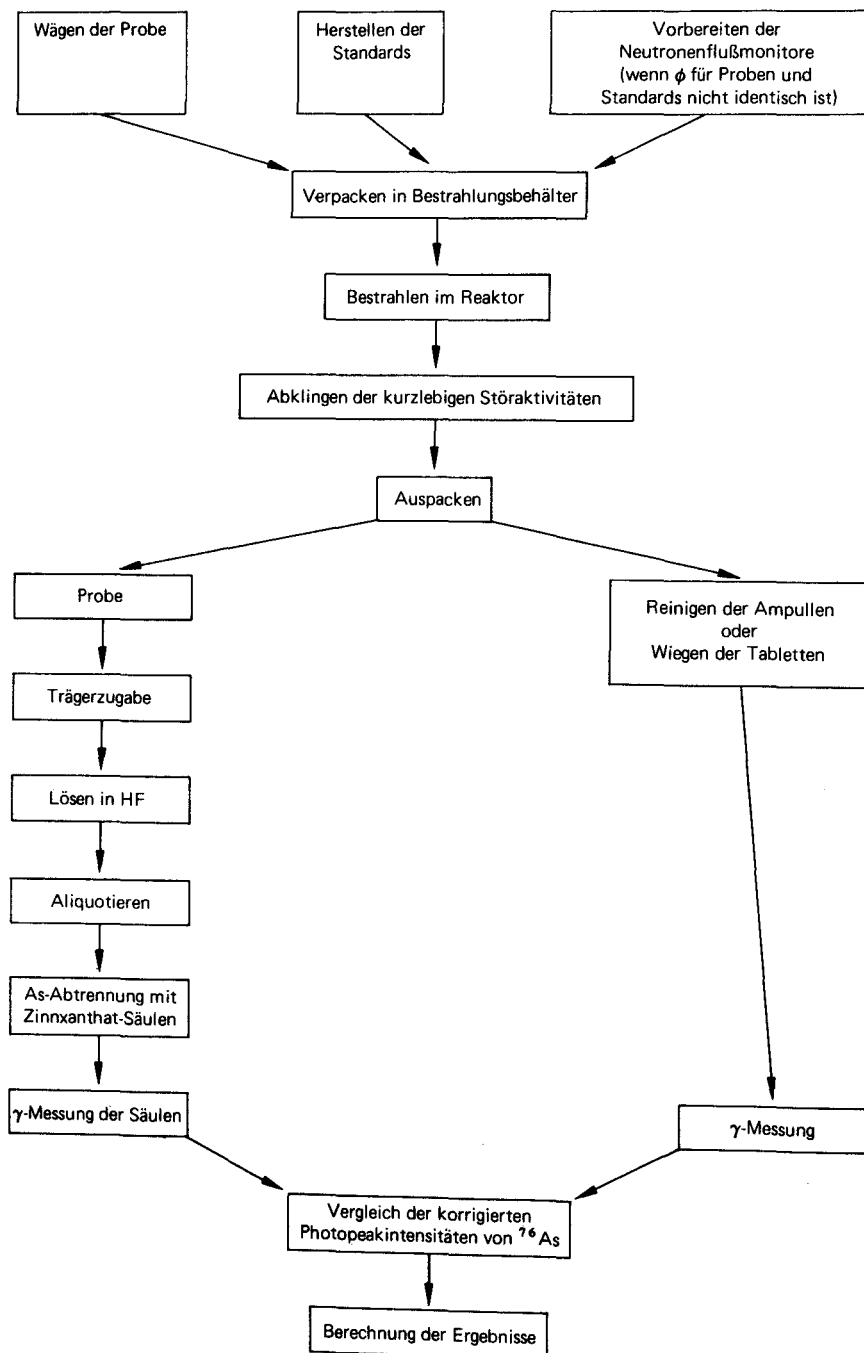


Abb. 7 Schema einer As-Analyse

zur photometrischen Bestimmung von Arsen in Wasser verwendet werden¹⁷⁾, für die Analyse der meist stark antimonhaltigen TiO_2 -Proben war es jedoch nicht geeignet.

4.2 Auswahl von Extraktionsverfahren, die zur Säulentrennung geeignet sind.

Wie in einer früheren Arbeit¹⁸⁾ dargelegt wurde, sind Säulentrennverfahren für die Bestimmung einzelner Elemente per Aktivierungsanalyse besonders dann sehr vorteilhaft, wenn das zu bestimmende Element selektiv an der Säule adsorbiert, wird. Bei den meisten mit Säulen ausgeführten Trennungen wird jedoch das Antimon auf der Säule festgehalten, während Arsen mit der Probelösung passiert oder vor dem Antimon eluiert wird. Das gilt z.B. für die im Samsahl'schen Trennungsgang¹⁹⁾ vorgesehene Trennung an dem Anionenaustauscher Dowex X-2 aus 4.5 m Salzsäure. Auch bei einigen Extraktionsverfahren, die eine quantitative Trennung von Arsen und Antimon erlauben und mit denen wir einige Vorversuche ausführten, um zu prüfen, ob sie sich zu einem Säulensextraktionsverfahren weiterentwickeln lassen, wird das Antimon in die organische Phase überführt. Die Cupferron-Methode (19-20) war für die Analyse von Titandioxid nicht geeignet, weil zu viel Titan(IV) mitextrahiert wurde. Die Antipyrin-Methode²³⁾ lieferte keine hinreichend scharfen Trennungen. Die Extraktion mit N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin^{24,25)} versagte, wenn die Probelösung Flußsäure enthielt.

Bis zum Säulentrennverfahren weiterentwickelt haben wir die Extraktion von Antimon(V) mit Tribenzylamin²⁶⁾. Ein auf diesem Prinzip basierendes Verfahren zur Bestimmung von Arsen und Antimon in Titandioxid sei hier kurz beschrieben:

100 mg neutronenbestrahltes TiO_2 werden mit 100 μg As-Träger versetzt und mit HF in einem Teflongefäß unter Druck (Parr Klein-Autoklav, Hersteller Parr Instrument Comp., Moline, Ill.) bei 120°C aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen gibt man 0.5 ml H_2SO_4 konz. zu und oxydiert mit einigen Tropfen 5%iger KMnO_4 -Lösung. Schließlich versetzt man die Lösung mit 5 ml rauchender HCl (37%) und läßt über eine Trennsäule laufen.

Zur Herstellung der Trennsäulen werden 5 g Chromosorb^{x)} mit 13 ml 5%iger Tribenzylamin-Lösung in Chloroform (Tribenzylamin von Fa. Merck, Darmstadt) 10 min lang geschüttelt und an der Luft getrocknet, bis die Chromosorb-Teilchen nicht mehr aneinander kleben. 300 mg davon werden in eine kleine Ionenaustauschersäule gefüllt. Wir verwendeten die Spitzen von Eppendorf-Pipetten (Fa. Netheler & Hinz, Hamburg), die über der Ausflußöffnung einen kleinen Bausch von Polyäthylenwatte enthielten. Die so vorbereitete Säule wird vor der Trennung mit konz. HCl in die Chloridform übergeführt, anschließend wird die Probe aufgegeben. Tracerversuche mit ⁷⁶As und ¹²⁴Sb ergaben, daß Sb(V) vollständig auf der Säule bleibt, während 98-99% des As(V) durchlaufen. Zur Bestimmung von Antimon wird das Eluat mit einem γ -Spektrometer gemessen. Das Verfahren kann zur Bestimmung von Arsen in Titandioxid eingesetzt werden, solange die Probe keine störenden Elemente, vor allem Brom, enthält. Bei technischen TiO₂-Proben störte auch oft das Natrium, dessen energiereiche γ -Strahlung einen hohen Compton-Untergrund erzeugt. Antimon hingegen läßt sich nur auf diese Weise gut bestimmen.

4.3 Die Extraktion der Äthylxanthate von Arsen, Antimon, Zinn, Indium und Selen aus stark salzsauren Lösungen

Im Gegensatz zu den oben angeführten Verfahren wird bei der Extraktion mit Xanthat das Arsen in die organische Phase überführt, während Antimon in der wässrigen Phase bleibt. Dieses Extraktionsmittel sollte daher für die Entwicklung eines Säulentrennverfahrens besonders gut geeignet sein, weil Arsen auf der Säule zurückgehalten wird und unmittelbar gemessen werden kann.

Nach dem Verfahren von Klein und Vorhes²⁷⁾ wird Arsen(III) aus stark salzsaurer Lösung mit Kaliumäthylxanthat in Tetra-chlorkohlenstoff extrahiert. Die Begleitelemente, u.a. auch Antimon(III), können mit Zinn(II)-chlorid-haltiger konz. Salzsäure aus dem Extrakt ausgewaschen werden. Wir nahmen an,

^{x)} vgl. Seite 31

daß diese Trennung auf der unterschiedlichen Stabilität der betreffenden Metallxanthate beruht, wobei die Stabilität in der Reihenfolge "As(III)-Sn(II)-Sb(III)-andere Metalle" abnehmen müßte. Dementsprechend müßte - in Analogie zu den Dithiocarbamat-Komplexen - eine Verdrängungsreihe²⁸⁻³⁰⁾ aufgestellt werden können und die Entwicklung eines selektiven Säulentrennverfahrens auf der Basis einer Verdrängungsextraktion möglich sein: Eine Säule, die eine Lösung von Zinn(II)-äthylxanthat in Tetrachlorkohlenstoff aufgezogen auf ein geeignetes Trägermaterial (z.B. Chromosorb) enthält, sollte As(III) aus salzsauren Lösungen zurückhalten und alle anderen Elemente passieren lassen. Leider waren in der Literatur keine Angaben über die Stabilitätskonstanten von Xanthaten zu finden, so daß eine Reihe von Vorversuchen erforderlich waren, um das Extraktionsverhalten der betreffenden Elemente zu studieren. Diese Versuche sind im folgenden Abschnitt beschrieben. Es stellte sich heraus, daß Sb(III) nicht von Sn(II) aus dem Xanthat-Komplex verdrängt wird. Trotzdem war eine selektive Abtrennung des As(III) möglich.

Die Annahme einer Verdrängungsreihe As(III)-Sn(II)-Sb(III) wurde durch folgende Beobachtungen widerlegt:

- a) Zinn(II)-äthylxanthat-Säulen (Sn-Xanthat, gelöst in CCl_4 , aufgezogen auf Chromosorb) absorbierten As(III) quantitativ und ließen Sb(III) vollständig passieren, wenn die Elemente in 10-12 m HCl gelöst waren. Mit abnehmender Säurekonzentration blieb jedoch ein zunehmender Anteil des Sb(III) auf der Säule.
- b) Antimon(III)-äthylxanthat-Säulen, die ^{124}Sb -markiertes Antimon enthielten und mit einer Lösung von $^{117\text{m}}\text{SnCl}_2$ in 0.1 m HCl beschickt wurden, ließen 90% des Sn und 80% des Sb im Eluat wiederfinden.

Um diese Zusammenhänge besser verstehen zu können, wurde das Extraktionsverhalten dieser Elemente anhand von Flüssigflüssig-Extraktionen untersucht. Selen(IV), das bei einigen Vorversuchen ebenfalls auf den Sn-Xanthatsäulen gefunden worden war, wurde in die Versuche einbezogen. Da als Tracer neutronenaktiviertes Zinn verwendet wurde, das neben $^{117\text{m}}\text{Sn}$ auch das Nuklidpaar $^{113}\text{Sn}/^{113\text{m}}\text{In}$ enthielt, konnte bei den Experimenten auch gleichzeitig das Verhalten von Indium studiert werden.

4.3.1 Experimentelles

a) Radioaktive Lösungen

^{73}As (Halbwertszeit $t_{1/2}$ 76 d, γ -Linie bei 53 keV) wurde als Arsenat-Lösung von Amersham-Buchler, Braunschweig, bezogen.

^{124}Sb ($t_{1/2}$ 60 d, E_γ 603 keV) war durch Bestrahlung von Antimon im FRJ-1 (Merlin) der KFA-Jülich hergestellt worden. Das kurzlebige ^{122}Sb ($t_{1/2}$ 2.8 d) war in diesem Präparat abgeklungen.

Radionuklide von Zinn wurden ebenfalls durch Reaktorbestrahlung erzeugt. Dabei bilden sich mehrere Radionuklide. Die wichtigsten langlebigen sind $^{117\text{m}}\text{Sn}$ ($t_{1/2}$ 14 d, E_γ 159 keV) und ^{113}Sn ($t_{1/2}$ 115 d, E_γ 255 keV). ^{113}Sn steht in radioaktivem Gleichgewicht mit $^{113\text{m}}\text{In}$ ($t_{1/2}$ 100 min, E_γ 392 keV), so daß hiermit ein Tracer für Indium zur Verfügung steht.

^{75}Se ($t_{1/2}$ 120 d, E_γ 121, 136, 265, 280 und 400 keV) wurde durch Reaktorbestrahlung von SeO_2 erzeugt. Die kurzlebigen Radionuklide des Selens waren in diesem Präparat abgeklungen.

Die bestrahlten Metalle bzw. Oxide wurden in HCl gelöst und die ^{73}As -Lösung und inaktive Träger zugegeben, so daß eine Lösung folgender Zusammensetzung entstand:

Aktivlösung

Sn(II)	250,ug/ml	Indikator $^{117\text{m}}\text{Sn}$
IN(III)	108,ug/ml	Indikator $^{113\text{m}}\text{In}$
Sb(III)	100,ug/ml	Indikator ^{124}Sb
As(III)	90,ug/ml	Indikator ^{73}As
H_3PO_3	1.4 mg/ml	
HCl	10 m	

Nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, war eine dunkle Färbung aufgetreten, die sich aber über Quarzwolle abfiltrieren ließ und später nicht mehr auftrat.

Da Se(IV) neben Sn(II) nicht beständig ist, wurden die Versuche mit diesem Element separat ausgeführt.

^{75}Se -Lösung: Das bestrahlte SeO_2 wurde in 10 m Salzsäure gelöst. Die Lösung enthielt $150\text{ }\mu\text{g Se/ml}$.

$^{124}\text{Sb(V)}$ -Lösung: Aus einer $^{124}\text{SbCl}_3$ -Lösung wurde $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit NH_3 gefällt, zentrifugiert, in 2 m NaOH gelöst, mit H_2O_2 erhitzt, überschüssiges H_2O_2 verkocht, $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ausgefällt, zentrifugiert und in 10 m HCl gelöst. Ausfallendes NaCl wurde abgetrennt.

$^{73}\text{As(V)}$ -Lösung: ^{73}As wurde zu einer Trägerlösung von As_2O_3 in HF gegeben, mit KMnO_4 oxydiert und überschüssiges Permanganat mit HCl reduziert.

b) Ausführung der Extraktion

10 ml HCl verschiedener Konzentration, 1 ml "Aktivlösung" und $100\text{ }\mu\text{l}$ Kaliumäthylxanthatlösung wurden vermischt, 3 min mit 11 ml CHCl_3 geschüttelt, zentrifugiert und 10 ml jeder Phase entnommen. Die Proben wurden in Polyäthylendosen mit flachem Boden gefüllt und mit einem γ -Spektrometer gemessen.

Da zu erwarten ist, daß die Chloride vieler Elemente bei so hohen HCl-Konzentrationen teilweise schon mit Chloroform allein extrahiert werden, haben wir auch diese Systeme untersucht. Die Extraktionen wurden in gleicher Weise ausgeführt, allerdings ohne Zugabe von Kaliumäthylxanthat.

Um die Löslichkeit der Metallxanthate zu erhöhen, hatten wir bei einigen Vorversuchen der organischen Phase 5% Methylisobutylketon (MIBK) zugesetzt. Eine wesentliche Verbesserung wurde nicht beobachtet; bei der weiteren Entwicklung des Säulentrennverfahrens wurde kein MIBK mehr eingesetzt. Da das Extraktionsverhalten dieser Chloride gegenüber MIBK aber in anderen Fällen interessieren kann, sind die Ergebnisse hier mitgeteilt.

c) Messung und Auswertung

Das γ -Spektrometer ND-4120 (Nuclear Data Inc., Schaumburg, Ill., USA) war mit einem ca. 30 cm^3 großen Ge(Li)-Detektor (Getac Instruments, Finthen b. Mainz) ausgerüstet. Die Spektrenauswertung wurde mit einem On-line Rechner (ND-412) ausgeführt.

Da die Selbstabsorption der γ -Strahlung in der wässrigen und der organischen Phase unterschiedlich ist, mußten die Meßwerte entsprechend korrigiert werden. Zur Bestimmung der Korrekturfaktoren wurden je $100 \mu\text{l}$ der Aktivlösung mit je 10 ml HCl verschiedener Konzentration vermischt und die Zählraten in den einzelnen Photopeaks bestimmt. Das Verhältnis dieser Zählraten zu denen einer unverdünnten $100 \mu\text{l}$ -Probe wurde in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration aufgetragen (Abb. 8). Durch Interpolation konnten die Korrekturfaktoren für alle HCl-Konzentrationen abgelesen werden.

4.3.2 Ergebnisse der Extraktionsversuche (Abb. 9)

As(III) wird in einem weiten HCl-Konzentrationsbereich mit Äthylxanthat vollständig extrahiert. Bei sehr hohen HCl-Konzentrationen nimmt die Extrahierbarkeit ein wenig ab. Sie ist aber immer ausreichend, um As(III) an einer Extraktions säule vollständig zu adsorbieren. As(III) wird bei sehr hohen HCl-Konzentrationen auch ohne Chelatbildner gut mit Chloroform extrahiert, aber in Gegenwart von Äthylxanthat sind die Verteilungskoeffizienten höher, und man muß annehmen, daß die Xanthatbildung auch in diesem Bereich eine Rolle spielt und As(III)-äthylxanthat gegen die Dissoziation und anschließende Hydrolyse der Xanthogensäure wenigstens für die Dauer einer Extraktion hinreichend stabil ist.

Sb(III) wird erst bei Konzentrationen unter 6 m HCl so weit extrahiert, daß eine vollständige Retention auf einer Sn(II)-äthylxanthat-Säule erwartet werden kann. Im Bereich von $8\text{--}10 \text{ m}$ HCl ist also eine quantitative Trennung von As(III) möglich.

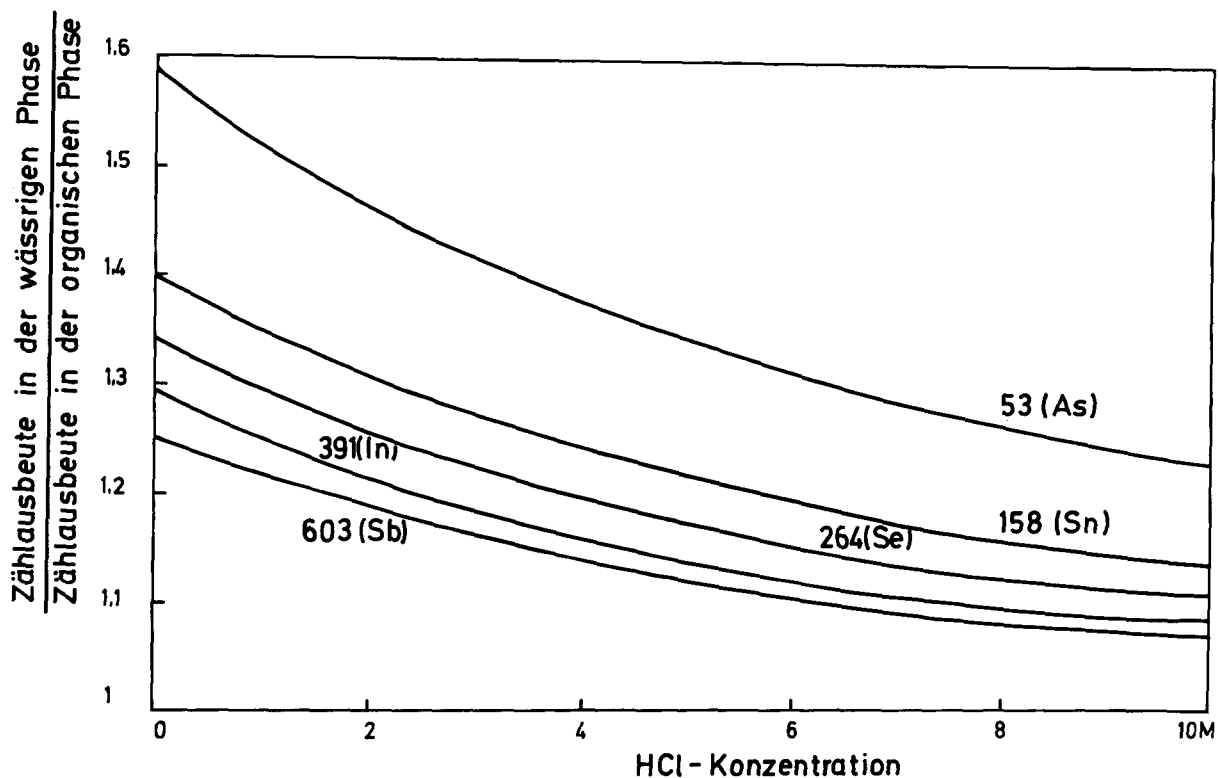


Abb. 8 Selbstabsorptionskorrektur bei der Besprechung der Extraktionskoeffizienten.

Chloroform und die verschiedenen Salzsäure-Lösungen haben unterschiedliche Massenabsorptionskoeffizienten für die γ -Strahlung. Mit der γ -Selbstabsorption der Lösungen ändert sich auch die Zählkreisbeute, so daß die Zählraten entsprechend korrigiert werden müssen, d.h. die in den wässrigen Phasen gemessenen Zählraten müssen durch den aus der Zeichnung abgelesenen Faktor dividiert werden, um mit den Meßwerten für die organische Phase vergleichbar zu sein.

Die γ -Energien der Tracernuklide sind an den einzelnen Kurven angegeben.

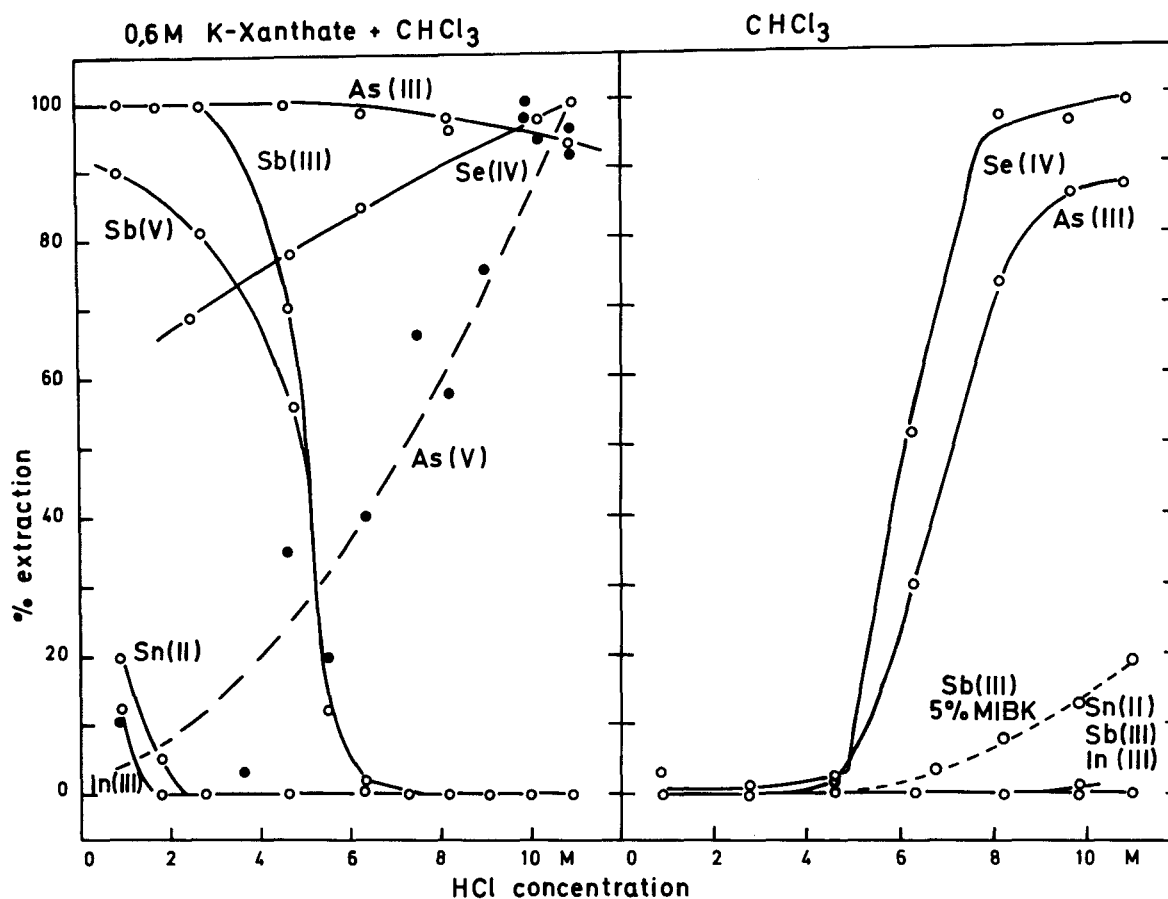
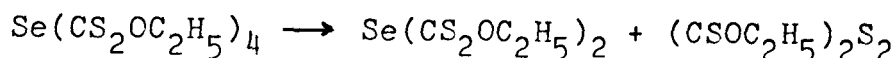


Abb. 9 Extraktionskurven; Links: Mit 0.6 m Kaliumäthylxanthat in Chloroform. Die ausgefüllten Punkte gehören zu As(V). Rechts: Mit Chloroform allein. Die Extraktion von Sb(III) in Gegenwart von 5% MIBK ist in der gestrichelten Linie dargestellt.

Das Verhalten von Selen(IV) wurde mit untersucht, weil wir in Vorversuchen beobachtet hatten, daß es an den mit Zinn(II)-äthylxanthat in Chloroform beladenen Säulen festgehalten wird. Wir vermuteten, daß Selen(IV) durch Zinn(II)-äthylxanthat zu Se(0) reduziert und auf dem Säulenmaterial niedergeschlagen wird. Die Extraktionsversuche zeigen jedoch, daß tatsächlich eine Extraktion stattfindet.

Die Existenz von Selen(IV)-äthylxanthat und von Selen(II)-äthylxanthat ist bekannt³¹⁾, wobei für die Bildung von Selen(II)-xanthat eine Disproportionierung nach



angenommen wird. Die Bildung von Selenxanthaten in stark salzsäuren wässrigen Lösungen ist jedoch noch nicht beschrieben, obwohl die Bildung und die Extrahierbarkeit einer ganzen Reihe von Metall-Äthylxanthaten untersucht worden sind³²⁾.

Wenn die Bildung von SeCl_4 für die Extraktion verantwortlich wäre, müßte der Verteilungskoeffizient mit abnehmender Cl^- -Ionenkonzentration abnehmen. Es ist daher anzunehmen, daß Selenxanthat in der einen oder anderen Wertigkeitsstufe extrahiert wird.

Zinn(II) und Indium(III) werden erst bei Konzentrationen weit unterhalb 1 m HCl nennenswert extrahiert.

Der Verlauf der Extraktionskurve von Antimon(V) ist, wenigstens bei sehr hohen Salzsäurekonzentrationen, mit dem der Kurve von Antimon(III) identisch. Es ist zu vermuten, daß Antimon(V) von freier Xanthogensäure reduziert und als Antimon(III)-xanthat extrahiert wird.

Ähnliches sollte dann auch für Arsen(V) gelten, allerdings, wegen des geringeren Oxydationspotentials, in vermindertem Maße. Bei unseren Versuchen wirkt sich das nur in einer starken Streuung der Meßwerte aus. Bedingt durch unterschiedliche Kontaktzeiten ist die Reduktion des Arsen(V) bei der Phasentrennung mehr oder weniger weit fortgeschritten.

Aus dem Verlauf der Extraktionskurven kann man schließen, daß eine Arsen/Antimon-Trennung an Zinn(II)-äthylxanthat/Chloroform-Säulen bei HCl-Konzentrationen oberhalb 8 m zu erwarten ist. Das Zinn hat dabei nicht, wie ursprünglich angenommen, die Aufgabe, die Absorption des Sb(III) zu verhindern. Es dient lediglich dazu, in der organischen Phase einen löslichen, einigermaßen beständigen und als Chelatlieferant geeigneten Komplex bereitzustellen.

4.4 Experimente mit Zinn(II)äthylxanthat/Chloroform-Säulen

4.4.1 Herstellung der Säulen

5 ml einer 10%igen, mit einigen Tropfen 0.1 m HCl schwach angesäuerten Lösung von Zinn(II)-chlorid werden mit ca. 1 g festem Kaliumäthylxanthat (Merck, p.a.) versetzt. Das ausgefallene Zinnxanthat wird mit 10 ml Chloroform extrahiert. Anstelle von Chloroform kann man auch Tetrachlorkohlenstoff verwenden.

2 g Chromosorb^{x)} werden mit der Zinnxanthat-Lösung gemischt, 20 min in einem geschlossenen Gefäß geschüttelt und an der Luft trocknen lassen, bis die Chromosorb-Partikel nicht mehr aneinander haften. Dieses Säulenfüllmaterial muß im Kühlschrank aufbewahrt werden. Es ist nur 24 Stunden haltbar.

Als Säulen verwendeten wir die Spitzen von Eppendorf-Pipetten^{xx)}, die über der Ausflußöffnung einen kleinen Bausch aus Polyäthylenwatte enthielten. Sie wurden mit 300-400 mg des beschichteten Chromosorb gefüllt.

Die Säulen werden mit 5 ml Wasser gewaschen, anschließend wird die Probe (bis zu 5 ml) aufgegeben und mit einer Geschwindigkeit von ca. 0.3 ml pro min durchlaufen lassen. Danach wird die Säulen mit 20-30 ml 10 m HCl gespült. Hierbei beträgt der Durchlauf ca. 1.5 ml pro min.

x) vgl. S. 31

xx) vgl. S. 34

4.4.2 Tracerversuche mit Radionuklid-Mischungen ohne Titan-dioxid

Sb_2O_3 , As_2O_3 , NaBr und SeO_2 wurden im Reaktor bestrahlt und mit 10 m HCl eine Radionuklid-Lösung folgender Zusammensetzung hergestellt:

^{122}Sb + ^{124}Sb , Träger	7,ug/ml Sb^{3+}
^{76}As Träger	3,ug/ml As^{3+}
^{24}Na Träger	2,ug/ml Na^+
^{82}Br Träger	6,ug/ml Br^-
^{75}Se Träger	6,ug/ml Se^{4+}
	ca. 10 mg/ml F^-

5 ml dieser Lösung wurden auf die Säule aufgegeben und mit 20 ml Salzsäure gewaschen. Von den Säulen und dem Eluat wurden die γ -Spektren aufgenommen. Die Zählraten in den jeweiligen Photolinien wurden für den radioaktiven Zerfall und die unterschiedlichen Geometriefaktoren korrigiert.

4.4.3 Tracerversuche mit unbestrahltem Titandioxid

Um zu prüfen, ob der Hauptbestandteil und die bei den verschiedenen technischen Titandioxid-Materialien möglicherweise unterschiedlichen Nebenbestandteile einen Einfluß auf die As-Abtrennung haben, wurden verschiedene TiO_2 -Produkte mit HF und HCl aufgeschlossen, mit Radiotracerlösungen versetzt und der Säulentrennung unterworfen.

1 g TiO_2 (technisches Produkt) wurden mit 2.5 ml 40%iger HF und 3 ml 37%iger HCl etwa 8 h in einem Teflongefäß unter Druck^{x)} aufgeschlossen und die Lösung mit 10 m HCl auf 10 ml verdünnt. Spuren unlöslicher Substanzen ließen sich über Polyäthylenwolke abfiltrieren.

4.4.4 Versuche mit bestrahlten Titandioxid

1g Titandioxid wurde im Reaktor bestrahlt. Die Proben wurden wie oben beschrieben, aufgeschlossen, mit H_3PO_3 versetzt und - bei diesen Versuchen ohne Zusatz von Radiotracern - verdünnt, aliquotiert und auf die Säulen gegeben.

^{x)} vgl. S. 48

Wegen der relativ hohen Aktivitäten von ^{122}Sb und ^{24}Na konnten kurzlebige Radionuklide nicht gemessen werden. Nach längerer Abklingzeit waren die Linien von ^{46}Sc , ^{181}Hf und ^{182}Ta noch meßbar.

4.4.5 Ergebnisse der Trennversuche mit Zinnxanthat-Säulen

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Bei allen Trennungen wurden $99.5 \pm 0.5 \%$ des Arsens auf den Säulen festgehalten. Der Fehler von 0.5% ist im wesentlichen durch die Nachweisgrenze des Arsens im Nuklidgemisch des Eluats bedingt. Da bei der Aktivierungsanalyse generell Fehler von mindestens $2-5 \%$ zu erwarten sind, können 99.5% als quantitative Ausbeute aufgefaßt werden. Daher wurden keine genaueren Experimente angestellt, obwohl noch höhere Verteilungskoeffizienten zu erwarten sind.

Andererseits war die Absorption des Antimons an den Säulen immer unterhalb der Nachweisgrenze; wenigstens bei den reinen Nuklidlösungen. Aus TiO_2 -Lösungen wurden hingegen immer geringe Mengen Antimon absorbiert. In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, daß diese Verunreinigung der Arsen-Fraktion durch Antimon nicht auftrat, wenn der Zinnxanthat-Säule ein Filter vorgeschaltet wurde. Als Filter dienten mit Microthen gefüllte Eppendorf-Spitzen (Microthene 710. Poröses Polyäthylen-Pulver. Vertrieb: Overbeck & Co., Bremen). Offensichtlich wurde das Antimon nicht durch eine chemische Reaktion auf den Zinnxanthat-Säulen zurückgehalten, sondern wurde an feindispersem oder kolloiden Material adsorbiert, das sich auf dem Säulenfüllmaterial absetzte. Möglicherweise war in diesen Fällen das Siliziumtetrafluorid nicht vollständig aus der Lösung ausgetrieben worden und hydrolysierte beim Zugabe der Salzsäure. Mit der oben beschriebenen Anordnung (Abb. 10) blieben gewöhnlich weniger als 0.01% des ^{122}Sb auf der Säule.

Tabelle 7 - Retention einiger Elemente an Zinnxanthat-Säulen aus 10 m HCl-Lösungen^{a)}

	Experiment 1 Freie Radiotracer	Experiment 2 Aufschlußlösung von inaktivem TiO ₂ , dotiert mit Radiotracer	Experiment 3 Aufschlußlösung von bestrahltem TiO ₂
	R [%]	R [%]	R [%]
As	99.6	99.5	99.5
Sb	< D.L. (0.25) ^{b)}	< D.L. (2) ^{b)}	0.004-0.25 ^{e)}
Se	86	99.1	-
Br	0.2	< D.L. (0.2) ^{b)}	-
Na	< D.L. (2) ^{b)}	< D.L. (7) ^{b)}	-
Sc	-	-	0.001-2 ^{c)}
Ta	-	-	< D.L. (0.04) ^{b)}
Hf	-	-	< D.L. (0.01) ^{b)}

a) Die Werte sind berechnet nach $R = 100 \cdot C / (C + E)$, wobei C die Aktivität der Säule und E die des Effluents ist. Es sind Mittelwerte von 4-5 Messungen, wenn nichts anderes vermerkt ist.

b) < D.L. bedeutet, daß der Wert unter der (in Klammern angegebenen) Nachweisgrenze liegt.

c) Wegen der großen Streuung der Werte wurde kein Mittelwert berechnet. Die höchsten und niedrigsten Meßwerte wurden angegeben.

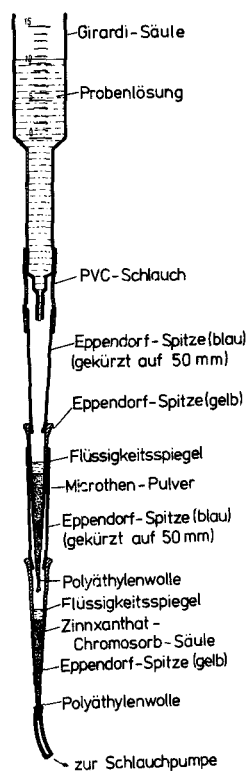


Abb. 10 Anordnung zur Säulenextraktion. Die Einzelteile werden luftdicht zusammengesteckt.

Ausgehend von diesen Werten kann man den Störpegel von Antimon bei der Bestimmung von Arsen nach dem hier beschriebenen Verfahren abschätzen. Er wird nach

$$\left(\frac{m_{\text{Sb}}}{m_{\text{As}}} \right)_{\text{max}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{A_{\text{As}}}{A_{\text{Sb}}} \cdot \frac{a_{\text{As}}}{a_{\text{Sb}}} \cdot \frac{P_{\text{Sb}}}{P_{\text{As}}} \quad (6)$$

berechnet. Hierbei ist m_{Sb} die maximal zulässige Menge an Sb, neben der die Menge m_{As} mit einer vorgegebenen Genauigkeit noch bestimmt werden kann. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt davon ab, wie gut im γ -Spektrum der As-Fraktion der As-Peak neben dem Sb-Peak ausgewertet werden kann. Bei Ge(Li)-Detektoren mit 2.5 keV Auflösung kann man davon ausgehen, daß sich die Genauigkeit der Peakauswertung kaum ändert, solange der As-Peak nicht wesentlich kleiner ist als der Sb-Peak.

$P_{\text{Sb}}/P_{\text{As}}$ wird daher gleich 1 gesetzt. R ist der Anteil des Antimons, der auf der Säule bleibt (0.01 % also $R = 10^{-4}$). $A_{\text{As}}/A_{\text{Sb}}$ ist das Verhältnis der Aktivitäten, die aus gleichen Mengen der Elemente gebildet werden. Aus den Kerndaten³³⁾ kann man abschätzen, daß bei Bestrahlungszeiten unter 10 Stunden ^{76}As etwa sechsmal stärker aktiviert wird als ^{122}Sb . ($A_{\text{As}}/A_{\text{Sb}} = 6$). a_{As} und a_{Sb} sind die γ -Häufigkeiten. Sie sind 0.45 für die 559-keV-Linie des ^{76}As und 0.63 für die 564-keV-Linie des ^{122}Sb .

Somit ergibt sich für den zulässigen Überschuß an Antimon

$$\left(\frac{m_{\text{Sb}}}{m_{\text{As}}} \right) = \frac{10^4 \cdot 6 \cdot 45}{63} = 40\,000$$

Wenn absolut kolloidfreie Lösungen vorliegen, würden auch höhere Konzentrationen an Antimon nicht stören.

Abb. 11 zeigt Ausschnitte aus γ -Spektren einer unbehandelten TiO_2 -Probe und einer Zinnxanthat-Säule nach Isolierung des Arsens. Die Probe enthielt Antimon in 4500-fachem Überschuß.

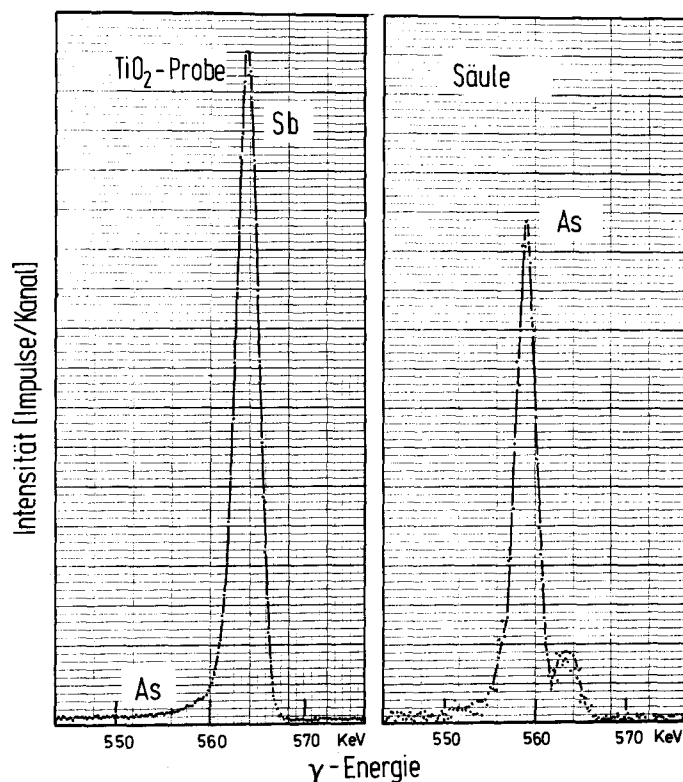


Abb. 11 Trennung von Arsen und Antimon. Der Ausschnitt aus dem γ -Spektrum links zeigt die 564-keV-Linie des ^{122}Sb in der unbehandelten TiO_2 -Probe. Arsen kann im Untergrund dieses Peaks nicht nachgewiesen werden.

Das Spektrum rechts wurde von der Zinn(II)-xanthat-Säule aufgenommen, die die Arsen-Fraktion enthielt. Der kleine Peak rechts vom Hauptpeak des ^{76}As wird teilweise von dem schwachen 563-keV-Übergang im ^{76}As -Zerfall verursacht. Dessen Intensität ist etwa $1/30$ der Hauptlinie. Außerdem tragen geringe Mengen nicht abgetrenntes ^{122}Sb zu dieser Linie bei.

Die Intensitätsskalen beider Spektren können nicht verglichen werden, weil Zählzeit, Meßgeometrie und Abklingzeit für beide Proben unterschiedlich sind. Der Antimon-Peak entspricht 0.35% Sb in TiO_2 , der Arsen-Peak entspricht $0.75 \times 10^{-4}\%$ As.

4.4.6 Ergebnisse für andere Nuklide

Die Messungen für Scandium wurden an den durch (n,p)-Reaktionen aus Titan gebildeten Nukliden Sc-46 ($t_{1/2}$ 84 d, E_γ 889 und 1121 keV), Sc-47 ($t_{1/2}$ 3,35 d, E_γ 159 keV) und Sc-48 ($t_{1/2}$ 1.84 d, E_γ 983, 1038 und 1312 keV) ausgeführt. Da sie praktisch trägerfrei vorliegen, ist zu vermuten, daß sie in noch stärkerem Maße als Antimon der Adsorption an Staub- und Kolloidteilchen ausgesetzt sind, die sich auf der Säulenfüllung absetzen. Die geringfügige Adsorption kann daher, wenn sie die Arsenbestimmung stören sollte, sicher durch Trägerzugabe unterbunden werden.

Für Brom und Natrium lag die Adsorption an der Säule immer unterhalb der Nachweisgrenze bei der γ -spektrometrischen Messung. Diese war allerdings versuchsbedingt relativ hoch.

Die fast vollständige Adsorption des Selens an der Säule geht einher mit dem Verhalten bei der flüssig-flüssig-Extraktion, das im vorigen Abschnitt bereits diskutiert wurde.

4.5 Aufschluß von TiO_2 für die Arsenbestimmung

Da der Aufschluß mit bestrahlten Proben ausgeführt werden muß, sollte ein möglichst einfaches Verfahren gewählt werden. Das Lösen in HF erschien unkomplizierter als der Aufschluß mit Kaliumdisulfat.

Zwei verschiedene Apparaturen zum Lösen wurden ausprobiert:

- a. Parr-Kleinautoklaven (Parr Instruments Co. Moline, Ill. USA) für die ein spezieller, thermostatisierter Heizblock entwickelt worden war (Abb. 12).
- b. Aufschlußgefäße mit Rückflußkühler, in denen die Aufschlußlösung gerührt werden konnte (Abb. 13).

Wegen der hohen Flüchtigkeit von AsF_3 mußte die chemische Ausbeute beim Aufschluß mit Tracerverfahren überprüft werden.

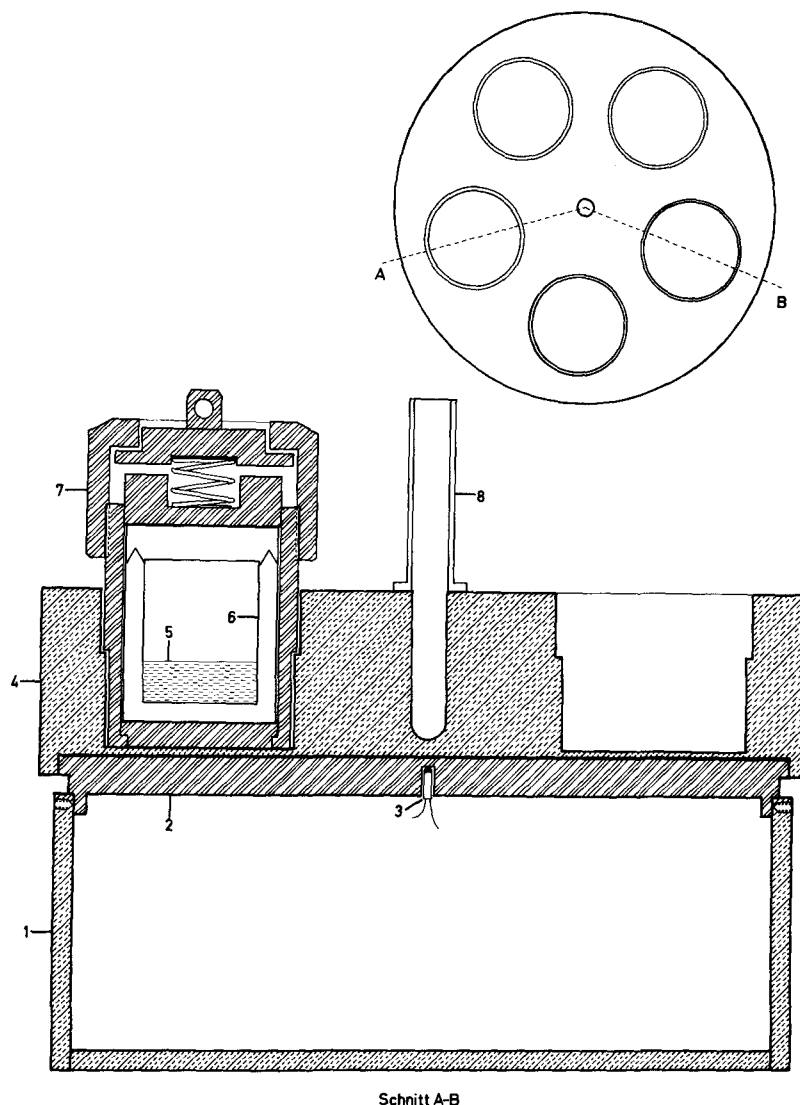


Abb. 12 Heizblock für Parr-Kleinautoklaven

- | | |
|---|-----------------------|
| 1. Untergestell | 5. Probenlösung |
| 2. Heizplatte | 6. Teflongefäß |
| 3. Temperaturfühler
(NTC-Widerstand) | 7. Kleinautoklav |
| 4. Heizblock | 8. Thermometeröffnung |

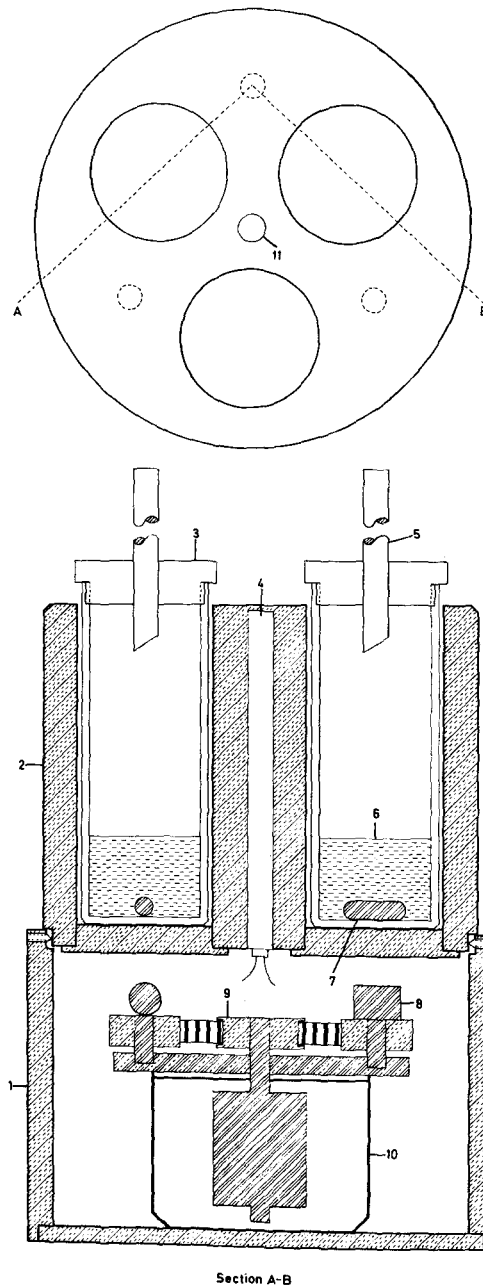
In den Parr-Bomben wurden 1 g TiO_2 mit 6 ml 20 m HF und 50-100 μg As(III), dotiert mit ^{76}As auf 125°C erhitzt. Die meisten TiO_2 Proben waren nach 3-4 Stunden gelöst; einige brauchten jedoch bis zu 10 Stunden.

In den Rührgefäßen dauerte der Aufschluß, bei gleichem Mischungsverhältnis und einer Heiztemperatur von 90°C nur 20 min, längstens 1 Stunde.

Abb. 13

Aufschlußapparat
für Teflon-Gefäße
mit Rührer und
Rückflußkühler

- 1 Untergestell
- 2 Heizblock
- 3 Teflongefäß mit
Schraubdeckel
- 4 Heizstab
- 5 Rückflußkühler
- 6 Probenlösung
- 7 Magnetührstab
- 8 Permanentmagnet
- 9 Getriebe
- 10 Schrittmotor
- 11 Thermometer-
öffnung



Die Ausbeute betrug

bei den Parr-Bomben	$88.4 \pm 3.2 \%$
bei den Rührgefäßen	$88.9 \pm 0.7 \%$

Das bedeutet, daß mit beiden Geräten etwa die gleiche Ausbeute erzielt wird. Mit den Rührgefäßen ist sie allerdings besser reproduzierbar.

Um herauszufinden, ob die Verluste durch Verflüchtigung verursacht waren, wurden Absorptionsröhrchen, gefüllt mit Zinn-xanthat/Chromosorb auf den Rückflußkühler aufgesetzt und nach dem Aufschluß gemessen. Bei den Parr-Bomben wurde der Stahlmantel auf Radioaktivität geprüft. In beiden Fällen wurde kein ^{76}As gefunden. Eine kleine Menge war an den Wänden der Teflongefäße zu finden, besonders in der Fuge bzw. dem Gewinde zwischen Topf und Deckel.

4.6 Herstellung von Vergleichsproben (Standards)

Zwei verschiedene Typen von Standards wurden angewendet

- a) Ampullen-Standards: Eine gewogene Menge As_2O_3 (ca. 1.3 g) wird in 0.1 m HCl gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. 10 μl dieser Lösung (entsprechend etwa 1 μg As) werden in ein kleines, einseitig verschlossenes und tariertes Quarzröhrchen (Innen $\varnothing$ ca. 2 mm, Länge ca. 40 mm) einpipettiert und ausgewogen. Die Ampullen werden kurz zentrifugiert, um die an den Wänden anhaftenden Flüssigkeitströpfchen am Boden zu vereinen, und auf 20 mm Länge abgeschmolzen.

Danach werden die Ampullen in p.a. konz. Salzsäure und in doppelt destilliertem Wasser kurz gekocht, um sie zu reinigen. Bei dieser Prozedur saugen sich undichte Ampullen mit der Waschflüssigkeit voll und können entdeckt und ausgesondert werden.

- b) Graphittabletten: As_2O_3 wird fein gemahlen (Korngröße etwa 20 μm). Eine abgewogene Menge (etwa 100 mg) wird mit einer abgewogenen Menge (etwa 5 g) Spektralkohlepulver (Type RW-A, Ringsdorff-Werke, Bonn-Bad Godesberg) vermischt. Mahlen und Mischen geschieht in einer Mikroschnellmühle (Fa. Retsch, Haan/Rheinland). Etwa 100 mg dieser Mischung werden abgewogen und mit weiteren 5 g Spektralkohlepulver vermischt. 500 mg dieser Mischung werden noch einmal mit 5 g Kohlepulver verdünnt und diese Mischung wird zu Tabletten verpreßt (Parr Tabletten-Presse, Parr-Instrument Co. Moline, Ill. USA oder Hydraulische Presse PW 10, Fa. Paul Weber, Stuttgart-Uhlbach mit Preßgesenk der Ringsdorff-Werke). Das Tablettengewicht soll

etwa 20 mg betragen. Diese Tabletten enthalten ca. $0.03 \mu\text{g}$ As/mg. Von einer Charge kann ein großer Vorrat an Tabletten hergestellt werden, wodurch sich die Anwendung sehr vereinfacht.

Die Reproduzierbarkeit beiden Typen von Standards wurde jeweils an einer Serie von 50 Proben gemessen. Sie betrug

für die Graphittabletten 5.5 %

für die Ampullenstandards 7.5 %

Die Werte geben die Varianz $\sigma = \frac{100}{m} \cdot \sqrt{\frac{\sum (\Delta x)^2}{n-1}}$

4.7 Arbeitsvorschrift für die Arsenbestimmung in TiO_2

a. Probenvorbereitung, Standards und Bestrahlung

Zur Bestrahlung müssen die Proben in Behälter verpackt werden, die hinreichend strahlen- und hitzebeständig sind. Geeignet sind Quarzampullen, Aluminiumkapseln oder Döschen aus PPO³⁴⁾. Am einfachsten zu handhaben waren die PPO-Dosen. Bei der Bestrahlung im Reaktor werden sie nur wenig aktiviert und sie lassen sich daher einfach handhaben.

Die PPO-Dosen werden in Aluminium-Kapseln verpackt, die anschließend zugeschweißt werden. Typische Anordnungen bei Verwendung der zwei verschiedenen Typen von Standards zeigt Abb. 14. Wenn die Graphit-Tabletten nicht mit den TiO_2 -Proben in eine Dose verpackt werden, dann besteht infolge des Neutronenflußgradienten in der Bestrahlungseinrichtung eine Flußdichtedifferenz zwischen Proben und Standards, die nicht vernachlässigt werden kann und deshalb über Neutronenflußmonitore korrigiert werden muß. Als Monitore werden kleine Al-Drähte verwendet (Länge 10-20 mm, $\varnothing$ 0.2 mm), die 0.1 % Gold oder Kobalt enthalten.

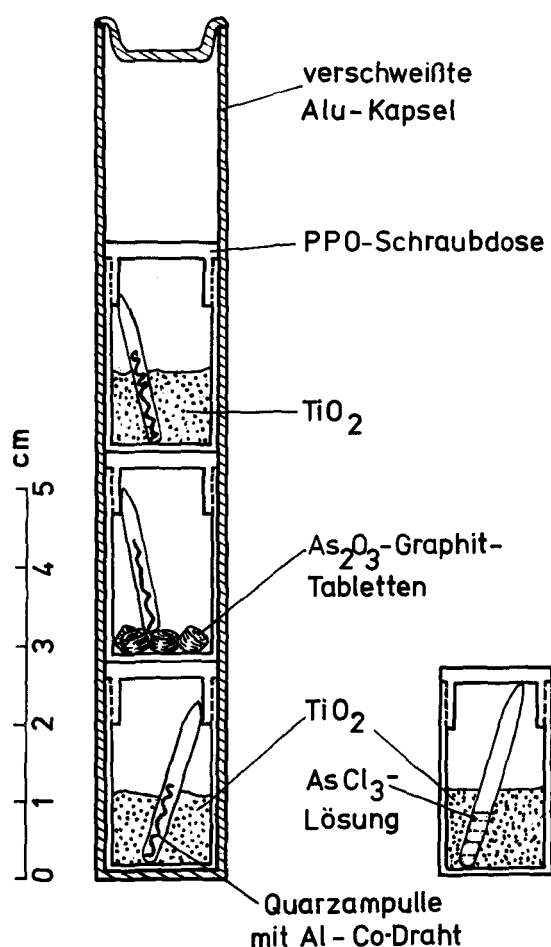


Abb. 14 Verpackung und Anordnung für die Bestrahlung von TiO_2 -Proben im Reaktor. Links: Mit Graphit-Tabletten-Standards. Rechts: Mit Lösungs-Standards in Quarzampullen. Drei PPO-Dosen werden in eine Münchner Kapsel verpackt.

0.5 bis 1 g jeder TiO_2 -Probe werden in eine PPO-Kapsel eingewogen und zusammen mit den Standards 20-60 min bei einem thermischen Neutronenfluß von $8 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ in der BE-22 des FRJ-1 bestrahlt. Nach 24 Stunden Abklingzeit sind die Radionuklide ^{122}Sb und ^{24}Na , sowie ^{46}Sc , ^{47}Sc und ^{48}Sc die am stärksten radioaktiven Komponenten der Probe.

b. Auflösen der Probe und Arsen-Abtrennung

Zur Herstellung der Trägerlösungen werden 130 mg As_2O_3 und 120 mg Sb_2O_3 in jeweils 100 ml 1 m HCl gelöst.

Etwa 24 Stunden nach Bestrahlungsende werden die Proben quantitativ in die Auflösegefäße überführt und je 100 μl der Trägerlösungen von Sb und As sowie 6 ml 20 m HF zugegeben und die Proben werden entsprechend den für die beiden Löseapparaturen gegebenen Vorschriften gelöst. Vor dem Öffnen werden die Gefäße in Eiswasser gekühlt, um im Dampf-raum befindliches AsF_3 zu kondensieren.

Die Aufschlußlösung wird mit 10 m HCl auf 25 ml aufgefüllt.

Zinnxanthatsäulen werden entsprechend der auf S. 42 angegebenen Vorschrift hergestellt. In eine Eppendorf-Spitze wird die Ausflußöffnung mit einem etwa 3 mm langen losen Bausch aus Polyäthylenwolle versehen, so daß Chromosorb-Partikel nicht die Ausflußöffnung verstopfen können. Die Spitze wird an eine Schlauchpumpe angeschlossen. 300 mg mit Zinnxanthatlösung behandeltes Chromosorb werden in einer Wasser-Äthanol-Mischung 10:1 suspendiert und in die Eppendorf-Spitze eingespült. Das Wasser wird abgesaugt, bis der Meniskus 2 mm über der Oberfläche der Füllung liegt. Am oberen Ende der Säule wird eine zweite Eppendorf-Spitze angebracht, die mit Microthen-Pulver gefüllt ist. 5 ml 10 m HCl werden durch diese Anordnung gesaugt. Nun werden 5 ml der Probelösung durch die Säule gesaugt. Die Durchflußrate soll etwa 0.3 ml/min betragen. Danach wird die Waschlösung (20-30 ml 10 m HCl) mit 1.5 ml/min durchgesaugt. Während der gesamten Prozedur dürfen keine Luftblasen in die Säule kommen. Die Säule enthält das gesamte Arsen, so daß der Auslauf und die Waschlösungen verworfen werden können.

c. γ -Messung

Das obere Ende der Eppendorf-Spitzen wird etwa 2 mm oberhalb der Füllung abgeschnitten und der untere, das Chromosorb enthaltende Teil wird, mit dem breiten Ende zuunterst, in ein zur Probehalterung des γ -Spektrometers passendes Gefäß getan.

Normalerweise wird das gesamte Arsen in den oberen Schichten der Säule absorbiert, so daß alle Proben unter gleichen Geometriebedingungen gezählt werden. Wenn sich jedoch, z.B. beim Eindringen von Luftblasen, Kanäle in der Säule gebildet haben, trifft das nicht immer zu. Um die hierdurch auftretende Unsicherheit zu umgehen, kann man das Chromosorb mit Druckluft aus den Eppendorf-Spitzen in die Zählgefäße ausblasen, die Spitze mit ca. 1 ml Wasser-Äthanol-Gemisch ausspülen und das Chromosorb in der Flüssigkeit etwas aufschütteln und absitzen lassen. Dann ist die Aktivität gleichmäßig über das Chromosorb verteilt und für alle Proben ist gleiche Meßgeometrie gewährleistet.

Wenn Ampullenstandards benutzt wurden, werden diese sorgfältig mit heißer Salpetersäure und Wasser gereinigt, zentrifugiert, um die Standardlösung am Boden zu vereinigen, mit der Lösung nach unten in ein Zählröhrchen gegeben und in gleichem Abstand wie die Säulen mit dem γ -Spektrometer gemessen.

Wenn Tablettenstandards benutzt wurden, werden die Tabletten gewogen, in Zählröhrchen getan und ebenfalls in gleichem Abstand wie die Säule gemessen.

Neutronenflußstandards werden gewogen und in gleicher Weise gemessen. Hier kann jedoch, falls die Aktivität der Standards dies erfordert, ein anderer Abstand oder sogar ein anderes Zählgerät benutzt werden, da es nur auf die relativen Aktivitäten der Sonden ankommt.

Bei den hier ausgeführten Analysen wurde immer ein Ge(Li)-Detektor für die Messung verwendet, um den Antimongehalt der Säulen zu kontrollieren. Normalerweise können die Säulen aber in einem NaJ(Tl)-Bohrlochkristall- γ -Spektrometer gezählt werden, vor allem, wenn der Antimonüberschuß in den Ausgangsproben nicht größer als 100-1000 ist.

In jedem Falle werden aber Proben und Standards mit unterschiedlichen Geometriebedingungen gemessen, so daß ein Geometrie-Korrekturfaktor bestimmt werden muß.

Zu diesem Zweck werden 10,ul ^{76}As Lösung mit 3-5 ml 10 m HCl verdünnt und durch eine Zinnxanthatsäule geschickt. Weitere 10,ul der gleichen ^{76}As -Lösung werden in eine kleine Quarz-ampulle gefüllt und ein drittes 10,ul-Aliquot wird als Tropfen direkt in ein Zählröhrchen gegeben. Alle Proben werden im γ -Spektrometer gezählt. Von der letzten, nahen punktförmigen Probe wird angenommen, daß sie etwa die gleiche Zählgeometrie wie die Graphittabletten hat. Aus den unterschiedlichen Zählraten der ^{76}As -Photopeaks werden die Geometrie-Korrekturfaktoren berechnet.

Die Photopeaks in den γ -Spektren werden mit Rechenprogrammen auf on-line-Rechnern oder mit den Großrechenanlagen IBM/370-165 und IBM/370-158 im Zentralinstitut für Angewandte Mathematik ausgewertet^{35,36}).

d. Berechnungen

Die in der Probe vorhandene Arsenmenge m_p wird nach Gleichung (7) berechnet

$$m_p = m_s \cdot \frac{A_p}{A_s} \cdot \frac{f_g}{y} \cdot f_\emptyset \exp[\lambda_{As} \cdot (t_p - t_s)] \quad (7)$$

wobei

$$f_g = \frac{s}{p} = \frac{A_s}{A_p} \cdot \exp[\lambda_{As} (t_{\eta_s} - t_{\eta_p})] \quad (8)$$

und

$$f_\emptyset = \frac{\emptyset_s}{\emptyset_p} = \frac{A_{\emptyset_s}}{A_{\emptyset_p}} \cdot \frac{m_{\emptyset_p}}{m_{\emptyset_s}} \cdot \exp[\lambda_{Au} (t_{\emptyset_s} - t_{\emptyset_p})] \quad (9)$$

ist.

m_p ist die unbekannte As-Menge in der Probe, m_s ist die Arsenmenge im Standard. A_p und A_s sind die Zählraten im 559-keV-Peak des ^{76}As für Probe bzw. Standard. λ_{As} ist die Zerfallskonstante für ^{76}As . $(t_p - t_s)$ ist die zwischen den Zeitpunkten der Messung von Probe und Vergleichsprobe verstrichene Zeit. Wenn die Probe vor dem Standard gemessen wurde, ist $(t_p - t_s)$ natürlich negativ. Der Geometriekorrekturfaktor f_g ist das Verhältnis der Zählausbeuten η_s/η_p für Standard und Probe und wird aus den Zählraten A_{η_s} und A_{η_p} für 559-keV-Photopeak des ^{76}As in den für die Geometriekorrekturmessung hergestellten Präparaten berechnet. $(t_{\eta_s} - t_{\eta_p})$ ist hierbei wieder die für die Zerfallskorrektur einzusetzende Zeitdifferenz. y ist die chemische Ausbeute beim Auflösen der Probe und der As-Abtrennung. Hier wird $y=0.89$ eingesetzt, entsprechend den oben beschriebenen Verlusten beim Probenaufschluß.

Wenn eine Neutronenflußkorrektur berücksichtigt werden muß, erhält man den das Flußverhältnis ϕ_s/ϕ_p wiedergebenden Faktor f_ϕ aus Gleichung (9). A_{ϕ_c} und A_{ϕ_s} sind die Zählraten für die unter gleichen Bedingungen gemessenen Neutronenflußmonitore.

m_{ϕ_p} und m_{ϕ_s} sind die genauen Gewichte der Neutronenflußmonitore von Probe bzw. Standard. λ_{Au} ist die Zerfallskonstante des Monitorelements, gewöhnlich Gold und $(t_{\phi_s} - t_{\phi_p})$ ist die für die Zerfallskorrektur bei der Neutronenflußbestimmung einzusetzende Zeitdifferenz.

4.8 Ergebnisse der As-Analysen

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 mit aufgeführt.

Tabelle 8 - Bestimmung von Mn, As und V durch NAA in TiO_2 .
In den Proben wurden folgende Konzentrationen
gefunden (in $\mu\text{g pro g TiO}_2$ Probe)

Probe	Mn	As	V
A	0.32; 0.44	0.14; 0.18	7.7; 7.2
B	0.88; 0.88	0.31; 0.36	9.0; 9.1
C	0.28; 0.29	0.20; 0.19	12.5; 12.0
D	0.43; 0.39	0.17; 0.14	11.4; 11.2
E	0.47; 0.39	0.29; 0.24	9.1; 9.6
F	0.48; 0.54	0.24; 0.23	4.6; 4.6
G	0.48; 0.65	- x)	7.0; 6.4
H	0.43; 0.41	2.6; 2.5	3.95; 3.5

x) Die Proben G und H enthielten viel Antimon. Die Nachweisgrenze für As lag bei Probe G etwa bei 0.2 ppm.

Literaturverzeichnis

- 1) W.A. Brooksbank, G.W. Leddicotte, S.A. Reynolds *Analyt.Chem.* 28, 1033 (1956).
- 2) R. Neirinckx, F. Adams, J. Hoste *Anal.Chim.Acta* 43, 369 (1968).
- 3) R. Neirinckx, F. Adams, J. Hoste *Anal.Chim.Acta* 46, 165 (1969).
- 4) R. Neirinckx, F. Adams, J. Hoste *Anal.Chim.Acta* 47, 173 (1969).
- 5) R. Neirinckx, F. Adams, J. Hoste *Anal.Chim.Acta* 48, 1 (1969).
- 6) R. Neirinckx, F. Adams, J. Hoste *Anal.Chim.Acta* 50, 31 (1970).
- 7) R.C. Koch "Activation Analysis Handbook" Academic Press New York, London (1960).
- 8) M. Deschuyter, J. Hoste *Radiochim.Acta* 7, 198 (1967).
- 9) J.C. Roy, J.J. Hawton Bericht der Atomic Energy of Canada Ltd. AECL-1181 (Dec. 1960).
- 10) G. Erdtmann, W. Soyka "Die γ -Linien der Radionuklide" Report der KFA-Jülich JÜL-1003-CA (1973).
- 11) M. Christahl, Ingenieurarbeit an der Staatlichen Ingenieur-schule Jülich (1971).
- 12) D.E. Ryan, *Analyst* 85, 569 (1960).
- 13) U. Priyadarshini, S.G. Tandon, *Analyt.Chem.* 33, 435 (1961).
- 14) D. Merkel Ingenieurarbeit an der Staatlichen Ingenieur-schule Jülich (1971).
- 15) W.T. Oliver, H.S. Funnell *Analyt.Chem.* 31, 259 (1959).
- 16) O. Aboulwafa, R. Dahl unveröffentlichte Arbeiten
- 17) R. Dahl, M. Stoeppler unveröffentlichte Arbeiten
- 18) G. Erdtmann, O. Aboulwafa *Z.Anal.Chem.* 270, 1 (1974).
- 19) K. Samsahl, P.O. Wester, O. Landström *Analyt.Chem.* 40, 181 (1968).

- 20) N.H. Furman, W.B. Mason, J.S. Pekola *Analyt.Chem.* 21, 1325 (1949).
- 21) G. Gorbach, F. Pohl *Mikrochem. verein. Mikrochim.Acta* 38, 258 (1951).
- 22) C.L. Luke, M.E. Campbell *Analyt.Chem.* 25, 1588 (1953).
- 23) E. Sudo, *Sci.Rep.Res.Inst. Tohoku Univ., Ser. A7*; ref. in *Z.Anal.Chem.* 154, 148 (1957).
- 24) B.M. Tejam, B.C. Haldar *Radiochem.Radioanal.Letters*
- 25) I.P. Alimarin, Tze Yung-Schaing *Talanta* 8, 317 (1961).
- 26) I.H. Qureshi, F.I. Nagi, M. Nasra, M.N. Cheema *J.Radioanal. Chem.* 7, 221 (1971).
- 27) A.K. Klein, F.A. Vorhes Jr. *J.Assoc. Offic. Agric. Chemists* 22, 121 (1939).
- 28) R. Wickbold *Z.Anal.Chem.* 152, 259 (1956).
- 29) G. Eckert *Z.Anal.Chem.* 155, 23 (1957).
- 30) H. Bode, K. Tusche *Z.Anal.Chem.* 157, 414 (1957).
- 31) O. Foss in J.C. Bailar (Ed.): *Inorganic Syntheses*, Vol. IV, p. 91 New-York-London-Toronto, McGraw Hill Publ. Co. (1953).
- 32) A.T. Pilipenko, N.V. Ulko *J.Anal.Chem. USSR (New York)* 10, 299 (1955).
- 33) F. Baumgärtner "Tabellen zur Neutronenaktivierung" München: K. Thiemig 1967.
- 34) W. Soyka, G. Erdtmann *Kerntechnik* 14, 337 (1972).
- 35) C. Freiburg, G. Erdtmann *Proc. XV. Coll.Spectrosc.Internat. Madrid 1969*, p. 117.
- 36) C. Freiburg, G. Erdtmann, H. Petri in A.U. Brunfelt and E. Steinnes (Herausgeber): "Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry" p. 167. Oslo: Universitetsforlaget 1971.