

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

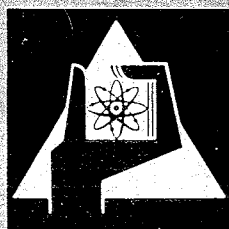
Dezember 1968

KFK 863

Institut für Radiochemie

Bestimmung einiger Spurenelemente im Rheinwasser  
durch Neutronenaktivierungsanalyse

G. Schmidt



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

Dezember 1968

KFK 863

Institut für Radiochemie

BESTIMMUNG EINIGER SPURENELEMENTE IM RHEINWASSER  
DURCH NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE

von

Günter Schmidt

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil	Seite
1. Einleitung	1
2. Anorganische Hauptbestandteile des Rheinwassers	1
3. Bisherige Untersuchungen über Spurenelemente im Rheinwasser	3
4. Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse	4
5. Chemische Aufarbeitung	7
6. Chemische Trennungsvorfahren	7
6.1. Zink	7
6.2. Arsen	8
6.3. Brom	8
6.4. Rubidium	8
6.5. Strontium	8
6.6. Zirkonium	9
6.7. Molybdän	9
6.8. Silber	9
6.9. Cadmium	9
6.10. Indium	9
6.11. Zinn	10
6.12. Antimon	10
6.13. Tellur	10
6.14. Cäsium	10
6.15. Barium	11
6.16. Cer	11
6.17. Uran	11
7. Die Analyseergebnisse	11
8. Bestimmung der Nachweisgrenzen	40
9. Diskussion der Analyseergebnisse	41
10. Vergleich mit Untersuchungen anderer Autoren	42
11. Aufnahme der Spurenelemente durch anorganische und organische Schwebstoffe	44

	Seite
II. Experimenteller Teil	46
12. Behandlung der Proben	47
13. Chemische Aufarbeitung der bestrahlten Proben	49
14. Herstellung der Vergleichsproben	49
15. Arbeitsvorschriften	49
15.1. Zink	49
15.2. Arsen	50
15.3. Brom	51
15.4. Rubidium	51
15.5. Strontium	52
15.6. Zirkonium	53
15.7. Molybdän	54
15.8. Silber	55
15.9. Cadmium	56
15.10. Indium	56
15.11. Zinn	57
15.12. Antimon	57
15.13. Tellur	58
15.14. Cäsium	59
15.15. Barium	59
15.16. Cer	60
III. Zusammenfassung	61
IV. Literatur	63
V. Anhang	
16. Gemischtes $\gamma$ -Spektrum von $^{131}\text{Ba}$ , $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$ und $\gamma$ -Spektrum von $^{131}\text{Ba}$ .	66
17. Bestimmung von Selen	67

## I. Allgemeiner Teil

### 1. Einleitung

Bei der Abgabe radioaktiver Nuklide in natürliche Wässer findet in der Regel durch die Vermischung mit den inaktiven Isotopen des betreffenden Elements eine Verdünnung statt (13). Dadurch verringern sich die spezifischen Aktivitäten. Für den Fall einer Belastung des Rheins mit radioaktiven Spaltprodukten sollte bekannt sein, welche Mengen an Elementen mit Kernladungszahlen von 30-65 gelöst im Rheinwasser enthalten sind. Aus den Konzentrationen, der Wasserführung und dem Schwebstoffgehalt läßt sich der gesamte Verdünnungseffekt ermitteln.

Im Flußwasser treten die interessierenden Elemente in Konzentrationen unterhalb von 1 mg/l auf und werden als Spurenelemente bezeichnet. Zur Bestimmung so geringer Konzentrationen werden in der Regel physikalisch-chemische Verfahren verwendet. Neben absorptions- (15,35) und emissionspektrometrischen Verfahren (16,44), sowie der Röntgenfluoreszenzanalyse (23,30) ist die Neutronenaktivierungsanalyse (6,43) zur Bestimmung geringster Spuren besonders geeignet. Verschiedene Autoren (4,19,25,29,32, 50) setzten sie bereits zur Bestimmung von Spurenelementen in natürlichen Wässern ein. Die vorliegende Arbeit beschreibt die aktivierungsanalytische Bestimmung von Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Ce und U im Rheinwasser, welches in der Zeit von Juli 1965 bis Juni 1966 dem Rhein bei Leopoldshafen entnommen worden war.

### 2. Anorganische Hauptbestandteile des Rheinwassers

Im Rheinwasser kommen nahezu alle chemischen Elemente vor, doch ist die Zahl der Elemente, welche in höheren Konzentrationen (über 1 mg/l) auftreten, klein. Über diese Inhaltsstoffe läßt die Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigungen (27) regelmäßige Untersuchungen durchführen. Für den Zeitraum von Juli 1965 bis Juni 1966 liegen die Konzentrationswerte, nach Analysen der Meßstelle Seltz (Rhein-Kilometer 340), in folgenden Bereichen: Natrium: 12-88 mg/l, Kalium: 2-7 mg/l, Kalzium: 50-70 mg/l, Magnesium: 2 - 12 mg/l, Silizium:

0,8 - 3,5 mg/l, Sulfat: 23 - 38 mg/l und Nitrat: 2 - 8 mg/l. Die Chloridwerte sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Rückstands-, Chlorid- und Abflußwerte des Rheinwassers			
Probeentnahme	Trockenrückstand	Chlorid	Abfluß
Datum	mg/l	mg/l	m <sup>3</sup> /s
Mo, 5. 7. 1965	218,6	78	2 440
Di, 3. 8. 1965	178,2	20	2 100
Di, 7. 9. 1965	241,2	44	1 660
Mo, 11.10. 1965	403,3	138	1 190
Di, 2.11. 1965	611,7	230	780
Mo, 6.12. 1965	205,9	26	2 140
Mo, 3. 1. 1966	228,2	18	2 420
Mo, 7. 2. 1966	418,3	104	1 650
Mo, 7. 3. 1966	332,0	132	1 430
Di, 12. 4. 1966	223,2	52	1 460
Mo, 2. 5. 1966	370,6	120	1 780
Mo, 6. 6. 1966	373,9	132	1 670

Die Chlorid- und Abflußwerte wurden dem Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch entnommen (10,11). Sie gelten für den Pegel Karlsruhe-Maxau (Rhein-Kilometer 362,3) und auch für Leopoldshafen (Rhein-Kilometer 372,1), da kein Zufluß erfolgt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen wurden die Wasserproben in der Zeit vom 5.7.1965 bis 6.6.1966 einmal monatlich aus dem frei fließenden Rhein an der rechten Flußseite bei Leopoldshafen (Rhein-Kilometer 372,1) entnommen. Wie aus älteren Untersuchungen hervorgeht (26), zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede in den Analysenergebnissen bei einer Entnahme an der rechten oder linken Stromseite. Die Wasserführung ist in Tabelle 1 angegeben. Die Wasserproben wurden vom Schweb abfiltriert, im Vakuumrotationsverdampfer eingedampft und der Trockenrückstand bestimmt und analysiert.



Die Rückstandswerte im Rheinwasser unterliegen beträchtlichen Schwankungen. Es fallen niedrige Werte bei den Proben auf, welche ein bis zwei Tage nach den Feiertagen entnommen wurden. Die Minima nach Neujahr und Ostern (10.4. - 11.4.1966) sind auf das Fehlen industrieller Abwässer infolge der Feiertagsruhe zurückzuführen. Dies gilt auch für den niedrigen Wert vom 6. Dezember, da am 4. Dezember die heilige Barbara als Schutzpatronin des Bergbaus gefeiert wird. Nach Haberer (21) erreichen die Abwässer der ober-rheinischen Kalibergwerke Karlsruhe-Maxau nach zwei Tagen. An dem Chloridgehalt (22) läßt sich der Abwasseranfall aus der Kaliindustrie erkennen, da etwa 94 % der Chloridionen den Natrium- und Kaliumionen zuzuordnen sind. Bei den Probeentnahmen an Dienstagen werden die Niedrigwerte durch die Sonntagsruhe verursacht. Der Wert von Dienstag, dem 2.11.1965 fällt durch seine hohe Konzentration heraus. Durch die geringe Wasserführung des Rheins zu diesem Zeitpunkt wurde auch die Fließgeschwindigkeit herabgesetzt. Die Wasserprobe erfaßte daher noch das Abwasser vom Sonnabend, während das Minimum erst am Mittwoch, dem 3.11.1965 in Karlsruhe eintraf. Die gemessenen Chloridkonzentrationen vom 3. und 4.11.1965 mit 62 und 65 mg Cl/l stützen diese Aussage.

### 3. Bisherige Untersuchungen über Spurenelemente im Rheinwasser

Die erste Arbeit über Spurenelemente im Rheinwasser stammt von F.Haber und J.Jaenicke (20). Diese bestimmten in Rheinwasserproben, welche am 8. Mai 1925 bei Karlsruhe entnommen worden waren, die Elemente Gold und Silber. Die gefundenen Werte für Silber liegen im Bereich von 0,0003 µg/l bis 0,05 µg/l, die für Gold im Bereich von 0,0006 µg/l bis 0,02 µg/l.

In neueren Arbeiten von W.Köille (30,31) wurden die Elemente Nickel, Kupfer, Zink und Strontium nach ihrer Anreicherung mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Einige Analysenwerte aus diesen Arbeiten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Konzentration einiger Spurenelemente im Rheinwasser  
( nach W.Köller (30,31) )

Ort der Probeentnahme	$\mu\text{g Ni/l}$	$\mu\text{g Cu/l}$	$\mu\text{g Zn/l}$	$\mu\text{g Sr/l}$
Mannheim (Rhein-Kilometer 433,0)	0,9	1,1	-	n.b.
Mainz (Rhein-Kilometer 500,8)	2,3	1,4	23	n.b.
Wiesbaden (Rhein-Kilometer 506,2)	6,3	0,5	40	70
Köln (Rhein-Kilometer 677,5)	5,5	-	83	n.b.
Düsseldorf (Rhein-Kilometer 731 )	4,3	-	n.b.	80

Die Proben für die Nickel-, Kupfer- und Zinkbestimmungen wurden Ende Juni 1966, für die Strontiumbestimmungen im November 1966 entnommen.

W.Block und H.Schneider (5) bestimmten den Gehalt an Cäsium, Zink, Strontium, Phosphor, Jod und Plutonium im Rheinwasser bei Koblenz durch Röntgenfluoreszenzanalyse. Sie fanden für Strontium und Phosphor einen Gehalt von 500  $\mu\text{g/l}$  und für Zink von 50  $\mu\text{g/l}$ , während Cäsium, Jod und Plutonium nicht nachgewiesen werden konnten.

In einer Veröffentlichung von K.-E. Quentin (40) wird der Selengehalt des Rheinwassers auf der Strecke vom Bodensee bis Wiesbaden für den Sommer 1965 mit 2 - 5  $\mu\text{g/l}$  angegeben. Für den Bodensee bei Sipplingen liegt der Wert bei 1,1  $\mu\text{g/l}$ . Nach dem Anreichern und Isolieren wurde das Selen spektralphotometrisch bestimmt.

#### 4. Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse

Für die Bestimmung der Spurenelemente wird häufig die Neutronenaktivierungsanalyse (6,43) als empfindliche Methode benutzt. Ihre Nachweisgrenze reicht bis in den Submikrogrammbereich. Ein entscheidender Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß vor der Aktivierung eine chemische Vorabtrennung der zu analysierenden Elemente, wie sie z.B. bei der Röntgenfluoreszenzanalyse oder bei spektralphotometrischen Bestimmungen notwendig ist, entfällt. Dadurch wird vermieden, daß die zu bestimmenden Elemente durch Reagenzien eingeschleppt werden und die Analysenergebnisse verfälschen. Die Neutronenaktivie-

rungsanalyse beruht auf der Messung radioaktiver Nuklide, welche durch Kernreaktionen zwischen den Elementen in der Analysenprobe und Neutronen entstanden sind. Die Aktivität eines aus dem Nuklid  ${}^A_ZX$  durch n, $\gamma$ -Reaktion entstandenen Radioisotops  ${}^{A+1}_ZX$  läßt sich nach der Aktivierungsgleichung  $A = \sigma \cdot \phi \cdot N \cdot (1 - e^{-\lambda t})$  berechnen. A = Aktivität in Zerfällen/Sekunde,  $\sigma$  = Reaktionsquerschnitt in  $\text{cm}^2$ , N = Zahl der Kerne des Ausgangsnuklids  ${}^A_ZX$  in der Probe,  $\phi$  = Neutronenflußdichte in  $\text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ,  $\lambda$  = Zerfallskonstante des Radionuklids  ${}^{A+1}_ZX$  und t = Bestrahlungszeit. Da eine Absolutbestimmung der Aktivität schwierig ist, werden praktisch immer Eichproben unter den gleichen Bedingungen mitbestrahlt und gemessen. Durch einen Vergleich der Aktivitäten läßt sich die Menge der zu bestimmenden Elemente in den Analysenproben ermitteln. Die Bestrahlungen wurden im FR-2 durchgeführt. Die Flußdichte der schnellen Neutronen (Energie über 0,1 MeV) im FR-2 beträgt etwa 1/30 der Flußdichte der thermischen Neutronen. Die Flußdichte der thermischen Neutronen betrug in der Probe  $4,7 - 8,2 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ . Zur Bestimmung von Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Ce und U wurden jeweils 20 - 100 mg Trockenrückstand der verschiedenen Wasserproben in Quarzampullen zusammen mit Vergleichsproben bestrahlt. Die Selbstabschirmung wurde nicht berücksichtigt. Eine Abschätzung der Neutronenabsorption durch das Chlorid in den Proben ergab eine Flußerniedrigung von höchstens 1 %. Die Bestrahlungszeiten der Proben richteten sich nach den Halbwertszeiten der entstehenden Radionuklide und lagen zwischen 2 Tagen für die kurzlebigen, wie z.B.  ${}^{76}\text{As}$  mit  $T_{1/2} = 26,5 \text{ h}$  und 20 Tagen für die langlebigen Nuklide, z.B.  ${}^{134}\text{Cs}$  mit  $T_{1/2} = 2,1 \text{ a}$ . In der folgenden Tabelle 3 sind die verwendeten Radionuklide und die zu ihrer Bestimmung benutzten  $\gamma$ -Energien zusammengestellt.

Tabelle 3

Kernreaktionen und zur Bestimmung benutzte  $\gamma$ -Energien

Zu bestimmendes Element	Kernreaktion	$\gamma$ -Energie
Zn	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$	1,11 MeV
As	$^{75}\text{As}(n,\gamma)^{76}\text{As}$	0,56 MeV
Br	$^{81}\text{Br}(n,\gamma)^{82}\text{Br}$	0,55 - 0,62 MeV
Rb	$^{85}\text{Rb}(n,\gamma)^{86}\text{Rb}$	1,08 MeV
Sr	$^{84}\text{Sr}(n,\gamma)^{85}\text{Sr}$	0,52 MeV
Zr	$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$	0,73 - 0,76 MeV
Mo	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$	0,14 MeV
Ag	$^{109}\text{Ag}(n,\gamma)^{110m}\text{Ag}$	0,66 MeV
Cd	$^{114}\text{Cd}(n,\gamma)^{115m}\text{Cd}$	0,94 MeV
In	$^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114m}\text{In}$	0,19 MeV
Sn	$^{112}\text{Sn}(n,\gamma)^{113}\text{Sn}/^{113m}\text{In}$	0,39 MeV
Sb	$^{123}\text{Sb}(n,\gamma)^{124}\text{Sb}$	0,60 MeV
Te	$^{122}\text{Te}(n,\gamma)^{123m}\text{Te}$	0,16 MeV
Cs	$^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134}\text{Cs}$	0,80 MeV
Ba	$^{130}\text{Ba}(n,\gamma)^{131}\text{Ba}$	0,13 MeV
Ce	$^{140}\text{Ce}(n,\gamma)^{141}\text{Ce}$	0,15 MeV
U	$^{235}\text{U}(n,f)^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$	1,60 MeV

Da  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ ,  $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$  nicht nur über die Aktivierung, sondern auch durch Kernspaltung über  $^{235}\text{U}(n,f)^{141}\text{Ce}$ ,  $^{235}\text{U}(n,f)^{99}\text{Mo}$ ,  $^{235}\text{U}(n,f)^{95}\text{Zr}$  entstehen, muß der Urangehalt der Analysenproben bekannt sein. Für jedes Mikrogramm Uran natürlicher Isotopenzusammensetzung müssen 0,5  $\mu\text{g}$  Ce, 0,8  $\mu\text{g}$  Mo und 7,5  $\mu\text{g}$  Zr vom gefundenen Wert subtrahiert werden.  $^{76}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{86}\text{Rb}$ ,  $^{110m}\text{Ag}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  sind abgeschirmte Nuklide und ihre Ausbeute bei der Uranspaltung ist so klein, daß diese Störung vernachlässigt werden kann. Die übrigen für die Analyse benutzten Radionuklide entstehen praktisch nicht durch Kernspaltung.

## 5. Chemische Aufarbeitung

Bei der Bestrahlung mit Neutronen entstehen nicht nur die gesuchten, sondern auch andere Radionuklide. Besonders stark stören  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{38}\text{Cl}$ ,  $^{46}\text{Sc}$  und  $^{32}\text{P}$ , so daß eine zerstörungsfreie Analyse durch  $\gamma$ -Spektroskopie nicht möglich ist. Man ist daher gezwungen, die betreffenden Nuklide radiochemisch rein zu isolieren. Hierzu setzt man dem alkalischen Aufschluß der aktivierten Probe eine bekannte Menge des zu bestimmenden Elements als Träger zu. Nach der homogenen Vermischung werden mit Teilproben die chemischen Trennoperationen durchgeführt. Dabei wird man in der Regel die Trennungen nicht quantitativ ausführen, sondern nach Bestimmung der Trägermengen in den Endpräparaten die chemischen Ausbeuten errechnen. Für die Elemente Barium, Strontium, Zirkonium, Cer, Molybdän, Cäsium und Rubidium legt man die chemischen Ausbeuten durch unterstöchiometrische Endfällungen von vornherein fest (3). Die Endpräparate werden mit einer  $3 \times 3$  " -NaJ(Tl)-Szintillationssonde und nachgeschaltetem Vielkanalanalysator gemessen. Nach Abzug der Nullrate werden die Impulsraten im betreffenden Peak (siehe Tabelle 3) summiert. Man vergleicht die Aktivität der Analysenprobe mit der Aktivität des jeweiligen Standards und berechnet daraus unter Berücksichtigung der chemischen Ausbeute den Gehalt der Proben an den zu bestimmenden Elementen.

## 6. Chemische Trennungsvorgänge

Zur Abtrennung wurden Verfahren benutzt, welche zum Teil bereits in der Literatur beschrieben sind. Da die Verfahren jedoch den Besonderheiten des Analysenmaterials angepaßt werden müssen, sind sie im experimentellen Teil ausführlich wiedergegeben.

### 6.1. Zink

Nach Abtrennung des Antimons als Sulfid und einer Scandium- und Lanthanhydroxidreinigungsfällung wird das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt. Zur Trennung von Nickel und Kobalt löst man das Zinksulfid in 2 n Salzsäure und leitet in die filtrierte, mit Natriumazetat gepufferte Lösung erneut Schwefelwasserstoff ein, um Zinksulfid zu fällen. Der Niederschlag

wird in 6 n Salzsäure gelöst und nach Verkochen des Schwefelwasserstoffs erfolgt die Endfällung mit  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$  als Zinktetrathiocyanatomerurat(II) (24,34).

#### 5.2. Arsen

Arsen wird aus salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure eingedampft, um Nitrate zu entfernen. Danach wird aus stark salzsaurer Lösung das Arsen als  $\text{AsCl}_3$  destilliert. Die Endfällung als metallisches Arsen erfolgt durch Reduktion mit Natriumdihydriddioxophosphat(I) (8,34).

#### 5.3. Brom

Bromid wird mit 0,1 m  $\text{KMnO}_4$  in der salpetersauren Lösung oxydiert und das Brom mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Nach Reduktion mit Hydroxylammoniumsulfat wird es in die wässrige Phase reextrahiert. Die Endfällung erfolgt mit 0,1 m Silbernitratlösung als Silberbromid (12).

#### 5.4. Rubidium

Ein Teil der störenden Radionuklide wird mit einem Schwefelwasserstoffniederschlag in salzsaurer und alkalischer Lösung mitgefällt. Das Filtrat wird mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert und nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffs zur Abtrennung von radioaktivem, trägerfreiem Cäsium über einen kristallinen Filterboden aus Cäsiummolybdatophosphat gegeben. Aus essigsaurer Lösung fällt man das Rubidium als Rubidiumtetraphenylborat und löst den Niederschlag in Salzsäure und Brom. Mit einer unterstöchiometrischen Menge Natriumtetraphenylborat erfolgt die Endfällung des Rubidiums als Rubidiumtetraphenylborat (3,17,41).

#### 6.5. Strontium

Strontium und Barium werden zuerst als Karbonate gefällt. Eine anschließende Zirkonium- und Eisenhydroxidreinigungsfällung entfernt teilweise die störenden Radionuklide von den Erdalkalien. Die Trennung von Barium erfolgt durch eine  $\text{BaCrO}_4$ -Fällung. Im Filtrat wird das Strontium als Karbonat gefällt, es folgt eine  $\text{PbCrO}_4$ -Reinigungsfällung zur Abtrennung des restlichen Bariums, eine weitere Fällung als  $\text{SrCO}_3$  und zwei als  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Die Endfällung erfolgt unterstöchiometrisch mit Oxalsäure als Strontiumoxalat (2,46,49).

#### 6.6. Zirkonium

Zirkonium(IV) wird aus salzsaurer Lösung als Thenoyltrifluoracetonchelat mit Toluol extrahiert. Nach Rückextraktion mit verdünnter Flußsäure fällt man durch Zusatz von  $\text{La}^{3+}$  Lanthantrifluorid. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und aus der Lösung das Zirkonium mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung als  $\text{Ba}_2\text{ZrF}_8$  unterstöchiometrisch gefällt (48,49).

#### 6.7. Molybdän

Durch eine Hydroxidreinigungsfällung in alkalischer Lösung wird ein Teil der störenden Radionuklide entfernt. Dann folgt mit Thioacetamid in schwefelsaurer Lösung Fällung des Molybdäns als Sulfid, um Phosphat zu entfernen. Der Sulfidniederschlag wird in Königswasser aufgelöst und einer Eisen- und Scandiumhydroxidreinigungsfällung unterworfen. Das Molybdän wird aus 7 n Salzsäure mit Methylisobutylketon extrahiert und mit Wasser reextrahiert. Die Endfällung erfolgt unterstöchiometrisch mit Bleiazetatlösung als Bleimolybdat (7,49).

#### 6.8. Silber

Silber wird aus salpetersaurer Lösung mit 7 n HCl als Silberchlorid gefällt. Nach einer Scandium- und Lanthanhydroxidreinigungsfällung in ammoniakalischer Lösung wird das Silber mit Schwefelwasserstoff als Sulfid abgeschieden. Die Endfällung erfolgt mit  $\text{KJO}_3$ -Lösung als Silberjodat (36).

#### 6.9. Cadmium

Cadmium wird aus salzsaurer Lösung zweimal mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt. Nach dem Auflösen in 3 n Salzsäure erfolgt die Endfällung mit Ammoniumtetrathiocyanatodiamminchromat(III) als  $\text{Cd}(\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4)_2$  (9,18).

#### 6.10. Indium

Aus schwach salzsaurer Lösung fällt man das Indium mit Schwefelwasserstoff als Sulfid. Nach dem Auflösen in 4,5 n Bromwasserstoffsäure wird das Indium mit Diäthyläther extrahiert und mit 6 n Salzsäure reextrahiert. Es schließt sich eine Fällung des Indiums als Hydroxid an. Die Endfällung erfolgt mit 5%iger 8-Hydroxychinolinlösung als Indiumoxinat (37,45,47).

#### 6.11. Zinn

Nach der Oxydation mit Bromwasser wird Zinn als Sulfid gefällt und in konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Durch Zusatz von Flußsäure bleibt Zinn in Lösung, während Antimon als Sulfid ausgefällt wird. Nach Zugabe von Borsäure wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und zu  $\text{SnO}_2$  verglüht (1,37).

#### 6.12. Antimon

Antimon wird aus salzsaurer Lösung zweimal mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt. Nach dem Auflösen in konzentrierter Salzsäure erfolgt die Endfällung mit  $\text{CrCl}_2$  als metallisches Antimon (1,28).

#### 6.13. Tellur

Tellur wird durch Fällung mit Natriumsulfit aus der salzsauren Problelösung abgetrennt. Nach einer Reinigungsfällung mit Zirkonium-, Lanthan- und Scandiumhydroxid wird erneut mit Natriumsulfit metallisches Tellur gefällt. Der Niederschlag wird in Bromwasserstoff unter Zusatz von elementarem Brom gelöst. Auftretendes Selen wird abdestilliert und das Tellur im Destillationsrückstand mit Natriumsulfit als Metall gefällt (2,33).

#### 6.14. Cäsium

Ein Teil der störenden Radionuklide wird mit einem Schwefelwasserstoffniederschlag in salzsaurer und alkalischer Lösung mitgefällt. Cäsium wird aus essigsaurer Lösung als Cäsiumtetraphenylborat gefällt und der Niederschlag in  $\text{HCl}$  und  $\text{Br}_2$  gelöst. Darauf erfolgt mit Natriumtetraphenylboratlösung die unterstöchiometrische Endfällung des Cäsiums als Cäsiumtetraphenylborat (3).

#### 6.15. Barium

Barium und Strontium werden durch eine Karbonatfällung von ihren Lösungspartnern abgetrennt. Eine anschließende Zirkonium-Eisenhydroxidreinigungsfällung beseitigt teilweise störende Radionuklide. Die Trennung der beiden Erdalkalien voneinander erfolgt durch eine  $\text{BaCrO}_4$ -Fällung. Das Barium wird durch zwei Chloridfällungen gereinigt und mit einer unterstöchiometrischen Menge verdünnter Schwefelsäure als Barium-



sulfat gefällt (2,49).

#### 6.16. Cer

Das Cer wird mit Oxalsäure aus der salzsauren Probe gefällt und der Niederschlag in 9 n Salpetersäure aufgelöst. Störendes Ruthenium wird durch Vorextraktion mit Methylisobutylketon entfernt. Das dreiwertige Cer wird mit  $\text{NaBrO}_3$  in 9 n  $\text{HNO}_3$  zu Ce(IV) oxydiert und mit Methylisobutylketon extrahiert. Mit verdünnter, wässriger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung wird es danach reduziert und reextrahiert. Mit verdünnter Oxalsäurelösung erfolgt die unterstöchiometrische Endfällung des Ce als Ceroxalat (2,49).

#### 6.17. Uran

Die Bestimmung von Uran erfolgt über die Spaltprodukte  $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$ . Die Abtrennung von  $^{140}\text{Ba}$  wird nach (2,49) durchgeführt.

### 7. Die Analysenergebnisse

Die gefundenen Analysenergebnisse sind in den Tabellen 4 - 16 als Konzentrationswerte in  $\mu\text{g}/\text{l}$  angegeben.  $A^t$  bezeichnet die Gesamtzahl der während der Meßdauer gezählten Impulse nach Abzug der Nullrate. Der Faktor  $f_1$  gibt die Größe der Teilprobe,  $f_2$  die chemische Ausbeute an.  $f_3$  berücksichtigt die Schwankungen der Neutronenflußdichte, da nicht alle Proben in den gleichen Positionen bestrahlt werden konnten. Der Faktor  $f_4$  bringt die Umrechnung auf den Zeitpunkt der Messung des Eichpräparates,  $A$  ist die korrigierte relative Aktivität. In den Abbildungen wird die Abhängigkeit der Analysenergebnisse vom Entnahmezeitpunkt graphisch dargestellt.

Tabelle 4

## Analysenwerte von Zink

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>0</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^0 \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg Zn/l
5. 7. 1965	82,63 mg	39 264	0.1	0.850	0.95	0.989	430 701	3.3
3. 8. 1965	78,16 mg	50 519	0.1	0.850	0.95	0.989	557 338	3.7
7. 9. 1965	92,80 mg	37 016	0.1	0.675	0.95	0.989	513 515	3.9
11.10. 1965	90,47 mg	47 439	0.1	0.745	0.96	0.989	605 797	7.8
2.11. 1965	84,32 mg	63 507	0.1	0.825	0.96	0.989	730 051	15.3
6.12. 1965	81,53 mg	70 839	0.1	0.665	0.96	0.989	1 010 847	7.4
3. 1. 1966	83,81 mg	61 812	0.1	0.735	1	0.990	831 236	6.5
7. 2. 1966	95,97 mg	74 851	0.1	0.950	1	0.991	780 296	9.8
7. 3. 1966	82,16 mg	88 098	0.125	0.885	1	0.992	788 251	9.2
12. 4. 1966	93,64 mg	37 890	0.1	0.460	0.97	0.992	796 242	5.5
2. 5. 1966	83,18 mg	46 214	0.1	0.795	0.97	0.992	561 838	7.2
6. 6. 1966	86,08 mg	38 617	0.1	0.670	0.97	0.992	557 796	7.0
	Standard:	942 120	-	1.000	1	1	942 120	-
	2,72µg Zn							

Tabelle 5

## Analysenwerte von Arsen

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>†</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^{\dagger} \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg As/l
5. 7. 1965	34.08 mg	105 538	0.2	0.495	1	0.0063	6 750	1.0
3. 8. 1965	32.15 mg	218 384	0.2	0.770	1	0.0066	9 367	1.2
7. 9. 1965	36.61 mg	108 242	0.2	0.455	1	0.0064	7 602	1.1
11.10. 1965	40.12 mg	71 278	0.2	0.805	1	0.0109	4 835	1.1
2.11. 1965	30.94 mg	59 098	0.2	0.715	1	0.0111	4 574	2.0
6.12. 1965	31.23 mg	73 824	0.2	0.600	1	0.0118	7 283	1.1
	Standard: 3.34 µg As	123 223	-	0.830	1	1	148 019	-
3. 1. 1966	33.13 mg	51 714	0.2	0.620	1.02	0.0191	8 150	1.6
7. 2. 1966	39.12 mg	23 126	0.2	0.480	1.02	0.0200	4 925	1.5
7. 3. 1966	48.02 mg	39 019	0.2	0.520	1.02	0.0222	8 538	1.7
12. 4. 1966	40.84 mg	59 786	0.2	0.650	1.02	0.0211	9 945	1.5
2. 5. 1966	38.11 mg	38 024	0.2	0.720	1	0.0207	5 479	1.5
6. 6. 1966	31.31 mg	28 927	0.2	0.695	1	0.0228	4 736	1.6
	Standard: 2.1 µg As	67 542	-	0.905	1	1	74 497	-

Tabelle 6

## Analysenwerte von Brom

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>3</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^3 \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg Br/l
5. 7. 1965	37.77 mg	297 856	0.2	0.750	1	0.559	1 109 387	4.0
3. 8. 1965	41.41 mg	107 752	0.2	0.785	1	0.624	428 096	1.1
7. 9. 1965	33.40 mg	90 785	0.2	0.650	1	0.629	438 378	1.6
11.10. 1965	33.89 mg	176 902	0.2	0.670	1.05	0.634	883 712	5.1
2.11. 1965	40.88 mg	263 537	0.2	0.795	1.05	0.638	1 113 019	8.3
6.12. 1965	39.12 mg	160 699	0.2	0.790	1.05	0.883	946 738	3.0
3. 1. 1966	40.34 mg	118 867	0.2	0.810	1.09	0.888	715 846	2.0
7. 2. 1966	40.20 mg	211 743	0.2	0.800	1.09	0.894	1 299 503	7.6
7. 3. 1966	42.00 mg	188 519	0.2	0.815	1.09	0.899	1 141 929	5.2
12. 4. 1966	40.74 mg	126 626	0.2	0.795	1.17	0.907	850 582	2.9
2. 5. 1966	43.92 mg	112 411	0.2	0.875	1.17	0.913	692 472	4.1
6. 6. 1966	41.08 mg	184 296	0.2	0.830	1.17	0.944	1 232 413	6.3
	Standard: 0.020µg Br	22 654	-	0.490	1	1	46 317	-

Tabelle 7

## Analysenwerte von Rubidium

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>0</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	A = $\frac{A^0 \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg Rb/l
5. 7. 1965	77.32 mg	10 910	0.1	0.285	0.92	0.691	244 058	1.6
3. 8. 1965	73.09 mg	6 549	0.1	0.285	0.92	0.903	191 227	1.1
7. 9. 1965	72.98 mg	6 804	0.1	0.285	0.92	0.751	165 107	1.3
11.10. 1965	68.84 mg	6 380	0.1	0.285	0.90	0.744	149 879	2.1
2.11. 1965	76.59 mg	7 979	0.1	0.285	0.90	0.780	197 050	3.7
6.12. 1965	64.31 mg	7 977	0.1	0.285	0.90	0.973	246 029	1.9
3. 1. 1966	65.73 mg	8 175	0.1	0.285	1	0.845	242 019	2.0
7. 2. 1966	71.57 mg	9 173	0.1	0.285	1	0.601	193 295	2.7
7. 3. 1966	65.78 mg	7 665	0.1	0.285	1	0.676	181 355	2.2
12. 4. 1966	65.42 mg	9 288	0.1	0.285	0.89	0.596	172 120	1.4
2. 5. 1966	75.50 mg	7 397	0.1	0.285	0.89	0.598	137 566	1.6
6. 6. 1966	71.27 mg	8 247	0.1	0.285	0.89	0.579	147 924	1.8
	Standard: 0.80µg Rb	97 638	-	0.290	1	-	337 664	-

Tabelle 8

## Analysenwerte von Strontium

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>†</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^{\dagger} \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg Sr/l
5. 7. 1965	32.90 mg	13 552	0.1	0.370	1	1.0003	366 618	283.0
3. 8. 1965	31.43 mg	13 106	0.1	0.370	1	1.0006	355 256	234.0
7. 9. 1965	34.84 mg	15 394	0.1	0.370	1	0.9930	412 887	332.0
11.10. 1965	34.41 mg	12 180	0.1	0.370	1	1.0007	330 204	449.0
2.11. 1965	30.60 mg	8 096	0.1	0.370	1	1.0012	220 535	512.0
6.12. 1965	33.39 mg	11 973	0.1	0.370	1	1.0019	326 094	234.0
3. 1. 1966	35.01 mg	12 987	0.1	0.370	1.04	1.0021	366 938	278.0
7. 2. 1966	32.61 mg	10 170	0.1	0.370	1.04	1.0023	286 912	427.0
7. 3. 1966	29.87 mg	9 130	0.1	0.370	1.04	1.0024	257 047	332.0
12. 4. 1966	36.50 mg	14 776	0.1	0.365	1.04	1.0026	419 121	298.0
2. 5. 1966	31.99 mg	10 269	0.1	0.370	1.04	1.0029	289 880	390.0
6. 6. 1966	29.35 mg	11 666	0.1	0.370	1.04	1.0030	329 347	487.0
	Standard: 12.65µg Sr	40 977	-	0.375	1	1	108 923	-

Tabelle 9

## Analysenwerte von Zirkonium

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>r</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^r \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg Zr/l
5. 7. 1965	77.32 mg	83 058	0.1	0.375	1	0.989	2 204 715	3.6
3. 8. 1965	73.09 mg	50 058	0.1	0.375	1	1.011	1 351 727	1.8
7. 9. 1965	72.98 mg	49 134	0.1	0.375	1	0.946	1 246 204	3.4
11.10. 1965	68.84 mg	24 982	0.1	0.375	0.98	0.938	614 920	2.6
2.11. 1965	76.59 mg	19 039	0.1	0.375	0.98	0.928	462 285	3.0
6.12. 1965	64.31 mg	34 327	0.1	0.375	0.98	0.919	829 175	1.9
3. 1. 1966	65.73 mg	43 596	0.1	0.370	1.09	0.889	1 129 225	3.8
7. 2. 1966	71.57 mg	31 121	0.1	0.370	1.09	0.870	788 975	4.0
7. 3. 1966	65.78 mg	28 084	0.1	0.375	1.09	0.862	702 824	3.1
12. 4. 1966	62.42 mg	43 077	0.1	0.375	0.96	0.852	947 494	2.5
2. 5. 1966	75.50 mg	29 657	0.1	0.375	0.96	0.842	642 364	1.4
6. 6. 1966	71.27 mg	24 298	0.1	0.370	0.96	0.825	518 020	0.1
	Standard: 4.91µg Zr	879 899	-	0.380	1	1	2 309 353	-

Tabelle 10

## Analysenwerte von Molybdän

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>r</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^r \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg Mo/l
5. 7. 1965	34.08 mg	345 160	0.2	0.370	1	0.079	369 090	1.5
3. 8. 1965	32.15 mg	260 976	0.2	0.365	1	0.080	285 160	1.1
7. 9. 1965	36.61 mg	218 076	0.2	0.365	1	0.084	249 490	1.2
11.10. 1965	40.12 mg	176 749	0.2	0.365	1	0.065	155 523	1.1
2.11. 1965	30.94 mg	61 997	0.2	0.365	1	0.107	90 418	1.4
6.12. 1965	31.23 mg	69 591	0.2	0.365	1	0.176	167 083	0.8
	Standard: 8.40µg Mo	2 738 944	-	0.355	1	-	7 734 911	-
3. 1. 1966	33.13 mg	215 513	0.2	0.360	1.03	0.191	586 323	1.0
7. 2. 1966	39.12 mg	125 614	0.2	0.365	1.03	0.245	432 385	1.1
7. 3. 1966	48.02 mg	91 751	0.2	0.365	1.03	0.511	658 272	1.2
12. 4. 1966	40.84 mg	130 228	0.2	0.360	1.03	0.401	748 190	1.1
2. 5. 1966	38.11 mg	100 633	0.2	0.365	1	0.313	433 268	1.0
6. 6. 1966	31.31 mg	47 530	0.2	0.365	1	0.638	415 460	1.2
	Standard: 7.04µg Mo	6 743 560	-	0.360	1	-	18 694 137	-



Tabelle 11

## Analysenwerte von Silber

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>z</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^z \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg Ag/l
5. 7. 1965	74.94 mg	252 125	1	0.230	1	0.957	1 043 559	0.030
3. 8. 1965	83.23 mg	929 279	1	0.705	1	1.012	1 335 299	0.028
7. 9. 1965	82.50 mg	715 465	1	0.360	1	0.963	1 921 144	0.055
11.10. 1965	83.57 mg	1 034 718	1	0.575	1	0.981	1 764 914	0.083
2.11. 1965	78.86 mg	896 848	1	0.710	1	0.992	1 254 482	0.095
6.12. 1965	82.29 mg	190 120	1	0.070	1	0.955	2 703 839	0.066
3. 1. 1966	83.39 mg	1 399 647	1	0.695	1.06	0.961	2 049 807	0.050
7. 2. 1966	85.15 mg	300 232	1	0.235	1.06	1.014	1 380 032	0.066
7. 3. 1966	84.50 mg	1 256 603	1	0.495	1.06	1.017	2 744 569	0.106
12. 4. 1966	87.05 mg	381 098	1	0.205	1	1.020	1 907 023	0.048
2. 5. 1966	79.99 mg	448 486	1	0.385	1	0.997	1 163 651	0.053
6. 6. 1966	75.38 mg	346 279	1	0.245	1	0.993	1 393 271	0.068
	Standard: 22 0.239µg Ag	22 657 800	1	0.930	1	1	24 358 882	-

Tabelle 12

## Analysenwerte von Antimon

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>1</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^1 \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg Sb/l
5. 7. 1965	82.63 mg	169 496	0.1	0.905	1	0.996	1 863 142	0.82
3. 8. 1965	78.16 mg	101 959	0.1	0.765	1	0.997	1 329 517	0.50
7. 9. 1965	92.80 mg	56 560	0.1	0.830	1	0.997	678 332	0.29
11.10. 1965	90.47 mg	32 417	0.1	0.725	1.01	0.998	452 646	0.33
2.11. 1965	84.32 mg	23 030	0.1	0.525	1.01	0.999	442 928	0.53
6.12. 1965	81.53 mg	48 378	0.1	0.665	1.01	0.999	734 662	0.31
3. 1. 1966	83.81 mg	76 498	0.1	0.765	1.06	0.9995	1 057 255	0.48
7. 2. 1966	95.97 mg	73 888	0.1	0.845	1.06	1.0080	933 232	0.67
7. 3. 1966	82.16 mg	55 998	0.125	0.890	1.06	1.0080	535 290	0.36
12. 4. 1966	93.64 mg	72 393	0.1	0.875	1.03	1.0090	860 025	0.34
2. 5. 1966	83.18 mg	60 774	0.1	0.985	1.03	1.0095	638 916	0.47
6. 6. 1966	86.08 mg	33 294	0.1	0.970	1.03	1.0101	355 773	0.26
	Standard: 0.186µg Sb	1 024 928	-	0.910	1	-	1 124 906	-

Tabelle 13

## Analysenwerte von Cäsium

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	$A^i$	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$	$A = \frac{A^i \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	$\mu\text{g Cs/l}$
5. 7. 1965	82.63 mg	28 283	0.1	0.290	0.97	1	949 458	0.14
3. 8. 1965	78.16 mg	103 476	0.1	0.290	0.97	1	3 465 897	0.44
7. 9. 1965	92.80 mg	70 257	0.1	0.290	0.97	1	2 353 590	0.34
11.10. 1965	90.47 mg	23 252	0.1	0.290	0.99	1	789 224	0.20
2.11. 1965	84.32 mg	13 946	0.1	0.290	0.99	1	474 776	0.19
6.12. 1965	81.53 mg	49 544	0.1	0.290	0.99	1	1 688 525	0.24
2. 1. 1966	83.81 mg	31 000	0.1	0.290	1.03	1	1 097 162	0.17
7. 2. 1966	95.97 mg	14 110	0.1	0.290	1.03	1	500 581	0.12
7. 3. 1966	82.16 mg	17 784	0.125	0.290	1.03	1	505 563	0.11
12. 4. 1966	93.64 mg	14 441	0.1	0.290	1	1	497 321	0.07
2. 5. 1966	83.18 mg	10 234	0.1	0.290	1	1	353 020	0.09
6. 6. 1966	86.08 mg	11 234	0.1	0.290	1	1	386 762	0.09
	Standard: 0.03 $\mu\text{g Cs}$	158 128	-	0.295	1	1	539 754	-

Tabelle 14

## Analysenwerte von Barium

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A*	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^* \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg Ba/l
5. 7. 1965	32.90 mg	7 960	0.1	0.490	0.96	1.201	187 833	33.9
3. 8. 1965	31.43 mg	9 046	0.1	0.490	0.96	1.202	214 579	33.1
7. 9. 1965	34.84 mg	8 389	0.1	0.485	0.96	1.264	209 796	39.5
11.10. 1965	34.41 mg	6 636	0.1	0.490	0.96	1.187	155 106	49.4
2.11. 1965	30.60 mg	8 179	0.1	0.490	0.96	1.265	203 486	110.6
6.12. 1965	33.39 mg	9 088	0.1	0.425	0.96	1.418	290 908	48.8
3. 1. 1966	35.01 mg	8 159	0.1	0.430	1	1.419	270 089	47.9
7. 2. 1966	32.61 mg	5 511	0.1	0.430	1	1.273	163 938	57.2
7. 3. 1966	29.87 mg	3 934	0.1	0.430	1	1.420	130 666	39.5
12. 4. 1966	36.50 mg	8 492	0.1	0.425	1	1.422	283 427	47.1
2. 5. 1966	31.99 mg	4 034	0.1	0.430	1	1.425	134 212	42.3
6. 6. 1966	29.35 mg	3 875	0.1	0.425	1	1.428	129 427	44.8
	Standard: 0.85µg Ba	13 550	-	0.435	1	-	31 262	-

Tabelle 15

## Analysenwerte von Cer

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>r</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^r \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg Ce/l
5. 7. 1965	77.32 mg	155 462	0.1	0.325	1.02	0.979	4 757 623	1.7
3. 8. 1965	73.09 mg	100 349	0.1	0.325	1.02	0.917	2 865 190	0.8
7. 9. 1965	72.98 mg	115 250	0.1	0.325	1.02	0.899	3 228 988	1.4
11.10. 1965	68.84 mg	56 751	0.1	0.325	1	0.880	1 528 016	1.1
2.11. 1965	76.59 mg	48 788	0.1	0.325	1	0.862	1 286 292	1.4
6.12. 1965	64.31 mg	159 095	0.1	0.325	1	0.843	4 104 174	1.9
3. 1. 1966	65.73 mg	76 800	0.1	0.325	1.11	0.805	2 092 810	0.9
7. 2. 1966	71.57 mg	170 931	0.1	0.325	1.11	0.790	4 569 212	4.0
7. 3. 1966	65.78 mg	81 435	0.1	0.325	1.11	0.758	2 086 523	1.5
12. 4. 1966	65.42 mg	98 344	0.1	0.325	0.98	0.774	2 282 967	1.0
2. 5. 1966	75.50 mg	80 785	0.1	0.325	0.98	0.726	1 757 805	1.1
6. 6. 1966	71.27 mg	67 558	0.1	0.325	0.98	0.742	1 502 882	0.9
	Standard: 0.344 µg Ce	687 338	-	0.331	1	1	2 073 967	-

Tabelle 16

## Analysenwerte von Uran

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>†</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^{\dagger} \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg U/l
5. 7. 1965	32.90 mg	14 060	0.1	0.490	0.96	0.963	266 013	1.28
3. 8. 1965	31.43 mg	8 000	0.1	0.490	0.96	1.062	167 618	0.69
7. 9. 1965	34.84 mg	5 380	0.1	0.485	0.96	1.325	141 042	0.71
11.10. 1965	34.41 mg	3 032	0.1	0.490	0.96	1.338	79 898	0.68
2.11. 1965	30.60 mg	1 357	0.1	0.490	0.96	1.646	43 921	0.64
6.12. 1965	33.39 mg	4 590	0.1	0.425	0.96	1.070	110 930	0.50
3. 1. 1966	35.01 mg	2 549	0.1	0.430	1	2.177	129 465	0.61
7. 2. 1966	32.61 mg	2 496	0.1	0.430	1	1.412	82 388	0.77
7. 3. 1966	29.87 mg	1 557	0.1	0.430	1	1.954	71 150	0.57
12. 4. 1966	36.50 mg	3 980	0.1	0.425	1	1.392	130 078	0.58
2. 5. 1966	31.99 mg	3 368	0.1	0.430	1	1.075	84 507	0.71
6. 6. 1966	29.35 mg	3 384	0.1	0.425	1	1.020	80 770	0.75
	Standard: 2 3,6 µg U	2 140 560	-	0.430	1	1	4 971 383	-

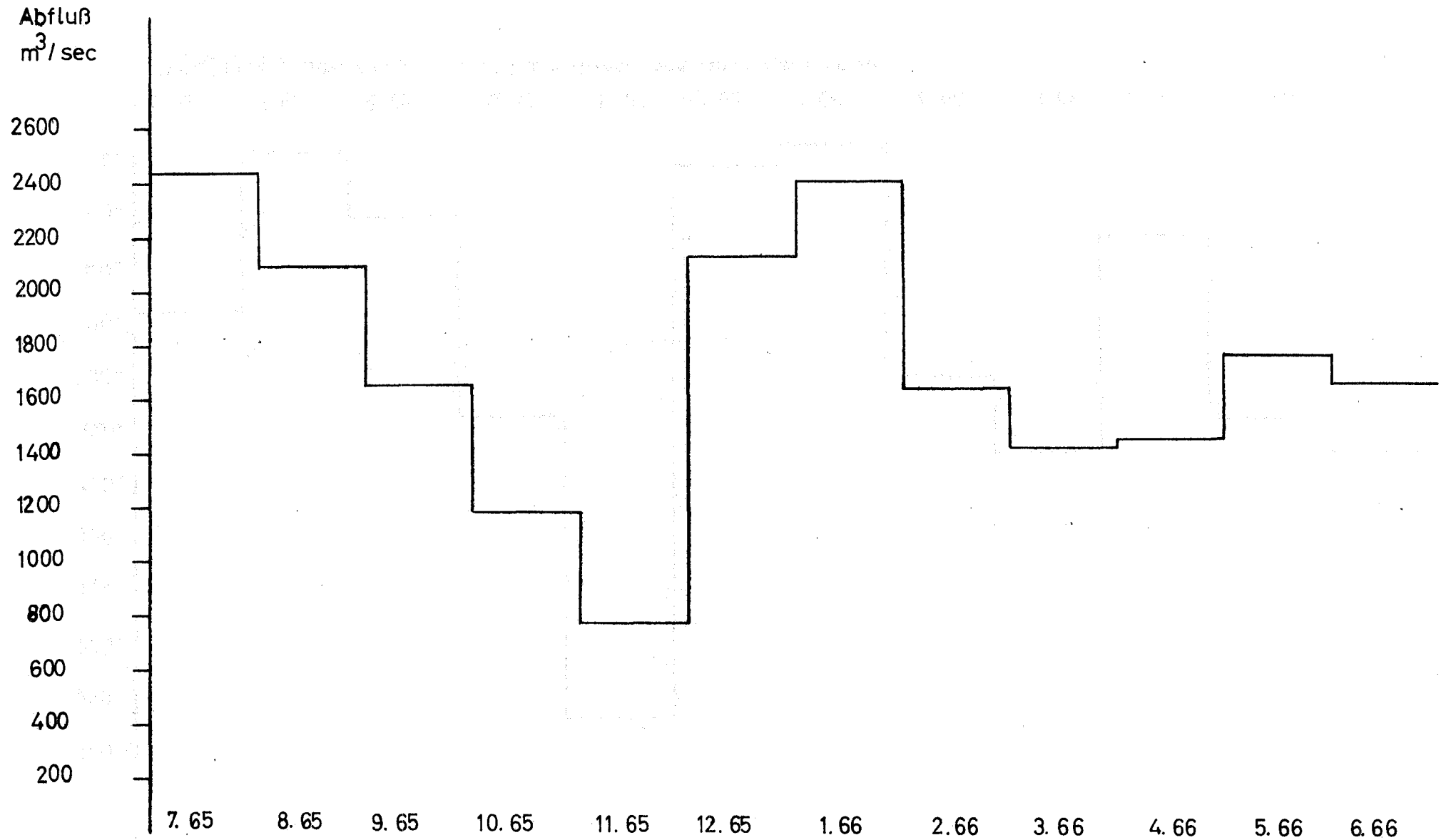


Abbildung 1 Abhängigkeit der Abflußwerte vom Entnahmezeitpunkt

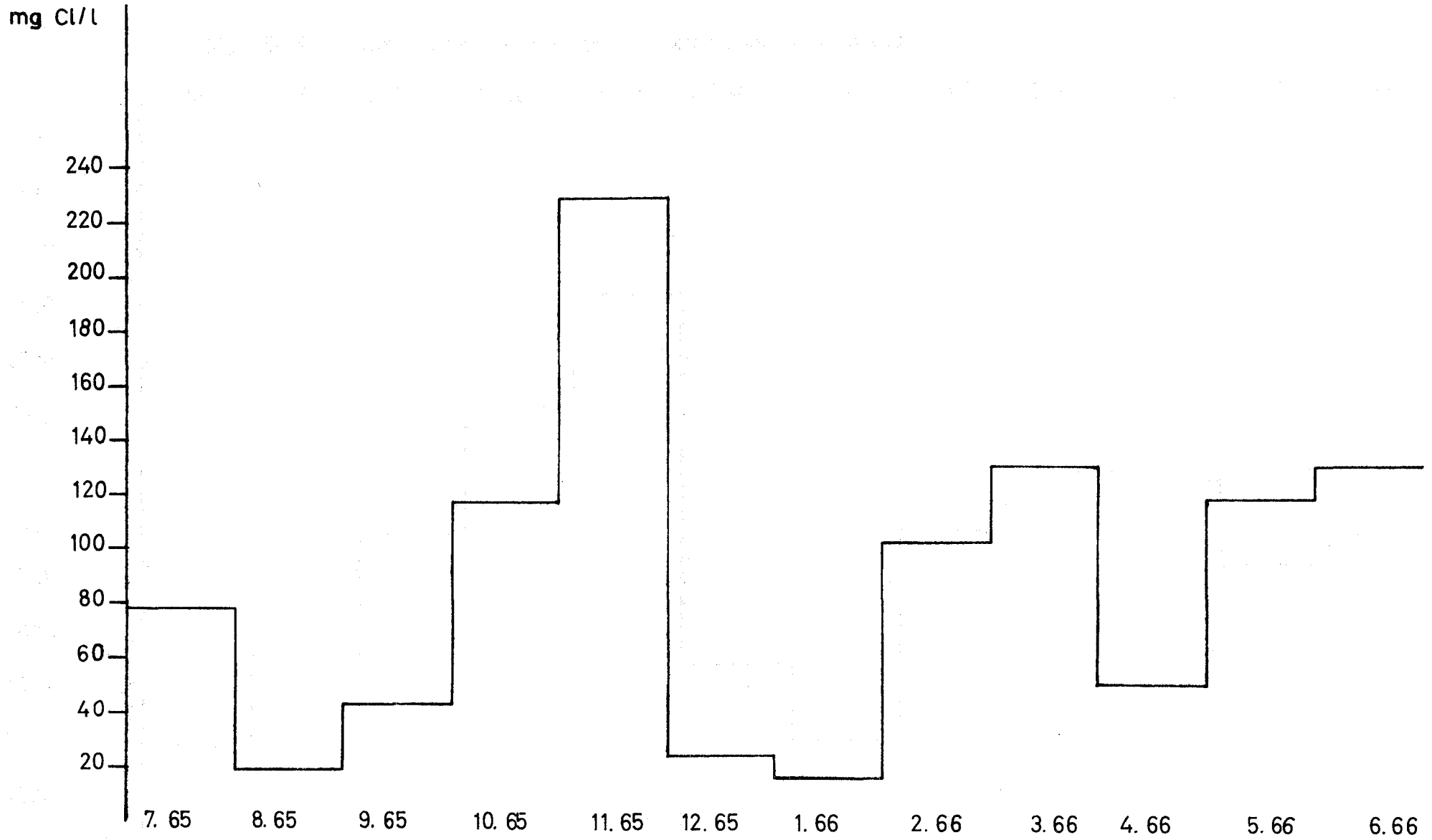


Abbildung 2 Abhängigkeit der Chloridwerte vom Entnahmezeitpunkt



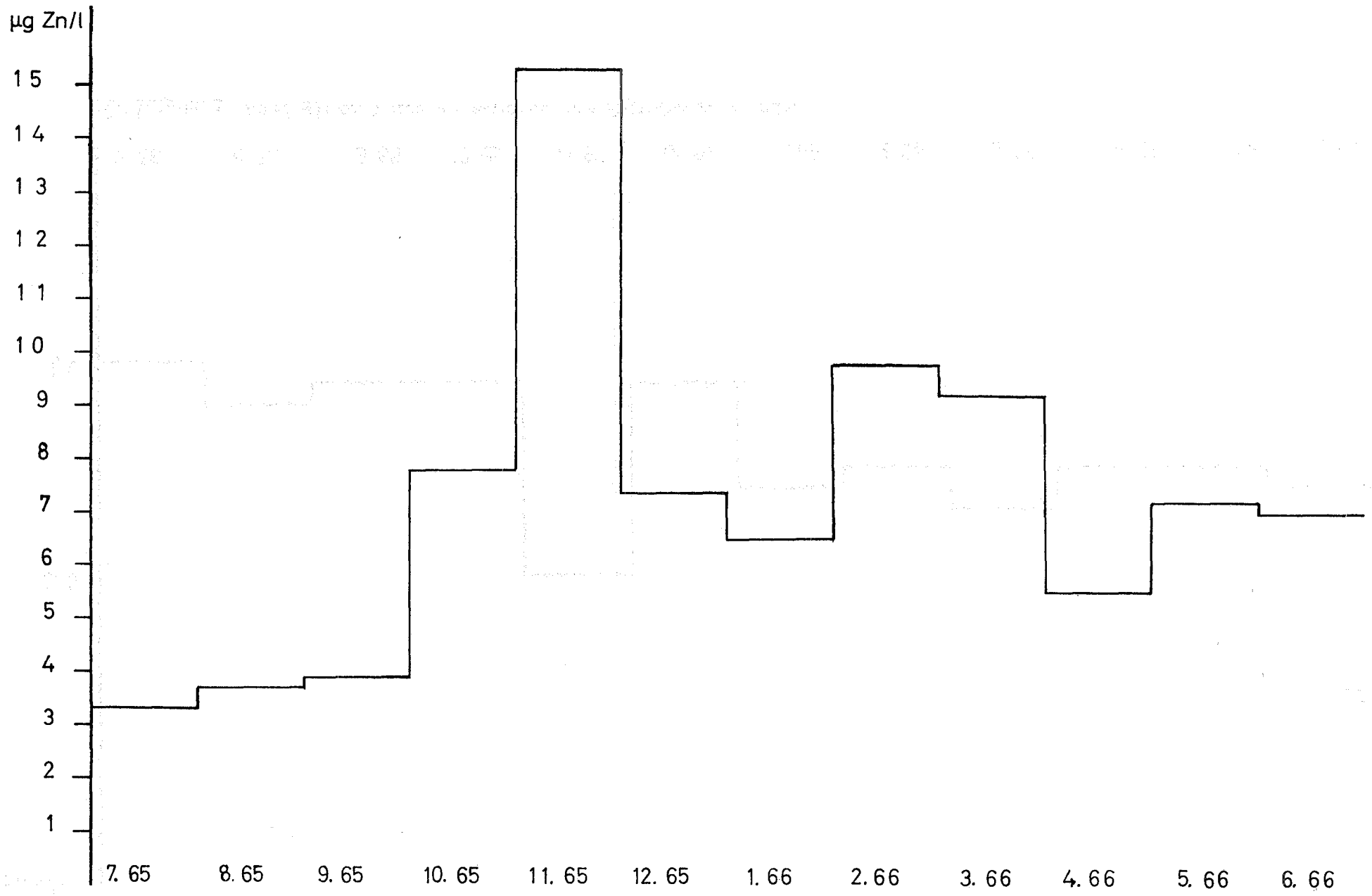


Abbildung 3 Abhängigkeit der Zinkwerte vom Entnahmezeitpunkt

$\mu\text{g As / l}$

2,0

1,0

7.65

8.65

9.65

10.65

11.65

12.65

1.66

2.66

3.66

4.66

5.66

6.66

Abbildung 4 Abhängigkeit der Arsenwerte vom Entnahmezeitpunkt

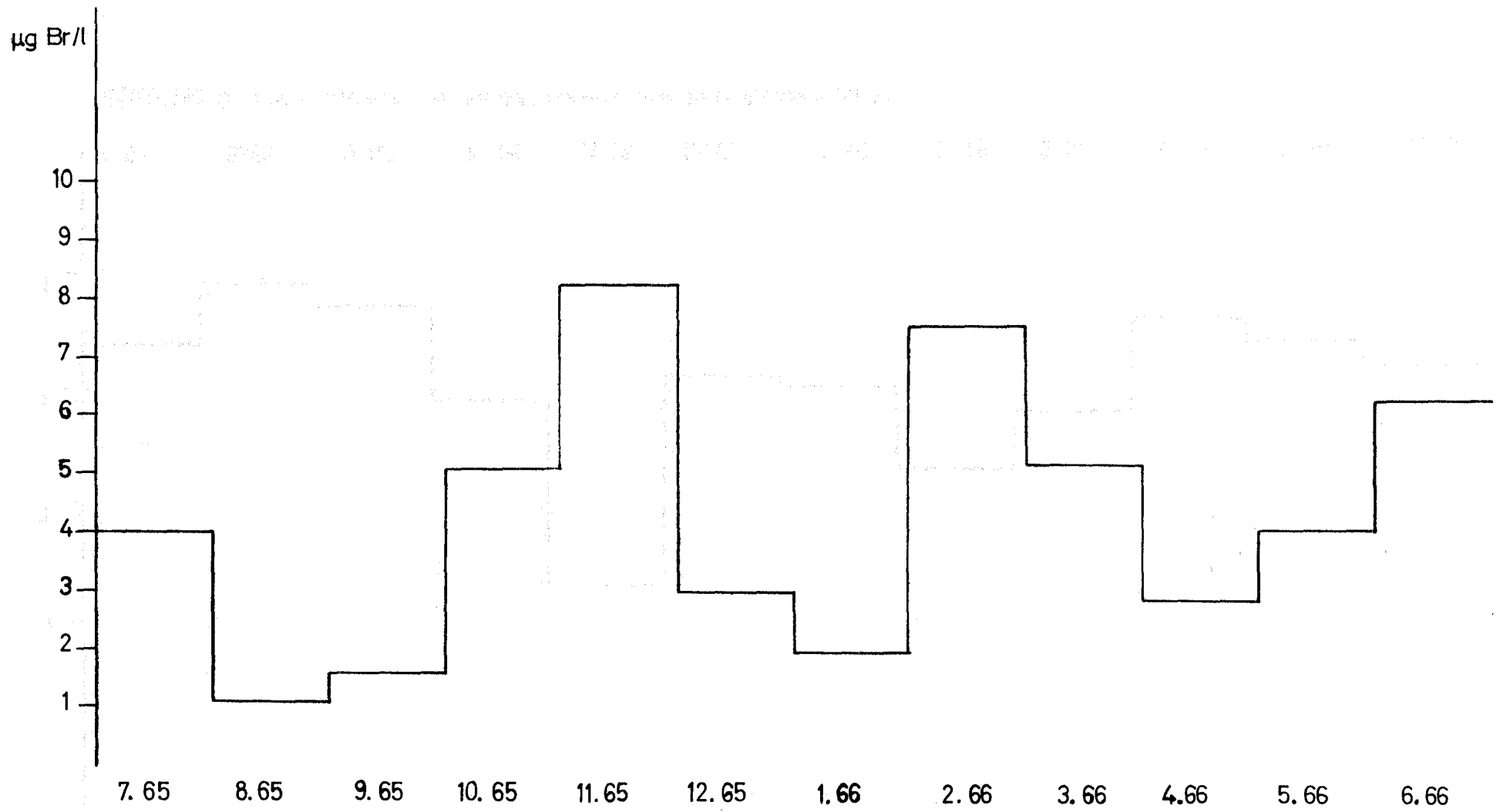


Abbildung 5 Abhängigkeit der Bromwerte vom Entnahmezeitpunkt

µg Rb/l

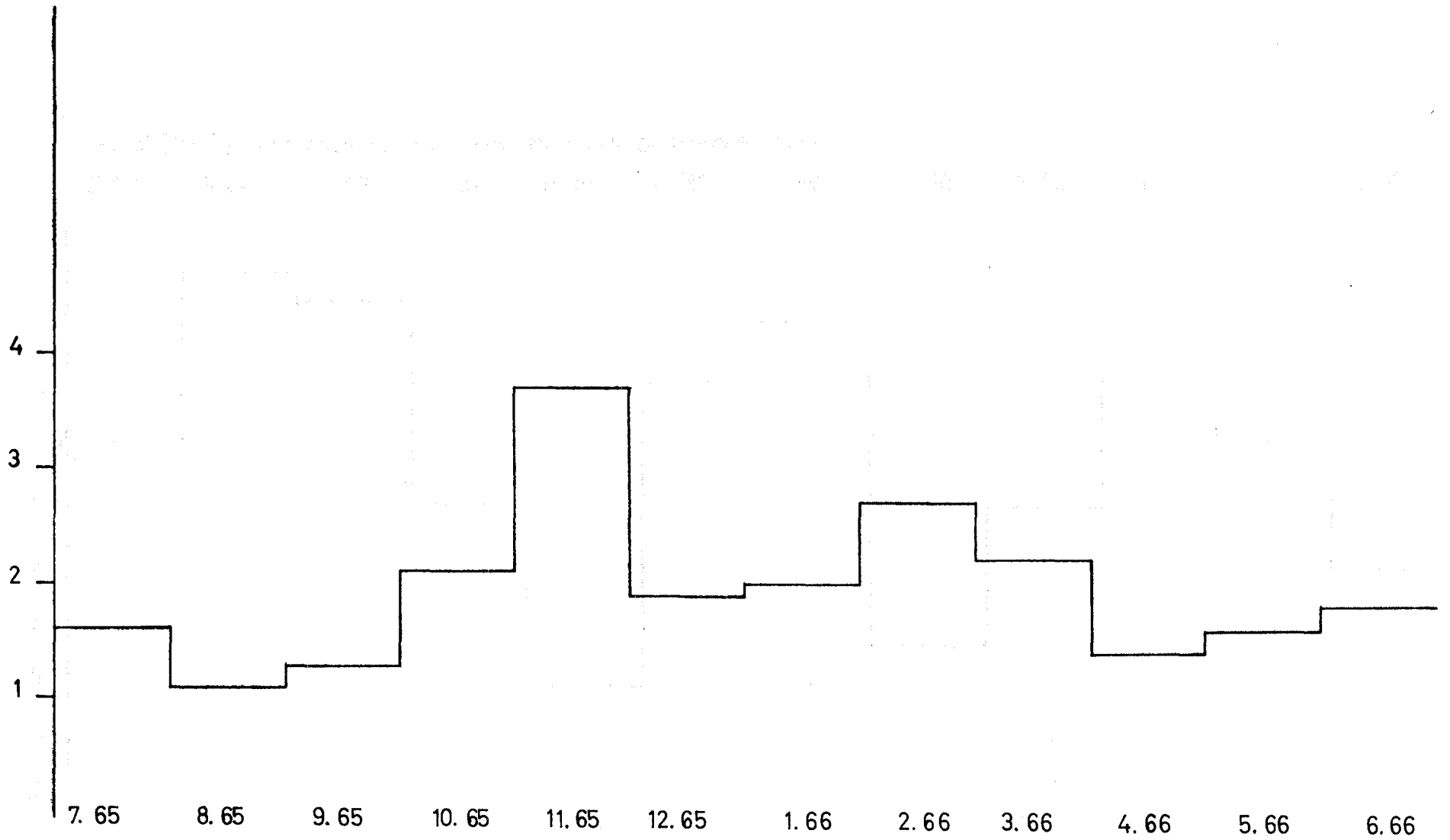
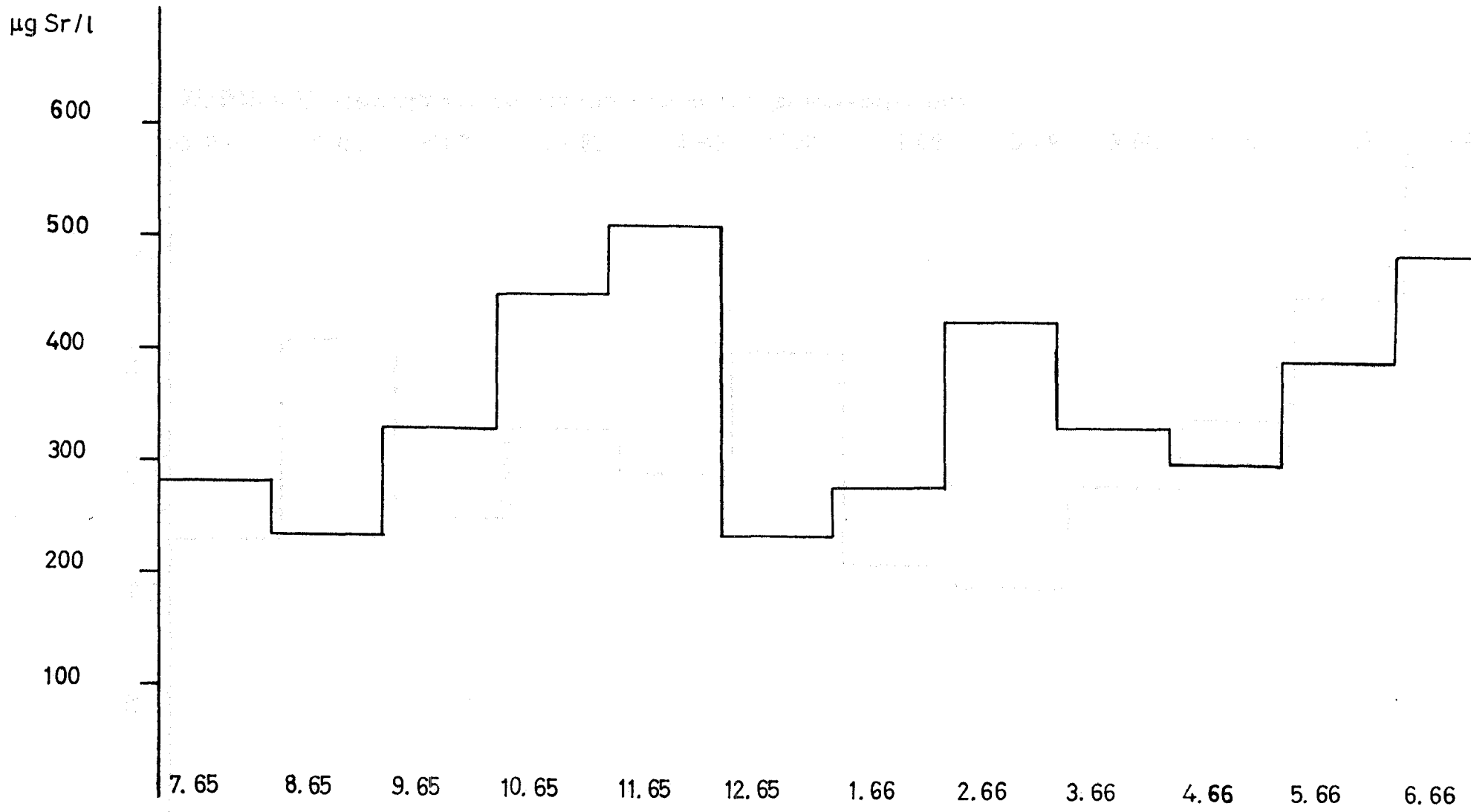


Abbildung 6 Abhängigkeit der Rubidiumwerte vom Entnahmezeitpunkt



**Abbildung 7** Abhängigkeit der Strontiumwerte vom Entnahmezeitpunkt

$\mu\text{g Zr/l}$

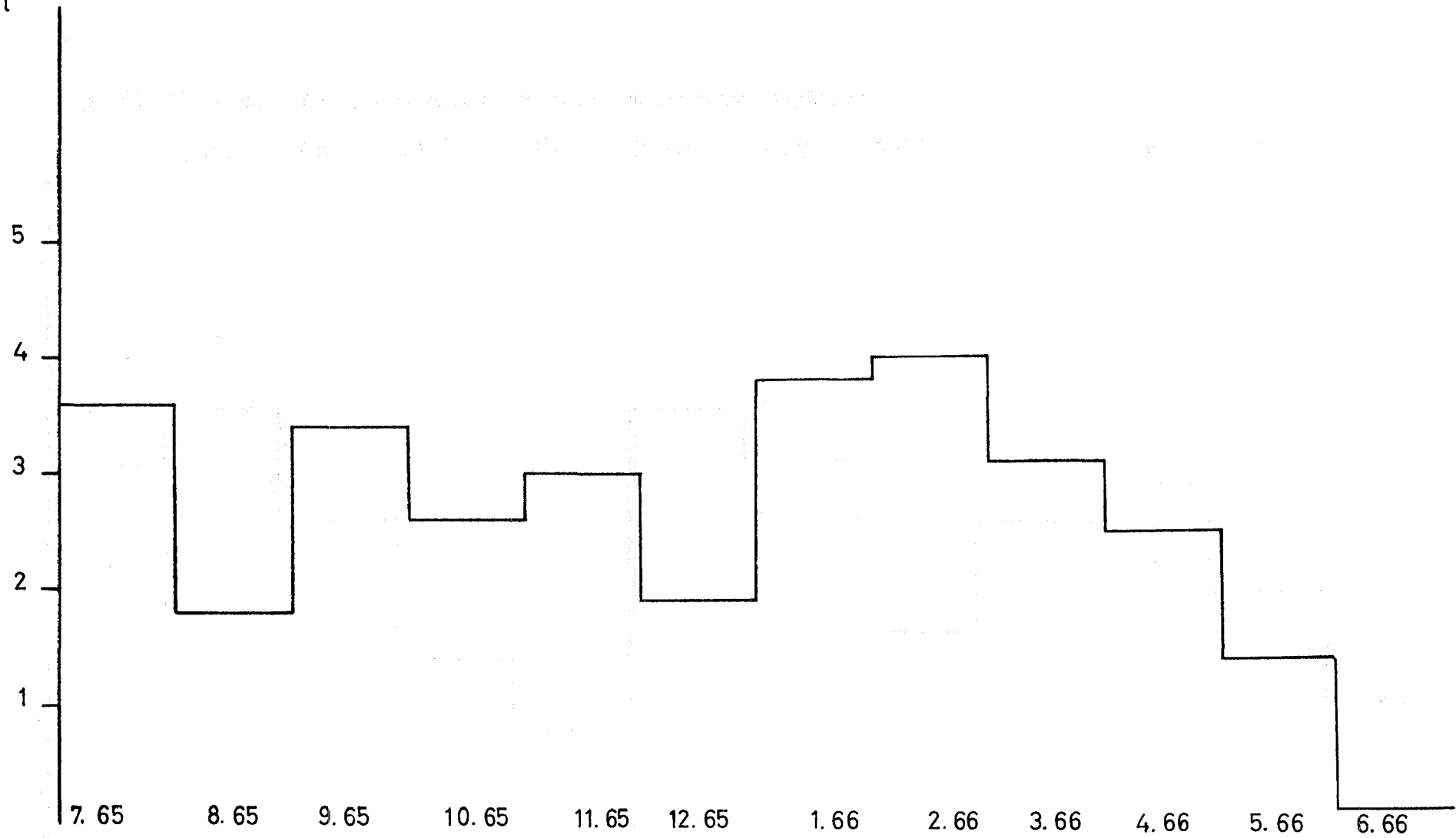


Abbildung 8 Abhängigkeit der Zirkoniumwerte vom Entnahmezeitpunkt

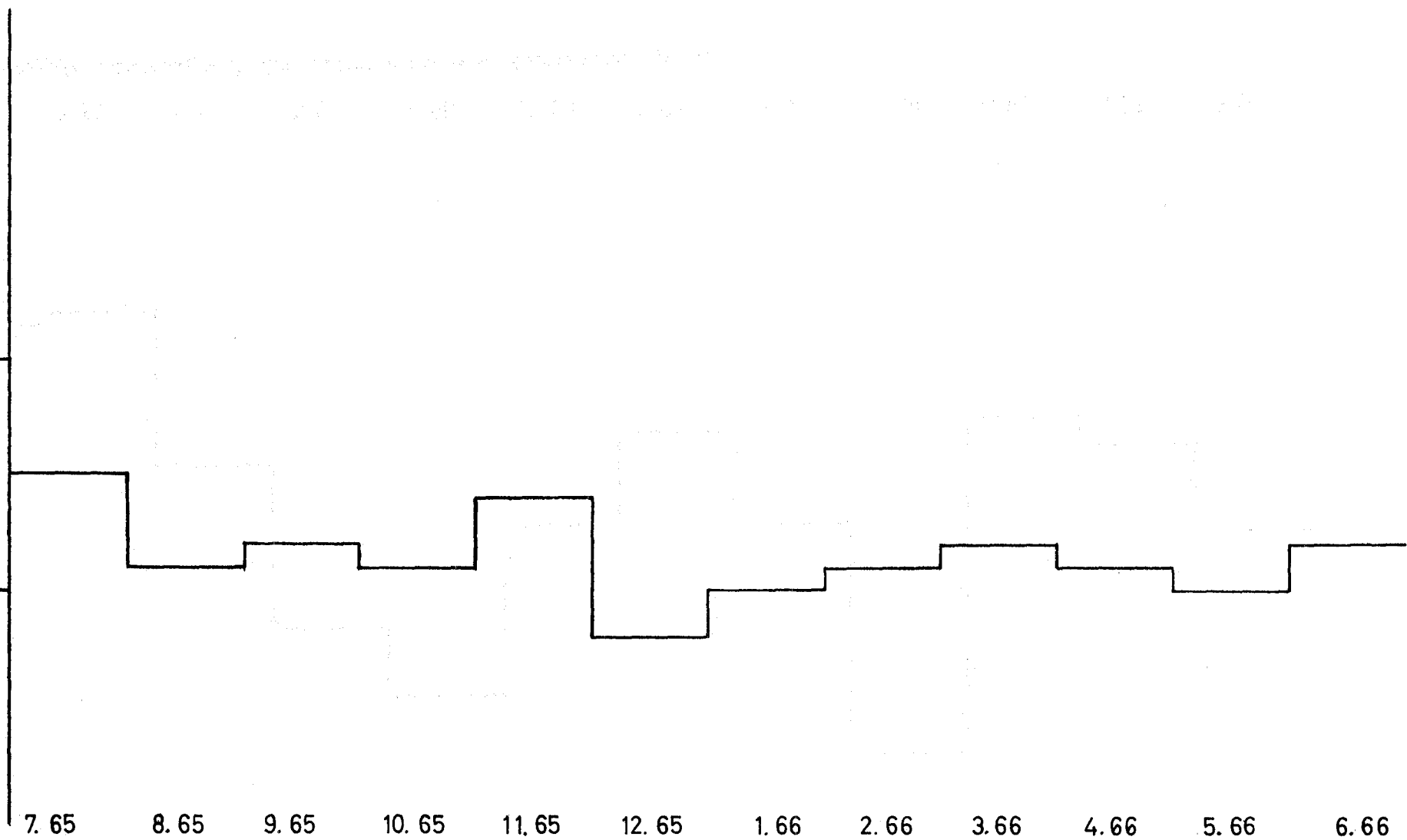
$\mu\text{g Mo/l}$

2

1

7.65 8.65 9.65 10.65 11.65 12.65 1.66 2.66 3.66 4.66 5.66 6.66

Abbildung 9 Abhängigkeit der Molybdänwerte vom Entnahmezeitpunkt



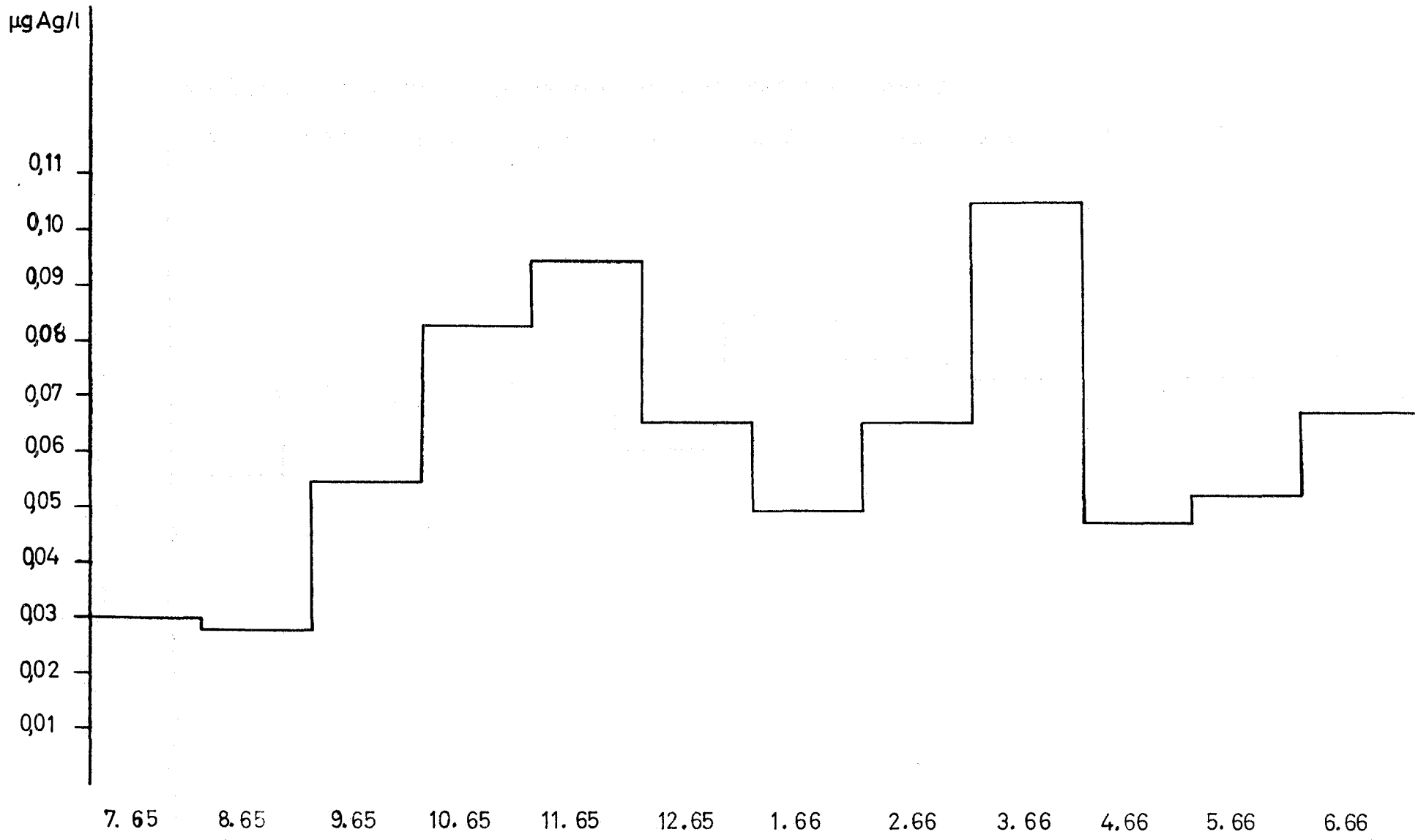


Abbildung 10 Abhängigkeit der Silberwerte vom Entnahmezeitpunkt



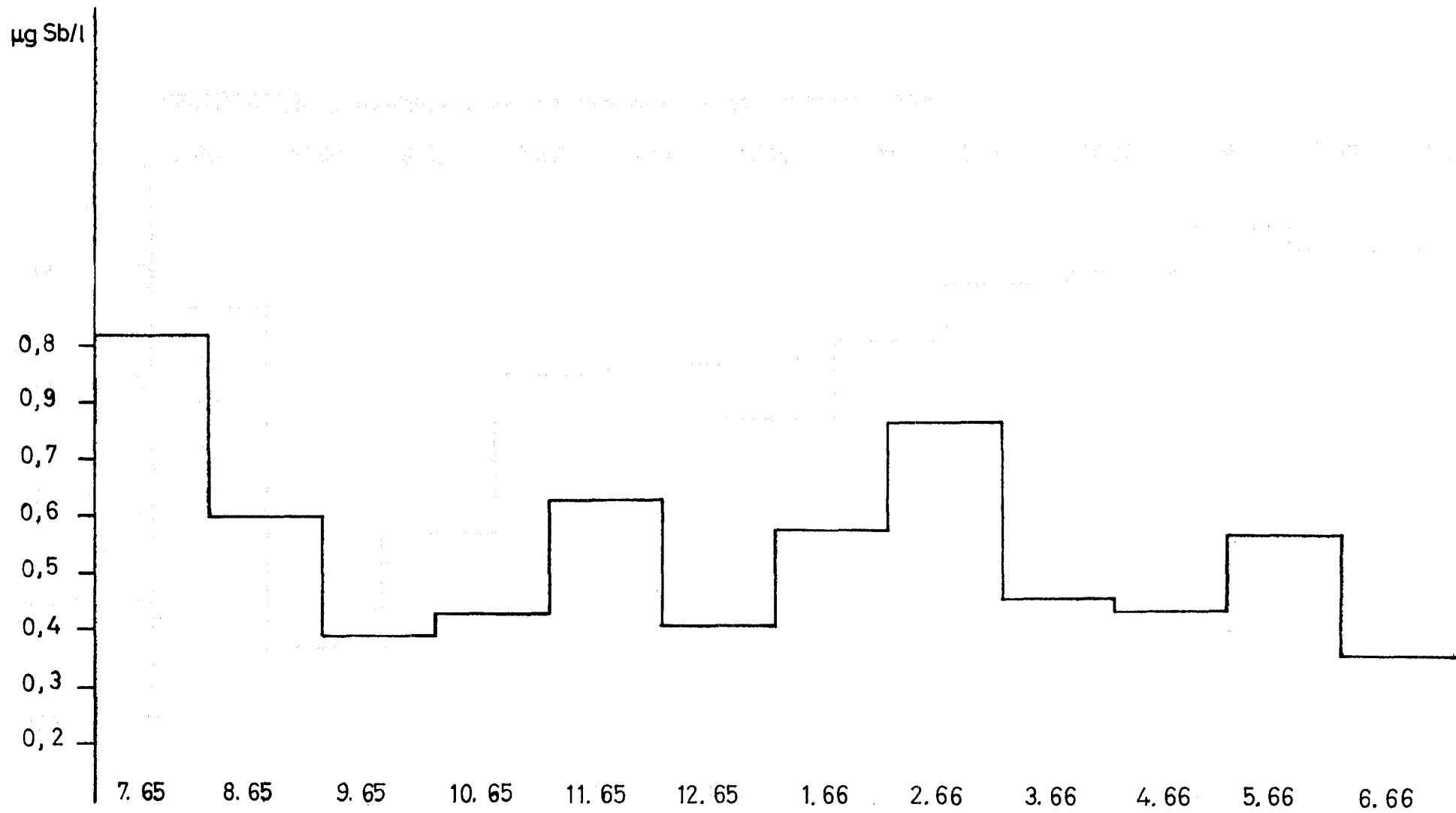


Abbildung II Abhängigkeit der Antimonwerte vom Entnahmezeitpunkt

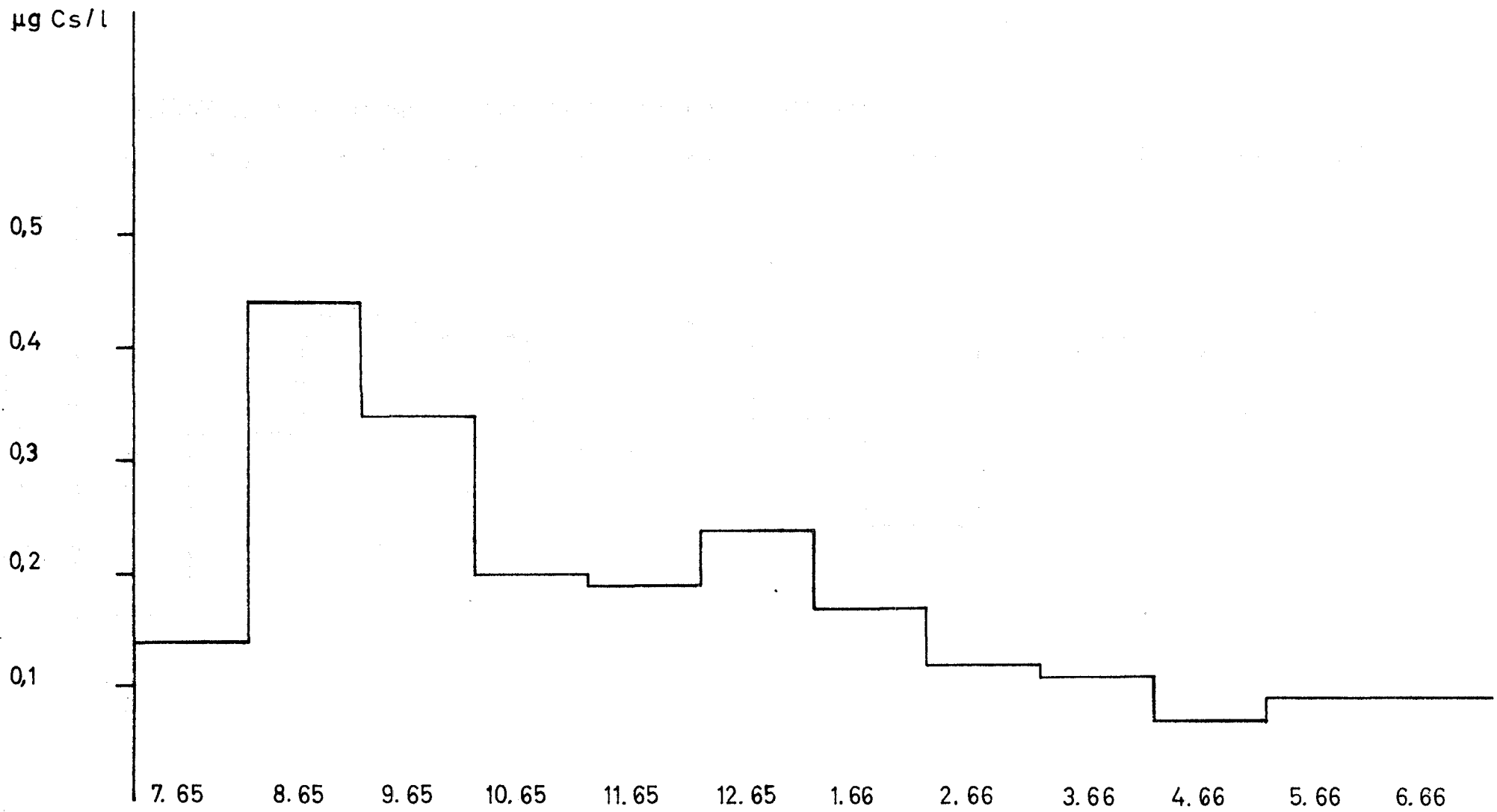


Abbildung 12 Abhängigkeit der Cäsiumwerte vom Entnahmezeitpunkt

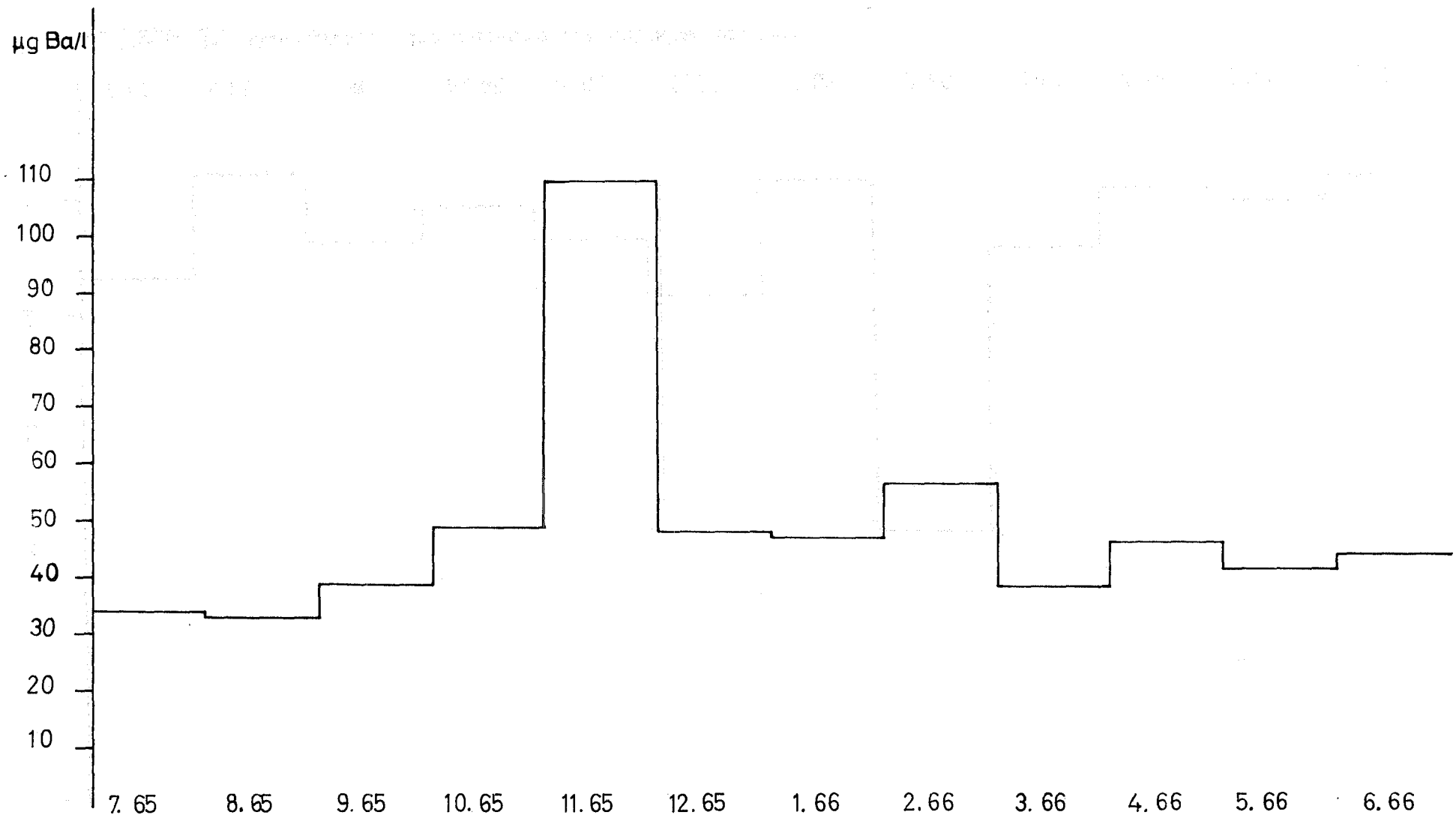


Abbildung 13 Abhängigkeit der Bariumwerte vom Entnahmezeitpunkt

$\mu\text{g Ce/l}$

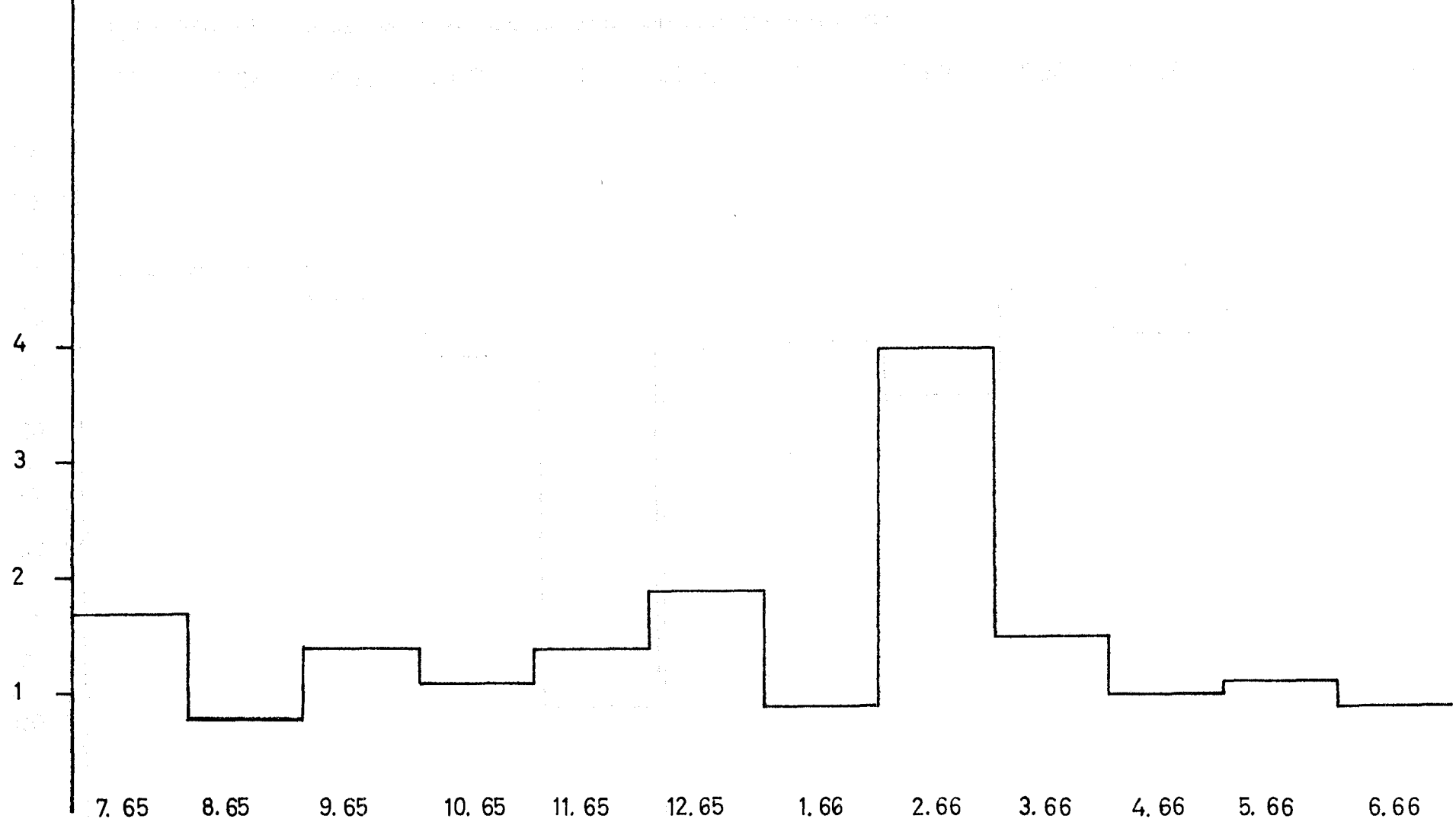


Abbildung 14 Abhängigkeit der Cerwerte vom Entnahmezeitpunkt

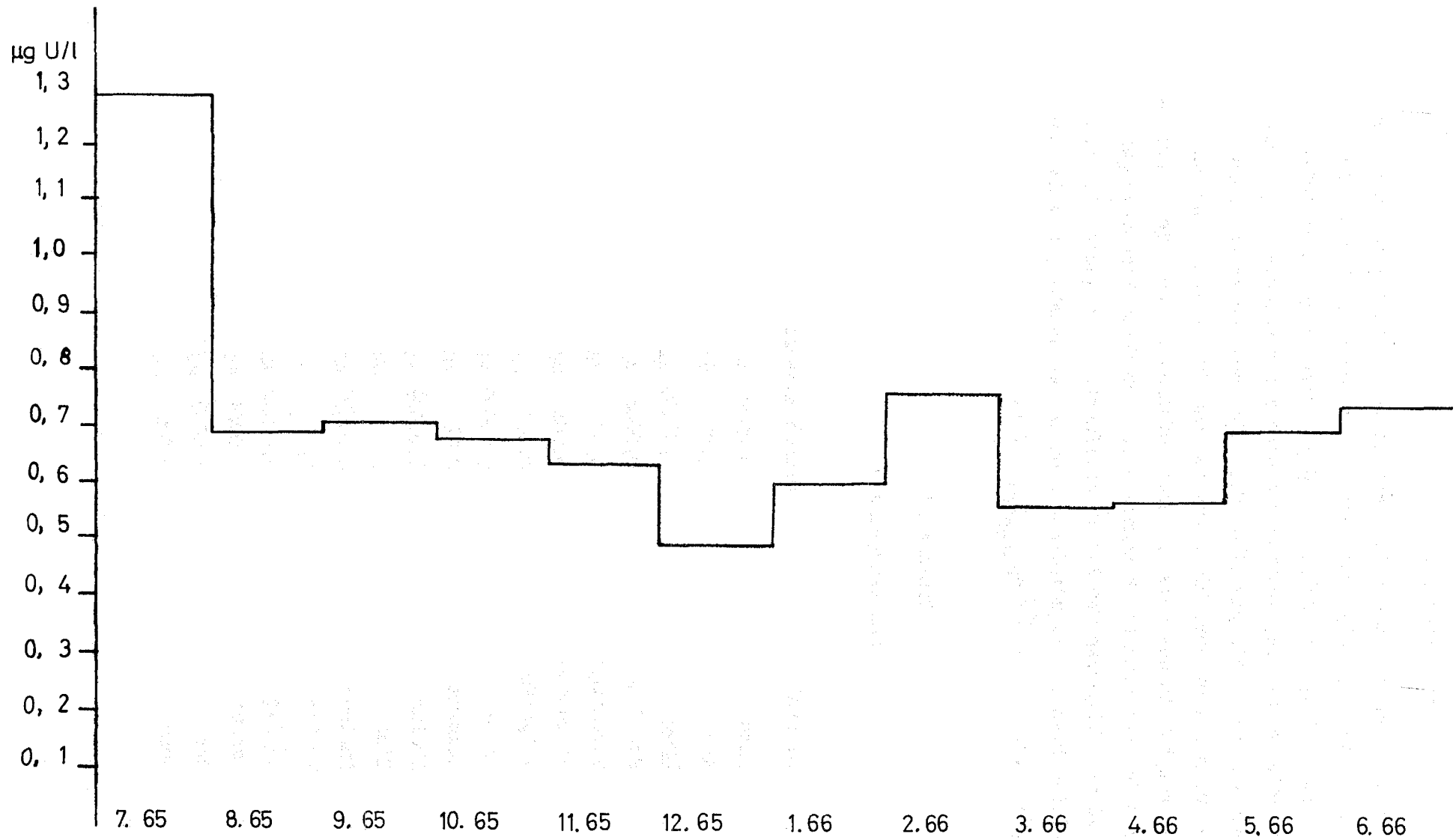


Abbildung 15 Abhängigkeit der Uranwerte vom Entnahmezeitpunkt

### 8. Bestimmung der Nachweisgrenzen

Von den untersuchten Elementen besitzt das Strontium die höchsten Konzentrationen, gefolgt von Barium. Der Gehalt an Arsen, Zirkonium, Brom, Zink, Cer, Molybdän und Rubidium liegt im  $\mu\text{g/l}$ -Bereich, während Cäsium, Antimon und Uran Werte aufweisen, die eine Zehnerpotenz niedriger sind. Noch kleinere Konzentrationen liegen beim Silber vor. Die Elemente Cadmium, Indium, Zinn und Tellur konnten im Rheinwasser nicht gefunden werden. Die Nachweisgrenzen der untersuchten Elemente unter den Versuchsbedingungen sind in der folgenden Tabelle 17 angeführt. Sie ergeben sich aus den Aktivitäten der Standardproben unter der Annahme, daß der gemessene Effekt =  $3 \cdot \sqrt{2} \sigma_{\text{Nulleffekt}}$  ist.

Tabelle 17

#### Nachweisgrenzen

Element	Nachweisgrenze
Zink	0,0009 $\mu\text{g}$
Arsen	0,03 $\mu\text{g}$
Brom	0,00005 $\mu\text{g}$
Rubidium	0,0006 $\mu\text{g}$
Strontium	0,02 $\mu\text{g}$
Zirkonium	0,001 $\mu\text{g}$
Molybdän	0,005 $\mu\text{g}$
Silber	0,00005 $\mu\text{g}$
Cadmium	0,42 $\mu\text{g}$
Indium	0,00009 $\mu\text{g}$
Zinn	1,7 $\mu\text{g}$
Antimon	0,00006 $\mu\text{g}$
Tellur	0,06 $\mu\text{g}$
Cäsium	0,00002 $\mu\text{g}$
Barium	0,0004 $\mu\text{g}$
Cer	0,0002 $\mu\text{g}$
Uran	0,002 $\mu\text{g}$

## 9. Diskussion der Analysenergebnisse

Da die Rückstandswerte im Rheinwasser sowohl von der Wasserführung als auch von der Zuleitung industrieller Abwässer beeinflusst werden, liegt es nahe, die Auswirkung dieser Abhängigkeit auf den Gehalt an Spurenelementen zu untersuchen. Ferner ist es von Interesse, wie weit sich die Spurengehalte mit der Jahreszeit ändern. Die Konzentrationen von Strontium, Barium, Zink, Rubidium und Brom sind deutlich von der Wasserführung beeinflusst. Sinkt die Wasserführung, erfolgt ein Anstieg der Konzentration. Die maximalen Werte für Sr mit  $512 \mu\text{g/l}$ , Ba mit  $110 \mu\text{g/l}$ , Zn mit  $15,3 \mu\text{g/l}$ , Rb mit  $3,7 \mu\text{g/l}$ , Br mit  $8,3 \mu\text{g/l}$  und As mit  $2,0 \mu\text{g/l}$  wurden an dem Tag mit dem geringsten Abfluß innerhalb der Probereihe, am 2.11.1965 gefunden. An diesem Tag wurde auch ein hoher Silbergehalt festgestellt. Die Konzentrationen von Molybdän, Cäsium, Cer, Antimon, Zirkonium und Uran lassen keine unmittelbare Abhängigkeit von der Wasserführung erkennen. Der Einfluß der industriellen Abwässer macht sich bei Strontium, Brom, Rubidium und Silber stark bemerkbar. Die ermittelten Werte für die Werktage, an denen die Abwässer der oberrheinischen Kalibergwerke vom Rhein aufgenommen wurden, lagen deutlich höher als für die arbeitsfreien Tage. Dieser Einfluß läßt sich auch bei Zink und Barium feststellen. Ein Vergleich mit den Chloridkonzentrationen zeigt bei Zink eine Übereinstimmung mit Ausnahme des ersten Wertes, während bei Barium die letzten Werte herausfallen. Für Cäsium ließ sich diese Abhängigkeit nicht nachweisen.

Die Elemente Uran und Antimon zeigten im Juli eine auffallend hohe Konzentration, U mit  $1,3 \mu\text{g/l}$  und Antimon mit  $0,82 \mu\text{g/l}$ . Deshalb wurde eine Störung durch Spaltantimon in Betracht gezogen. Bei der Ermittlung des Antimongehalts über die  $1,68 \text{ MeV}$  Linie des  $^{124}\text{Sb}$  wurden innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Analysenwerte wie bei den Bestimmungen über die  $0,60 \text{ MeV}$  Linie gefunden. Eine Verfälschung durch  $^{125}\text{Sb}$  erscheint somit ausgeschlossen.

Im Februar wies Cer mit  $4 \mu\text{g/l}$  den höchsten Wert auf, während die maximale Konzentration von Silber mit  $0,11 \mu\text{g/l}$  im Monat März lag. In diesem Zeitraum wurden ebenfalls zwei hohe Zinkwerte gemessen. Nach Unter-

suchungen von W.Kölle (30) ließen sich im Rohwasser der Dreilägerbachtalsperre Konzentrationsmaxima an Schwermetallspuren erkennen, die im Mai - Juni und Januar - Februar lagen. Die jahreszeitlichen Schwankungen sollen auf limnologische Vorgänge und auf das Auflösen von Schwermetallen aus dem am Boden lagernden Schlamm zurückzuführen sein. Eine amerikanische Arbeit (39) kommt zu einem ähnlichen Ergebnis. Danach konnte bei Messungen des Transports von Radionukliden während des Frühjahrhochwassers im Juni ein Wiederauflösen (Aus-schwemmen) von  $^{124}\text{Sb}$  aus Sedimentablagerungen beobachtet werden. Es besteht danach für einige Elemente eine Abhängigkeit von der Jahreszeit.

Die Zirkoniumkonzentrationen sind durch die Subtraktion sehr großer Anteile Spaltzirkoniums beeinträchtigt. Der sehr niedrige Zirkoniumwert des Monats Juni könnte möglicherweise dadurch verfälscht sein.

Zusammenfassend läßt sich für Silber und Zink der Einfluß aller drei Faktoren nachweisen. Die Werte von Strontium, Brom, Rubidium und Barium werden außer von der Wasserführung stark von den Industrieabwässern beeinflusst. Das Arsen zeigt einen maximalen Wert bei niedriger Wasserführung, während für Uran, Antimon und Cer nur die jahreszeitlichen Schwankungen eine Rolle zu spielen scheinen. Für Molybdän, Cäsium und Zirkonium ließ sich eine Abhängigkeit von der Wasserführung, von den Abwässern und von der Jahreszeit nicht nachweisen.

#### 10. Vergleich mit Untersuchungen anderer Autoren

In der auf Seite 3 angeführten Arbeit von F.Haber liegen die vier höchsten Werte seiner Silberbestimmungen im Bereich von 0,02 - 0,05  $\mu\text{g Ag/l}$ , entsprechen also in der Größenordnung den jetzt gefundenen Werten. Die Angaben weiterer Autoren über das Auftreten von Spurenelementen in Flußwässern sind in Tabelle 18 enthalten. Aufgeführt sind die Konzentrationen einiger Elemente in der französischen Rhone, den norwegischen Flüssen Skellefte und Ångerman, der schweizerischen Aare und im Mississippi. Die beiden letzten Spalten zeigen die Durchschnittswerte nordamerikanischer Flüsse und den in dieser Arbeit ermittelten Konzentrationsbereich im Oberrhein. Alle diese Bestimmungen wurden mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse durchgeführt. Die Werte von Wytttenbach (50) für die Aare, einen Nebenfluß des Rheins



Tabelle 18

## Spurenelementgehalt in europäischen und nordamerikanischen Flüssen

Probeentnahme	Rhone Avignon	Skellefte Skellefteå	Ångerman	Aare Würenlingen	Mississippi Minneapolis	Durchschnitts- werte nordameri- kanischer Flüsse	Rhein Leopoldshafen
	Jun.1966 (29)	9.Nov.1964 (32)	17.Mai 1964 (32)	14.Okt.1965 (50)	Jul.1965 (29)	(14)	Jul.1965 - Jun.1966 Konzentrationsbereich
mg Rück- stand/l	94	n.b.	n.b.	200	247	n.b.	178,2 - 611,7
µg Rb/l	1,20	1	1	1,43	1,61	1,5	1,1 - 3,7
µg Cs/l	0,043	0,7	n.b.	0,17	0,019	n.b.	0,07 - 0,44
µg Ba/l	n.b.	3	3	36,9	n.b.	45	33,1 - 110,6
µg Sr/l	n.b.	5	8	n.b.	n.b.	60	234,0 - 512,0
µg Ag/l	0,38	0,4	n.b.	n.b.	0,24	0,09	0,03 - 0,11
µg Sb/l	1,53	0,05	0,08	n.b.	0,32	n.b.	0,26 - 0,82
µg Mo/l	5,67	0,3	0,16	n.b.	0,60	0,35	0,8 - 1,5
µg Zn/l	n.b.	17	7	n.b.	n.b.	-	3,3 - 15,3
µg As/l	n.b.	0,2	0,4	n.b.	n.b.	n.b.	1,0 - 2,2
µg Br/l	n.b.	6	11	n.b.	n.b.	n.b.	1,1 - 8,3
µg U/ l	n.b.	0,06	0,09	1,10	n.b.	n.b.	0,50 - 1,28

n.b.) Dieser Wert wurde in der Analyse nicht bestimmt.

oberhalb von Waldshut, liegen gut im Bereich unserer Analysenergebnisse. Von unseren Untersuchungsergebnissen weichen nur die Werte für Strontium und Arsen von den in der Tabelle aufgeführten Literaturangaben ab. Über Cer- und Zirkoniumgehalte in Flußwässern konnten in der Literatur keine Angaben gefunden werden. Beim Vergleich der Untersuchungsergebnisse an verschiedenen Flußwässern müssen regionale Unterschiede wie geologische Beschaffenheit der Bodenschichten, jeweilige Wasserführung und eventuelle Zuführung industrieller Abwässer berücksichtigt werden. Wie aus der Tabelle zu sehen ist, enthalten die nordschwedischen Flüsse Skellefte und Ängerman, wo sich keine Kaliindustrie befindet, wesentlich geringere Mengen an Barium und Strontium als der Rhein.

Während in der vorliegenden Arbeit im Laufe eines Jahres monatlich eine Probe entnommen wurde und somit zeitliche Schwankungen in den Konzentrationen festgestellt werden konnten, sind die in der zitierten Literatur erwähnten Bestimmungen nur einmal durchgeführt worden.

#### 11. Aufnahme der Spurenelemente durch anorganische und organische Schwebstoffe

Bei der Betrachtung des Gesamtverdünnungsprozesses, dem Radionuklide in offenen Gewässern unterliegen, dürfen Adsorptionen an organischen und anorganischen Schwebstoffen, bei welchen auch Ionenaustauschreaktionen eine Rolle spielen können, nicht außer acht gelassen werden. Diesbezügliche Untersuchungen sind in der vorliegenden Arbeit nicht vorgenommen worden. In der Literatur lassen sich aber hierüber einige nähere Angaben finden. Kharkar und Turekian (29) konnten z.B. zeigen, daß im Falle des Silbers die Hauptmenge des Elements in gelöstem Zustand transportiert wird. 10% des Silbers befinden sich in den Schwebstoffen. Nach den genannten Autoren soll Molybdän vollkommen in Lösung bleiben. Andere Forscher (39) untersuchten den Transport von Radionukliden im Columbia River. Dabei stellten sie fest, daß die Beförderung von  $^{140}\text{Ba}$  und  $^{124}\text{Sb}$  überwiegend in gelöstem Zustand erfolgt, während  $^{65}\text{Zn}$  und  $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$  hauptsächlich in den Schwebstoffen vorgefunden werden. Einer älteren Arbeit (38) über die Sedimentation von Radionukliden

ist zu entnehmen, daß bis zu 6 %  $^{76}\text{As}$  von Schwebstoffen mitgeführt werden. Indes soll der Schwebstoffgehalt ohne Einfluß auf den  $^{89}\text{Sr}$ -Anteil in der Lösung sein. Für Cäsium und Rubidium sind recht unterschiedliche Werte (30 % bis 95 %) in Schwebstoffen gefunden worden. Block und Schneider (5) untersuchten die Absorption und Adsorption von Radionukliden durch den organischen Anteil der Schwebstoffe des Rheins. Sie stellten fest, daß von lebenden und toten Algen bis zu 4 % des  $^{137}\text{Cs}$ , 0,5 % des  $^{85}\text{Sr}$  und 10 % des  $^{65}\text{Zn}$  aufgenommen werden. Aus all diesen Angaben kann man schließen, daß der Transport von Barium, Strontium, Molybdän, Silber, Arsen und Antimon weitgehend in gelöster Form vor sich geht, während Zirkonium/Niob und Zink vor allem in den unlöslichen Stoffen angereichert sind.

## II. Experimenteller Teil

### 12. Behandlung der Proben

20 l-Wasserproben wurden in der Zeit von Juli 1965 bis Juni 1966 einmal monatlich dem Rhein in freier Strömung an der rechten Uferseite bei Leopoldshafen (Rhein-Kilometer 372,1) entnommen und in Polyäthylenflaschen transportiert, Die im Wasser enthaltenen Schwebstoffe wurden durch Filtration über Schwarzbandfilter beseitigt und die filtrierte Probe in einem Vakuumrotationsverdampfer eingedampft. Der feuchte Rückstand wurde mit 25 ml des Filtrats in eine Quarzschale überführt, bei 110°C getrocknet, gewogen und in einem Wolframkarbidmörser fein gepulvert. 20 bis 100 mg Trockenrückstand wurden in Quarzampullen eingefüllt, diese zugeschmolzen und zusammen mit den Vergleichsproben im FR-2 unter den in Tabelle 19 angegebenen Bedingungen bestrahlt.

Tabelle 19  
Bestrahlungsbedingungen

Element	Bestrahlungsdauer	Flußdichte thermischer Neutronen $n/cm^2s$
Zn	21,4 d	$7,1 \cdot 10^{13}$ , $7,3 \cdot 10^{13}$ , $7,4 \cdot 10^{13}$ , $7,5 \cdot 10^{13}$
As	44 h; 64,8 h	$7,3 \cdot 10^{13}$ , $8,0 \cdot 10^{13}$ , $8,2 \cdot 10^{13}$
Br	46,5 h	$6,7 \cdot 10^{13}$ , $7,2 \cdot 10^{13}$ , $7,5 \cdot 10^{13}$ , $7,9 \cdot 10^{13}$
Rb	17,3 d	$4,7 \cdot 10^{13}$ , $5,1 \cdot 10^{13}$ , $5,2 \cdot 10^{13}$ , $5,3 \cdot 10^{13}$
Sr	6,8 d	$7,7 \cdot 10^{13}$ , $8,0 \cdot 10^{13}$
Zr	17,3 d	$4,7 \cdot 10^{13}$ , $5,1 \cdot 10^{13}$ , $5,2 \cdot 10^{13}$ , $5,3 \cdot 10^{13}$
Mo	44 h; 64,8 h	$7,3 \cdot 10^{13}$ , $8,0 \cdot 10^{13}$ , $8,2 \cdot 10^{13}$
Ag	19,8 d	$6,7 \cdot 10^{13}$ , $7,1 \cdot 10^{13}$
Cd	13,6 d	$1,4 \cdot 10^{14}$
In	13,6 d	$1,4 \cdot 10^{14}$
Sn	22,6 d	$2,7 \cdot 10^{13}$
Sb	21,4 d	$7,1 \cdot 10^{13}$ , $7,3 \cdot 10^{13}$ , $7,4 \cdot 10^{13}$ , $7,5 \cdot 10^{13}$
Te	22,6 d	$2,7 \cdot 10^{13}$
Cs	21,4 d	$7,1 \cdot 10^{13}$ , $7,3 \cdot 10^{13}$ , $7,4 \cdot 10^{13}$ , $7,5 \cdot 10^{13}$
Ba	6,8 d	$7,7 \cdot 10^{13}$ , $8,0 \cdot 10^{13}$
Ce	17,3 d	$4,7 \cdot 10^{13}$ , $5,1 \cdot 10^{13}$ , $5,2 \cdot 10^{13}$ , $5,3 \cdot 10^{13}$
U	6,8 d	$7,7 \cdot 10^{13}$

### 13. Chemische Aufarbeitung der bestrahlten Proben

Alle Proben, außer den für die Silberbestimmung, werden nach der Bestrahlung mit alkalischen Aufschlußmitteln behandelt. Die Quarzampullen wurden zerbrochen, ihr Inhalt in Nickeltiegel überführt, welche 2,5 g festes Natriumhydroxid, 2,5 g Natriumkarbonat und die in Tabelle 20 aufgeführten Mengen der zu bestimmenden Elemente als Träger enthielten. Es wurde 0,5 g Natriumperoxid zugegeben und 20 Minuten bei Rotglut geschmolzen. Nach dem Abkühlen wurden die Tiegel in Bechergläser mit Wasser gestellt, um die Schmelzen auszulaugen.

Tabelle 20  
zugesezte Trägermengen

Element	mg Element Bereich	Verbindung
Zn	4,3 - 10,6	ZnCl <sub>2</sub>
As	141,6 - 157,3	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Br	4,1 - 11,3	NH <sub>4</sub> Br
Rb	4,5 - 7,0	RbCl
Sr	3,8 - 5,7	SrCO <sub>3</sub>
Zr	3,8 - 5,4	ZrOCl <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O
Mo	199,5 - 204,5	MoO <sub>3</sub>
Ag	30,0 - 34,4	AgNO <sub>3</sub>
Cd	4,7	CdCO <sub>3</sub>
In	5,1	In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Sn	4,0	SnO
Sb	4,3 - 8,4	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Te	4,3	TeO <sub>2</sub>
Cs	5,3 - 7,9	CsCl
Ba	3,7 - 6,2	BaCO <sub>3</sub>
Ce	4,2 - 5,5	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
U	3,7 - 6,2	BaCO <sub>3</sub>

Man säuerte die alkalischen Lösungen mit konzentrierter Salzsäure an, dekantierte und filtrierte über Blaubandfilter in Meßkolben ab. Die verbleibenden Rückstände wurden in heißer, konzentrierter Salzsäure gelöst, den Filtraten zugefügt und die Meßkolben mit dest. Wasser aufgefüllt. Für die anschließende Aufarbeitung entnahm man ihnen Teilproben und führte nach teilweiser Zugabe weiterer Trägermengen die chemischen Trennoperationen, wie in den Arbeitsvorschriften beschrieben, durch. Bei den Brombestimmungen säuerte man die alkalischen Lösungen mit konzentrierter Salpetersäure an.

Tabelle 21  
Vergleichsproben

Element	mg Element	Verbindung		
Zn	2,72	ZnO	specpure	(I)
As	1,67; 0,14	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	specpure	(I)
Br	0,20	NH <sub>4</sub> Br	reinst	(II)
Rb	0,80	RbCl	suprapur	(II)
Sr	25,30	SrCO <sub>3</sub>	specpure	(I)
Zr	9,38	ZrO <sub>2</sub>	specpure	(I)
Mo	2,10; 1,76	MoO <sub>3</sub>	specpure	(I)
Ag	2,38	Ag		(IV)
Cd	2,82	CdO		(IV)
In	0,028	In	99,9995%	(V)
Sn	7,34	SnO	rein	(III)
Sb	0,93	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	p.A.	(II)
Te	3,76	TeO <sub>2</sub>	specpure	(I)
Cs	0,15	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	specpure	(I)
Ba	8,50	BaCO <sub>3</sub>	specpure	(I)
Ce	1,72	CeO <sub>2</sub>	specpure	(I)
U	0,18	U	nuklearrein	(II)

I Johnson, Matthey and Co LTD, London

II E. Merck AG, Darmstadt

III Riedel-de Haen AG, Seelze

IV Koch-Light-Laboratories LTD, Colnbrook

V Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH, Goslar

Bei der Bestimmung von Silber wurden die Proben in Tiegel aus Quarzglas, welche 7 g Kaliumdisulfat und eine genau eingewogene Menge Silbernitrat als Träger enthielten, aufgeschlossen. Die Schmelzen wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst.

#### 14. Herstellung der Vergleichsproben

Als Vergleichsproben wurden die in Tabelle 21 aufgeführten Verbindungen in Quarzampullen eingewogen und diese zugeschmolzen. Um die Erzeugung zu hoher Aktivitäten zu vermeiden, wurde Ammoniumbromid in dest. Wasser, Cäsiumkarbonat und Indium in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst, die Br-, Cs- und In-Lösung bekannten Gehalts auf 0,2 g schwere 99,999%ige Aluminiumbleche (Aluminiumindustrie AG, Zürich) getropft und eingewogen. Die Wägung wurde 1 und 2 Minuten nach der Aufgabe vorgenommen und das Gewicht auf den Aufgabzeitpunkt zurückextrapoliert. Nach dem Einwiegen wurden die Lösungen mit einer Infrarotlampe auf den Blechen eingetrocknet, diese zu kleinen Briefen gefaltet und in Quarzampullen eingeschmolzen. Die Standardproben wurden zusammen mit den zu analysierenden Proben bestrahlt und nach den auf Seite 49 bis 60 angeführten Vorschriften aufgearbeitet. Die Tellur- und die Zinnprobe war nicht radiochemisch rein. Durch Zusatz von 1 ml Cs-Rückhalteträger (5 mg Cs) wurde die störende Cäsiumaktivität bei der Tellurendfällung beseitigt. Störendes Antimon wurde von Zinn nach der Arbeitsvorschrift abgetrennt.

#### 15. Arbeitsvorschriften

##### 15.1. Zink (24,34,42)

Zur salzsauren Probelösung werden 2 ml Zn-Trägerlösung (20 mg Zn), 1 ml Sc-, 0,5 ml Sb-, 0,25 ml Co- und La-Rückhalteträgerlösung (1 mg Sc, 5 mg Sb, 5 mg Co bzw. 5 mg La) gegeben. Man leitet in die erwärmte Probe Schwefelwasserstoff ein, zentrifugiert und verwirft den Niederschlag. Nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffs werden mit konzentrierter Ammoniaklösung die Hydroxide ausgefällt. Der Niederschlag wird zentrifugiert und die überstehende Lösung in ein neues Zentrifugenglas gegossen. Dann leitet man erneut Schwefelwasserstoff ein und zentrifugiert den Sulfidniederschlag ab. Das Zinksulfid wird

in 10 ml kalter 2 n Salzsäure gelöst, durch rasches Zentrifugieren von der Hauptmenge der Nickel- und Kobaltsulfide getrennt und über ein Filterflockenstopffilter abfiltriert. Man puffert die Lösung mit Natriumazetat bis pH 2,5, leitet Schwefelwasserstoff ein und zentrifugiert das Zinksulfid ab. Der Niederschlag wird in 4 ml 6 n Salzsäure gelöst und nach Verkochen des Schwefelwasserstoffs mit 6 ml dest. Wasser und 1 ml gesättigter Oxalsäure versetzt. Nach Kühlung auf 0°C werden 3 ml einer Mischung von  $\text{NH}_4\text{SCN}$  und  $\text{HgCl}_2$  (63,0 g  $\text{NH}_4\text{SCN}/1$ , 54,0 g  $\text{HgCl}_2/1$ ) zugesetzt. Man läßt 5 Minuten stehen, zentrifugiert und verwirft die Lösung. Der  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ -Niederschlag wird mit 5 ml dest. Wasser versetzt und über ein Blaubandfilter in einer Hahnschen Nutsche abfiltriert. Mit 5 ml dest. Wasser und Äthanol wird gewaschen, das Filter getrocknet, gewogen, auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt.

#### 15.2. Arsen (8,34,42)

Zur salzsauren Probelösung gibt man 2 ml Sb-Rückhalteträgerlösung (20 mg Sb) und leitet in die schwach erwärmte Probe Schwefelwasserstoff ein. Der Sulfidniederschlag wird mit 5 ml 1 n HCl gewaschen und die Waschflüssigkeit verworfen. Der Niederschlag wird in 2 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst, in eine Abdampfschale überführt, mit 1,5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bis zum Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. Zur Abtrennung des  $\text{AsCl}_3$  benutzt man eine einfache Destillationsapparatur, welche aus einem Destillierkolben mit Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr, einem Destillieraufsatz mit Tropfenfänger und einer Destilliervorlage besteht. Die zu analysierende Lösung wird mit 20 ml konzentrierter Salzsäure in den Destillierkolben gebracht. Man fügt 1,5 g Hydrazindihydrochlorid, sowie 1 g Borax hinzu und läßt aus dem Tropftrichter 50 ml konzentrierte Salzsäure zufließen. Dann wird  $\text{N}_2$  eingeleitet, die Flüssigkeit zum schwachen Sieden erhitzt und bis auf 20 ml abdestilliert. Man gibt nochmals 30 ml konzentrierte Salzsäure zu und destilliert. Das Destillat wird in der eisgekühlten Vorlage, welche 5 ml konzentrierte Salzsäure und 10 ml dest. Wasser enthält, aufgefangen. Man gießt die Arsenlösung in ein Becherglas, fügt 2 g in 30 ml dest. Wasser gelöstes Natriumdihydridodioxophosphat(I) zu, fällt in der



Siedehitze das metallische Arsen und läßt 45 Minuten stehen. Dann wird der Niederschlag über ein Blaubandfilter in einer Hahnschen Nutsche abfiltriert. Mit 30 ml  $H_2O$  und 5 ml Äthanol wird gewaschen, das Filter getrocknet, gewogen, auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt.

#### 15.3. Brom (12,42)

Zur salpetersauren Probelösung in einem Scheidetrichter werden 20 ml Tetrachlorkohlenstoff und 2 ml Bromidträgerlösung (20 mg Br) gegeben. Danach oxydiert man das Bromid durch Zugabe von 0,1 m  $KMnO_4$ -Lösung bis zur bleibenden Violettfärbung und schüttelt. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase erneut mit 20 ml Tetrachlorkohlenstoff behandelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit einem Gemisch von 20 ml dest. Wasser und 0,1 ml 0,1 m  $KMnO_4$ -Lösung gewaschen. Man verwirft das Waschwasser und reextrahiert das Brom mit 18 ml dest. Wasser und 2 ml 1%iger Hydroxylammoniumsulfatlösung. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase mit einem Tropfen 6 n Salpetersäure und 5 ml 0,1 m  $AgNO_3$ -Lösung versetzt und erwärmt. Nach 10 Minuten wird der  $AgBr$ -Niederschlag über ein Blaubandfilter in einer Hahnschen Nutsche abfiltriert und mit 10 ml dest. Wasser und 5 ml Äthanol gewaschen. Das Filter wird getrocknet, gewogen und auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt.

#### 15.4. Rubidium (3,17,41)

Zur salzsauren Probelösung werden 5 ml 0,1 n  $RbCl$ -Trägerlösung, 1 ml Ce-, 1 ml Ca-, 0,5 ml Sb-, Zn- und Zr-Rückhalteträgerlösung (7 mg Ce, 2 mg Ca, 5 mg Sb, 5 mg Zn, 4,5 mg Zr) gegeben und gut durchgerührt. Man leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff ein, zentrifugiert und dekantiert vom Niederschlag ab. Die wäßrige Phase wird mit 10 n Natronlauge alkalisch gemacht, danach erneut Schwefelwasserstoff eingeleitet, zentrifugiert und die überstehende Lösung abgegossen. Nach dem Ansäuern mit 2 ml 6 n  $HNO_3$  wird die Lösung über ein Filterflockenstopffilter gegeben. Dem Filtrat setzt man weitere 3,5 ml 6 n  $HNO_3$  zu, verkocht den überschüssigen Schwefelwasserstoff und filtriert die Lösung in einer Hahnschen Nutsche über einen Filterboden, bestehend aus 0,5 g Cäsiummolybdatophosphat und

0,5 g fein gepulverten Silikagel, ab. Das radioaktive Cäsium in der Lösung muß trägerfrei vorliegen. Dem Filtrat werden 1 ml  $\text{SO}_4$ - und  $\text{PO}_4$ -Rückhalteträgerlösung (5 mg  $\text{SO}_4$ , 3,5 mg  $\text{PO}_4$ ) zugefügt. Danach macht man die Lösung mit 5 ml 10 n NaOH alkalisch und säuert anschließend mit 5 ml Eisessig an. Das Rubidium wird mit 10 ml Natriumtetraphenylboratlösung (2 g in 100 ml dest. Wasser) bei  $70^\circ\text{C}$  gefällt. Man zentrifugiert den Niederschlag ab und löst ihn in 15 ml 3 n Salzsäure unter Zusatz von 0,1 ml elementarem Brom. Das überschüssige Brom wird verkocht, die Lösung durch ein Filterflockenstopffilter gegeben und mit 7 ml 10 n NaOH-Lösung alkalisch gemacht. Man säuert die Lösung mit 5 ml Eisessig an und verdünnt mit dest. Wasser auf etwa 40 ml. Darauf fügt man 10 ml einer Lösung von 0,5 g Natriumtetraphenylborat in 100 ml dest. Wasser langsam unter ständigem Rühren hinzu und läßt die Lösung ca. 10 Minuten stehen, worauf der Niederschlag über ein Membranfilter in einer Hahnschen Nutsche abfiltriert und mit 10 ml 0,05 n Essigsäure ausgewaschen wird. Das Filter wird danach auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt. Im Filtrat prüft man durch Zusatz von etwas Natriumtetraphenylboratlösung, ob die Endfällung unterstöchiometrisch war.

#### 15.5. Strontium (2,46,49)

Zur salzsauren Probelösung werden 10 ml 0,025 m  $\text{SrCl}_2$ - und 10 ml 0,025  $\text{BaCl}_2$ -Trägerlösung gegeben und mit konzentrierter Ammoniaklösung alkalisch gemacht. Um Störungen durch andere Lösungspartner zu vermeiden, wird in der Hitze mit 5 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung das Strontium- und Bariumkarbonat gefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, in 1,5 ml 2 n HCl gelöst und das entstehende  $\text{CO}_2$  verkocht. Die Lösung wird mit dest. Wasser auf ein Volumen von 15 ml gebracht, mit 2 ml 0,1 m  $\text{FeCl}_3$ -, 1 ml 0,1 m  $\text{ZrOCl}_2$ - und 2 ml karbonatfreier, konzentrierter Ammoniaklösung versetzt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und verworfen, die Lösung über ein Filterflockenstopffilter in ein neues Zentrifugenglas abdekantiert. Dem Filtrat werden 12 ml Eisessig zugefügt und das Barium tropfenweise mit 3 ml 0,4 m  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung gefällt. Aus dem Niederschlag kann nach der auf Seite 59 angeführten Vorschrift das Barium bestimmt werden. Die überstehende Lösung saugt man in ein neues Zentrifugenglas ab, ver-

setzt mit 11 ml 20 n Natronlauge, erhitzt und fällt das Strontium mit 1 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung. Man läßt 5 Minuten stehen und zentrifugiert. Der Niederschlag wird in 2 ml 2 n  $\text{HNO}_3$  gelöst, die Lösung mit 1 ml 0,5 m  $\text{NaNO}_2$ -Lösung versetzt und erhitzt. Dann setzt man 1 ml 0,5 m  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 5 ml Ammoniumazetat-Essigsäurepuffer pH 5 (3,81 Mol Essigsäure/1,2,37 Mol  $\text{NH}_4\text{OH}/1$ ) zu und fällt das  $\text{PbCrO}_4$  tropfenweise mit 1 ml 0,4 m  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung. Nach 5 Minuten wird zentrifugiert, die Lösung mit 1 ml 20 n Natronlauge alkalisch gemacht und das Strontium in der Siedehitze mit 1 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird der Niederschlag in 1 ml 2 n  $\text{HNO}_3$  gelöst, mit 1 ml Ca-Rückhalteträgerlösung (2 mg Ca) und 2 ml dest. Wasser versetzt. Unter Eiskühlung wird mit 6 ml rauchender Salpetersäure das Strontiumnitrat gefällt. Die Salpetersäurekonzentration in der Lösung soll 60% betragen. Man läßt 5 Minuten stehen, zentrifugiert und saugt die überstehende Lösung ab. Den Niederschlag löst man in 3 ml dest. Wasser, fügt 1 ml Ca-Rückhalteträgerlösung (2 mg Ca) zu und fällt erneut das Strontium mit 6 ml rauchender Salpetersäure. Nach 5 Minuten wird zentrifugiert, der Strontiumnitratniederschlag in 10 ml dest. Wasser aufgelöst, erhitzt und das Strontium tropfenweise mit 5 ml einer 0,04 n Oxalsäurelösung gefällt. Nach Zugabe von 1 ml konzentriertem, karbonatfreiem Ammoniak läßt man die Fällung 15 Minuten stehen, gibt danach 1 ml Alkoholgemisch (10 Vol% Amylalkohol in Äthanol) zu und filtriert den Niederschlag in einer Hahnschen Nutsche ab. Mit viermal 1 ml Alkoholgemisch (10 Vol% Amylalkohol in Äthanol) wird nachgewaschen, das Filter auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt. Im Filtrat prüft man durch Zusatz von Oxalsäure, ob die Endfällung unterstöchiometrisch war.

#### 15.6. Zirkonium (48,49)

In ein Extraktionsgefäß werden 25 ml der salzsauren Probelösung, 5 ml einer 0,05 m  $\text{ZrOCl}_2$ -Trägerlösung, 1 ml Ce-Rückhalteträgerlösung (7 mg Ce) gegeben und 5 Minuten gut durchgerührt. Die Lösung soll 2 n an Säure sein. Danach wird 1 g frisch eingewogenes Hydroxylammoniumchlorid in Wasser aufgelöst und zugefügt. Nun wird das Zirkonium mit einer Lösung von 1,33 g Thenoyltrifluoraceton (TTA) in 17 ml Toluol nach 15 minutigem Rühren extrahiert und die wäßrige Phase verworfen. Die organische Phase wird ein-

mal mit 10 ml 1 n HCl, welche 0,6 g Hydroxylammoniumchlorid enthält, gewaschen, dann zweimal mit 10 ml 1 n HCl. Die Waschwässer werden verworfen. Aus der Toluolphase wird das Zirkonium mit 5 ml 1 n HF nach 5 Minuten Rühren zurückextrahiert. Man läßt die wäßrige Phase in ein Plastikzentrifugenglas ab und spült mit 2 ml Wasser nach. Zur klaren Lösung gibt man 1 ml einer 0,1 m  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und zentrifugiert das ausfallende Lanthantrifluorid ab. Die überstehende Lösung gießt man in ein neues Plastikzentrifugenglas und setzt ihr genau 5 ml einer 0,04 m  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zu. Nach 15 Minuten wird der  $\text{Ba}_2\text{ZrF}_8$ -Niederschlag über ein Membranfilter in einer Hahnschen Nutsche abfiltriert, zweimal mit 2 ml dest. Wasser gewaschen und das Filter auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt. Im Filtrat prüft man durch Zusatz von etwas 0,04 m  $\text{BaCl}_2$ -Lösung, ob die Endfällung unterstöchiometrisch war.

#### 15.7. Molybdän (7,49)

Zur salzsauren Probelösung werden 0,1 ml Fe-, 0,1 ml Sc-, 2 Tropfen Au-, 1 Tropfen Ce-, Ca- und Zr-Rückhalteträgerlösung (0,5 mg Fe, 0,1 mg Sc, 0,5 mg Au, 0,8 mg Ce, 0,8 mg Ca, 0,4 mg Zr) gegeben und gut durchgerührt. Dann wird die Probe mit 20 n Natronlauge stark alkalisch gemacht und erhitzt, der Niederschlag abzentrifugiert und verworfen. Man fügt der heißen Lösung 1 g Thioacetamid, 1 ml  $\text{PO}_4^-$ , 0,1 ml Br-, 0,1 ml  $\text{NaBrO}_3$ -Rückhalteträgerlösung (3,5 mg  $\text{PO}_4^-$ , 1,2 mg Br, 2,5 mg  $\text{BrO}_3^-$ ) zu, säuert tropfenweise mit 5 ml 50%iger Schwefelsäure an, kocht auf, läßt 10 Minuten stehen und zentrifugiert die ausgefallenen Sulfide ab. Der Niederschlag wird zweimal mit 8 ml dest. Wasser und 2 Tropfen 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewaschen, danach in 1 ml konzentrierter  $\text{HNO}_3$  und 1 ml konzentrierter HCl aufgelöst. Nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffs verdünnt man die Lösung mit 6 ml dest. Wasser, gibt 0,1 ml Fe- und Sc-Rückhalteträgerlösung (0,5 mg Fe, 0,1 mg Sc) zu und fällt mit 1,5 ml 20 n Natronlauge. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und die Lösung über ein Filterflockenstopffilter abfiltriert, in einen Scheidetrichter gegeben und mit 15 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Nun wird das Molybdän mit 50 ml Methylisobutylketon extrahiert und die wäßrige Phase

verworfen. Die organische Phase wird mit 15 ml 7 n HCl gewaschen und das Molybdän anschließend mit 15 ml dest. Wasser reextrahiert. Die wäßrige Phase wird mit Natronlauge neutralisiert und auf ein Volumen von 12 ml eingedampft. Danach wird 1 ml Eisessig und 0,4 ml konzentrierter Ammoniak zugesetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 5 ml einer 0,03 m Bleiazetatlösung das Molybdän gefällt. Nach 15 Minuten fügt man 1 ml Alkoholgemisch (10 Vol% Amylalkohol in Äthanol) zu und filtriert den Bleimolybdätniederschlag über ein Membranfilter in einer Hahnschen Nutsche ab. Mit viermal 1 ml Waschalkohol wird nachgespült, das Filter auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt. Im Filtrat prüft man durch Zusatz von 0,03 m Bleiazetatlösung, ob die Endfällung unterstöchiometrisch war.

#### 15.8. Silber (36,42)

Aus der salpetersauren Probelösung fällt man in der Hitze unter tropfenweiser Zugabe von 7 n HCl das Silberchlorid und hält die Lösung weiter am Sieden, bis die Koagulation einsetzt. Der Niederschlag wird zentrifugiert und zweimal mit 10 ml kochendem Wasser gewaschen. Nach Zugabe von 20 ml dest. Wasser, 0,5 ml konzentrierter Salpetersäure, 1 ml Sc- und 0,1 ml La-Rückhalteträgerlösung (1 mg Sc, 2 mg La) wird das AgCl in 2 ml konzentrierter Ammoniaklösung unter Erwärmen gelöst. Der ausfallende Hydroxidniederschlag wird abzentrifugiert und die Lösung über ein Filterflockenstopffilter abfiltriert. In die ammoniakalische Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein und fällt das Silbersulfid. Nach dem Zentrifugieren wird der Niederschlag in 1,5 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst und der Schwefelwasserstoff verkocht. Nach Verdünnung auf etwa 20 ml filtriert man die Lösung über ein Filterflockenstopffilter in ein neues Zentrifugenglas ab. Man fällt das Silber in der Wärme mit 1 ml einer gesättigten  $KJ_3$ -Lösung, zentrifugiert den Niederschlag und verwirft die überstehende Lösung. Mit 20 ml dest. Wasser wird das Silberjodat auf ein Blaubandfilter in einer Hahnschen Nutsche überführt. Mit zweimal 10 ml Wasser und 5 ml Äthanol wird gewaschen, das Filter getrocknet, gewogen, auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt.

### 15.9. Cadmium (9,18,42)

Zur schwach salzsauren Probelösung (pH 2) werden 2 ml Cd-Trägerlösung (20 mg Cd), 0,5 ml Sb-, 0,5 ml Zn- und 0,25 ml Ca-Rückhalteträgerlösung (5 mg Sb, 5 mg Zn, 5 mg Ca) zugegeben. Man leitet Schwefelwasserstoff ein, zentrifugiert und wäscht den Niederschlag mit 15 ml dest. Wasser. Nach erneutem Zentrifugieren verwirft man das Waschwasser und löst den Niederschlag in 5 ml 3 n Salzsäure auf. Dazu wird 0,3 ml  $\text{PO}_4$ -Rückhalteträgerlösung (1 mg  $\text{PO}_4$ ) gegeben und das Volumen mit dest. Wasser auf 15 ml verdünnt. Man fällt das Cadmium erneut mit Schwefelwasserstoff, zentrifugiert, wäscht mit 15 ml dest. Wasser und zentrifugiert den Niederschlag ab. Das Sulfid wird in 5 ml 3 n Salzsäure gelöst und der Schwefelwasserstoff verkocht. Man verdünnt die Lösung mit dest. Wasser auf 10 ml, gibt 0,1 ml Ru-Rückhalteträgerlösung (2 mg Ru) zu und fällt das Cadmium mit 2,5 ml Ammoniumtetrathiocyanatdiamminchromat(III)-Lösung (5 g in 100 ml dest. Wasser). Der Niederschlag bleibt 10 Minuten stehen, wird zentrifugiert und mit 10 ml 1%iger Ammoniumtetrathiocyanatdiamminchromat(III)-Lösung in 1 n Salzsäure auf ein Blaubandfilter in einer Hahnschen Nutsche überführt und gewaschen. Mit 2 ml kaltem, absolutem Äthanol wird nachgewaschen, das Filter getrocknet, gewogen, auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt.

### 15.10. Indium (37,42,45,47)

Zur salzsauren Probelösung werden 1 ml In-Trägerlösung (10 mg In), 0,2 ml Ca- und  $\text{PO}_4$ -Rückhalteträgerlösung (4 mg Ca, 0,7 mg PO) und 10 ml gesättigte Ammoniumsulfatlösung gegeben. Man stumpft mit Natronlauge auf pH 2,5 ab, erwärmt auf  $90^\circ\text{C}$  und leitet Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 15 ml dest. Wasser und 0,1 ml 2 n Salzsäure gewaschen, dann in 5 ml 4,5 n Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit. Die Lösung wird mit 20 ml 4,5 n Bromwasserstoffsäure in einen Scheidetrichter gegeben und das Indium durch zweimalige Extraktion mit 25 ml Diäthyläther aus der wässrigen Phase entfernt. Die organische Phase wäscht man zweimal mit 5 ml 4,5 n Bromwasserstoffsäure, verwirft die Waschwässer und reextrahiert das Indium dreimal mit 5 ml 6 n Salzsäure aus der Ätherphase. Die salzsauren Lösungen werden vereinigt und mit konzentrierter Ammoniaklösung

alkalisch gemacht. Der gefällte Indiumniederschlag wird abzentrifugiert und in 0,2 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Man verdünnt mit dest. Wasser auf 15 ml, fügt 5 ml 5%ige 8-Hydroxychinolinlösung zu und fällt das Indiumoxinat unter Erwärmen nach tropfenweiser Zugabe einer Azetatt-pufferlösung (272 g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und 60 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mit dest. Wasser auf ein Liter aufgefüllt). Man läßt eine Stunde stehen, filtriert den Niederschlag über ein Blaubandfilter in einer Hahnschen Nutsche ab und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der Gelbfärbung. Das Filter wird getrocknet, gewogen, auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt.

#### 15.11. Zinn (1,37)

Zur salzsauren Probelösung werden 2 ml Sn-Trägerlösung (20 mg Sn), 1 ml Sb- und 0,5 ml Se-Rückhalteträgerlösung (10 mg Sb, 5 mg Se) gegeben. Danach fügt man 5 ml Bromwasser hinzu, um das Zinn zu oxydieren, und verkocht das überschüssige Brom. In die warme Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag abzentrifugiert und mit 5 ml 1 n Salzsäure gewaschen. Den Niederschlag löst man unter Erwärmen in 5 ml konzentrierter Salzsäure und verkocht den Schwefelwasserstoff. Die Lösung wird über ein Filterflockenstopffilter in ein Plastikzentrifugenglas vom nicht löslichen Selen und Schwefel abfiltriert und mit 10 ml dest. Wasser verdünnt. Man fügt 10 ml einer gesättigten Lösung von Hydrazindihydrochlorid und 1 ml 40%ige Flußsäure hinzu, läßt 5 Minuten stehen und leitet Schwefelwasserstoff ein, um das Antimonsulfid zu fällen. Man zentrifugiert und gießt die überstehende Lösung in ein frisches Plastikzentrifugenglas, setzt 10 ml 5%ige Borsäure zu und leitet Schwefelwasserstoff ein, um das Zinnsulfid zu fällen. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 5 ml 1 n Salzsäure und mit 5 ml 2%iger Ammoniumnitratlösung gewaschen und über ein Blaubandfilter in einer Hahnschen Nutsche abfiltriert. Der Rückstand wird verascht und nach Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure zu  $\text{SnO}_2$  verglüht.

#### 15.12. Antimon (1,28,42)

Zur salzsauren Probelösung werden 2 ml Sb-Trägerlösung (20 mg Sb), 1 ml  $\text{SO}_4$ - und 0,5 ml Se-Rückhalteträgerlösung (5 mg  $\text{SO}_4$ , 5 mg Se) gegeben. In die erwärmte Probe wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Nieder-

schlag abzentrifugiert und mit 5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem Erwärmen filtriert man die Lösung durch ein Filterflockenstopffilter vom nicht löslichen Selen ab. In das mit 15 ml dest. Wasser verdünnte Filtrat leitet man erneut Schwefelwasserstoff ein. Der Sulfidniederschlag wird abzentrifugiert, mit 15 ml 1 n HCl gewaschen und mit 5 ml konzentrierter HCl in der Wärme aufgelöst. Nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffs wird die Lösung mit 2 n HCl auf 25 ml verdünnt. Danach läßt man 2 ml  $\text{CrCl}_2$ -Lösung aus einem Jonesreduktor zutropfen. Das ausgefallene, metallische Arsen wird zentrifugiert und mit 5 ml 2 n HCl gewaschen. Nach erneutem Zentrifugieren verwirft man das Waschwasser und überführt den Niederschlag mit 15 ml Äthanol auf ein Blaubandfilter in einer Hahnschen Nutsche. Das Filter wird getrocknet, gewogen, auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt.

#### 15.13. Tellur (2,33,42)

Zur salzsauren Probelösung werden 3 ml Te-Trägerlösung (30 mg Te), 3 ml Se-, 1 ml  $\text{SO}_4$ - und 0,25 ml Ru-Rückhalteträgerlösung (30 mg Se, 5 mg  $\text{SO}_4$ , 2 mg Ru) gegeben. Man fügt 10 ml konzentrierte Salzsäure zu, erhitzt und fällt mit 10 ml gesättigter Natriumsulfitlösung Tellur und Selen. Nach 20 Minuten wird ein gut zentrifugierbarer Niederschlag erhalten. Man setzt 1 ml Äthanol zu, zentrifugiert und wäscht mit 20 ml dest. Wasser. Der Niederschlag wird in 10 ml konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von 0,1 ml elementarem Brom gelöst. Rutheniumtetroxid und überschüssiges Brom wird verkocht und die Lösung mit 2 Tropfen La,- Sc- und Zr-Rückhalteträgerlösung (1,2 mg La, 1 mg Sc, 0,6 mg Zr) versetzt. Danach macht man die Lösung mit 8 ml 10 n Natronlauge alkalisch, zentrifugiert den Niederschlag ab und gießt die überstehende Lösung in ein neues Zentrifugenglas. Die Lösung wird mit 10 ml gesättigter Natriumsulfitlösung versetzt. Nach dem Zentrifugieren löst man Tellur und Selen in 45 ml 40%iger Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von 1 ml elementarem Brom. Zur anschließenden Destillation wird die auf Seite 50 angeführte Apparatur benutzt. Die Lösung überführt man in den Destillationskolben und destilliert das Selen unter Einleiten von Luft eine Stunde. Es wird in eisgekühltem Wasser aufgefangen und verworfen. Der Destillationsrückstand wird mit dest. Wasser auf ein Volumen von etwa 30 ml gebracht und das Tellur mit



5 ml einer gesättigten Natriumsulfitlösung gefüllt. Man filtriert den metallischen Niederschlag über ein Blaubandfilter in einer Hahnschen Nutsche ab und wäscht mit 20 ml dest. Wasser und 5 ml Äthanol aus. Das Filter wird getrocknet, gewogen, auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt.

#### 15.14. Cäsium (3)

Zur salzsauren Probelösung werden 5 ml 0,1 n CsCl-Trägerlösung, 1 ml Ce-, 0,5 ml Sb-, Zn- und Zr-Rückhalteträgerlösung (7 mg Ce, 5 mg Sb, 5 mg Zn bzw. 4,5 mg Zr) gegeben und gut durchmischt. Man leitet in die Probe Schwefelwasserstoff ein, zentrifugiert und dekantiert vom Niederschlag ab. Die Lösung wird mit 10 n Natronlauge alkalisch gemacht, erneut Schwefelwasserstoff eingeleitet, zentrifugiert und die überstehende Lösung abgegossen. Nach dem Ansäuern mit 5 ml Eisessig gibt man die Lösung über ein Filterflockenstopffilter. Der vorhandene Schwefelwasserstoff wird verkocht, dem Filtrat werden 1 ml  $\text{SO}_4$ - und  $\text{PO}_4$ -Rückhalteträgerlösung (5 mg  $\text{SO}_4$ , 3,5 mg  $\text{PO}_4$ ) zugefügt und das Cäsium mit 8 ml einer Natriumtetraphenylboratlösung (2 g in 100 ml dest. Wasser) bei  $70^\circ\text{C}$  gefällt. Man zentrifugiert den Niederschlag ab und löst ihn in 15 ml 3 n Salzsäure unter Zusatz von 0,1 ml elementarem Brom. Das überschüssige Brom wird verkocht, die Lösung durch ein Filterflockenstopffilter gegeben und mit 7 ml 10 n NaOH-Lösung alkalisch gemacht. Man säuert die Lösung mit 5 ml Eisessig an und verdünnt mit dest. Wasser auf etwa 40 ml. Darauf fügt man 10 ml einer Lösung von 0,5 g Natriumtetraphenylborat in 100 ml dest. Wasser langsam unter ständigem Rühren hinzu und läßt die Lösung ca. 10 Minuten stehen, worauf der Niederschlag über ein Membranfilter in einer Hahnschen Nutsche abfiltriert und mit 10 ml 0,05 n Essigsäure ausgewaschen wird. Das Filter wird danach auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt. Im Filtrat prüft man durch Zusatz von Natriumtetraphenylboratlösung, ob die Endfällung unterstöchiometrisch war.

#### 15.15. Barium (2,49)

Die Arbeitsvorschrift für Barium wurde aus den Angaben (2,49) übernommen und um eine Bariumkarbonatfällung erweitert. Bei der Eisenhydroxidreinigungsfällung wurde 1 ml einer 0,1 m  $\text{ZrOCl}_2$ -Rückhalteträgerlösung zugegeben, wie im ersten Teil der Arbeitsvorschrift für Strontium beschrieben.

15.16. Cer (2,49)

Zur salzsauren Probelösung werden 5 ml 0,05 m  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Trägerlösung gegeben. Danach wird erhitzt, die Lösung mit 25 ml gesättigter Oxalsäure versetzt und mit konzentrierter Ammoniaklösung auf pH 3-4 eingestellt. Man läßt unter Eiskühlung 30 Minuten stehen, zentrifugiert und verwirft die Lösung. Der Oxalatniederschlag wird in 20 ml 9 n  $\text{HNO}_3$  aufgelöst und in einen 100 ml Scheidetrichter gegeben. Nun wird störendes Ruthenium mit 50 ml eines gegen 9 n  $\text{HNO}_3$  eingestellten Methylisobutylketons (Hexon) extrahiert und die organische Phase verworfen. Die wäßrige Phase wird unter Kühlung mit 3 ml 2 m  $\text{NaBrO}_3$ -Lösung versetzt und in einen neuen Scheidetrichter gegeben. Das Cer wird mit 50 ml Methylisobutylketon, eingestellt gegen 9 n  $\text{HNO}_3$  und 2 m  $\text{NaBrO}_3$ -Lösung, extrahiert und die wäßrige Phase verworfen. Die organische Phase wird zweimal mit 10 ml 9 n  $\text{HNO}_3$  und einigen Tropfen 2 m  $\text{NaBrO}_3$ -Lösung gewaschen und das Ce mit 5 ml dest. Wasser und 0,3 ml 30%igem Wasserstoffperoxid reextrahiert. Die wäßrige Phase wird in einer Kristallisierschale mit einer Infrarotlampe zur Trockne eingedampft. Dann wird der Rückstand mit 1 ml 0,1 n  $\text{HNO}_3$  und 5 ml destilliertem Wasser aufgenommen und in ein Becherglas überführt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 5 ml einer 0,05 n Oxalsäurelösung das Cer gefällt. Man läßt 15 Minuten unter Eiskühlung stehen, fügt 1 ml Alkoholgemisch (10 Vol% Amylalkohol in Äthanol) zu und filtriert den Niederschlag über ein Blaubandfilter in einer Hahnschen Nutsche ab. Mit viermal 1 ml Alkoholgemisch wird nachgewaschen, das Filter auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt. Im Filtrat prüft man durch Zusatz von etwas 0,05 n Oxalsäurelösung, ob die Endfällung unterstöchiometrisch war.

### III. Zusammenfassung

Der Gehalt des Rheinwassers an Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Ce und U wurde mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse untersucht und hierzu dem Rhein in der Nähe von Karlsruhe bei Leopoldshafen (Rhein-Kilometer 372,1) in der Zeit von Juli 1965 bis Juni 1966 monatlich je eine Probe entnommen. Nach dem Eindampfen der Proben zur Trockne wurden die Rückstände zusammen mit Vergleichsproben im Karlsruher Reaktor FR-2 bestrahlt, die dabei erzeugten Aktivitäten unter Anwendung der Trägertechnik isoliert und  $\gamma$ -spektroskopisch analysiert. Die mittleren Analysenwerte für Zink, Arsen, Brom, Rubidium, Zirkonium, Molybdän und Cer liegen im  $\mu\text{g/l}$ -Bereich, während die mittleren Werte für Barium und Strontium eine, bzw. zwei Zehnerpotenzen höher sind. Eine Zehnerpotenz niedriger liegen die Werte für Selen, Antimon, Cäsium und Uran, während der Mittelwert von Silber zwei Zehnerpotenzen tiefer ist. Die genauen Analysenergebnisse sind in Tabellen aufgezeichnet und in Abhängigkeit vom Entnahmezeitpunkt graphisch dargestellt. Cd, In, Sn und Te konnten nicht nachgewiesen werden. Für die untersuchten Elemente wurden die Nachweisgrenzen ermittelt. Sie betragen  $10^{-5}\mu\text{g}$  für Brom, Silber, Indium, Antimon und Cäsium,  $10^{-4}\mu\text{g}$  für Zink, Selen, Rubidium, Barium und Cer,  $10^{-3}\mu\text{g}$  für Zirkonium, Molybdän und Uran,  $10^{-2}\mu\text{g}$  für Arsen, Strontium und Tellur,  $10^{-1}\mu\text{g}$  für Cadmium und  $10^0\mu\text{g}$  für Zinn.

Für Arsen läßt sich eine Abhängigkeit von der Wasserführung aufzeigen. Die Werte von Strontium, Brom, Rubidium und Barium werden neben der Wasserführung stark von dem Zufluß industrieller Abwässer (oberrheinische Kaliindustrie) beeinflusst. Molybdän, Cäsium und Zirkonium zeigen eine Abhängigkeit von der Jahreszeit, während Silber und Zink von allen drei Faktoren beeinflusst werden. Die gefundenen Werte werden mit den Flußwasseruntersuchungen anderer Autoren verglichen.

### Summary

Water from the Rhine river was examined for the presence of Zn, As, Se, Br, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Ce and U by neutron activation analysis. Samples were taken monthly from the vicinity of Karlsruhe (Leopoldshafen, Rhine 372,1 km) from July 1965 to June 1966. After the samples were evaporated to dryness, the residues were irradiated together with known standards in the Karlsruhe reactor FR-2. Using a carrier technique the elements were isolated and then determined by  $\gamma$ -spectroscopy. The average of the analytical values for Zn, As, Br, Rb, Zr, Mo and Ce are in the one  $\mu\text{g}/\text{l}$  range, while the averages for Ba are a factor of 10, and for Sr a factor of 100 higher. The average values for Se, Sb, Cs and U are a factor of 10, and for Ag a factor of 100 lower. The analytical results are tabulated and the dependance of withdrawal time of the samples are illustrated graphically. Cd, In, Sn and Te were not detected. For the elements studied the experimental limits of detection are  $10^{-5}$   $\mu\text{g}$  for Br, Ag, In, Sb and Cs,  $10^{-4}$   $\mu\text{g}$  for Zn, Se, Rb, Ba and Ce,  $10^{-3}$   $\mu\text{g}$  for Zr, Mo and U,  $10^{-2}$   $\mu\text{g}$  for As, Sr and Te,  $10^{-1}$   $\mu\text{g}$  for Cd and  $10^0$   $\mu\text{g}$  for Sn.

For As a dependence on the flow rate of the Rhine has been shown. In addition Sr, Br, Rb and Ba is strongly dependent on the inflow of industrial wastes (upper Rhine potash mining industries). Mo, Cs and Zr show a dependence on the seasonal time, while Ag and Zn are dependent on all three factors. These results are comparable to those of other workers.

IV Literatur

- 1) J.W. Arden, G.J. Hunter, M. Perkins: AERE-AM 87 (1962)
- 2) A.v.Baeckmann, H. Schroeder, H.H. Stamm u. H. Wertenbach: KFK 387 (1965)
- 3) A.v.Baeckmann: Z.analyt.Chem. 223, 161-169 (1966); KFK 514 (1966)
- 4) R.L. Blanchard, G.W. Leddicote: ORNL-2620 (1959)
- 5) W.Block, H.Schneider: GWF Wasser 108, 1249-1257 (1967)
- 6) H.J.M. Bowen: Chimia (Aarau) 21, 29-32 (1967)
- 7) A.I. Busew: Analytical Chemistry of Molybdenum, Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskva 1962
- 8) R. Christell, B.Sjöstrand: Acta Chem. Scand. 16, 2123-2130 (1962)
- 9) J.R.DeVoe, W.W.Meinke: Anal.Chem. 31, 1428-1432 (1959)
- 10) Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch, Land Baden-Württemberg, Regierungsbezirke Nord- und Südbaden, Abflußjahr 1964/65
- 11) Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch, Land Baden-Württemberg, Regierungsbezirke Nord- und Südbaden, Abflußjahr 1966 (in Vorbereitung). Herausgegeben von der Landesstelle für Gewässerkunde und wasserwirtschaftliche Planung, Karlsruhe
- 12) R.A.Duce, J.W. Winchester: Radiochim.Acta 4, 100-104 (1965)
- 13) F.A.Duhamel, M.Menuox, M.Candillon: Second UN International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 18, 90-94 (1958)
- 14) W.H. Durum, J. Haffty: Geochim. Cosmochim.Acta 27, 1-11 (1963)
- 15) B.P. Fabricand, R.R. Sawyer, S.G.Ungar, S.Adler: Geochim. Cosmochim. Acta 26, 1023 (1962)
- 16) C.Feldman, T.C.Rains: Anal.Chem. 36, 405-409 (1964)
- 17) J.Fiedler, D.Grossmann, G.Herrmann, W.Kiefer, H.Mundschenk, D.Schmidt: Angew.Chem. 75, 1130 (1963)
- 18) H.Funk: In Handbuch der analytischen Chemie, von R.Fresenius u. G.Jander, Teil III, Band IIb, S.297. Springer Verlag Berlin 1945

- 19) A.P.Grimanis, G.Pantazis, C.Papadopoulos, N.Tsanos: Third UN International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 15, 412-417 (1965)
- 20) F.Haber, J.Jaenicke: Z.anorg. u. allgem.Chem. 147/48, 156-170 (1925)
- 21) K.Haberer: Vom Wasser 27, 33-59 (1960)
- 22) K.Haberer: Vom Wasser 28, 33-43 (1961)
- 23) K.Haberer: Vom Wasser 32, 128-167 (1965)
- 24) H.G.Hicks: The Radiochemistry of Zinc, NAS-NS 3015, 45-46 (1960)
- 25) N.Ikeda, Y.Kondo, H.Yamashita: Radioisotopes (Tokyo) 14, 357-362 (1965)
- 26) Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung: Bericht der Experten-Kommission über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rheinwassers (1.Serie 1953 - 1954). Basel und Stuttgart 1956
- 27) Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung: Zahlentafeln der physikalisch-chemischen Untersuchungen des Rheins sowie der Mosel/Koblenz 1965 und 1966
- 28) R.J.Jones: Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, p.96-107, United States Atomic Energy Commission, Division of Technical Information 1963
- 29) D.P.Kharkav, K.K.Turekian, K.K.Bertine: Geochim. Cosmochim.Acta 32 285-298 (1968)
- 30) W.Kölle, Y.Kyu Park, H.Sontheimer: Vom Wasser 34, 31-49 (1967)
- 31) W.Kölle Institut für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie der Universität Karlsruhe: private Mitteilung
- 32) O.Landström, C.G.Wenner: AE-204 (1965)
- 33) G.W.Leddicote: The Radiochemistry of Selenium, NAS-NS 3030 (1961)
- 34) H.Lux: Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse S.130 bzw. S. 147-150, München: Verlag von J.F.Bergmann 1963
- 35) R.J. Magee, A.K.M. Rahman: Talanta 12, 409-416 (1965)
- 36) D.C.F. Morris, R.A.Killick: Talanta 4, 51-60 (1960)

- 37) G.O.Müller: Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, S. 202-203, bzw. S.283-284, S.Hirzel Verlag Leipzig 1967
- 38) J.M.Nielsen, R.W.Perkins: HW-SA-2411 (1962)
- 39) R.W.Perkins, J.L.Nelson, W.L.Haushild: Limnol.Oceanog. 11, 235-248 (1966)
- 40) K.-E. Quentin, L.Feiler: Vom Wasser 34, 19-30 (1967)
- 41) C.N. Reilley: Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Volume 1, 1-118 (1960)
- 42) H.Ruf, H.Münzel: KFK 199 (1964)
- 43) W.Schulze, W.Bock-Werthmann: Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel. Die chemische Analyse, Bd-50. Stuttgart: F.Enke Verlag 1962
- 44) W.D.Silvey, R.Brennan: Anal.Chem. 34, 784-786 (1962)
- 45) A.A. Smales, J.van R.Smit, H.Irving: Analyst 82, 539-549 (1957)
- 46) D.N.Sunderman: AECU-3159 (1956)
- 47) D.N.Sunderman, J.B.Ackermann, W.W.Meinke: Anal.Chem. 31, 40-44 (1959)
- 48) H.Wertenbach (in Vorbereitung)
- 49) H.Wertenbach, A.v.Baekmann: Angew. Chem. 79, 248 (1967)
- 50) A.Wyittenbach: Chimia (Aarau) 20, 119-121 (1966)

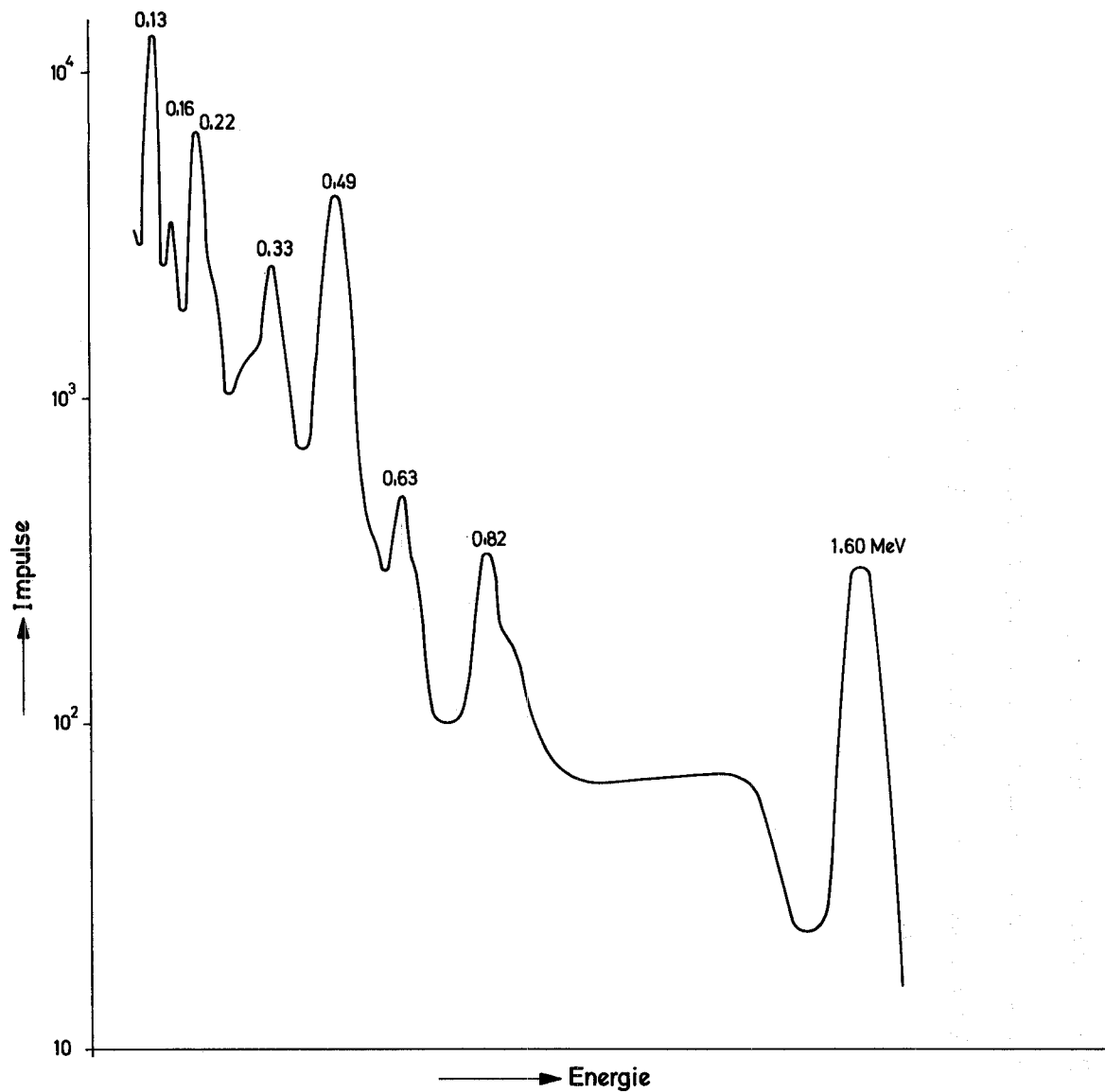


Abbildung 16: gemischtes  $\gamma$ -Spektrum von  $^{131}\text{Ba}$  und  $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$ .

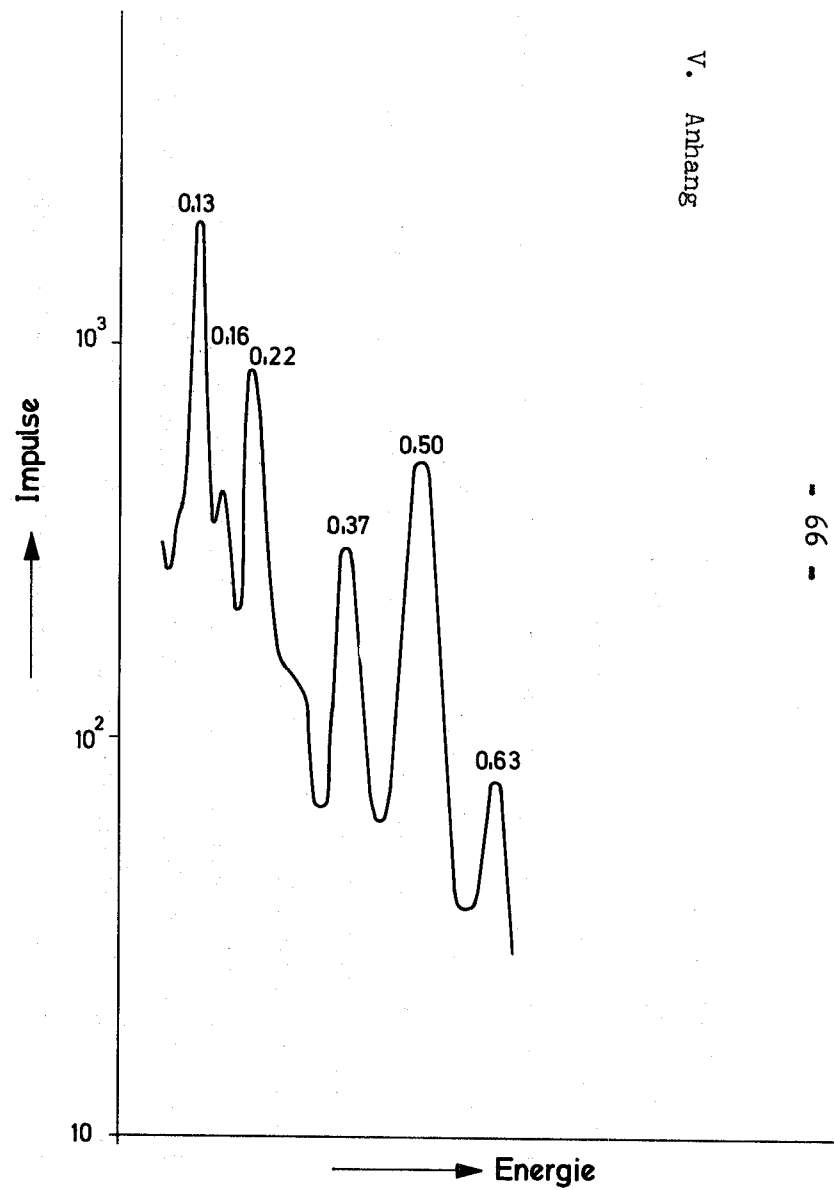


Abbildung 17:  $\gamma$ -Spektrum von  $^{131}\text{Ba}$ , nach der Abtrennung gemessen.



17. Bestimmung von Selen

a) Allgemeiner Teil

Als weiteres Spurenelement wurde Selen im Rheinwasser aktivierungsanalytisch bestimmt. Eine frühere Untersuchung über Selen im Rheinwasser von K.-E. Quentin ist auf Seite 4 dieses Berichts erwähnt.

Die Bestimmung von Selen erfolgt über die 0,27 und 0,28 MeV  $\gamma$ -Linie des aus  $^{74}\text{Se}$  durch n, $\gamma$ -Reaktion erzeugten  $^{75}\text{Se}$ . Störreaktionen treten dabei nicht auf.

Der aktivierten Probe setzt man eine bekannte Menge Selen als Träger zu und trennt es nach dem alkalischen Aufschluß durch Reduktion mit Natriumsulfit in salzsaurer Lösung als Metall ab. Der Niederschlag wird in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von elementarem Brom gelöst. Nach dem Verkochen von Brom und Ruthenium folgt eine Reinigungsfällung mit Zirkonium-, Lanthan- und Scandiumhydroxid. Die Endfällung erfolgt mit Natriumsulfit als metallisches Selen (3,33,42).

Die gefundenen Analysenergebnisse sind in der Tabelle 19 als Konzentrationswerte in  $\mu\text{g/l}$  angegeben. Die Abbildung 18 stellt die Abhängigkeit der Analysenergebnisse vom Entnahmezeitpunkt graphisch dar.

Die Nachweisgrenze für Selen liegt unter den Versuchsbedingungen bei 0,0002  $\mu\text{g}$ . Die Konzentrationen von Selen lassen keine unmittelbare Abhängigkeit von der Wasserführung oder dem Zufluß industrieller Abwässer erkennen. Als Ergänzung zu Tabelle 18 auf Seite 43 sei der von anderen Autoren gefundene Selengehalt in Flußwässern angeführt:

Rhone	Skellefte	Mississippi	Rhein
Avignon	Skellefteå	Minneapolis	Leopoldshafen
Jun.1966	9.Nov.1964	Jul.1965	Jul.1965-Jun.1966
(29)	(32)	(29)	Konzentrationsbereich
0.15	1	0.11	0.09 - 0.16 $\mu\text{g Se/l}$

Zur Aufnahme von Spurenelementen durch anorganische Schwebstoffe zeigen Kharkar und Turekian (29), daß die Hauptmenge des Selens im gelösten Zustand transportiert wird. Etwa 30 % des Selens befinden sich in den Schwebstoffen.

Tabelle 19

## Analysenwerte von Selen

Datum der Probeentnahme	aktivierter Rückstand	A <sup>s</sup>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	$A = \frac{A^s \cdot f_3 \cdot f_4}{f_1 \cdot f_2}$	µg Se/l
5. 7. 1965	156,66 mg (1)	2088	1	0,725	1	1	2872	0,15
3. 8. 1965	152,82 mg (1)	2853	1	0,755	1	1	3786	0,16
7. 9. 1965	131,60 mg (3)	6483	1	0,755	1	1	8588	0,09
11.10. 1965	177,61 mg (1)	1500	1	0,820	1	1	1831	0,15
2.11. 1965	172,29 mg (2)	1081	1	0,780	1	1	1388	0,11
6.12. 1965	147,85 mg (3)	10503	1	0,715	1	1	14705	0,12
3. 1. 1966	202,89 mg (3)	9618	1	0,745	1	1	12940	0,09
7. 2. 1966	223,41 mg (4)	8165	1	0,670	1	1	11683	0,12
7. 3. 1966	157,62 mg (4)	7697	1	0,770	1	1	10026	0,11
12. 4. 1966	174,02 mg (2)	2430	1	0,795	1	1	3065	0,09
2. 5. 1966	148,62 mg (2)	1332	1	0,760	1	1	1750	0,10
6. 6. 1966	213,87 mg (4)	7817	1	0,710	1	1	11029	0,10
Standard(1):	0,174 µg	3879	1	0,850	1	1	4571	
Standard(2):	0,269 µg	9742	1	0,840	1	1	11592	
Standard(3):	0,297 µg	43008	1	0,860	1	1	49946	
Standard(4):	0,206 µg	33518	1	0,880	1	1	38185	

$\mu\text{g Se/l}$

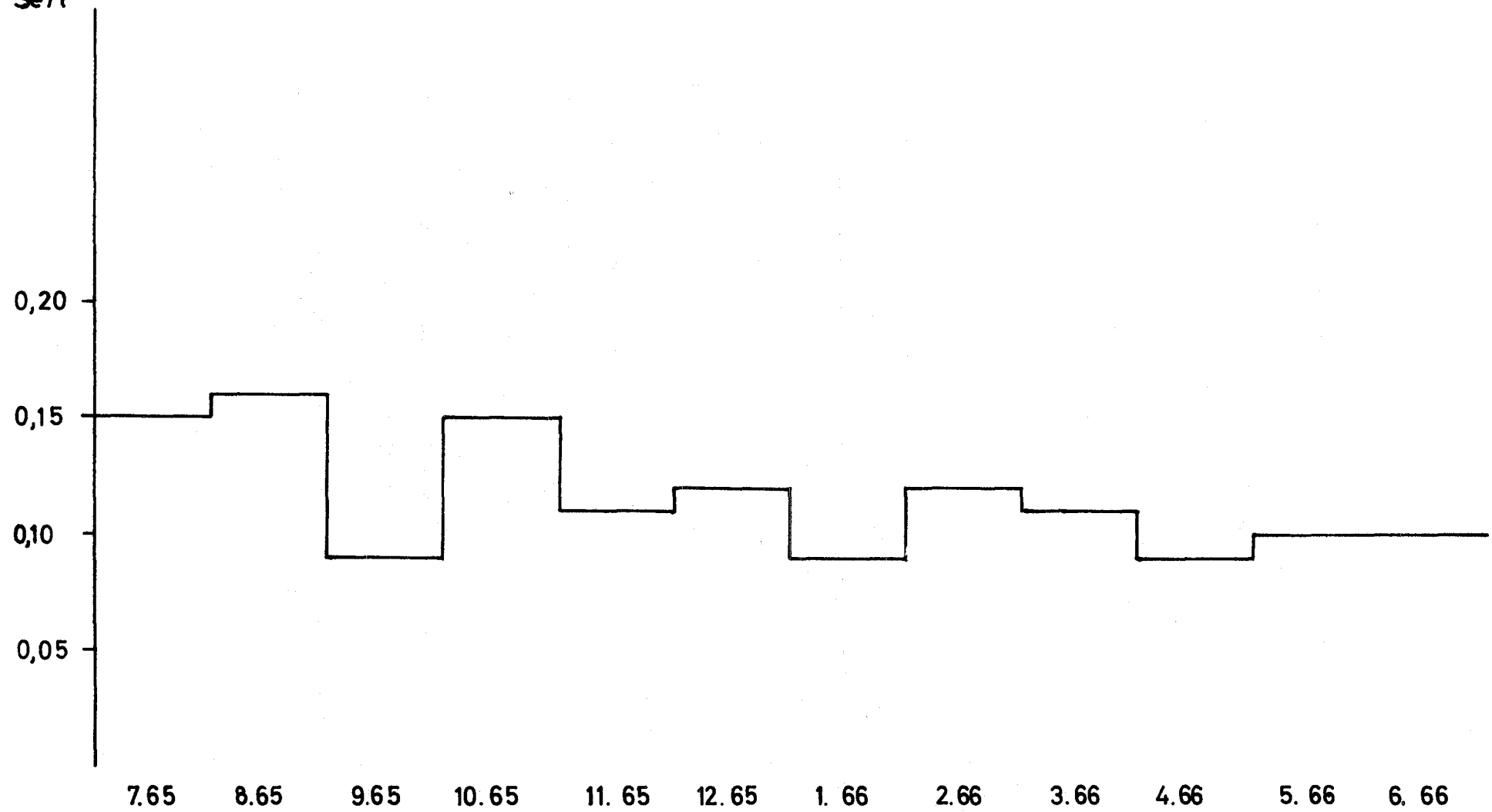


Abbildung 18 Abhängigkeit der Selenwerte vom Entnahmezeitpunkt

b) Experimenteller Teil

Behandlung der Proben

130 - 220 mg des fein gepulverten Trockenrückstandes wurden in Quarzampullen eingefüllt und zusammen mit den Vergleichsproben 14 Tage im FR-2 bei einer Neutronenflußdichte von  $8 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  bestrahlt. Den aktivierten Proben wurde vor dem alkalischen Aufschluß 30 - 40 mg Se in Form von  $\text{SeO}_2$  zugesetzt, danach erfolgte die radiochemische Abtrennung des gesuchten Elements.

Als Vergleichsproben wurden eingewogen: 1,74; 2,69; 2,97 und 2,06 mg Se als  $\text{SeO}_2$  sublimiert, E.Merck AG, Darmstadt.

Arbeitsvorschrift

Selen (3,33,42)

Zur salzsauren Probelösung werden 1 ml Ru-Rückhalteträgerlösung (2 mg Ru) und 10 ml konzentrierte Salzsäure gegeben. Man erhitzt und fällt metallisches Selen durch Zugabe von 5 ml gesättigter Natriumsulfitlösung. Die Lösung wird 20 Minuten am Sieden gehalten, bis ein gut filtrierbarer Niederschlag entsteht. Danach gibt man 1 ml Äthanol hinzu, zentrifugiert und wäscht den Niederschlag mit 10 ml Wasser. Das Selen wird in 5 ml konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von 0,1 ml elementarem Brom gelöst. Das überschüssige Brom wird zusammen mit dem Rutheniumtetroxid verkocht, die Lösung mit 10 ml Wasser verdünnt und mit 1 ml Sc-, 0,1 ml La- und Zr-Rückhalteträgerlösung (1 mg Sc, 2 mg La, 0,6 mg Zr) versetzt. Danach macht man die Lösung mit 4 ml 10 n Natronlauge alkalisch, zentrifugiert den Niederschlag ab und gießt die überstehende Lösung in ein neues Zentrifugenglas. Man säuert die Lösung mit 6 ml konzentrierter Salzsäure an, fügt 2 Tropfen Sb-Rückhalteträgerlösung (1 mg Sb) hinzu, erhitzt und fällt das Selen mit 5 ml gesättigter Natriumsulfitlösung. Der ausgefallene metallische Selenniederschlag wird nach 20 Minuten über ein Blaubandfilter in einer Hahnschen Nutsche abfiltriert und mit 20 ml Wasser und 5 ml Äthanol ausgewaschen. Das Filter wird getrocknet, gewogen, auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt.