

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

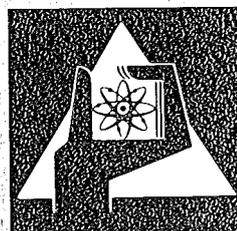
August 1975

KFK 2201

Institut für Radiochemie

Ein Schnellverfahren zur Bestimmung von
Quecksilberspuren durch Neutronenaktivierungsanalyse
und Quecksilbergehalte von biologischem Material
unterschiedlicher geographischer und zeitlicher Herkunft

H. Rohde



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK 2201

Institut für Radiochemie

EIN SCHNELLVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON QUECKSILBERSPUREN
DURCH NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE UND QUECKSILBERGEHALTE
VON BIOLOGISCHEM MATERIAL UNTERSCHIEDLICHER GEOGRAPHISCHER
UND ZEITLICHER HERKUNFT⁺)

von

Studienassessor Hartmut Rohde

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

⁺) von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation



Zusammenfassung

Zur Bestimmung von Quecksilber in biologischem Material wurde eine aktivierungsanalytische Schnellmethode entwickelt und zwar für "verzögerte γ -Strahlung", da die "prompte γ " Aktivierungsanalyse sich als nicht ausreichend empfindlich erwies.

Die Quecksilbergehalte von 182 Fischen der Gewässer des südwestdeutschen Raumes wurden bestimmt. Relativ hohe Hg-Gehalte (> 1 ppm) wurde im Muskelfleisch von Rheinfischen festgestellt. Bei altem biologischen Material (Vogelfedern und Menschenhaare) ergaben sich sehr ähnliche Hg-Konzentrationen wie sie heute lebende Organismen besitzen.

Abstract

A rapid neutron activation method for the determination of traces of mercury. The mercury content of biological material of differing geographical and chronological origin.

A rapid method based on activation analysis has been developed for the determination of mercury in biological material. The method employs the delayed gamma rays as prompt gamma rays have been shown to display insufficient sensitivity.

The mercury content of 182 fish derived from the waters of the region of South Western Germany has been determined. Relatively high concentrations (> 1 ppm) have been measured in the muscle of Rhine fish. Similar mercury contents have been observed in aged biological material (birds feathers and human hair) and contemporary living organisms.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1. <u>Einleitung</u>	Seite 1
2. <u>Verfahren zur Bestimmung von Quecksilberspuren</u>	
2.1. Übersicht über die gebräuchlichen nicht-aktivierungsanalytischen Methoden zur Bestimmung von Quecksilberspuren	Seite 3
2.2. Die aktivierungsanalytische Bestimmung von Quecksilberspuren	Seite 8
2.2.1. Neutronenaktivierungsanalyse durch Messung der Gammastrahlung der Aktivierungsprodukte	Seite 10
2.2.2. Aktivierungsanalyse durch Messung der prompten Gammastrahlung des (n,γ) -Prozesses	Seite 15
3. <u>Vergleich der Methoden bezüglich ihrer Verwendbarkeit für die Quecksilberspurenbestimmung in biologischem Material</u>	Seite 30
4. <u>Entwicklung eines neuen Schnellverfahrens</u>	Seite 32
4.1. Bewertung des entwickelten Verfahrens	Seite 45
5. <u>Anwendung des entwickelten Analysenverfahrens zur Bestimmung von Quecksilber in biologischem Material</u>	
Bestimmung von Quecksilber in Fischen aus Gewässern des süddeutschen Raumes	Seite 48
5.1. Bestimmung von Quecksilber in Vogelfedern	Seite 54
5.2. Bestimmung von Quecksilber in menschlichen Haaren	Seite 55
6. <u>Experimentelles</u>	Seite 57
7. <u>Tabellarische Zusammenstellung der Analyseergebnisse</u>	Seite 59
8. <u>Zusammenfassung</u>	Seite 71
9. <u>Literaturverzeichnis</u>	Seite 73

1. Einleitung

In den vergangenen Jahren wie auch in jüngster Zeit ist eine Reihe von Arbeiten über Quecksilberbestimmungen an Naturstoffen publiziert worden/1-15/. Anlaß zu diesen Bemühungen gaben Berichte von Krankheiten, wie z.B. der in Japan aufgetretenen Minamata-Krankheit/16/, welche durch den Genuß von quecksilberverseuchten Fischen hervorgerufen worden waren. Immerhin hatte man zunächst befürchtet, daß durch die Entwicklung der Industrie, vor allem aber durch die Verwendung von Quecksilberverbindungen zur Schädlingsbekämpfung (allein in der BRD werden jährlich ca. 26 Tonnen Quecksilber für landwirtschaftliche Zwecke verwendet/17/) auch weitere Lebensmittel in größerem Maße direkt oder indirekt kontaminiert worden sein könnten. Diese Befürchtungen konnten zwar durch intensive Untersuchungen u.a. von Schelenz und Diehl /18,19/ ausgeräumt werden. Allerdings hat der Gehalt an Quecksilber in vielen Tieren etwa seit 1900, einem Zeitpunkt also, in dem eine unverkennbare industrielle Entwicklung einsetzte, deutlich zugenommen. Ljunggren, Sjöstrand et.al./6/ konnten diese Tendenz u.a. von Vogelfedern, in welchen Quecksilber angereichert wird /6/, einwandfrei nachweisen. Ferner haben zahlreiche Quecksilberbestimmungen an Fischproben der letzten Jahre gezeigt, daß besonders Fische aus immissionsbelasteten Binnengewässern auch in der BRD zum Teil beträchtlich hohe Quecksilberkonzentrationen (> 1 ppm) aufweisen/19/. Die Meldungen von stark erhöhten Quecksilbergehalten in Thunfisch- und Schwertfischfleisch sind ebenso in diesem Zusammenhang zu sehen/20/. Auch in einigen Weißfischen des Rheins wurden durch eigene Untersuchungen wesentlich höhere Quecksilberkonzentrationen festgestellt /21/, als nach den Empfehlungen der Weltgesundheitsorganisation (WHO) /22/ für Lebensmittel zulässig sind.

Es besteht zweifellos ein Interesse, Schnellverfahren zur Bestimmung von Quecksilber in organischem Material zu entwickeln. Als erste Anwendung sollte dann der Frage nachgegangen werden, welche Konzentrationsunterschiede in Tieren verschiedener Gegenden vorhanden sind und zum Vergleich auch biologisch altes

Material aus Museen oder privatem Besitz analysiert werden.

Das Analysenverfahren sollte vor allem einfach sein und wenig Zeit beanspruchen, einen relativ geringen Materialaufwand erfordern und die in biologischen Materialien sehr kleinen Quecksilberkonzentrationen mit großer Genauigkeit feststellen können.

Als Analysenmethode zur Bestimmung von Quecksilberspuren eignet sich die Neutronenaktivierungsanalyse, da sie sich vor allem durch hohe Empfindlichkeit und Selektivität auszeichnet. Da die bisher bekannten neutronenaktivierungsanalytischen Verfahren sehr zeitraubend sind, wurde eine Methode ausgearbeitet, mit deren Hilfe das neutronenaktivierte Quecksilber-nach einer von Kosta und Byrne/23/ beschriebenen Trockenveraschung-binnen weniger Minuten als Goldamalgam praktisch quantitativ und im Gegensatz zu der von Kosta und Byrne beschriebenen Methode radiochemisch rein erhalten wird und anschließend leicht über eine gammaspektrometrische Messung bestimmt werden kann.

2. Verfahren zur Bestimmung von Quecksilberspuren

2.1. Übersicht über die gebräuchlichen nichtaktivierungsanalytischen Methoden zur Bestimmung von Quecksilberspuren

Für die Bestimmung von Quecksilber in biologischem Material eignen sich neben der Neutronenaktivierungsanalyse zahlreiche Methoden. Obwohl Spurenanalysen seit der Erkenntnis der Bedeutung auch kleinster Mengen mit allen praktisch in der Analytik vorkommenden Methoden durchgeführt wurden, so haben sich doch einzelne Verfahren zu speziellen spurenanalytischen Methoden entwickelt.

Eine sehr empfindliche und deshalb zur Bestimmung von Spuren geeignete Methode ist die Röntgenfluoreszenzanalyse, bei der das zu bestimmende Element mit Röntgen- oder Kernstrahlung angeregt wird. Die emittierte Röntgenstrahlung (K- oder L-Strahlung) wird mit einem Röntgenspektrometer nachgewiesen. Man erhält so quantitativ auswertbare Linienspektren. Im Gegensatz zu den optischen Spektren der Emissionsspektralanalyse, die durch Quantensprünge in der äußeren Elektronenschale entstehen, haben die Röntgenspektren ihren Ursprung in Veränderungen im Inneren der Atomhülle. Dies hat zur Folge, daß die Spektren linienärmer und härter sind. Sie sind deshalb auch besonders für die Bestimmung von chemisch sehr ähnlichen Elementen, z.B. Zirkon in Hafniumpräparaten , Rhenium in Molybdänverbindungen, Platinmetallen und Seltenen Erden nebeneinander geeignet. Bei der Röntgenspektroskopie werden die Proben durch den Meßvorgang nicht verbraucht, weshalb die Messung beliebig oft wiederholt werden kann. Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse lassen sich alle Elemente bis herab zur Ordnungszahl 9 (F) bestimmen. Durch Matrixeffekte bedingt, liegt die Bestimmungsgrenze der Röntgenfluoreszenzspektroskopie nicht sehr tief. Für Quecksilber in biologischem Material liegt sie (ohne Abtrennung des Quecksilbers) zwischen 1 bis 3 ppm/41/. Als Beispiel einer Anwendung dieses Verfahrens sei die Bestimmung von geringen Selen- und Quecksilbergehalten in organischen Substanzen erwähnt, bei der Konzentrationen von 2 bis 40 ppm Selen- bzw. Quecksilber bestimmt werden

konnten/42/.

Eine weitere Möglichkeit, geringe Quecksilberkonzentrationen festzustellen bietet die Spektrophotometrie. Ihre Grundlage beruht in der Absorption elektromagnetischer Strahlung im Bereich 200 bis 800 nm durch Moleküle, weshalb das Verfahren auch genauer Molekülabsorptionsspektrophotometrie genannt wird. Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Abhängigkeit der Extinktion von der (Molekül)konzentration:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot x$$

dabei bedeutet E die Extinktion, I_0 und I die Lichtströme vor und hinter der Probe, ϵ der molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration in mol/liter und x die Schichtdicke in cm. Die Proportionalität zwischen Extinktion und Konzentration ist an zwei Bedingungen geknüpft. Es muß monochromatisches Licht verwendet werden und in der untersuchten Lösung dürfen sich keine konzentrationsabhängigen Gleichgewichte einstellen, da sonst Überlagerungen mit Extinktionskoeffizienten anderer Verbindungen eintreten würden. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt deshalb nur für sehr verdünnte Lösungen.

Bei einer photometrischen Bestimmung wird das betreffende Element häufig in einen Farbkomplex übergeführt und die Lichtabsorption der Farblösung bei einer bestimmten Wellenlänge gemessen. Unter den Methoden zur Spurenbestimmung ist die Photometrie eines der ältesten und häufig angewandten Verfahren. Meistens wird jeweils ein Element bestimmt, in besonderen Fällen kann auch die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente durch Messung bei verschiedenen Wellenlängen erfolgen. Die Bestimmungsgrenze liegt bei etwa 0,1 ppm/47/. Zur Bestimmung von Quecksilber in biologischem Material wird das Element nach nasser Veraschung von der Matrixsubstanz abgetrennt und mit Dithizon ein Farbkomplex gebildet. Gemessen wird die Lichtabsorption der farbigen Lösung bei einer Wellenlänge von 485-490 bzw. 620 nm. Die Bestimmungsgrenze⁺⁾ liegt je nach Art der Matrix bei 0,3 bis 6 ppm, so daß bei sehr kleinen Quecksilberkonzentrationen mehrere Gramm

⁺⁾ alle Angaben beziehen sich auf die fertigen Meßlösungen

Analysenprobe erforderlich sind.

Gut geeignet für die Bestimmung von Quecksilberspuren ist auch die Atomabsorptionsspektrophotometrie(AAS). Der Grundvorgang ist jenem der Photometrie analog, nur mit dem Unterschied, daß hier die Resonanzwechselwirkung zwischen Atomen und elektromagnetischer Strahlung benutzt wird. Das zu bestimmende Element muß dabei in den Dampfzustand gebracht werden. Atome, die sich in der Dampfphase im Grundzustand befinden, absorbieren elektromagnetische Strahlen genau der Wellenlänge, die sie im angeregten Zustand aussenden. Wird ein Lichtstrahl charakteristischer Wellenlänge durch den Atomdampf geschickt, so ist die Absorption der Elementkonzentration im Dampf proportional. Als Lichtquelle dient eine Hohlkathodenlampe mit einer Kathode aus dem jeweils zu bestimmenden Element. Zur Verdampfung der Probe verwendet man meist die in der Flammenspektrometrie üblichen Zerstäuberbrenner. Die zur Messung der aus dem Atomdampf austretenden Strahlung benutzten Geräte wie Monochromator und Detektor entsprechen denen von Spektralphotometern und Flammenspektrometern. Mit der AAS können in der Regel ebenfalls nur Einzelelementbestimmungen durchgeführt werden. Die Bestimmungsgrenze ist von Element zu Element verschieden, im günstigsten Falle liegt sie bei 0,5 ppm.

Durch Verwendung anderer Heizquellen anstelle der Zerstäuberbrenner (z.B. Graphitrohre) kann eine erhöhte Empfindlichkeit und eine Bestimmungsgrenze bis in den ppb-Bereich herab erreicht werden.

Die AAS wird vor allem dann zur Bestimmung von Spurenelementen angewendet, wenn in Ermangelung von Bestrahlungseinrichtungen eine Aktivierungsanalyse nicht möglich ist⁺). Auch Quecksilberspuren lassen sich damit bestimmen, wobei zur Bestimmung die UV-Linie bei 253,6 nm verwendet wird. Da diese mit der üblichen

+) Zum Beispiel in der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt in Speyer/Rh. Dort wurden die Elemente Cr, Pb, Cd, und Hg in Rheinfischen mit Hilfe der AAS bestimmt. Die gefundenen Quecksilberkonzentrationen lagen zwischen 0,4 und 1,2 ppm/45/.

Luft/Äthylenflamme nur eine geringe Nachweisempfindlichkeit ergibt, ist für Quecksilber die flammenlose Methode günstiger. Die Bestimmungsgrenzen für organisches Material liegen i.a. zwischen 0,01 bis 0,3 ppm⁺). Die erforderlichen Probenmengen sind 5 bzw. 2 g Substanz.

Benzol, aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, SO₂, NO₂, Ozon und Aceton weisen bei der genannten Wellenlänge ebenfalls starke Absorptionen auf, wodurch Quecksilber vorgetäuscht werden kann; diese Stoffe müssen also vor Messung entfernt werden, was gerade bei biologischem Material nicht sehr einfach zu bewerkstelligen ist. Durch geeignete Zusatzgeräte wie Deuteriumskompensator zur Untergrundkorrektur läßt sich das Quecksilber aber mit der flammenlosen AAS neben der 1000fachen Menge der erwähnten Störsubstanzen bestimmen/48/.

Die Emissionsspektralanalyse besitzt den Vorteil, daß mit ihr eine große Zahl von Elementen bestimmt werden kann. Sie findet daher in der Spurenanalyse häufig Anwendung. Bei der Emissionsspektralanalyse wird die Substanz meist durch eine zwischen zwei Elektroden stattfindende elektrische Entladung verdampft, wodurch die Atome zum Strahlen angeregt werden. Das ausgesandte Licht wird optisch zerlegt, wobei man ein Linienspektrum erhält. Aus der Lage der Spektrallinien können die Elemente qualitativ und aus der Intensität der Linien quantitativ bestimmt werden. Die Bestimmungsgrenze hängt von den Entladungsbedingungen und Eigenschaften des Spektrometers ab. Im allgemeinen können Gehalte von 0,1 bis 10 ppm bestimmt werden.

Von den elektrochemischen Methoden der Spurenanalyse ist besonders die Polarographie zu erwähnen, mit der ebenfalls mehrere Elemente nebeneinander in einem Arbeitsgang bestimmt werden können, was allerdings voraussetzt, daß die Elemente in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen. Durch einen großen Überschuß von Hauptbestandteilen sind der Bestimmung Grenzen gesetzt, wobei sich die Bestimmungsgrenzen um den Faktor 10 bis 10⁴ verschlechtern können.

+) Absolutmengen von 0,1 ng Hg sind bestimmbar

Bei der Gleichspannungspolarographie wird ein Metall oder ein zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe reduzierbares Ion in der als Elektrolyt dienenden Probelösung durch eine Spannung an der Kathode reduziert. Als Kathode dient eine Quecksilbertropfelektrode, als Anode am Boden des Gefäßes befindliches Quecksilber mit großer Oberfläche. Zwischen beiden wird die Spannung allmählich erhöht. Ein Strom beginnt dann zu fließen, sobald die Reduktion eines der in der Lösung befindlichen Stoffe einsetzt. Diese Zersetzungsspannung ist charakteristisch für jedes Ion. Als reduzierbare Stoffe kommen in Frage: Kationen, die zum Metall oder einer niedrigeren Oxidationsstufe reduziert werden können, ebenso Anionen und auch einige neutrale Moleküle (z.B. Alkohol-Aldehyd). Bei Steigerung der Spannung über die Zersetzungsspannung hinaus nimmt die Stromstärke bis zu einem Grenzwert, dem Grenzstrom, zu. Die graphische Darstellung des Strom-Spannungsverlaufs heißt Polarogramm. Der Grenzstrom ist ein Maß für die Konzentration des reduzierten Stoffes. Er kommt dadurch zustande, daß an jedem Tropfen, auch bei noch so hoher Spannung, nur soviel Ionen bzw. Moleküle reduziert werden können, wie während der Lebensdauer des Tropfens dorthin diffundieren können. Jeder Tropfen erhält demnach durch die Reduktion der in der Diffusionsschicht befindlichen Ionen eine Elektrizitätsmenge, die der Konzentration dieser Ionen proportional ist.

Die Polarographie ist anwendbar zur Bestimmung fast aller Metalle (mit Ausnahme von: Mg, Zr, Seltene Erden) und vieler organischer Verbindungen. So kann z.B. Blei in Messing mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ g bestimmt werden, das sind 1% des Bleiwertes, falls die Legierung 1% Blei enthielt und mit 0,5 g Einwaage gearbeitet wurde. Für Quecksilber liegt die Bestimmungsgrenze bei 0,2 ppm/49/.

Ein Verfahren, das erst in jüngster Zeit in den Vordergrund des Interesses für die Analyse von Spuren gerückt ist, ist die Massenspektroskopie. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung werden von der zu analysierenden Substanz zunächst Ionen erzeugt, die dann mit Hilfe einer Gleichspannung im Vakuum beschleunigt werden. Der Ionenstrahl passiert ein Magnetfeld und wird hierbei

in Ionen verschiedener Masse aufgespalten, die mit Hilfe einer Photoplatte oder eines anderen Ionendetektors nachgewiesen werden. Der Grad der Ablenkung hängt von e/m d.h. von der Ionenmasse ab, und die jeweilige Ionenintensität ist der Menge des Ions proportional. Die Bestimmungsgrenze der Massenspektralanalyse liegt bei 10^{-8} bis 10^{-10} g, für manche Ionenarten bis zu 10^{-12} g. Die Massenspektroskopie gehört zu den empfindlichsten Analysemethoden, doch bleibt ihre Verwendung wegen des hohen Aufwandes auf Speziallaboratorien beschränkt.

Eine Reihe weiterer Verfahren, wie beispielsweise die Flammenspektrometrie werden zur Spurenanalyse eingesetzt, doch für Quecksilber sind sie uninteressant. Auf Einzelheiten wird daher nicht eingegangen.

2.2. Die aktivierungsanalytische Bestimmung von Quecksilberspuren.

Aus den vielen Analysemethoden zur Bestimmung einzelner Elemente in sehr niedrigen Konzentrationen ist die Aktivierungsanalyse hervorzuheben, da sie sehr empfindlich ist. Sie beruht darauf, daß in der Probe die vorhandenen Elemente durch Kernreaktionen aktiviert und anschließend durch Messung der emittierten Kernstrahlung die vorhandenen Elemente identifiziert und quantitativ bestimmt werden.

Zur Aktivierung der Proben können sowohl Neutronen, Protonen, Deuteronen, Tritonen, He-3 Teilchen und andere geladene Teilchen, in einigen Fällen auch Gammaquanten, benutzt werden. In der Praxis verwendet man jedoch meistens Neutronen, und zwar vorwiegend Reaktorneutronen, da die Herstellung geladener Teilchen zur Aktivierung an große Beschleuniger wie **Zyklotrone** und **Betatrons** gebunden ist, deren Einsatz für Analysen sehr aufwendig ist. Als Beispiele für die Aktivierung mit geladenen Teilchen oder hochenergetischen Photonen mögen die in der Tabelle 1 zusammengestellten Reaktionen dienen:

Tabelle 1

Beispiele von aktivierungsanalytischen Kernreaktionen mit geladenen Teilchen oder Photonen

Bestimmung von:	Hauptbestandteil der Probe	Kernreaktionen	Energie der Geschößteilchen	Empfindlichkeit
Al	Si	Al-27(n, α)Na-24	14 MeV	0,1 ppm
Ti	Al	Ti-48(n,p)Sc-48	14 MeV	130 ppm
Nb	Si	Nb-93(α ,n)Tc-96	30 MeV	keine Angabe
B	Si	B-10(d,n)C-11	7 MeV	0,05 ppm
Si	Al	Si-30(d,p)Si-31	4 MeV	3700 ppm
F	Si(Glas)	F-19(p, α) O-16	1,4 MeV	keine Angabe
C	Fe(Stahl)	C-12(p, γ) N-13	0,8 MeV	400 ppm
C	Be	C-12(γ ,n) C-11	22,5 MeV	160 ppm

(aus:R.C.Koch, Activation Analysis Handbook,Academic. Press. New York, 1960)

Thermische Neutronen reagieren mit den meisten Nukliden durch n,γ -Reaktionen, d.h. der Kern fängt ein Neutron ein und emittiert prompt die Neutronenbindungsenergie in Form eines oder mehrerer Gammaquanten. Durch die n,γ -Reaktion entsteht aus dem Kern A_ZX der isotope Kern ${}^{A+1}_ZX$. Ist dieser instabil, so sendet er nach einiger Zeit (meist nach einem β -Zerfall) nochmals ein oder mehrere Gammaquanten aus. Bei der Aktivierung ist die erzeugte Aktivität völlig unabhängig davon, in welcher chemischen Form das Element vorliegt und bei konstantem Neutronenfluß direkt proportional der Zahl der Atome des zu bestimmenden Elements. Bei der Neutronenaktivierungsanalyse lassen sich also grundsätzlich zwei Formen unterscheiden, nämlich einmal die gewöhnliche Aktivierungsanalyse, die zur Messung die Gammastrahlung des gebildeten Radionuklids benutzt, sowie die als "prompte Gamma-Aktivierungsanalyse" bezeichnete Art, welche die bei einem Neutroneneinfang emittierten prompten Gammaquanten zum Nachweis verwendet.

2.2.1. Neutronenaktivierungsanalyse durch Messung der Gammastrahlung der Aktivierungsprodukte.

Bei der gewöhnlichen Neutronenaktivierungsanalyse läßt sich die erzeugte Aktivität nach der Aktivierungsgleichung berechnen:

$$A = N \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot 10^{-24} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (I)$$

A = erzeugte Aktivität des Radionuklids ${}^{A+1}_ZX$ in Zerfällen/sec

Φ = Neutronenflußdichte in $\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$

σ = Wirkungsquerschnitt in barn

λ = Zerfallskonstante des entstehendes Nuklids ${}^{A+1}_ZX$ in sec^{-1}

N = Zahl der bestrahlten Atome des Nuklids A_ZX

t = Bestrahlungszeit in sec

Nach dieser Gleichung läßt sich, wenn die Neutronenflußdichte, der Reaktionsquerschnitt, die Bestrahlungszeit und die Halbwertszeit des entstehenden Nuklids bekannt sind, durch eine absolute Bestimmung der Aktivität eines Nuklids die Menge der ursprünglich vorhandenen Ausgangskerne berechnen. Da die

Neutronenflußdichte und der Reaktionsquerschnitt normalerweise nicht genau bekannt sind und die absolute Bestimmung einer Aktivität immer auf Schwierigkeiten stößt, verfährt man so, daß man zusammen mit der Analysenprobe eine Vergleichsprobe bestrahlt (sogenannte Standardprobe), die eine bekannte Menge des zu bestimmenden Nuklids enthält. Nach der gleichzeitigen Bestrahlung von Analysenprobe und Standard im Reaktor unter den selben Bestrahlungsbedingungen, kann man durch Bestimmung des Aktivitätsverhältnisses dann unmittelbar den Gehalt des zu bestimmenden Elements in der Analysenprobe errechnen.

Als Grenze für die quantitative Bestimmung der verschiedenen Elemente mit Hilfe der gewöhnlichen Neutronenaktivierung erhält man die in Tabelle 2 angegebenen Werte, wobei eine Neutronenflußdichte von $10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$, eine Bestrahlungszeit von einer Woche und als gerade noch registrierbares Ereignis ein Zerfall pro Sekunde angenommen sind/44/.

Tabelle 2

In, Eu, Dy, Au	10^{-15}	bis	10^{-14}	g
Mn, Co, Ag, Sm, Ho, Ir, Re	10^{-14}	bis	10^{-13}	g
Na, Ga, As, Br, Pd, Sb, J, Cs, La, Pr, Tm, Yb, W, Os	10^{-13}	bis	10^{-12}	g
P, Cl, K, Sc, Cr, Sn, Zn, Ge, Se, Rb, Y, Ru, Cd, Ba, Nd, Gd, Tb, Er, Ta, Pt, <u>Hg</u>	10^{-12}	bis	10^{-11}	g
Ni, Sr, Mo, Te, Ce, Hf, Tl	10^{-11}	bis	10^{-10}	g
S, Zr, Bi, Ca, Fe	10^{-10}	bis	10^{-9}	g

Die wesentlichsten Vorteile der Neutronenaktivierungsanalyse liegen in der hohen Nachweisempfindlichkeit und in der Möglichkeit, zerstörungsfrei zu arbeiten. Selbst bei chemischer Aufarbeitung der Probe nach der Bestrahlung kann das Analyseergebnis nicht mehr verfälscht werden, da eventuell eingeschleppte Verunreinigungen selbst des zu analysierenden Elements nicht stören.

Ein wesentlicher Aspekt bei der Aufgabenstellung war der für die Analyse benötigte Zeitbedarf. Im Rahmen der Umweltforschung wurden bereits Quecksilberbestimmungen in biologischem Material in größerem Maßstab durchgeführt. Die bisherigen aktivierungsanalytischen Verfahren ließen jedoch ein rasches Verarbeiten der Proben nicht zu, da das Aufschlußverfahren der biologischen Proben nach der Bestrahlung bei allen Methoden einen Zeitbedarf von mehreren Stunden erforderte. Die Notwendigkeit, das Quecksilber nach der Bestrahlung mit thermischen Neutronen chemisch abzutrennen, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Messung der niederenergetischen Gammastrahlung der Radioisotope des Quecksilbers (Tabelle 3) durch den Comptonuntergrund höherenergetischer Gammaquanten anderer Radionuklide gestört wird.

Als besonders störend wirken sich die ebenfalls flüchtigen Nuklide Se-75 mit einer Halbwertszeit von 120 Tagen und Gammaenergien von 0,12 , 0,14 , 0,26 und 0,28 MeV, As-76 mit 26 Stunden Halbwertszeit und Gammaenergien von 0,56, 0,66 und 1,22 MeV und Br-82 mit 35,4 Stunden Halbwertszeit und Gammaenergien von 0,55, 0,62 und 0,78 MeV aus. Gerade bei kleinen Quecksilbermengen, wie sie in biologischem Material vorkommen, muß das Quecksilber infolgedessen nach der Bestrahlung der Proben radiochemisch rein isoliert werden. Für diese Trennungen sind verschiedene Methoden beschrieben worden, z.B. der Isotopenaustausch an Amalgam/26,27/, die Abscheidung an Metallen ohne/28/ und nach Vortrennung durch Destillation/24/, die Abtrennung durch drei unterschiedliche Fällungsschritte/29/, die Fällung als Quecksilbersulfid/30/, die Vakuumdestillation nach Reduktion zum Metall/31/ und die Trennung durch Ionentauscher nach vorheriger Destillation/32/. Die früher bei uns durchgeführten Bestimmungen von Quecksilber in biologischem Material/21/ erfolgten nach dem Analysenverfahren von Sjöstrand/24/. Hierbei wird die Probe nach der Bestrahlung mit einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure unter Verwendung einer von Bethge/25/ vorgeschlagenen Zersetzungs- und Destillationsapparatur naß verascht und das Element nach Verflüchtigung als Quecksilber-II-chlorid aus dem Destillat auf einer Goldfolie elektrolytisch abgeschieden.

Tabelle 3

(n, γ)- Aktivierungsprodukte des Elements Quecksilber

Isotop	Isotopen häufigkeit	Wirkungsquerschnitt (barn)	entstehendes Radionuklid	T _{1/2}	E _{γ}	Emissions- wahrscheinlichkeit	
Hg-196	0,146%	3092	Hg-197	65 h	77 keV	18%	1
Hg-196	0,146%	107	Hg-197m	24 h	130 keV	42%	13
Hg-198	10,02 %	0,018	Hg-199m	43 min	380 keV	15%	1
Hg-202	29,80 %	5,0	Hg-203	47 d	280 keV	81%	

Dieses Verfahren hat mit den oben angeführten Methoden den Nachteil, daß es zeitraubend ist (etwa 4 bis 5 Stunden für eine Analyse).

Es sollte also ein Verfahren entwickelt werden, welches es erlaubt, ohne großen apparativen Aufwand viele Analysen in möglichst kurzer Zeit durchzuführen und somit durch eine Vielzahl von Werten eine fundierte Aussage über den Quecksilbergehalt in biologischem Material zu ermöglichen. Da in einem Kernforschungszentrum alle erforderlichen Einrichtungen wie Neutronen(Reaktor), Isotopenlabors und Spektrometer vorhanden sind, war es naheliegend, ein Verfahren zu entwickeln, das auf der Aktivierungsanalyse aufbaut, wenn auch einige nichtaktivierungsanalytische Methoden zur Spurenbestimmung durchaus geeignet sind.

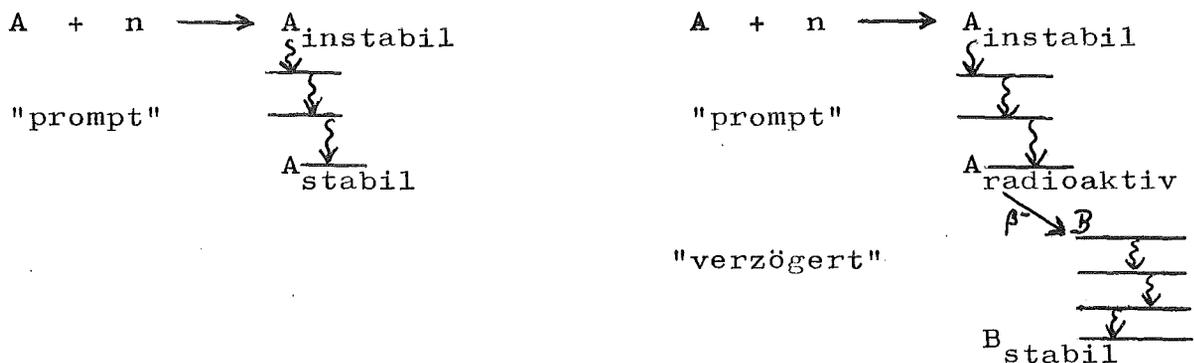
Ein gewisser Nachteil der Aktivierungsanalyse liegt darin, daß ein Forschungsreaktor zur Verfügung stehen muß. Aktivierungsanalysen lassen sich auch außerhalb der Laboratorien eines Reaktors durchführen, wenn das Aktivierungsprodukt eine hinreichend lange Halbwertszeit besitzt, wie es beim Quecksilber der Fall ist. Das Erfordernis für die Durchführung einer Aktivierungsanalyse reduziert sich somit auf das Vorhandensein eines Gammaskpektrometers.

Die zweite Möglichkeit, die Aktivierungsanalyse von der Verfügbarkeit eines Reaktors zu lösen, besteht in der Verwendung einer transportablen Neutronenquelle, wie beispielsweise einer Californium-252 Quelle, bei der jedoch eine geringere Neutronenflußdichte und somit eine geringere Nachweisempfindlichkeit in Kauf genommen werden muß.

2.2.2. Aktivierungsanalyse durch Messung der prompten Gammastrahlung des (n, γ) Prozesses.

Die Aktivierungsanalyse, welche die prompten Gammastrahlen zum Nachweis benützt und bei der eine transportable Neutronenquelle, z.B. Californium-252 verwendet wird, bietet gegenüber der gewöhnlichen Aktivierungsanalyse einige Vorteile. Vor allem lassen sich damit in-situ Analysen ermöglichen. Da es das Ziel dieser Arbeit war, ein aktivierungsanalytisches Verfahren zu entwickeln, das schnell und ohne großen Aufwand die Bestimmung von Quecksilber in biologischem Material erlaubt, wurden Untersuchungen, Quecksilber durch Messung der prompten Neutroneneinfanggammastrahlung zu bestimmen, durchgeführt.

Wird von einem Kern ein Neutron absorbiert, so ist der isotope Kern angeregt und emittiert ein-oder mehrere hochenergetische Gammaquanten fast gleichzeitig (10^{-14} bis 10^{-12} sec). Der Kern befindet sich danach im Grundzustand und ist ein stabiles oder ein radioaktives Isotop. Man nennt die beim Einfang eines Neutrons ausgesendeten Gammastrahlen "prompte" Gammastrahlen, die beim Zerfall eines Radioisotops emittierten Quanten "verzögerte" Gammastrahlen.



Die gewöhnliche Neutronenaktivierungsanalyse benutzt die verzögerte Gammastrahlung, deren Energie meist zwischen 0 bis 1,5 MeV liegt, zur Messung. Die prompten Gammaquanten haben höhere Energien bis zu 10 MeV und da sich die Kerne oft durch Aussendung zahlreicher Gammaquanten abregen, sind die Spektren meist ziemlich linienreich.

Die Hauptanwendung der Aktivierungsanalyse mit Hilfe der prompten Gammastrahlen liegt in der Möglichkeit, solche Elemente zu bestimmen, bei denen durch Neutroneneinfang kein Radionuklid (z.B. Ni-60) oder eines mit extrem langer oder kurzer Halbwertszeit gebildet wird. Andere Elemente, wie Phosphor oder Schwefel, die nach der Bestrahlung mit thermischen Neutronen ein reines β -strahlendes Isotop bilden, lassen sich über die prompte Gammastrahlung besser bestimmen, weil wegen Fehlens von verzögerter Gammastrahlung bei diesen Nukliden eine Bestimmung infolge Selbstabsorption der β -Strahlung umständlich ist.

Mit Hilfe von transportablen Neutronenquellen können vor Ort Aktivierungsanalysen entweder durch Auswertung der verzögerten/55/ oder der prompten Gammastrahlung durchgeführt werden. So wird z.B. der Metallgehalt von Manganknollen auf dem Meeresboden mit Hilfe einer transportablen Californium-252 Quelle direkt durch die prompte Neutroneneinfanggammastrahlung bestimmt, ohne daß die Manganknollen heraufgebracht werden müssen/56/.

Das Californium-252 entsteht im Hochflußreaktor durch Langzeitbestrahlung von Curium-244 . Wegen der hohen Absorptionsquerschnitte des Californiums-250 und Californiums-251 für Neutronen besteht die Californiumfraktion derartiger hochabgebrannter Transurane überwiegend aus Californium-252. Californium ist ein α -Strahler mit 2,63 Jahren Halbwertszeit. Wegen seiner relativ kurzen partiellen Halbwertszeit für die Spontanspaltung von 66 Jahren und der hohen Zahl von 3,77 Neutronen pro Spaltung emittiert 1 Gramm Californium-252 $3 \cdot 10^{12}$ Neutronen pro Sekunde.

Für die Versuche stand eine Californium-252 Quelle zur Verfügung, welche etwa $5 \cdot 10^8$ Neutronen pro Sekunde emittiert.

Die energiereichen prompten Gammastrahlen besitzen eine größere Reichweite, so daß größere Probenmengen analysiert werden können, wodurch sich die Empfindlichkeit verbessert. Zusätzlich vermeidet man beim Arbeiten mit Gammaenergien oberhalb 3 MeV die Störungen durch die Umgebungsstrahlung, den Untergrund der Neutronenquelle und durch die verzögerten Gammaquanten. Bei der

Absorption hochenergetischer Gammastrahlung nimmt jedoch der Paarbildungseffekt zu, und im Spektrum erscheinen neben den Vollenergiepeaks noch Einfach- und Doppelscapepeaks, was die Spektren kompliziert.

Da der Aufbau- und Zerfallsfaktor für die prompte Gammastrahlung nicht berücksichtigt werden muß, hängt die Gammaemissionsrate für eine gegebene Neutronenflußdichte und eine bestimmte Kernreaktion nur vom Einfangquerschnitt und der Isotopenhäufigkeit ab.

$$\text{Aktivität } A = N \cdot \Phi \cdot \sigma \quad (\text{II})$$

N = Zahl der Atome

Φ = thermische Neutronenflußdichte

σ = Wirkungsquerschnitt

Ein Element, das mit Hilfe der prompten Gammastrahlung bestimmt werden soll, sollte einen großen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen und einige prominente Linien im Gammaskpektrum besitzen.

In der Literatur gibt es Tabellen mit den prompten Gammalinien der Elemente. Duffey und Senftle/57/ haben jeder Gammaenergie einen Empfindlichkeitsfaktor S (=sensitivity) zugeordnet, der angibt, wieviel Gammaquanten einer bestimmten Energie in der Sekunde und Gramm Element bei einem Einheitsfluß emittiert werden.

$$S = \frac{\sigma \cdot J}{A}$$

J = Gammaquantenausbeute je 100 Neutroneneinfänge

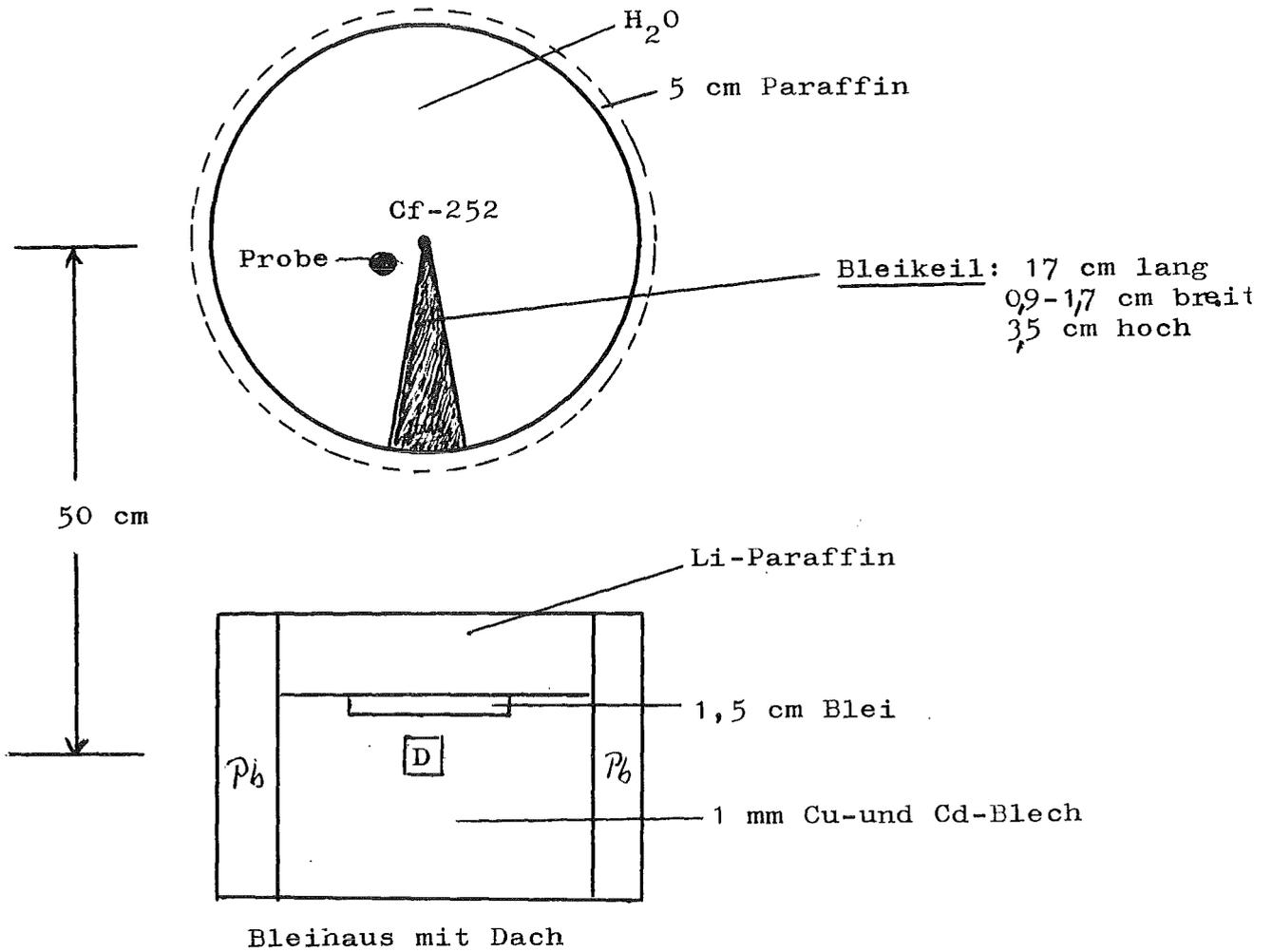
A = Atommasse

In der Tabelle von Duffey und Senftle sind prompte Gammalinien mit S -Werten $> 0,01$ und J -Werten > 1 Quant pro 100 Neutroneneinfänge zusammengestellt.

Wichtig ist nicht nur die relative Intensität einer Einzel-
linie, sondern auch inwiefern sie durch benachbarte Linien ge-
stört wird. Abschätzungen der Daten in dieser Tabelle zeigen,
daß verschiedene Elemente durch ihre prompten Gammalinien em-
pfindlich nachgewiesen werden können. Neben Sc, Ti, Cr, Mn, Co, Fe,
Ni, Cu, Zn, Au, Y und Cl gehört auch Quecksilber/58/ dazu. Ein
weiteres Kriterium für die Beurteilung ist die Matrix. Die im
biologischen Material hauptsächlich vorkommenden Elemente C, O,
H und N wirken sich nicht störend aus, so daß der Einfluß der
Matrix für Quecksilberbestimmungen in biologischem Material
vernachlässigt werden kann.

Bei Aktivierungen in Reaktoren sind zwei Grundanordnungen für
die Proben möglich. Die Proben werden entweder direkt in das
Reaktorcore eingebracht, wobei der Detektor sich außerhalb des
Reaktorschildes befindet ("interne Geometrie"), oder die Proben
werden außerhalb des Reaktors angeordnet mit dem abgeschirmten
Detektor dicht neben der Probe ("externe Geometrie"). Die interne
Anordnung liefert wegen des höheren Flusses zwar mehr Gamma-
strahlen, von denen aber wegen des kleinen Raumwinkels nur sehr
wenige zum Detektor gelangen. Die externe Anordnung ergibt
primär weniger Gammastrahlen, jedoch einen besseren Wirkungs-
grad und erlaubt ferner eine Beweglichkeit während des Experi-
mentierens, weshalb sie für analytische Arbeiten zu bevorzugen
ist, wenn es nicht auf die volle Ausnutzung des Neutronenflusses
des Reaktors ankommt.

Die Neutronenemissionsrate einer Californiumquelle ist jedoch
im allgemeinen nicht groß genug, um die Neutronen wegen zu
starker Intensitätsverluste, wie beim Reaktor, zu kollimieren.
Damit die Zahl der Neutroneneinfänge möglichst groß wird, be-
nutzt man bei einer Californiumquelle vorzugsweise die interne
Geometrie. Die Probe wird dicht neben die Quelle gebracht, der
Detektor abgeschirmt in einigem Abstand aufgestellt (Abb. 1).



Detektormaße: 34 mm hoch
24 mm Durchmesser
34,75 cm² Oberfläche
14 cm³ Volumen

Abbildung 1

Die benutzte Anordnung besteht aus einem runden Plexiglaszylinder mit einem Durchmesser von 34 cm und einer Höhe von 60 cm (Inhalt: 54,5 Liter), der mit destilliertem Wasser gefüllt ist. In der Mitte befindet sich eine Polyäthylenröhre mit einem Durchmesser von 4 cm, in die die Kapsel mit dem Californium-252 über einen fernbedienbaren Seilmechanismus eingeführt werden kann. Die Proben werden in einem Abstand von 6 cm von der Quelle angebracht. Der ganze Behälter ist mit einer 5 cm dicken Paraffinschicht umgeben. Der Abstand Quelle-Detektor beträgt 50 cm, was unter den gegebenen Bedingungen einen optimalen Abstand darstellt; eine nähere Platzierung würde den Detektor durch einfallende Neutronen zerstören. Die Californium-252 Quelle besitzt eine Quellstärke von $5 \cdot 10^8$ Neutronen pro Sekunde und am Probenort eine thermische Neutronenflußdichte von $5 \cdot 10^6$ Neutronen $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$.

Das Kapselmaterial sowohl der Probe als auch der Californiumquelle muß besonders ausgewählt werden, um Störungen zu vermeiden. So gehören Eisen und Chrom zu den Elementen mit zahlreichen, gut nachweisbaren prompten Gammalinien, die die Quecksilberspektren überlagern würden. Deswegen sollte die Umhüllung des Californiums aus Zirkaloy bestehen, da beim Zirkon wegen des kleinen Absorptionsquerschnittes keine prompten Gammalinien nachzuweisen sind. Geeignete Hüllmetalle sind auch Niob und Tantal, Zinn, Magnesium und Aluminium. Die benutzte Quelle war mit Tantal umschlossen.

Weiterhin müssen die Neutroneneinfanggammaquanten des Detektormaterials berücksichtigt werden. Kupfer vom Kühlfinger verursacht ähnlich wie Eisen und Chrom starke Gammalinien. Silber mit gleicher Wärmeleitfähigkeit wie Kupfer ist aus dem gleichen Grunde unbrauchbar. Aluminium und Molybdän besitzen nur die halbe Wärmeleitfähigkeit aber eine geringere prompte Gammaemission und sind deshalb vorzuziehen. Einige prompte Gammalinien des Germaniums sind kaum zu vermeiden, auch wenn zur Abschirmung des Detektors boriiertes Paraffin oder ^6Li -Hydrid verwendet wird.

Die beste Abschirmung des Detektors gegen die Neutronen der

Quelle bildet Bor-Paraffin. Dabei kann sich die 4,95 MeV Gammalinie des Kohlenstoffs störend bemerkbar machen. Der prompt 2,31 MeV Peak des Wasserstoffs ist wegen der geringeren Energie absorbierbar.

Die nachfolgende Betrachtung umfaßt nur Gammastrahlung, die aus dem Einfang thermischer Neutronen resultiert. Dies scheint zunächst wenig sinnvoll zu sein bei einer Californium-252 Quelle, deren Neutronen eine mittlere Energie von 2,3 MeV haben (Abb. 2), und bei der 76% aller emittierten Neutronen Energien über 1 MeV besitzen. Es gibt zwei Gründe, weshalb der (n,γ) -Prozess gegenüber den anderen Kernreaktionen (z.B. n,p-Reaktionen) die wesentliche Komponente ist. Erstens liegen die Reaktionsquerschnitte für Reaktionen mit schnellen Neutronen im Mittel bei kleineren Werten als die Einfangquerschnitte für thermische Neutronen. Zweitens fällt die schnelle Neutronenflußdichte in gut moderierten Medien wie Wasser (oder Polyäthylen) bereits in 2 bis 3 cm Abstand von der Quelle unter die thermische Neutronenflußdichte/59/, so daß der thermische Neutronenfluß am Ort der Probe tatsächlich stark überwiegt.

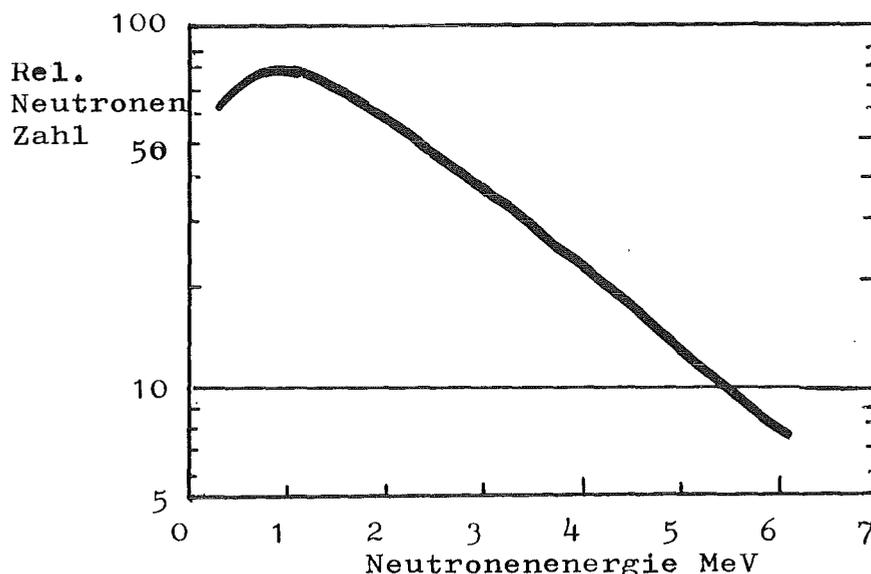
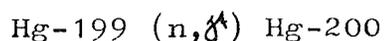


Abbildung 2

Neutronenspektrum des Cf-252/55/

Zunächst war zu untersuchen, ob mit der gewählten Versuchsanordnung überhaupt signifikante Gammalinien des Quecksilbers zu erhalten sind. Dazu wurden 23,2 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in salpetersaurer Lösung in einer 250 ml Polyäthylenflasche im Abstand von 6 cm von der Californium-252 Quelle in den Wasserbehälter gehängt, und die Probe 60 min bestrahlt. Bei der Bestrahlung von Quecksilber natürlicher Isotopenzusammensetzung mit thermischen Neutronen sind 94% der Einfänge auf die Kernreaktion :



zurückzuführen/62/ infolge des sehr hohen Einfangquerschnittes von 2500 barn und der relativ großen Isotopenhäufigkeit des Hg-199 von 16,84% .

Für die Quecksilberbestimmung mit prompter Gammastrahlung eignet sich (bei Abwesenheit von Störelementen) am besten die 5,967 MeV Gammalinie des Hg-200, die neben anderen prompten Gammalinien mit einer Emissionswahrscheinlichkeit von 15,5% hervortritt.

Das von einer Probe aufgenommene Spektrum der prompten Gammastrahlen zeigt Abbildung 3/3; Abbildung 3/1 zum Vergleich das Spektrum, das ohne Probe zur Ermittlung des Untergrundes aufgenommen wurde. Für eine Eichkurve wurden Proben mit verschiedenem Quecksilbergehalt unter sonst gleichen Bedingungen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben, die Eichgerade zeigt Abbildung 4.

Die Frage, ob mit Hilfe einer Cf-Quelle und Messung der prompten Gammastrahlung auch kleine Mengen Quecksilber, wie sie im biologischen Material vorkommen, also Konzentrationen im ppm-Bereich, noch erfaßt und bestimmt werden können, läßt sich mit Hilfe folgender Überlegungen lösen.

Die Anzahl der prompten Gammaquanten einer bestimmten Menge Quecksilber läßt sich nach Gleichung (II) berechnen. Die thermische Neutronenflußdichte der 1 mg Cf-Quelle beträgt unter den gegebenen Versuchsbedingungen $5 \cdot 10^6$ Neutronen $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$. Eine Flußdepression innerhalb der Probe braucht nicht berück-

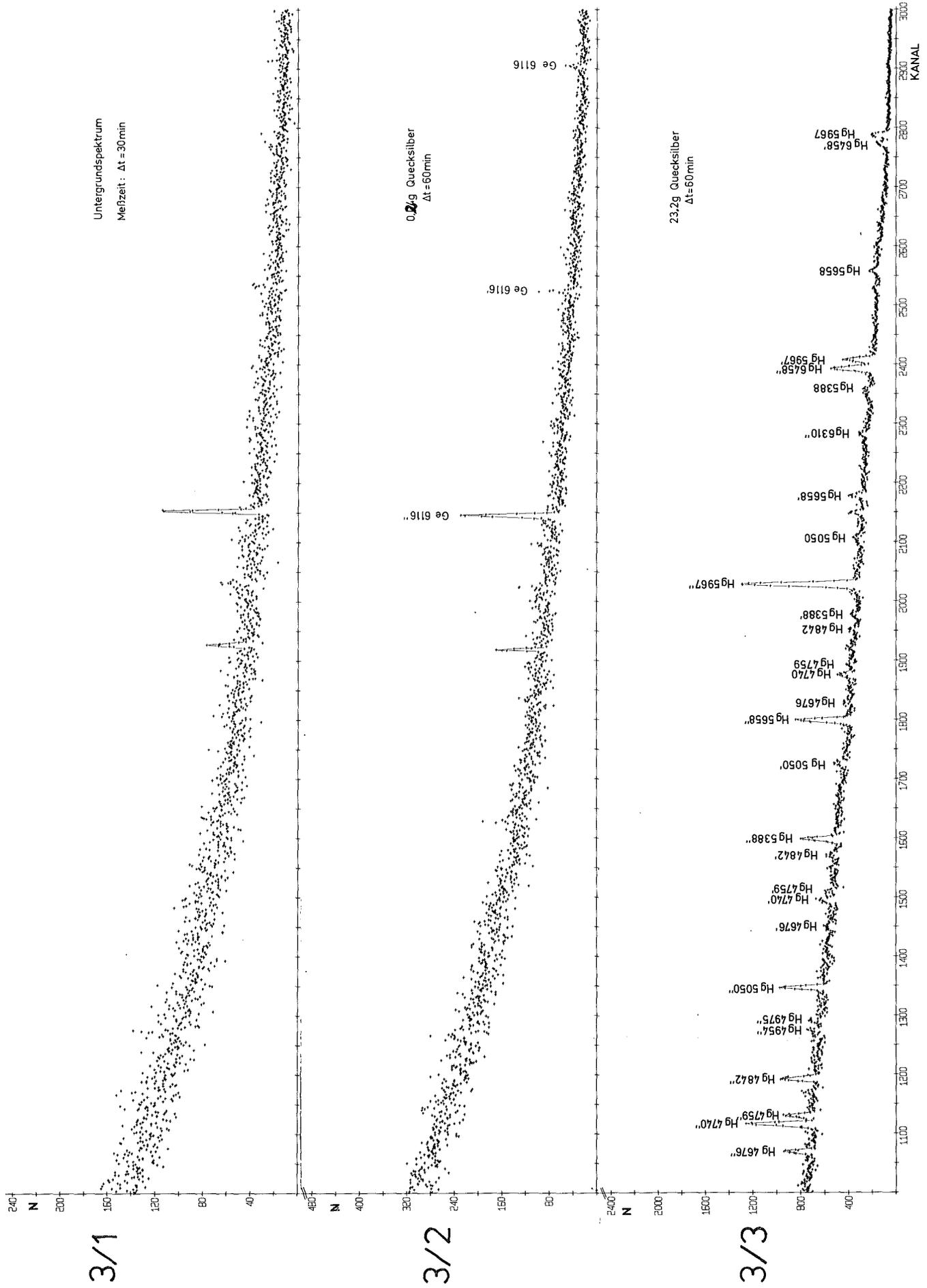


Abb.: 3 Einfanggamma-Spektren

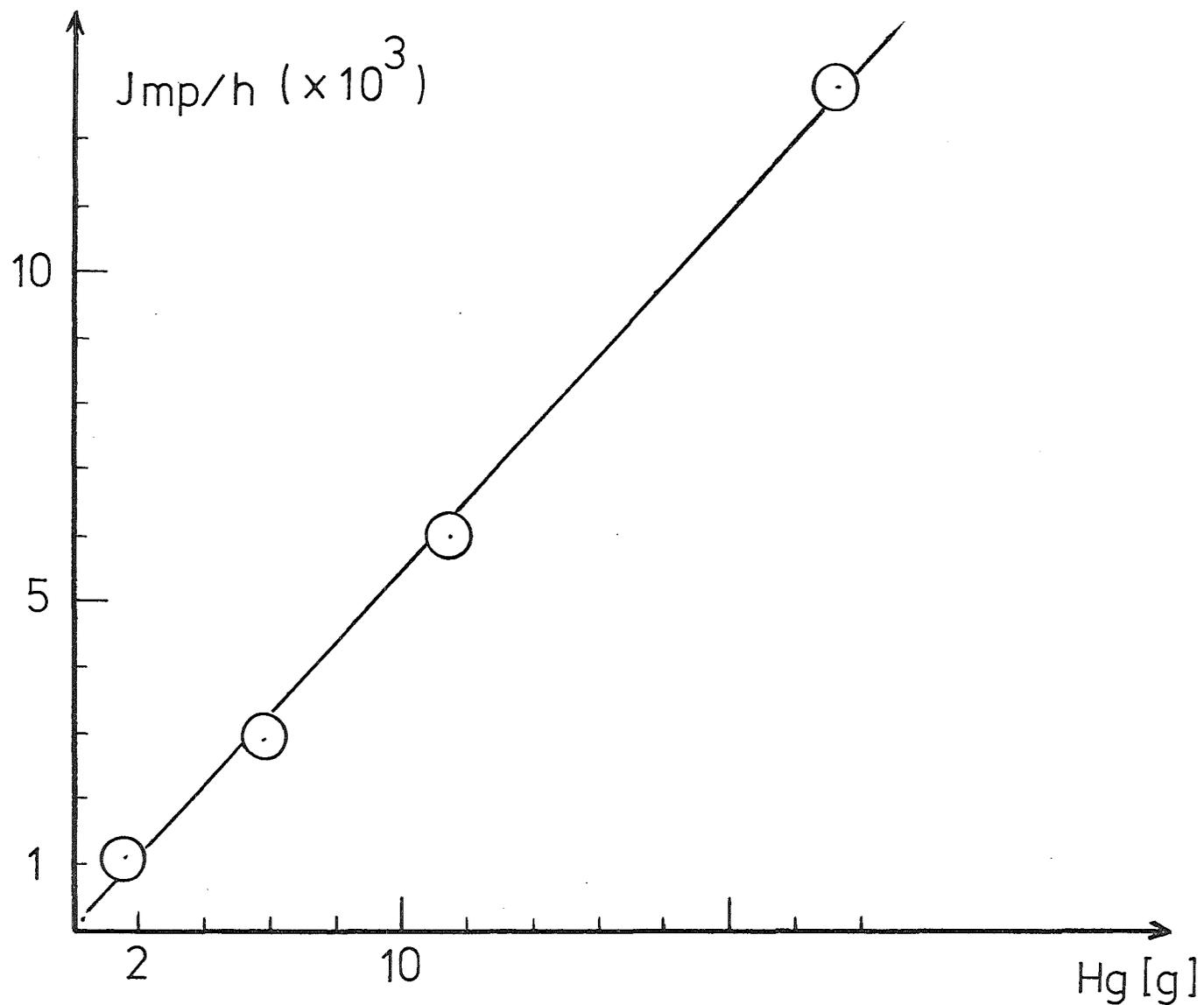


Abb. 4 Gemessene Impulsrate der prompten Neutroneneinfanggammastrahlung in Abhängigkeit von der eingesetzten Hg-Menge (Cf-252 als Neutronenquelle)

sichtig zu werden, da durch so geringe Mengen Quecksilber und biologische Matrix keine Schwächung des Flusses eintritt. Wählt man zur Messung den prompten 5,967 MeV Gammapeak aus und nimmt man eine Quecksilberkonzentration von 1 mg pro Liter an, so folgt aus Gleichung (II) :

$$\begin{aligned} A_{5,967} &= N \cdot \Phi \cdot G \quad (0,155) \\ &= \frac{6 \cdot 10^{23}}{2 \cdot 10^2} \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^6 \cdot 3,72 \cdot 10^{-22} \cdot 1,55 \cdot 10^{-1} \\ &= \underline{865 \text{ Gammquanten/sec}} \end{aligned}$$

Diese Zahl wird natürlich nicht vom Detektor registriert, da die tatsächliche Peakzählrate außerdem von der Detektorempfindlichkeit, dem Geometriefaktor G und dem Schwächungskoeffizienten B für den Gammaquant der Energie 5,967 MeV abhängt.

Die wahre Peakzählrate p_k ist demnach :

$$P_k = A_{5,967} \cdot G \cdot B \cdot \epsilon_d$$

ϵ_d = Detektorempfindlichkeit = 0,01

G = Geometriefaktor = $\frac{\text{Detektoroberfläche}}{4 \pi r^2} = 1,1 \cdot 10^{-3}$

B = Schwächungskoeffizient für = 0,33

r = Abstand Probe - Detektor

Daraus errechnet sich die wahre Peakzählrate:

$$\begin{aligned} P_k &= 865 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} \cdot 3,3 \cdot 10^{-1} \\ &= \underline{3,1 \cdot 10^{-3} \text{ Quanten/sec}} \end{aligned}$$

und bei einer Meßzeit von einer Stunde (=3600 sec) eine Peakzählrate von 12 Quanten.

Da die Untergrundzählrate für das 5,967 MeV Gebiet jedoch 2000 Impulse/Stunde beträgt, können Quecksilberkonzentrationen im ppm-Bereich unter diesen gegebenen Bedingungen nicht mehr nachgewiesen werden. Durch eine Verlängerung der Meßzeit ließe

sich eine Verbesserung erzielen, allerdings auf Kosten der Schnelligkeit der Methode.

Die kleinstmögliche, unter den beschriebenen Versuchsbedingungen noch nachweisbare Quecksilbermenge läßt sich durch die Annahme berechnen, daß 3 Sigma der Untergrundzählrate erkannt werden können. Um dies zu überprüfen, wurden 0,24 g Quecksilber, gelöst in 250 ml verdünnter Salpetersäure, bestrahlt und die prompten Gammastrahlen 60 min gemessen. Abbildung 3/2 zeigt das dabei erhaltene Spektrum.

Tabelle 4

Hg ²⁺ (g)	Impulse/Stunde
23,2	12 800
11,4	5 960
5,9	2 900
1,6	1 080
0,2	170
Untergrund	2 000
(3 Sigma)	135

Integration der Peakfläche des 5,967 MeV Peaks bei verschiedenen Hg-Mengen

Die Messungen und Abschätzungen lassen klar erkennen, daß die Bestimmung von Quecksilber in biologischem Material durch Auswertung der prompten Gammastrahlung und Verwendung einer beweglichen Californium-252 Quelle nicht möglich ist, da die im biologischen Material vorkommenden Quecksilbermengen zu gering sind, um meßbare Ergebnisse zu liefern. Unter Umständen gelänge es, die hohe Untergrundstrahlung durch aufwendigere Methoden, wie beispielsweise der Koinzidenztechnik, wirksam zu unterdrücken, was wiederum einen erheblichen Aufwand bedingen würde. Dies sollte jedoch gerade durch die prompt-Gammamethode vermieden werden.

Es zeigte sich, daß die Erwartungen, die an die Analyse-
methode durch Messung der prompten Gammastrahlung gestellt
wurden, nicht realisierbar sind. Im Vergleich zur normalen
Aktivierungsanalyse überwiegen die Nachteile eindeutig: die
Empfindlichkeit ist zu klein und die Meßzeiten sind zu lang.

Es soll noch untersucht werden, wenn statt der Californiumquelle
Reaktorneutronen für die prompte (n,γ) Analyse verwendet werden.
Ein höherer Neutronenfluß bewirkt nach Gleichung(II) bei sonst
gleichen Voraussetzungen eine höhere Zahl von Gammaquanten, wo-
durch die Nachweisempfindlichkeit besser wird.

Grundlage der Abschätzung ist die Arbeit von U.Fanger et. al./60/
die den Wolframgehalt von natürlichen Gesteinsproben aus
Scheelitlagerstätten mit Hilfe der prompten Gammastrahlung be-
stimmt haben. Wolfram und Quecksilber besitzen intensive prompte
Gammalinien im gleichen Energiebereich, was eine Übertragung
der für Wolfram geltenden Bedingungen auf Quecksilber ermög-
licht.

Eine Scheelitprobe von 9 g in einem Polyäthylenbehälter mit
 $4,5 \text{ cm}^3$ Inhalt wurde einem thermischen Neutronenfluß von
 $10^8 \text{ Neutronen} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ausgesetzt. Als Neutronenquelle diente
der C-2 Kanal des Karlsruher FR 2 Reaktors. Zur Reduktion von
Gammaquanten und schnellen Neutronen aus dem Reaktor wurde ein
20 cm langes Bi-Filter verwendet und zur Gammamessung ein Ge(Li)-
Detektor.

Eine dieser Proben hatte einen Wolframgehalt von $0,75\% = 67 \text{ mg}$.
Das Spektrum dieser Probe zeigt Abbildung 5; die Peakzählrate
betrug 1200 Impulse pro Stunde bei einer Meßzeit von 22,5 Stunden.

Tabelle 5

	E_{γ}	Emissions- wahrschein- lichkeit	σ
W	6,190 MeV	4,4%	18,5 barn
Hg	5,967 MeV	15,5%	372,0 barn

Intensive prompte Gammalinien der Elemente Wolfram und Queck-
silber (im Energiebereich 5,9 - 6,2 MeV)

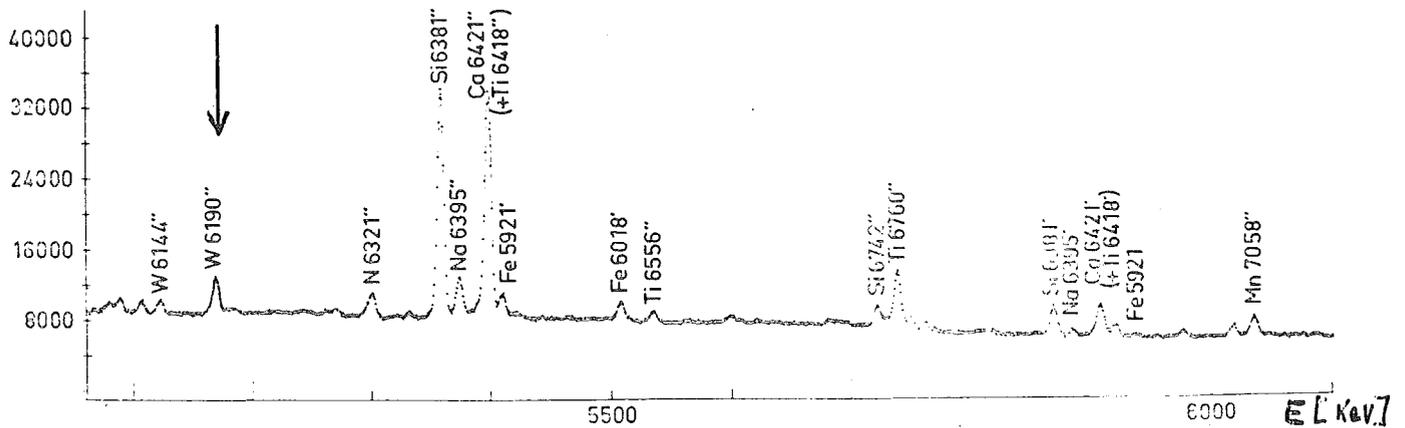


Abb. 5 Gammapektrum einer Scheelitprobe /60/

Für eine Übertragung der Verhältnisse auf Quecksilber kann man nun folgende Annahme machen: Eine Peakzählrate von 130 Impulsen pro Stunde ist sicherlich noch gut zu erkennen und auszuwerten; dies entspräche einem Wolframgehalt von 0,08% oder 8 mg in einer 9 g Scheelitprobe. Fragt man sich nun, welche kleinste Menge Quecksilber in einer biologischen Probe unter sonst gleichen Bedingungen erfaßt werden kann, so muß man von folgendem Ansatz ausgehen: Die Peakzählrate p_k , die von einem Element a durch Bestrahlung bei der thermischen Neutronenflußdichte Φ in der Probe mit dem Volumen V ausgeht, berechnet sich nach:

$$p_k = \epsilon_p \frac{\sum a \cdot \Phi \cdot V}{4 \pi r^2}$$

Hierin bedeuten ϵ_p die energieabhängige Detektoransprechwahrscheinlichkeit und $\sum a$ der makroskopische Wirkungsquerschnitt des Elements a. Bei identischen Bestrahlungsbedingungen verändern sich ϵ_p , Φ , r und V nicht, so daß man (immer unter der Annahme, daß 0,08% Wolframgehalt noch gut im Spektrum sichtbar sind) die Zahl der in einer 9 g Probe noch nachweisbaren Quecksilberatome N_{Hg} nach folgendem Ansatz berechnen kann:

$$\begin{aligned} N_{\text{Hg}} &= \frac{\sum W \cdot 10^{-3} \cdot 4,4 \cdot L}{\sum \text{Hg} \cdot A_W \cdot 15,5} \\ &= \frac{18,5 \cdot 10^{-3} \cdot 4,4 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{372 \cdot 185 \cdot 15,5} \\ &= \underline{\underline{4,5 \cdot 10^{16}}} \end{aligned}$$

L = Loschmidtzahl

A_W = Atommasse des Wolframs

$\sum W$ = 18,5 b

$\sum \text{Hg}$ = 372 b

$4,5 \cdot 10^{16}$ Quecksilberatome sind also unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen wie bei der Wolframprobe noch erfaßbar. Dies entspricht einer Menge von $15 \mu\text{g}$ oder, bei einer 9 g Fischprobe, 1,6 ppm. (Aus reaktorsicherheitstechnischen Gründen wurde die Eichung mit Wolfram durchgeführt).

Aus dieser Rechnung scheint zunächst hervorzugehen, daß es mit Hilfe von Reaktorneutronen möglich ist, Quecksilbermengen im ppm-Bereich über die prompte Neutroneneinfanggammastrahlung zu erfassen. Im Vergleich zur Californium-252 Quelle läßt sich eine Erniedrigung der Erfassungsgrenze erzielen, allerdings nur bei Verwendung großer Probenmengen. Gegen dieses Verfahren sprechen jedoch die lange Meßzeit von 20 Stunden und mehr je Probe, die großen Probenmengen und der erhebliche Aufwand, der wegen eines kleinen Empfindlichkeitsvorteils erforderlich ist.

Es läßt sich also auf Grund der Untersuchungen und Überlegungen feststellen, daß Quecksilberbestimmungen mit Hilfe der prompten Gammastrahlung zwar möglich, jedoch im Vergleich mit der gewöhnlichen Aktivierungsanalyse zu aufwendig und zu unempfindlich sind.

3. Vergleich der Methoden bezüglich ihrer Verwendbarkeit für Quecksilberspurenbestimmung in biologischem Material

Von den vorstehend genannten, auf dem Gebiet der Spurenanalyse anwendbaren Nachweis- und Bestimmungsmethoden werden im allgemeinen vier Verfahren für die Erfassung von Quecksilber benutzt. Außer der Aktivierungsanalyse sind dies: die Photometrie, die flammenlose Atomabsorptionsspektrophotometrie/50,51/ und die Polarographie. Bei jedem dieser Verfahren muß das Analysenmaterial vorher aufgeschlossen und die Quecksilberverbindung in anorganische überführt werden.

Die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen ist weniger ein Meß- als ein Aufschlußproblem. Auch bei der Aktivierungsanalyse mit Hilfe der verzögerten Gammastrahlung muß die Probe nach der Aktivierung aufgeschlossen werden; dies bedeutet einen nicht unerheblichen Zeitaufwand, wobei zu erwähnen ist, daß bei der Aktivierungsanalyse ein Einschleppen von Quecksilber durch Reagentien nach der Aktivierung ohne Bedeutung ist, da diese inaktiv sind. Von den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Mineralisierungsverfahren seien zwei herausgegriffen/52/:

Beim Heißluftaufschluß wird das organische Material, z.B. Fischgewebe mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure ca. eine Stunde lang im Kjeldahlkolben am Rückflußkühler gekocht bis eine klare Lösung entstanden ist.

Beim Warmluftaufschluß nach Elmer/53/ wird das Untersuchungsmaterial in einem geschlossenen Erlenmeyerkolben bei nur 50° C auf dem Wasserbad oder in einem Trockenschrank unter Schwefelsäurezusatz ca. 12 Stunden lang erwärmt.

Beide Verfahren liefern gut übereinstimmende Ergebnisse. Ihre Anwendung richtet sich in erster Linie nach dem vorgesehenen Analysenverfahren. Bei der photometrischen Dithizonmethode ist der Heißluftaufschluß vorzuziehen, da für die Photometrie eine klare Aufschlußlösung erforderlich ist. Dies gilt auch für die Polarographie.

Beim Warmluftaufschluß bleibt Kohlenstoff ungelöst. Die Lösung ist daher dunkel gefärbt, was jedoch bei der flammenlosen Atomabsorptionsspektrophotometrie nicht stört/53/. Bei der AAS wird das in schwefelsaurer Lösung vorliegende Quecksilber mit Kaliumpermanganat in das zweiwertige Ion überführt. Der Überschuß an Oxidationsmitteln wird durch Hydroxylaminhydrochlorid entfernt und anschließend das Quecksilber durch Zinn-II-chlorid zur elementaren Form reduziert. Durch einen in einem geschlossenen System kreisenden Luftstrom wird das Quecksilber verdampft und durch eine Küvette geleitet. Die von einer Quecksilberlampe ausgehende Strahlung wird durch den in der Durchflußküvette befindlichen Quecksilberdampf bei 253,6 nm absorbiert. Die Abschwächung der Strahlung wird in einer Photozelle gemessen. Die flammenlose AAS bietet gegenüber der photometrischen Methode eine höhere Empfindlichkeit. Schwierigkeiten können allerdings bei stark fetthaltigen Proben wie z.B. Thunfischkonserven in Öl, auftreten, da aromatische und halogenierte Kohlenwasserstoffe bei der genannten Wellenlänge ebenfalls Strahlung absorbieren und Quecksilber vortäuschen können. Hier ist es von Vorteil, die Fleischstücke vor dem Homogenisieren mit einem Zellstofftuch abzutupfen oder das anhaftende Fett mit einem Gemisch aus Äther und Spiritus abzuspülen. Für eine Bestimmung werden 2 g Fisch und 100 ml Säuremischung benötigt.

Bei der inverspolarographischen Bestimmung von Quecksilber mit Kohleelektroden wird die aufgeschlossene Probe mit Hilfe moderner polarographischer Analysenapparaturen (Polar cord E 506) analysiert. Die Dauer einer Analyse liegt bei ca. 20 min. Die Bestimmungsgrenze wird mit 0,01 ppm angegeben/64/

Auch bei den üblichen aktivierungsanalytischen Verfahren muß das biologische Material im Anschluß an die Bestrahlung aufgeschlossen werden, was mehr oder weniger zeitaufwendig ist. Da es sich, wie dargelegt, gezeigt hat, daß die prompte Gammaaktivierungsanalyse zu unempfindlich ist, war nun das Ziel, eine Methode für die verzögerte Gammaaktivierungsanalyse mit wesentlich vereinfachtem Aufschluß zu entwickeln.

4. Entwicklung des neuen Verfahrens

Bei allen aktivierungsanalytischen Verfahren wird das organische Material nach der Bestrahlung naß verascht und das darin enthaltene Quecksilber auf verschiedenen Wegen isoliert. Danach erfolgt in den meisten Fällen noch die Anfertigung des Meßpräparates. Der Aufschluß und die Trennoperationen müssen oft mehrmals wiederholt werden, um eine vollständige Trennung von anderen Elementen zu erreichen, und benötigen daher relativ viel Zeit. Da die Aktivierungsanalyse unter anderen den Vorteil besitzt, eine direkte Bestrahlung der Proben ohne jegliche Vorbehandlung zu gestatten, wäre es am günstigsten, wenn nach der Aktivierung die Probe direkt und zerstörungsfrei gemessen werden könnte. Im Falle des Quecksilbers ist dies aus bereits erwähnten Gründen nicht möglich, doch besteht eine Verbesserungsmöglichkeit des Verfahrens in der Vereinfachung und vor allem Beschleunigung der Abtrennung des Quecksilbers von der organischen Matrixsubstanz.

Für eine schnelle Ausführung von Quecksilberbestimmungen in biologischem Material mit Hilfe der Aktivierungsanalyse eignet sich die von Kosta und Byrne/23/ vorgeschlagene Methode am besten. Sie basiert auf der vollständigen Verflüchtigung des Quecksilbers während des trockenen Veraschens der bestrahlten organischen Substanz. Die dabei entstehenden flüchtigen Verbindungen werden von einem Luftstrom über ein erhitztes Platinnetz geleitet und durch Zugabe von reinem Sauerstoff vollständig zu CO_2 und H_2O verbrannt. Nach Angaben der Autoren soll die Abtrennung des Quecksilbers von den übrigen flüchtigen

Aktivitäten durch ein Filter aus versilberter Quarzwolle erfolgen, wobei das Quecksilber diesen Filter als einziges Element passiert. Anschließend wird es auf einem Stück Selenpapier absorbiert/33/. Die Absorption erfolgt nahezu quantitativ und die Quecksilberaktivität soll radiochemisch rein erhalten werden. Nach der etwa 10 bis 15 Minuten dauernden Veraschung wird das Selenpapier aus der Apparatur gezogen und direkt gemessen.

Zur Bestimmung des Quecksilbers eignen sich Hg-197 und Hg-203, wobei ~~sich das~~ Hg-197 wegen des großen Einfangquerschnitts des Hg-196 auszeichnet. Der Nachteil der geringen Isotopenhäufigkeit ~~des~~ Hg-196 von nur 0,146% und der niederenergetischen Gammastrahlung von 77 keV des Hg-197 gleicht sich durch den Vorteil einer wesentlich kürzeren Halbwertszeit des Hg-197 von 65 Stunden gegenüber der von 47 Tagen des Hg-203 aus. Die bei einer langen Halbwertszeit erforderlichen längeren Bestrahlungszeiten erhöhen die Radiolyseeffekte in den biologischen Proben, was zu einem unerwünscht hohen Druckaufbau in den Ampullen führt und somit eine Bestimmung auf der Grundlage des Hg-203, trotz dessen höherenergetischen Gammastrahlung von 280 keV und der großen Isotopenhäufigkeit von 29,8% des Hg-202, nicht ratsam erscheinen läßt. Das Analysenverfahren wurde deshalb auf Basis der Messung des Hg-197 entwickelt.

Bei der von Kosta und Byrne angegebenen Methode dient fein verteiltes Selen dazu, das Quecksilber aufzufangen. Es hat sich nun bei der Untersuchung von biologischen Proben nach diesem Verfahren und mit der von den Autoren benutzten Apparatur (Abb. 6a, 6b), vor allem dann, wenn das Material mehr Selen als Quecksilber enthielt, gezeigt, daß die auf dem Selenpapier aufgefangene Quecksilberaktivität nicht radiochemisch rein war, sondern stets von einer Fremdaktivität begleitet wurde. Die Analyseergebnisse, die mit dieser Methode von dem NBS Standard 1577 erhalten wurden, lagen alle 50 bis 100% höher als angegeben wurde. Auch bei biologischem Material, das weniger Selen als Quecksilber enthielt, wie der NBS Standard 1571 "Orchard Leaves", wurden zu hohe Analyseergebnisse ge-

funden. Die Fremdaktivität wurde als Selen-75 ermittelt. Da es immer mit Nachteilen verbunden ist, wenn eine sehr schwach energetische Strahlung, wie die 77 keV Gammastrahlung des Hg-197, von Linien höherer Energie überlagert wird, kam es darauf an, diese Fremdaktivität zu eliminieren, um die Nachweisempfindlichkeit der Methode zu verbessern. Es ist trotz des hohen Energieauflösungsvermögens eines Ge(Li)-Detektors nicht möglich, unter diesen Verhältnissen die sehr geringe Quecksilberaktivität selektiv zu bestimmen. Bei einem Gemisch von verschiedenen Aktivitäten unterschiedlicher Energien läßt sich im allgemeinen die Linie mit der höchsten Gammaenergie gut bestimmen, während es jedoch immer ungünstig ist, eine niederenergetische Gammastrahlung, die von der Comptonstrahlung einer oder mehrerer höherenergetischen Linien überlagert wird, zu messen. Zudem besitzt Selen-75 bei 66 keV selbst eine Gammalinie, die zwar nur 1% Emissionswahrscheinlichkeit hat, sich aber bei hohem Selenüberschuß durchaus störend bemerkbar macht.

Aus den Aktivierungsdaten des Hg-196 und des Se-74 geht hervor, daß das Selen bei gegebenen Bedingungen wesentlich weniger aktiviert wird als das Quecksilber. Bei Proben mit hohem Selenüberschuß hat sich dieser störende Einfluß dennoch bemerkbar gemacht, und da es nicht auszuschließen ist, daß die untersuchten verschiedensten Proben Selen enthalten, konnte das zeitsparende Verbrennungsverfahren nur dann zufriedenstellend angewendet werden, wenn es gelang, das Quecksilber radiochemisch rein abzutrennen. Die Verwendung von Selen als Absorbermaterial für Quecksilber ist hierfür nicht empfehlenswert.

Andererseits verspricht aber die Methode des trockenen Veraschens, wie sie hier beschrieben wurde, im Vergleich zu den übrigen bekannten Verfahren ein rasches Verarbeiten von Proben, so daß an Stelle des Selens als Auffangmaterial für Quecksilber ein anderes geeigneteres Material gefunden werden mußte, um die dem Aktivierungsverfahren innewohnenden Vorteile voll nutzen zu können.

	Hg-196	Se-74
Isotopenhäufigkeit	0,146%	0,87%
Wirkungsquerschnitt	3092 barn	30 barn
T _{1/2}	65 h (Hg-197)	120 d (Se-75)
Emissionswahrscheinlichkeit(%)	68 keV: 36% 77 keV: 18%	66 keV: 1 % 120 keV: 16% 136 keV: 58% 264 keV: 58% 279 keV: 25%

Tabelle 5 n_γ Aktivierungsdaten der Nuklide Hg-196 und Se-74

Bei der trockenen Veraschung wird das organisch gebundene Quecksilber durch das entstehende Kohlenmonoxid zu metallischem Quecksilber reduziert/40/. Auf Grund der großen Affinität des Quecksilbers, sich mit Gold/34,35/ zu amalgamieren, wurde die Möglichkeit untersucht, den Quecksilberdampf mit fein verteiltem elementarem Gold aufzufangen. Da bei der Veraschung von organischen Substanzen Wasser entsteht, das sich an den kalten Stellen kondensieren würde, muß die Zone in der Apparatur, in der sich das Auffangmaterial für Quecksilber befindet, auf 120° C aufgeheizt werden, um trockene Meßpräparate zu erhalten. Der bei dieser Temperatur auftretende Dampfdruck des Quecksilbers in Goldamalgamen ist vernachlässigbar gering/35/. Für einen größtmöglichen Kontakt zwischen dem Quecksilberdampf und dem Gold sollte das Gold eine möglichst große Oberfläche besitzen, wofür Goldwolle am besten geeignet zu sein scheint. Da diese jedoch im Handel nicht zu bekommen war, wurde der Quecksilberdampf mit fein verteiltem, auf Quarzwolle frisch gefälltem Gold aufgefangen.

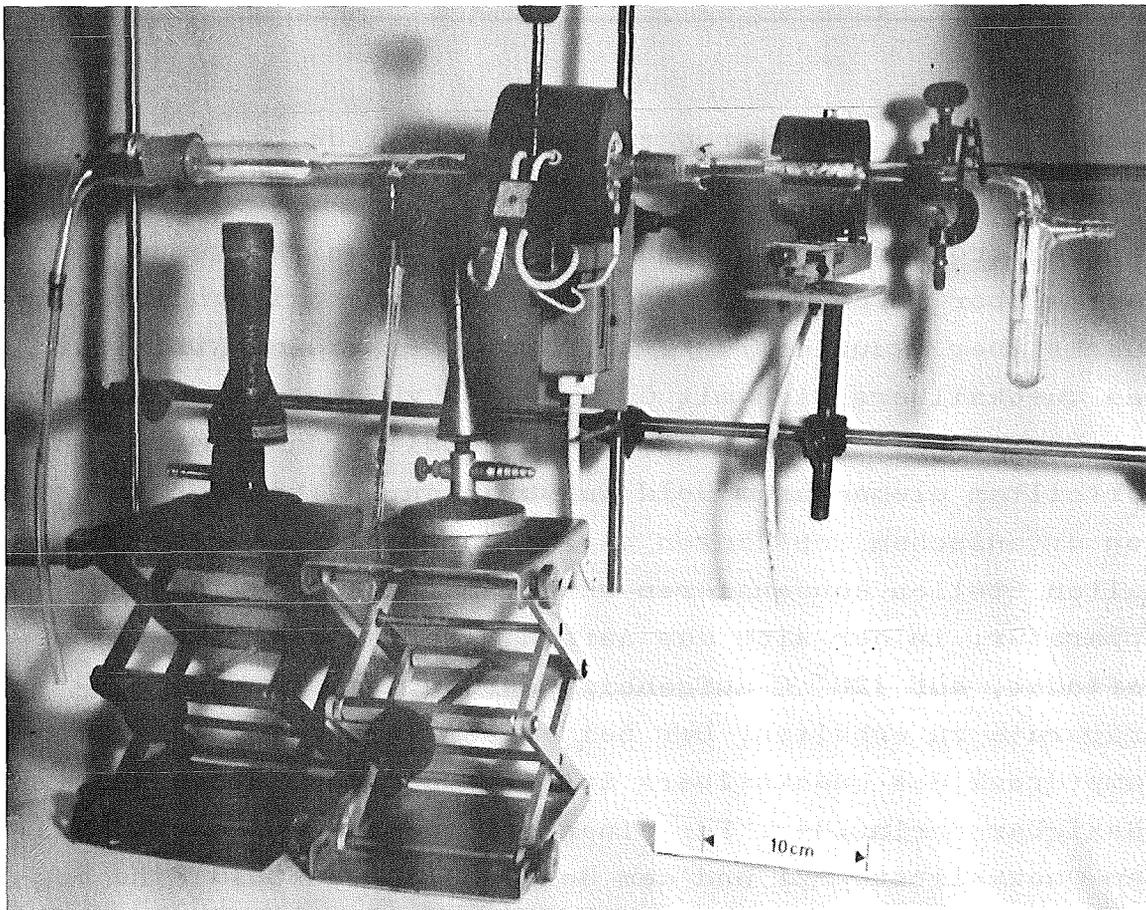
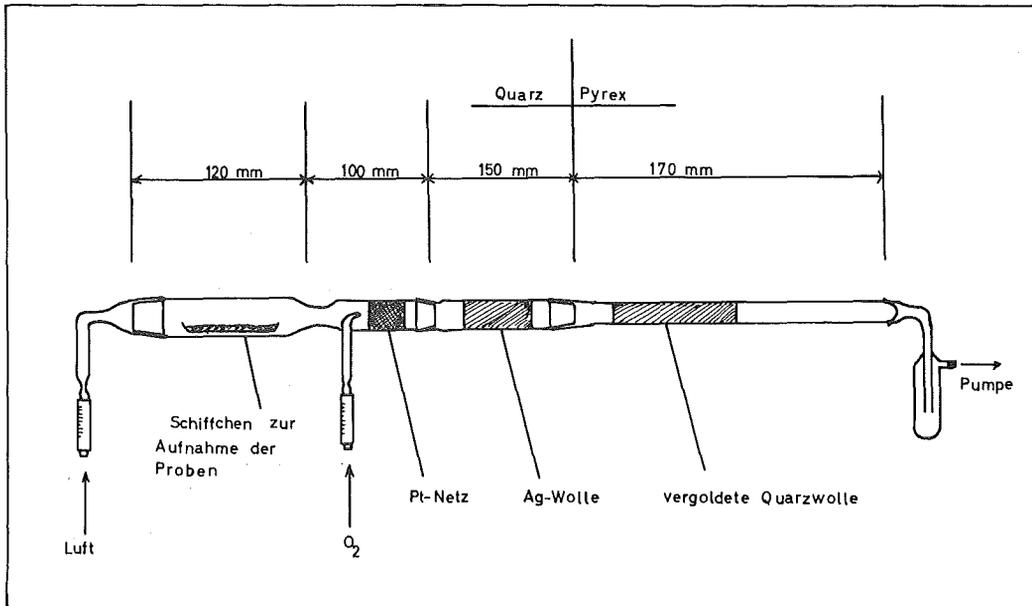


Abb. 6a/6b Veraschungsapparatur zur Abtrennung des Quecksilbers in Anlehnung an die von Kosta benutzte Anordnung/23/

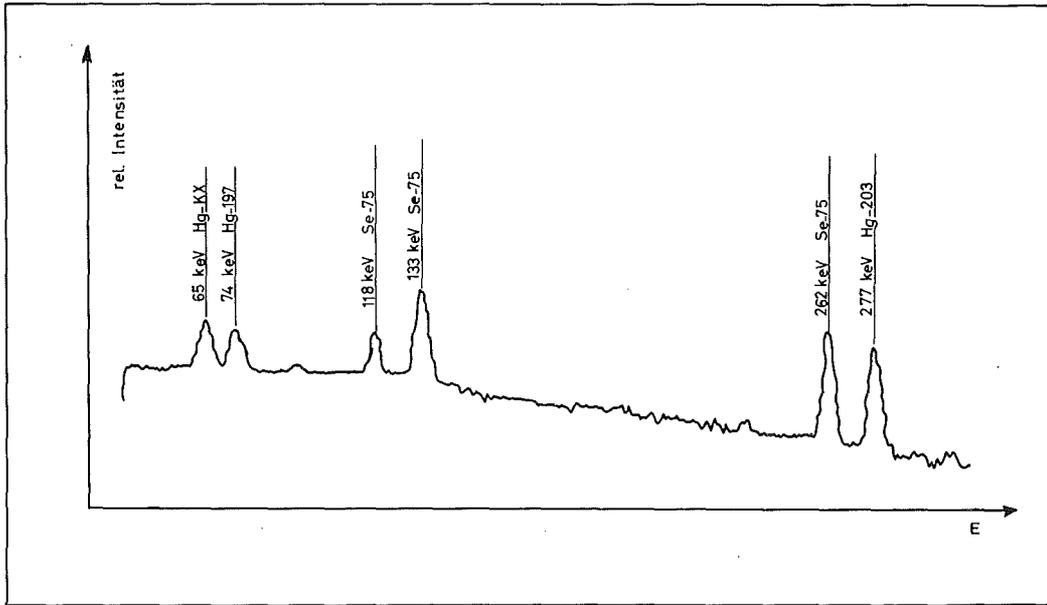


Abb. 7: Im Hg-Meßpräparat nach der von Kosta/23/empfohlenen Arbeitsweise vorgefundenes Gammastrahlenspektrum (NBS Standard Nr. 1571 Orchard Leaves)

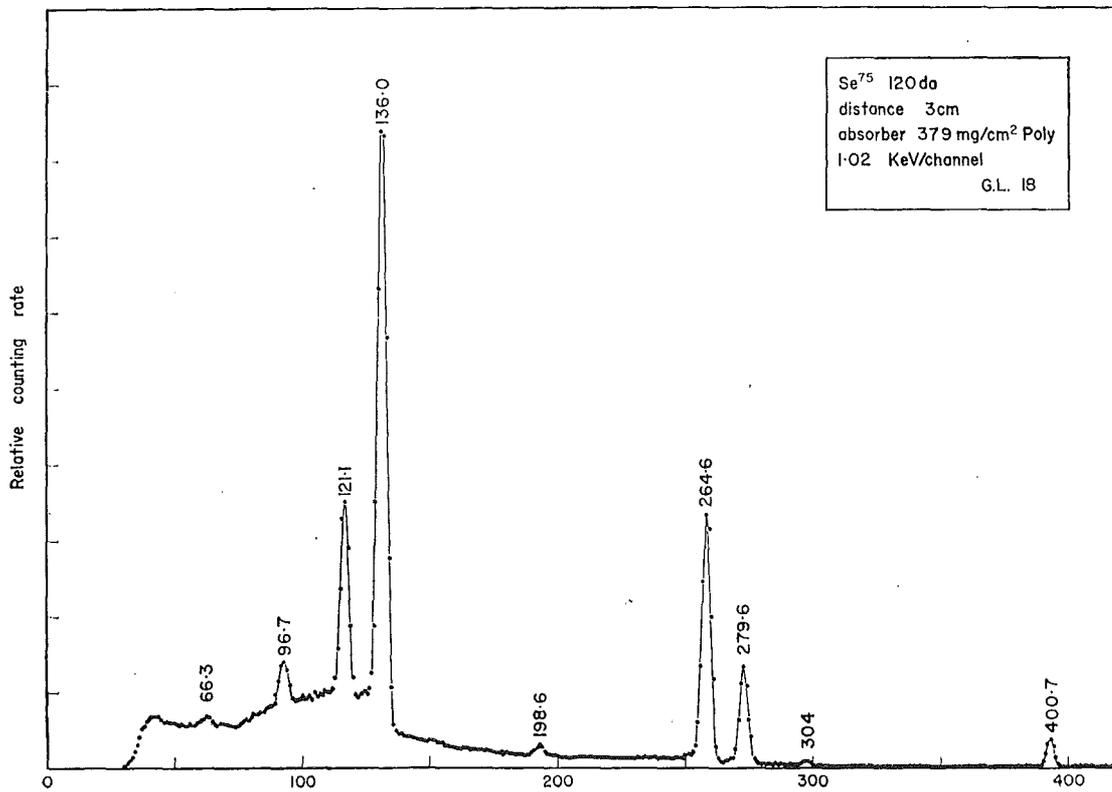


Abb. 8: Gammastrahlenspektrum des Selen-75 (nach/63/)

Mit diesem Absorbermaterial wurden Probeanalysen durchgeführt, wobei jeweils ca. 200 mg mit Hg-203 markierte organische Substanz verascht wurden. Es schlugen sich durchschnittlich 95% des eingesetzten radioaktiven Quecksilbers auf dem Gold nieder ($\sigma = 2\%$ bei $N = 5$).

Den Nachweis der Reproduzierbarkeit der Methode lieferten Probeanalysen mit steigenden Mengen an aktiviertem Quecksilber (11 bis 3260 ng). Abbildung 9 zeigt die gemessene Aktivität des Hg-197 in Abhängigkeit von der eingesetzten Quecksilbermenge. Die Nachweisgrenze liegt bei Verwendung einer 200 mg Probe bei $4 \cdot 10^{-10}$ g Quecksilber.

eingesetzte Hg-Menge (ng)	Gemessene Aktivität (Imp/min)
11	362
42	1319
94	2899
140	4133
213	6017
358	10375
518	14824
1885	30179
3260	50369

Tabelle 6

Für die Brauchbarkeit des Verfahrens entscheidend ist die Abwesenheit von Selen. Dazu wurde wieder der selenhaltige NBS Standard 1571 (Orchard Leaves) aktiviert und mit der beschriebenen Methode analysiert. Die Analysenwerte stimmen gut mit denen vom NBS angegebenen Quecksilberkonzentrationen überein (Tabelle 8) und die Spektren zeigen ausschließlich Quecksilberaktivität (Abbildung 10).

Um auch auszuschließen, daß andere flüchtige Elemente wie Arsen, Antimon, Brom und Tellur unter den gewählten Bedingungen störend wirken, wurden Veraschungen nach der beschriebenen

Tabelle 7

Probeanalysen: ca. 200 mg Zellulose wurden mit jeweils 2 g mit Hg-203 markiertem Quecksilber verascht
Dauer der Analyse: 15 min
Durchschnittliche Ausbeute: 95% des eingesetzten radioaktiven Quecksilbers

Art der Probe	Aktivität(Imp/min)	Ausbeute(%)
Standard 1	31 713	
Probe 1	29 222	92,1
Standard 2	31 713	
Probe 2	30 318	95,6
Standard 3	31 212	
Probe 3	29 527	94,6
Standard 4	31 212	
Probe 4	30 250	96,9
Standard 5	29 427	
Probe 5	27 433	93,2
		<hr/>
	Mittelwert:	94,48
	rel.Standardabweichung1	= 2,0 %

Methode mit jeweils aktiviertem Arsen(As-76), Antimon(Sb-124), Brom(Br-82) und Tellur(Te-127) durchgeführt. Die auf der Goldwolle nachgewiesenen Aktivitäten waren vernachlässigbar gering (unter 0,1%).

Ein Vergleich der Analysenwerte von biologischen Proben, die einmal nach der Methode von Sjöstrand und zum anderen nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten wurden, zeigt ebenfalls, daß das neue Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber geeignet ist. Von großem Vorteil ist hierbei der geringe Zeitaufwand von 10-15 Minuten für die Veraschung einer biologischen Probe gegenüber 4 bis 5 Stunden, wie sie für die Herstellung eines meßfertigen Präparates nach der Naßveraschungsmethode von Sjöstrand benötigt werden.

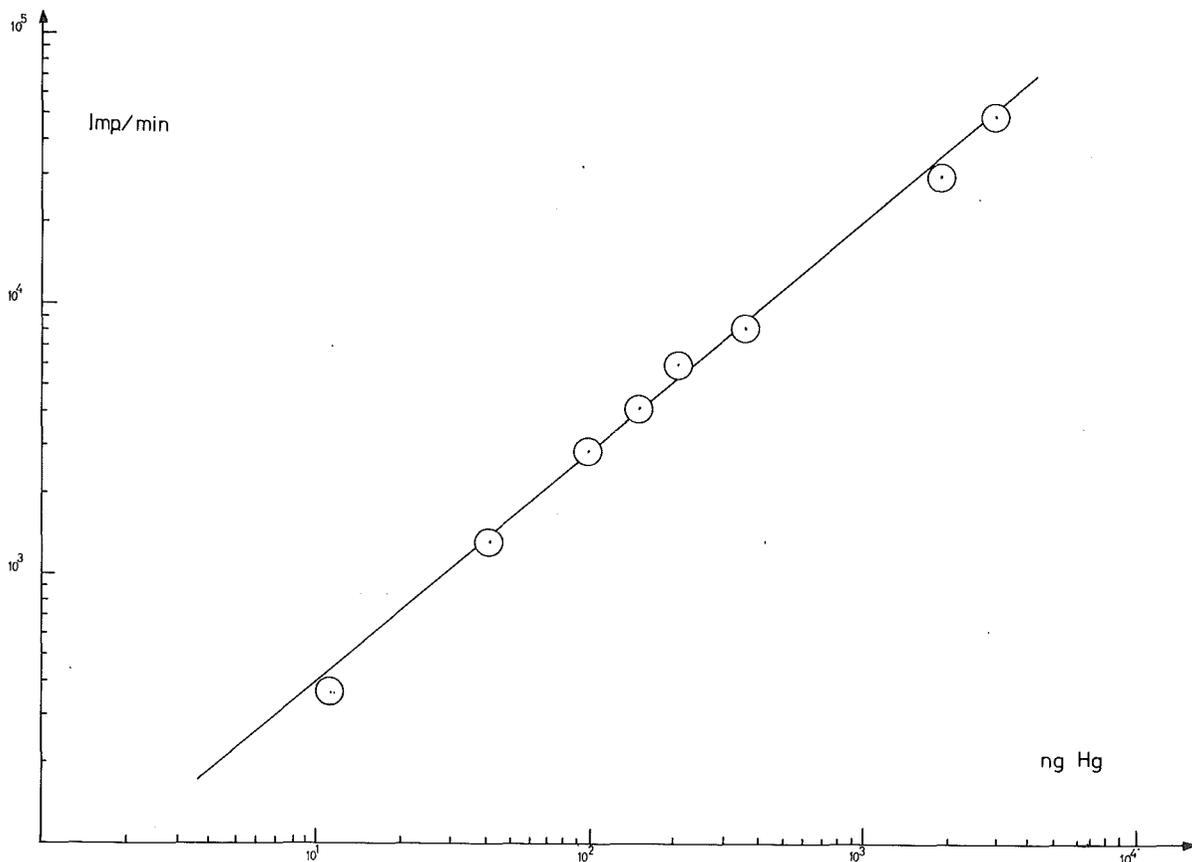


Abb. 9 Gemessene Hg-197 Aktivität in Abhängigkeit von der eingesetzten Quecksilbermenge

Tabelle 8

NBS Standard Nr. 1571 "Orchard Leaves"

Vom NBS angegebene Quecksilberkonzentration: $0,155 \pm 0,015$ ppm

Berechneter Mittelwert aus 17 Analysen: 0,152 ppm

1 Standardabweichung (N=17) : = $\pm 0,015$ ppm

Analysenergebnisse:

Lfd. Nr.	Hg-Gehalt(ppm)
1	0,151
2	0,135
3	0,158
4	0,143
5	0,153
6	0,131
7	0,132
8	0,177
9	0,140
10	0,172
11	0,144
12	0,138
13	0,152
14	0,164
15	0,161
16	0,168
17	0,170

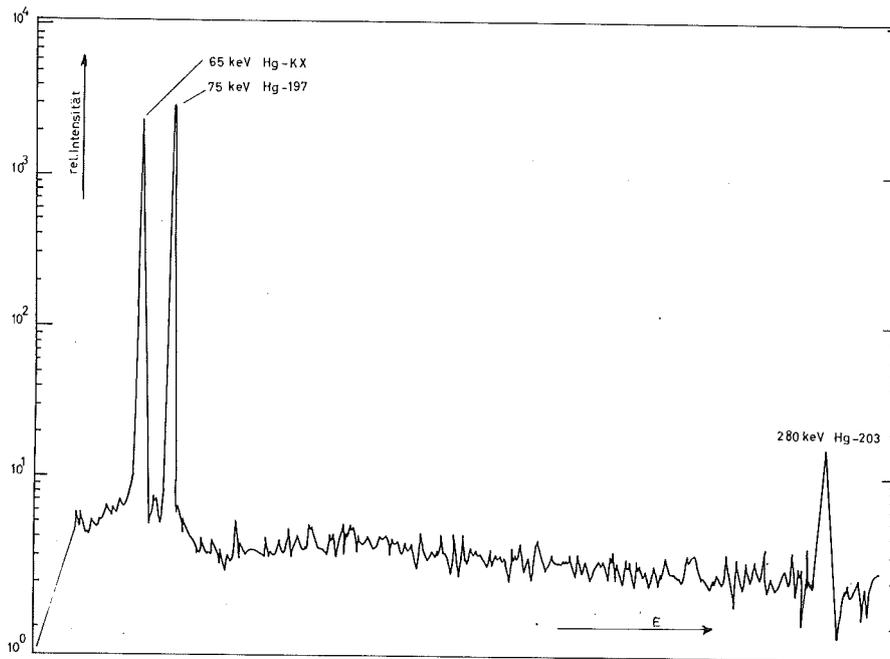


Abb. 10 Gammaspektrum der bei der Veraschung des bestrahlten NBS-Standards Nr. 1571 auf Gold aufgefangenen Hg-Aktivität

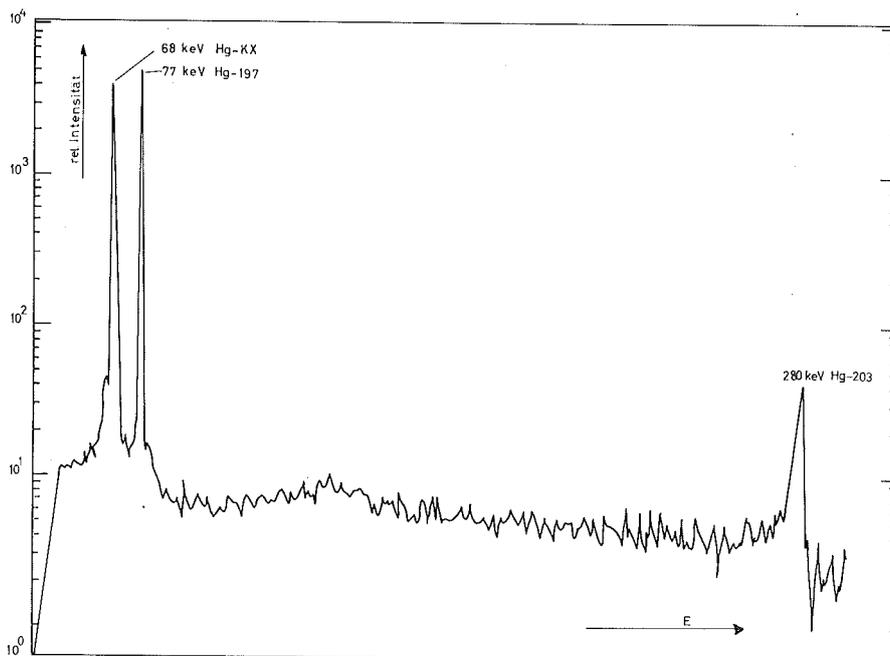


Abb. 11 Gammaspektrum der bei der Veraschung einer Fischprobe auf Gold aufgefangenen Hg-Aktivität

Ein weiteres Ergebnis, das die Zuverlässigkeit der neu entwickelten Methode dokumentiert, stellen die Analysenergebnisse der Parallelbestrahlungen von jeweils zwei, dem gleichen Fisch entnommenen Proben dar.

Art der Probe	Herkunft	Gef. Hg-Konz. in ppm	
Schleie	Neckar b. LB	0,18	0,21
Schleie	Monrepossee/LB	0,07	0,06
Barsch	Neckar b. LB	0,10	0,07
Barsch	Donau b. TUT	0,07	0,08
Döbel	Donau b. TUT	0,10	0,10
Döbel	Monrepossee/LB	0,06	0,04
Weißfisch	Monrepossee/LB	0,06	0,07

Tabelle 9 Ergebnisse der Parallelbestrahlung von jeweils zwei, dem gleichen Fisch entnommenen Proben

Die Bestrahlung der Proben erfolgte im Isotopenkanal des FR 2 . Die Neutronenflußdichte lag zwischen 1 und $2 \cdot 10^{13}$ Neutronen $\text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Selbst im Falle einer lokalen Flußdepression wird das Analysenergebnis nicht verfälscht, da bei jeder Bestrahlung zwei Standardproben mit genau bekanntem Quecksilbergehalt an gleicher Stelle wie die zu untersuchenden Substanzen mitbestrahlt werden, so daß sich Schwankungen in der Neutronenflußdichte sowohl auf die Probe als auch auf den Standard auswirken und somit stets berücksichtigt werden.

Die schwachenergetische Gammastrahlung von 77 keV des Hg-197 unterliegt in der Probe einer gewissen Selbstabschirmung. Durch Benutzung derselben äußeren Meßbedingungen (gleiche Geometrie, gleiche Wandstärke der Kapseln, gleiche Menge an Auffangmaterial) können jedoch vergleichende Messungen leicht durchgeführt werden.

Tabelle 10

Vergleich der Analyseergebnisse von Proben derselben Herkunft nach der Feuchtveraschungsmethode /24/ und der in dieser Arbeit entwickelten Trockenen Methode.

Art der Probe	Jahr der Probeentnahme	Gef. Hg-Konzentrationen in ppm	
		nach Feuchtveraschungsmethode von Sjöstrand /24/	nach Trockenveraschungsmethode
Bussardfeder	1940	1,0	1,1
Pfeilentenfeder	1931	2,1	3,1
Schleiereulenfeder	1916	3,0	2,9
Hirschfell	1935	0,8	1,0
Steinmarderfell	1912	11,7	13,4
Bisamrattenfell	1938	10,3	11,0

Neben thermischen Neutronen befinden sich in einem Reaktor noch epithermische und schnelle Neutronen, die ebenfalls durch Kernreaktionen Aktivität erzeugen. Die meisten Nuklide zeigen bei höherenergetischen Neutronen Resonanzstellen. Man bestimmt diesen Resonanzanteil durch Bestrahlung der Probe in Cadmium, wobei die thermischen Neutronen vom Cadmium absorbiert werden, so daß nur die schnellen Neutronen eine Aktivität hervorrufen. In günstigen Fällen läßt sich diese Tatsache für die Analyse ausnützen, dann nämlich, wenn nur das gesuchte Element Resonanzstellen aufweist, während die übrigen Elemente der mit Cadmium umhüllten Probe keine solche Aktivierungsresonanzen besitzen. Wie eigene Messungen im FR 2 gezeigt haben, besitzt Quecksilber jedoch kein merkliches Resonanzintegral.

4.1. Bewertung des neuen Verfahrens

Das beschriebene Verfahren zeichnet sich durch eine Reihe von Eigenschaften vor den bisherigen aus. Der Hauptvorteil besteht in der Tatsache, daß ohne einen naßchemischen Aufschluß des bestrahlten biologischen Materials das Quecksilber auf trockenem Wege schnell und radiochemisch rein abgetrennt werden kann. Damit wird der Zeitbedarf pro Analyse wesentlich verringert. Die Vorzüge der Aktivierungsanalyse wie hohe Nachweisempfindlichkeit, Selektivität, geringe Störanfälligkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit bleiben erhalten. Der materielle Aufwand für die Trennapparatur selbst ist gering.

Der Erfassungsbereich erstreckt sich von 11 Nanogramm bis 3,6 Mikrogramm Quecksilber, wobei die Eichkurve innerhalb dieser Grenzen linear verläuft. Bei höheren Konzentrationen ist die Proportionalität zwischen Quecksilbermenge und Peakzählrate nicht mehr streng gegeben, was aber auf das Verfahren keinen störenden Einfluß ausübt, da die im biologischen Material vorkommenden Quecksilbermengen (bei einer 200 mg Probe) im Nanogrammbereich liegen.

Die Bestimmungsgrenze dieses Verfahrens errechnet sich aus dem mittleren Blindwert. Wertet man eine Peakzählrate von

zwei Sigma des Blindwertes noch als ein Ereignis, so errechnet sich die kleinste erfaßbare Quecksilbermenge bei einer Neutronenflußdichte von 10^{13} Neutronen \cdot sec $^{-1}$ cm $^{-2}$ zu $4\cdot 10^{-10}$ g.

Fehler können auftreten einmal bei der Probennahme infolge inhomogener Verteilung des Spurenelements im biologischen Material und zum anderen bei der Messung der Probe. Durch eine standardisierte Meßanordnung kann die letztgenannte Fehlerquelle eliminiert werden. Eine Störung durch Fremdelemente liegt nicht vor. Im Gegensatz zu dem bisherigen Verfahren, bei welchem Selen zur Absorption des Quecksilbers verwendet wurde, wird das Quecksilber bei Verwendung von Gold als Absorbens nunmehr radiochemisch rein gewonnen.

In Tabelle 11 sind die Eigenschaften des neuen Verfahrens in Form einer Kurzübersicht noch einmal zusammengestellt. Tabelle 12 zeigt zum Vergleich die Eigenschaften der drei, für die Quecksilberbestimmung in biologischem Material üblicherweise verwendeten Analysenverfahren.

Eichbereich:	11 bis 3600 ng
Mittelwert des absorbierten Hg auf Gold:	94,48%
Rel. Standardabweichung (N=5):	2%
Mittlerer Blindwert (N=5):	51 Imp/min
Standardabweichung des Blindwertes:	3%
Nachweisgrenze für Hg (Neutronenflußdichte: 10^{13} nsec $^{-1}$ cm $^{-2}$):	$4\cdot 10^{-10}$ g

Tabelle 11

	Photometrie/48/	AAS/48/	neues aktiv.- anal.Verfahren
Bestimmungsgrenze für Hg in biol. Mat.	$7 \cdot 10^{-6}$ g	10^{-10} g	$4 \cdot 10^{-10}$ g
Probeneinwaage	5g	2-5g	200 mg
Naßaufschluß nötig	ja	ja	nein
Zeitaufwand pro Analyse	Stunden	Stunden	15 min

Tabelle 12

5. Anwendung des entwickelten Analysenverfahrens zur Bestimmung von Quecksilber in biologischem Material.

Die Erprobung des neuen Verfahrens sollte gleichzeitig zur Aufstellung einer Karte dienen, aus der auf einen Blick das Ausmaß der Quecksilberverteilung in Fischen aus dem südwestdeutschen Raum ersichtlich ist. Zwar sind Quecksilberbestimmungen an einzelnen Fischen aus Gewässern des süddeutschen Raumes bekannt geworden, aber eine systematische Kartierung der Quecksilberkonzentrationen in Fischen aus verschiedenen Flußabschnitten und verschiedenen Gewässern wurde noch nicht vorgenommen. Die mit Hilfe des neuen Verfahrens aufgestellte Karte zeigt in übersichtlicher und recht eindrucksvoller Weise das, was bisher schon vermutet werden konnte, nämlich relativ quecksilberfreie Fische in industriiefernen Gewässern und stark mit Quecksilber belastete Fische in Flüssen der dichtbesiedelten Zonen. (Abbildung 12)

Die Verteilung des Quecksilbers innerhalb eines Fisches ist von Girardi et al./54/ ausführlich untersucht worden. Man kann seine Ergebnisse wohl ohne weiteres auf die untersuchten Fische übertragen. Danach befinden sich die höchsten Quecksilberkonzentrationen innerhalb eines Fisches in den Kiemen, den Nieren, der Leber und der Milz, während das reine Muskelfleisch die niedrigsten Quecksilbermengen aufweist. Da im allgemeinen beim Verzehr eines Fisches das Fleisch gegessen wird, wurden die untersuchten Proben bei allen Tieren aus der Rückenmuskulatur entnommen.

5. Bestimmung von Quecksilber in Fischen aus Gewässern des süddeutschen Raumes.

Die Verwendung des Quecksilbers in der Industrie als Metall oder in Form anorganischer oder organischer Verbindungen ist vielseitig, wobei sich der Verbrauch in den letzten Jahrzehnten stark erhöht hat (Schätzung/17/für 1969: Weltverbrauch 9000t/a; USA ca. 3000t/a; BRD ca. 750t/a, davon 26t (=3,5%) für landwirtschaftliche Zwecke). Verwendung findet das Quecksilber z.B. bei der Chlor-alkali-elektrolyse, bei der Zelluloseproduktion, bei der Herstellung von Meßinstrumenten und elektrischen Apparaten sowie als Zusatz in Farbstoffen/36/, für Schutzanstriche und als Katalysator beispielsweise bei der Acetaldehydproduktion. In der Landwirtschaft benutzt man Alkyl- und Arylquecksilberverbindungen ("Ceresane") als Fungizide zum Beizen von Saatgut. Auf diese Weise wurden 1968 in Japan, wo man allerdings besonders großzügig war, 16 Tonnen Quecksilber pro 1 Million Einwohner verwertet/39/. Bedingt durch die mannigfaltige Anwendung und begünstigt durch die allen Quecksilberverbindungen eigene Flüchtigkeit gelangt das Element schließlich in die Umwelt. Selbst wenn man annimmt, daß der größere Teil des so in offene Gewässer geratenden Quecksilbers in Form anorganischer Verbindungen vorliegt, ist damit zu rechnen, daß dieses vom Plankton und anderen marinen Lebewesen durch bakterielle Methylierung in das hochtoxische Dimethyl-quecksilber ($\text{CH}_3\text{Hg}-\text{CH}_3$) übergeführt wird/39/. Gaschromatische Untersuchungen haben gezeigt, daß das Quecksilber auch in Fischen wenigstens teilweise in dieser Form vorliegt/39/. Selbstredend kann der Verzehr solcher Fische gesundheitsschädigende Wirkung und sogar tödliche Folgen haben. Gegen Ende der Fünfziger Jahre z.B. starben 68 Bewohner der Minamata-Bucht in SüdJapan an den Folgen von Quecksilbervergiftungen, die sie sich durch Verspeisen von quecksilberverseuchten Fischen zugezogen haben. Insgesamt waren etwa 400 Menschen größtenteils unheilbar erkrankt, wobei zu den folgenschweren Krankheitssymptomen u.a. Lähmungserscheinungen zählten/16/.

In jüngster Zeit sind auch in Fischen einiger süddeutscher Flüsse relativ hohe Quecksilbergehalte festgestellt worden/46/ (genannt seien die in Zeitungsberichten erwähnten Fälle von der Schussen bei Ravensburg und der Donau unterhalb von Ulm). Wenn auch die in diesen Fischen nachgewiesenen Quecksilberkonzentrationen bei weitem nicht mit den in Japan aufgetretenen Konzentrationen verglichen werden können (die in Niigata Ende 1964 tot angeschwemmten und von der Bevölkerung verzehrten Fische enthielten immerhin 6 bis 25 ppm Quecksilber), so gaben die Berichte dennoch Anlaß zur entsprechenden Untersuchung einer größeren Anzahl von Fischen verschiedener Gewässer. . Vor allem waren Proben aus dem Karlsruhe benachbarten südwestdeutschen Raum von Interesse, wobei die Gebietsauswahl unter dem Gesichtspunkt eines Vergleichs der Quecksilbergehalte in Fischen aus Gewässern in stark industrialisierten Zonen und Gewässern in wenig berührten Gegenden getroffen wurde. Insgesamt konnten 182 Fische aus Seen und Flüssen des Landes Baden-Württemberg analysiert werden.

Die in 69 verschiedenen Fischen aus dem Rhein(70% davon waren Weißfische) festgestellten Quecksilberkonzentrationen sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Gehalte variieren im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,8 ppm, wobei nur 54% der Ergebnisse unter dem als maximal zulässigen Wert/22/ von 0,5 ppm liegen. In Übereinstimmung mit bereits früher in einigen Rheinfischen gefundenen hohen Gehalten/21/ wurden in einem bei Worms gefangenen Weißfisch sogar 1,4 ppm Quecksilber nachgewiesen. Angesichts der empfohlenen Höchstgrenze von 0,5 ppm können die in vielen Weißfischen und anderen Fischarten des Rheins wie Hecht und Barsch festgestellten Quecksilbermengen nicht mehr als unbedenklich bezeichnet werden. Aus der Zusammenstellung geht nicht hervor, daß größere Fische prinzipiell höhere Quecksilberbeträge aufweisen als ihre kleineren Artgenossen. Auffallend ist besonders die durchschnittliche Zunahme der Quecksilbergehalte mit fortschreitenden Stromkilometer. Dies veranschaulicht Abbildung 12 . In Fischen aus besonders stark industrieabwasserbelasteten Rheinabschnitten

wie aus den Räumen von Rheinfeldern-Basel und Mannheim-Ludwigshafen lassen sich wesentlich höhere Quecksilberkonzentrationen nachweisen als an Stellen, wo sich vergleichsweise wenig Industrie angesiedelt hat.

Zu einer ähnlichen Feststellung führen die Analyseergebnisse, die bei der Untersuchung von Fischen aus den Nebenflüssen Kinzig und Murg, sowie aus der Nagold erhalten wurden. Wenn auch hierbei die gefundenen Höchstwerte unter 0,5 ppm liegen, so läßt sich doch in Analogie zu den Verhältnissen im Rhein ebenfalls eine Zunahme der Quecksilberkonzentrationen zwischen Quelle und Mündung nachweisen. So findet man in Forellen aus dem Oberlauf der Murg bei Baiersbronn und Klosterreichenbach kaum nennenswerte Quecksilbergehalte (0,06 ppm), während die Quecksilberbelastung der Fische im Unterlauf des Flusses zwischen 0,29 und 0,49 ppm liegt. Ähnlich wie in der Murg läßt sich eine Zunahme der Quecksilberkonzentrationen auch in der Kinzig und der Nagold nachweisen. Hier beobachtet man einen Anstieg der Quecksilbergehalte von 0,09 ppm (Oberlauf der Kinzig) auf 0,19 ppm (Kinzig bei Gengenbach) bzw. von 0,13 ppm (Nagold bei Altensteig) auf 0,20 ppm (Nagold bei Pforzheim).

Über die Herkunft des Quecksilbers lassen sich keine genauen Angaben machen. Eine mögliche Ursache der Verschmutzung könnte beispielsweise die Anwendung **quecksilberhaltiger** Holzschutzmittel sein, wie sie noch bis vor wenigen Jahren in holzverarbeitenden Betrieben (z.B. Sägewerke) verwendet wurden. Es war dort allgemein üblich, zur spezifischen bläuewidrigen Ausrüstung von holzschützenden Grundiermitteln Phenylquecksilberoleat ($C_6H_5-Hg-OOCH_3C_{17}$) einzusetzen. Ob diese Quecksilberverbindung allerdings zur Zeit noch benutzt wird, konnte nicht geklärt werden. Es dürfte jedoch nach den Ergebnissen eigener Nachforschungen unwahrscheinlich sein. Dagegen wird Quecksilbersublimat ($HgCl_2$) zur Imprägnierung von Holzmasten auch heute noch verwendet.

Im Vergleich zu den hohen Quecksilbergehalten in den oben genannten Flüssen werden in Fischen aus Gewässern, die durch

Industrieabfälle praktisch nicht verschmutzt sind, auffallend geringe Quecksilbergehalte festgestellt. Zu diesen gehören u.a. die Oberläufe der Schwarzwaldflüsse Wehra, Wiese, Kinzig und Murg. In den genannten Flüssen gefangene Forellen und Weißfische weisen 5 bis 10fach niedrigere Quecksilbergehalte auf als Fische aus dem Rhein bzw. den Unterläufen der erwähnten Flüsse. Auch in Fischen, die Baggerseen entnommen sind, werden relativ kleine, als unbedenklich geltende Quecksilberkonzentrationen gefunden. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 15 aufgeführt. Die in der Donau oberhalb von Tuttlingen geangelten fünf Döbel weisen ebenfalls nur geringe Quecksilbergehalte auf (0,05 bis 0,13 ppm). Sie lassen sich mit den in den Oberläufen von Schwarzwaldflüssen herrschenden Verhältnissen vergleichen. Auch in diesen Ergebnissen manifestiert sich die Tatsache, daß in mit industriellen Schadstoffen kaum belasteten Gewässern Fische mit auffallend geringen Quecksilberkonzentrationen beheimatet sind. Dagegen steigen die Quecksilbergehalte in Donaufischen mit zunehmender Industriebesiedlung so stark an, daß das Angeln zwischen Ulm und Neuburg seit 1971 deshalb verboten ist./46/

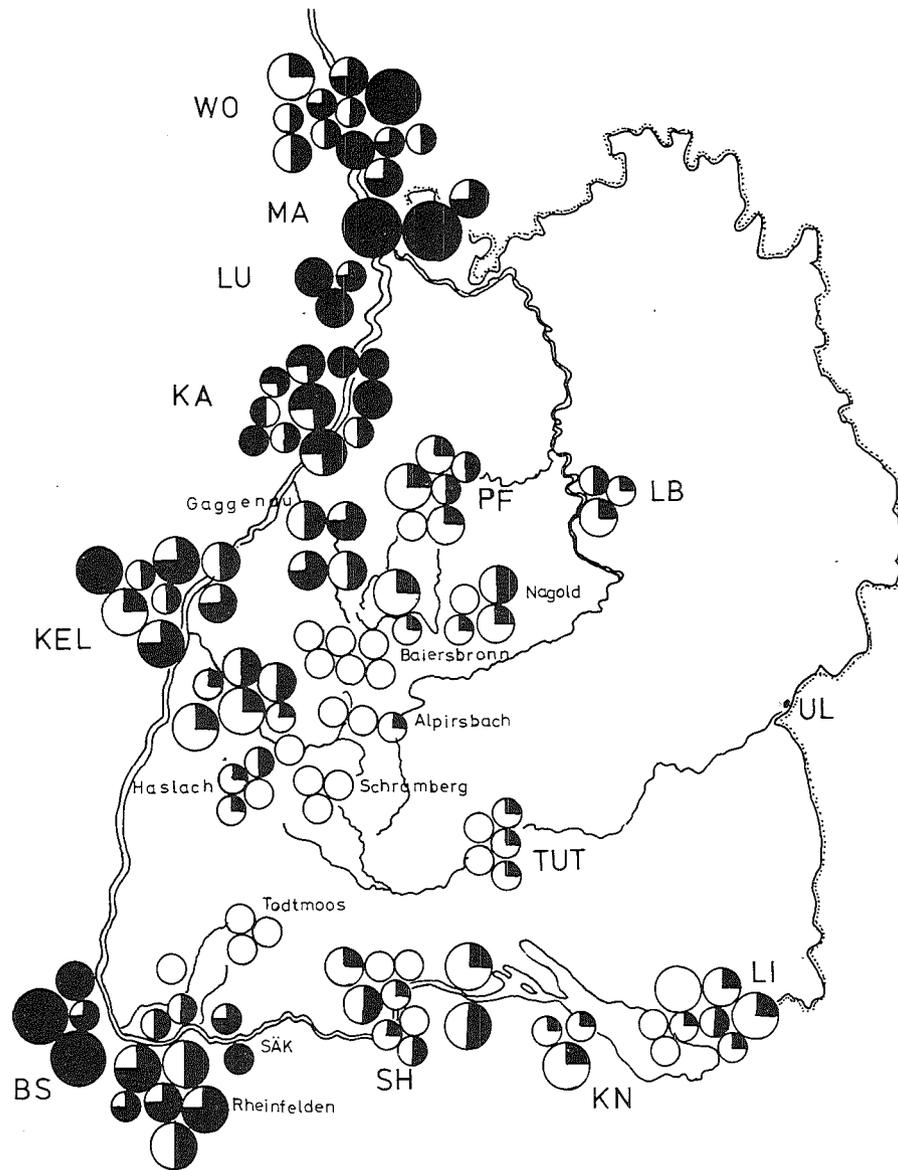
Die in Tabelle 16 gezeigten Resultate wurden bei Analysen von Fischen aus dem Bodensee bei Lindau und dem Untersee erhalten. Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß die Quecksilbergehalte in allen untersuchten Bodenseefischen verhältnismäßig niedrig sind. Besonders die geschätzten Bodenseefelchen weisen erfreulich wenig Quecksilber auf. Auffallend ist hier, daß auch in Weißfischen aus dem Bodensee wie aus anderen Gewässern durchschnittlich höhere Gehalte als in anderen Fischarten gefunden werden (Tabelle 17).

Nach den durchgeführten Bestimmungen der Quecksilbergehalte in Fischen aus baden-württembergischen Gewässern wurden bei nahezu 50% der Rheinfische Quecksilbermengen gefunden, die über der von der WHO angegebenen Höchstgrenze liegen. Die Quecksilberkonzentrationen der übrigen Fische sind zwar geringer, im Vergleich zu anderen Nahrungsmitteln jedoch deutlich höher/18,19/. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang

daß bereits vor 40 Jahren über auffallend größere Quecksilbermengen in Süßwasser- und Seefischen als in anderen Lebensmitteln berichtet wurde/1/.

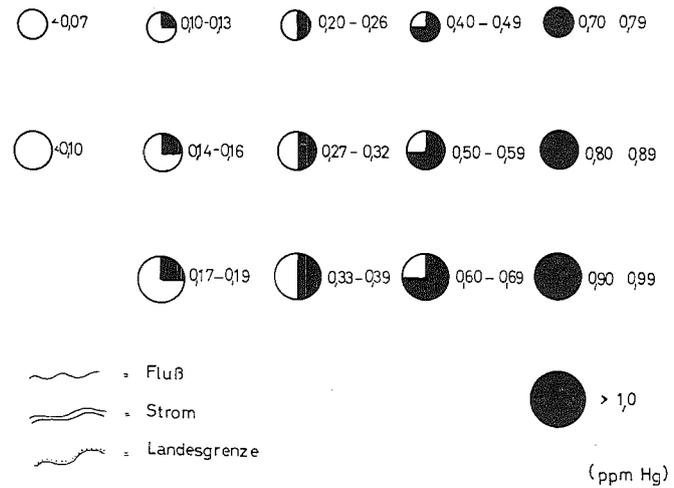
Neuere Untersuchungen an Schwert- und Thunfischen, deren Fang bis zu 93 Jahren zurückliegt, ergaben ähnliche Werte/37/.

Einen weiteren Aspekt bei der Wertung der in Fischen aus früheren Zeiten und der Gegenwart ermittelten Quecksilbermengen stellen die Ergebnisse dar, die Wilmsen/20/ bei der Analyse von Fischfossilien aus der Zeit 100 vor Chr. und 1200 nach Chr. erhielt. In 12 der untersuchten 17 Fossilien wurde Quecksilber festgestellt, in einigen in relativ großer Menge ($> 0,5 \text{ ppm}$), woraus Wilmsen den Schluß zieht, daß sich der Quecksilbergehalt der Umwelt im Laufe der Jahrhunderte nicht wesentlich verändert hat.



Quecksilbergehalte in Fischen
aus Gewässern des Landes
Baden-Württemberg

Legende:



5.1. Bestimmung von Quecksilber in Vogelfedern

Die Frage nach dem Gehalt an Quecksilber in Vogelfedern, wo sich das Element anreichert/6/, gewinnt angesichts der Behandlung von Saatgut mit quecksilberhaltigen Fungiziden an Bedeutung. Ebenso besteht bei fischfressenden Vögeln die Möglichkeit, daß diese Tiere das mit der Nahrung aufgenommene Quecksilber in ihren Federn verstärkt ablagern. Unter diesen Gesichtspunkten konnten einige ältere, von präparierten Vögeln stammende Federn auf ihren Quecksilbergehalt analysiert und die Ergebnisse denen von lebenden Tieren gegenübergestellt werden (Tabelle 18).

Die Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse läßt keine systematische Veränderung der Quecksilberkonzentrationen gegenüber älterem Material erkennen. Die an 11 Proben aus den Jahren 1915 bis 1940 ermittelten Gehalte liegen zwischen 0,71 und 3,97 ppm, was im Vergleich zu den Quecksilbergehalten vieler lebender Vögel recht hoch erscheint. Daneben wurden in jüngeren Proben z.T. ebenfalls sehr hohe Gehalte an Quecksilber festgestellt. Es ist zu erwähnen, daß diese Tiere während ihrer Gefangenschaft ausschließlich mit einheimischen Fischen gefüttert wurden. Von ähnlich hohen, ja sogar wesentlich höheren Quecksilberkonzentrationen (100 ppm und mehr)/8/ haben auch andere Autoren, welche Federn fischfressender Vögel analysierten, berichtet.

Es läßt sich nach den Analysen von 28 Proben verschiedener Vogelfedern aus den Jahren 1915 bis 1972 keine Aussage darüber machen, ob die Quecksilbergehalte früher niedriger gewesen sind als heute. Einige sehr hohe Werte von Vogelfedern neueren Datums (Austernfischer 24,7 ppm; Würgenibis 13,5 ppm) könnten jedoch darauf hinweisen.

5.2. Bestimmung von Quecksilber in menschlichen Haaren

Auch in menschlichen Kopfhaaren wird Quecksilber angereichert/11/. Ältere Untersuchungen von Haaren auf ihren Quecksilbergehalt erbrachten Werte von 0,05 bis 2,74 ppm/38/. Dies entspricht den Resultaten einer von der IAEA veröffentlichten Studie/39/, nach der 0,4 bis 3,4 ppm Quecksilber in Menschenhaaren als normale Werte anzusehen sind. Der angegebene Konzentrationsbereich entspricht einem in 15 Ländern ermittelten Durchschnitt. Im Vergleich dazu enthalten Haare der sich vorwiegend mit Reis und Fisch ernährenden japanischen Bevölkerung durchschnittlich doppelt so viel Quecksilber/39/.

Aufgrund der an Haarproben älteren und jüngeren Datums durchgeführten eigenen Untersuchungen, deren mit den IAEA-Daten übereinstimmenden Ergebnisse in Tabelle 19 wiedergegeben sind, läßt sich eine allgemeine Zunahme der Quecksilberkonzentrationen in solchen Stoffen zumindest für die Zeitspanne der letzten Jahrzehnte nicht konstatieren. Dieser Befund steht im Einklang mit neueren Untersuchungsergebnissen von Schelenz und Diehl/18/, wonach bei der derzeitigen Quecksilberaufnahme durch die Nahrung - sie beträgt in der Bundesrepublik durchschnittlich 2,8 mg pro Person und Jahr - eine vermehrte Quecksilberanreicherung im menschlichen Körper nicht zu erwarten ist (von der WHO wird eine Quecksilberaufnahme von 16 mg pro Person und Jahr als eben noch tolerierbare Menge angegeben/18/.

Der in Haaren einer Perücke aus dem Jahre 1930 gefundene auffallend hohe Quecksilbergehalt von 13 ppm läßt sich nicht deuten, da die Vorgeschichte des Materials unbekannt ist.

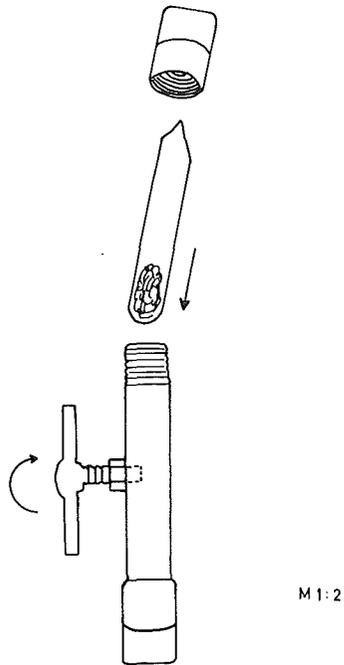


Abb. 13 · Vorrichtung aus Edelstahl zum Öffnen der Quarzampullen.

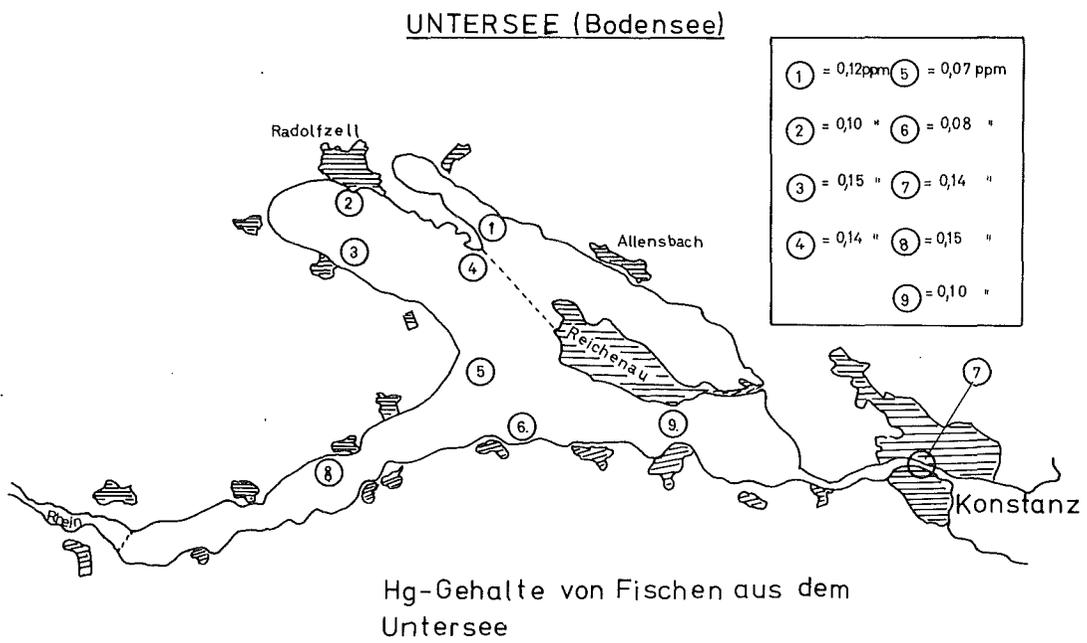


Abb. 14

6. Experimentelles

Die Abbildungen 1a und 1b zeigen eine Gesamtansicht der für die Durchführung der Analysen verwendeten Apparatur. Das Verbrennungsrohr und das Rohr, in der sich die versilberte Quarzwolle befindet, sind aus Quarz hergestellt. Mit Hilfe zweier Durchflußmesser werden die durch die Apparatur geleiteten Luft-bzw. Sauerstoffmengen kontrolliert. Der Luftstrom wird mittels einer gedrosselten Wasserstrahlpumpe erzeugt. Das Schiffchen zur Aufnahme der Proben hat die Maße 75x12x9 mm. Inhalt ca. 4 ml .

Reagentien

Herstellung versilberter Quarzwolle: 4 g feuchte Quarzwolle werden in 180 ml einer ammoniakalischen AgNO_3 -Lösung (0,2 M) getaucht und mit dem gleichen Volumen einer 10%igen Hydrazinsulfatlösung versetzt. Nach vollständiger Abscheidung des Silbers wird sorgfältig gewaschen und getrocknet. Die mit den Ausgangsmengen erzielbare Ausbeute reicht für ca. 10 Bestimmungen.

Herstellung vergoldeter Quarzwolle: 7 g Gold werden in 125 ml Königswasser gelöst, mit konzentrierter Salzsäure fast bis zur Trockne eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Zu dieser Lösung gibt man portionsweise 10 g in Leichtbenzin gewaschene Quarzwolle. Anschließend wird das Gold in der Hitze durch Reduktion mit SO_2 -Lösung gefällt. Nach vollständiger Abscheidung wird abfiltriert und die Quarzwolle mit heißem Wasser gewaschen. Die vergoldete Quarzwolle trocknet man bei 120°C .

Bestrahlung der Proben: Das Analysengut wurde in ausgeglühten Quarzröhrchen eingeschmolzen und im FR 2 24 Stunden bestrahlt (Neutronenflußdichte $1-2 \times 10^{13}$ Neutronen $\cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Veraschung der Proben: Nach einer Abklingzeit von ca. zwei Tagen wird die bestrahlte Quarzampulle mit flüssigem Stickstoff gekühlt (zur Verminderung des in der Quarzampulle durch Radiolyse aufgebauten Druckes) und anschließend mit der in Abbildung 13 gezeigten Vorrichtung aufgebrochen. Nach Zugabe

von 20 μ g-Hg-Träger werden Ampulleninhalt und Quarzbruchstücke in das Schiffchen übergeführt und in die Verbrennungsapparatur gegeben. Nachdem alle erforderlichen Reagentien wie beschrieben eingebracht worden sind, setzt man die Apparaturteile zusammen. Der Rohrabschnitt mit der versilberten Quarzwolle wird mit einem Kleinrohrföfen auf 380° C, der mit der vergoldeten Quarzwolle mittels eines Schliffheizofens auf 120° C erhitzt. Schon während des Aufheizens wird ein schwacher Luftstrom durch die Apparatur gesaugt. Nach ca. 15 Minuten haben die Heizungen die erforderlichen Temperaturen erreicht. Danach kann der Sauerstoffstrom eingeschaltet werden. Man reguliert den Gasstrom so, daß 0,2 Liter Sauerstoff und 0,1 Liter Luft pro Minute durch die Apparatur geleitet werden.

Mit einem Bunsenbrenner wird das Platin-Netz auf Rotglut erhitzt. Dann beginnt man mit der Veraschung der Probe, indem man auch den Rohrteil mit dem Schiffchen vorsichtig aufheizt. Bereits nach 15 Minuten ist die Veraschung der Probe sowie die Aufnahme des Quecksilbers durch das Gold beendet.

Im Anschluß an die Verbrennung der Probe wird die vergoldete Quarzwolle in eine Polyäthylenkapsel (30 mm hoch, Durchmesser 16 mm) überführt, womit eine reproduzierbare geometrische Form erzielt wird, und die darauf befindliche Gamma-Aktivität des Hg-197 am Ge(Li)-Detektor gemessen. Ausgewertet wird die Gammalinie bei 77 keV Energie.

Zur Berechnung der gesuchten Quecksilbergehalte werden die Meßdaten mit denen von mitbestrahlten, in gleicher Weise wie die Analysenproben zu behandelnden, standardisierten Quecksilbernitratlösungen (20 bis 100 ng Hg²⁺) verglichen. Die Gammaaktivität der Standardproben wiesen eine lineare Abhängigkeit von den vorgelegten Quecksilbermengen auf.

7. Tabellarische Zusammenstellung der Analysenergebnisse

Tabelle 13

Quecksilbergehalte von Rheinfischen(1972)

Art	Herkunft	Länge (cm)	Hg-Gehalt (ppm)
Barbe	Stein a. Rh.	40	0,19
Barbe	"	30	0,36
Hecht	Schaffhausen	30	0,14
Schleie	"	25	0,03
Aal	"	50	0,05
Barbe	"	25	0,28
Weißfisch	"	40	0,10
Barsch	"	23	0,06
Barsch	"	24	0,13
Rotauge	"	25	0,20
Rotauge	Säckingen	10	0,40
Rotauge	"	23	0,70
Weißfisch	Basel	25	0,48
Weißfisch	"	25	0,75
Weißfisch	"	30	1,40
Weißfisch	"	20	1,00
Kresse	Rheinfeldern	12	0,58
Forelle	"	30	0,20
Schleie	"	25	0,35
Weißfisch	"	40	0,51
Weißfisch	"	40	0,42
Weißfisch	"	20	0,61
Weißfisch	"	20	0,24
Weißfisch	"	17	0,34

Art	Herkunft	Länge (cm)	Hg-Gehalt (ppm)
Hecht	Kehl	40	0,24
Hecht	"	45	0,64
Barsch	"	15	0,61
Barsch	"	15	0,76
Weißfisch	"	10	0,60
Weißfisch	"	15	0,33
Weißfisch	"	15	0,18
Weißfisch	"	20	0,24
Frette	Karlsruhe	20	0,25
Frette	"	20	0,25
Weißfisch	"	10	0,58
Weißfisch	"	10	0,66
Weißfisch	"	10	0,28
Weißfisch	"	15	0,70
Weißfisch	"	15	0,85
Weißfisch	"	30	0,50
Weißfisch	"	30	0,41
Weißfisch	Leopoldshafen	10	0,51
Weißfisch	"	15	0,24
Weißfisch	"	15	0,38
Weißfisch	"	15	0,75
Weißfisch	"	25	0,51
Weißfisch	"	30	0,70
Weißfisch	Mannheim	15	1,00
Weißfisch	"	30	0,55
Weißfisch	"	30	1,30
Weißfisch	Ludwigshafen(oberh. BASF)	15	0,83
Weißfisch	"	15	0,40
Weißfisch	"	15	0,83

Art	Herkunft	Länge (cm)	Hg-Gehalt (ppm)
Weißfisch	Worms	12	0,53
Weißfisch	"	20	0,25
Weißfisch	"	25	0,24
Weißfisch	"	25	0,48
Weißfisch	"	25	0,76
Weißfisch	"	25	0,21
Weißfisch	"	30	0,18
Weißfisch	"	30	0,24
Weißfisch	"	30	0,31
Weißfisch	"	30	0,41
Weißfisch	"	30	1,40
Weißfisch	"	40	0,38
Weißfisch	Wiesbaden	15	0,55
Weißfisch	"	30	0,85
Weißfisch	Düsseldorf	30	0,48
Weißfisch	"	30	0,70

Tabelle 14

Quecksilbergehalte aus den Flüssen:

Kinzig - Murg - Nagold - Donau - Neckar - Enz (1972)

KINZIG

Art	Herkunft	Länge (cm)	Hg-Gehalt (ppm)
Forelle	Alpirsbach	28	0,08
Forelle	"	28	0,06
Forelle	"	28	0,13
Forelle	Schiltach	25	0,02
Forelle	"	25	0,03
Forelle	"	25	0,04
Kresse	Haslach	15	0,09
Kresse	"	15	0,25
Weißfisch	"	21	0,08
Barbe	"	30	0,10
Forelle	"	30	0,13
Weißfisch	Gengenbach	15	0,10
Weißfisch	"	25	0,13
Weißfisch	"	25	0,17
Weißfisch	"	40	0,28
Weißfisch	"	30	0,18
Weißfisch	"	40	0,29
Forelle	Baiersbronn	25	0,07
Forelle	"	24	0,08
Forelle	"	25	0,04
Forelle	Klosterreichenbach	25	0,05
Forelle	"	25	0,06
Forelle	"	25	0,04
Weißfisch	Gernsbach	12	0,29
Weißfisch	"	40	0,49
Weißfisch	Gaggenau	15	0,32
Weißfisch	"	40	0,46

NAGOLD

Art	Herkunft	Länge (cm)	Hg-Gehalt (ppm)
Forelle	Altensteig	25	0,19
Forelle	"	25	0,08
Forelle	Nagold	25	0,14
Forelle	"	25	0,28
Forelle	"	30	0,11
Forelle	"	30	0,08
Forelle	Pforzheim	30	0,17
Forelle	"	30	0,25
Weißfisch	"	30	0,16
Weißfisch	"	25	0,16
Weißfisch	"	25	0,20
Weißfisch	"	25	0,25

DONAU

Döbel	Tuttlingen	30	0,05
Döbel	"	30	0,05
Döbel	"	30	0,10
Döbel	"	30	0,10
Döbel	"	30	0,13

NECKAR

Schleie	Ludwigsburg	25	0,20
Barsch	"	15	0,10
Rotauge	"	20	0,13

ENZ

Forelle	Pforzheim	35	0,16
Forelle	"	35	0,06

Tabelle 15

Hg-Gehalte in Fischproben aus relativ reinen Gewässern (1972)

Gewässer	Art	Länge (cm)	Hg-Gehalt (ppm)
Wiese b. Rheinfeldern	Forelle	25	0,08
Wehra b. Todtmoos	Forelle	23	0,09
	Forelle	22	0,11
	Forelle	22	0,10
Michelsbach b. Leimersheim	Weißfisch		0,15
	Weißfisch		0,17
	Weißfisch		0,17
Baggersee b. Bruchsal	Karpfen		0,13
	Weißfisch		0,07
Baggersee b. KA-Knielingen	Weißfisch	15	0,04
	Weißfisch	20	0,14
	Weißfisch	20	0,05
	Weißfisch	20	0,23
	Barsch	25	0,17
Baggersee b. Neuburgweier	Weißfisch	15	0,17
Fischzuchtweiher b. Rheinfeldern	Karpfen	15	0,10
Stausee b. Häusern	Barsch	23	0,23
	Barsch	23	0,11
	Barsch	23	0,26
	Weißfisch	15	0,15
Monrepossee b. Ludwigsburg	Barsch	12	0,08
	Schleie	15	0,07
	Weißfisch	20	0,08

Tabelle 16

Quecksilberkonzentrationen in Bodenseefischen (1972)
(Vergl. Abb. 14)

Art	Herkunft	Länge (cm)	Hg-Gehalte (ppm)
Weißfisch	Lindau	23	0,10
Weißfisch	"	30	0,15
Schleie	"	35	0,23
Felchen	"	25	0,06
Brachs	"	35	0,07
Rotfeder	"	30	0,13
Barsch	"	25	0,10
Drüsche	"	20	0,19
Barsch	Untersee Pos. 1	25	0,18
Barsch	"	25	0,14
Barsch	"	25	0,05
Barsch	Untersee Pos. 2	20	0,10
Weißfisch	"	25	0,13
Felchen	"	25	0,08
Barsch	Untersee Pos. 3	20	0,23
Barsch	"	25	0,15
Felchen	"	25	0,12
Weißfisch	"	25	0,11
Weißfisch	Untersee Pos. 4	25	0,12
Weißfisch	"	25	0,05
Weißfisch	"	25	0,24
Barsch	Untersee Pos. 5	25	0,06
Barsch	"	25	0,09
Barsch	"	25	0,07
Rotauge	Untersee Pos. 6	30	0,07
Rotauge	"	30	0,09
Rotauge	"	30	0,09

Art	Herkunft	Länge (cm)	Hg-Gehalt (ppm)
Barsch	Untersee Pos. 7	20	0,19
Barsch	"	20	0,13
Barsch	"	20	0,11
Aal	Untersee Pos. 8	50	0,16
Felchen	"	30	0,14
Felchen	"	30	0,10
Felchen	"	30	0,06
Weißfisch	"	25	0,13
Weißfisch	"	25	0,31
Felchen	Untersee Pos. 9	30	0,10
Felchen	"	30	0,09
Felchen	"	30	0,07
Barsch	"	20	0,25
Weißfisch	"	20	0,09
Weißfisch	"	50	0,14

Tabelle 17

Vergleich der Quecksilbergehalte in Bodenseefelchen und Weißfischen

Felchen	Hg-Gehalt(ppm)	Weißfische	Hg-Gehalt(ppm)
1	0,06	1	0,10
2	0,08	2	0,15
3	0,12	3	0,13
4	0,14	4	0,11
5	0,10	5	0,12
6	0,06	6	0,05
7	0,10	7	0,24
8	0,09	8	0,13
9	0,07	9	0,31
		10	0,09
		11	0,14
	±0,09 ppm Hg		±0,14 ppm Hg

Tabelle 18

Hg-Gehalte in Vogelfedern aus den Jahren 1915 - 1940

Vogelart	Herkunft	Jahr	Hg-Gehalt (ppm)
Auerhahn	Deutschland	1915	3,62
Schleiereule	Deutschland	1916	2,95
Zaunfüßler	Deutschland	1919	2,40
Turmfalke	Deutschland	1930	1,05
Zeisig	Deutschland	1930	1,42
Eichelhäher	Deutschland	1930	0,71
Fasan	Deutschland	1930	3,97
Albatros	Südamerika	1930	2,82
Pfeilente	Deutschland	1931	2,55
Schw. Milan	Deutschland	1935	2,70
Graugans	Deutschland	1935	1,58
Bussard	Deutschland	1940	1,05

Tabelle 18 (Fortsetzung)

Hg-Gehalte in Vogelfedern aus den Jahren 1956-1972

Vogelart	Herkunft	Jahr	Hg-Gehalt(ppm)
Eichelhäher	Deutschland	1965	0,63
Eichelhäher	Deutschland	1971	0,69
Schwan	Deutschland ^{+))}	1972	0,16
Seeadler ⁺⁺⁾	USA	1972	1,26
Seeadler ⁺⁺⁾	Europa	1972	0,55
Stockente ⁺⁺⁾	Europa	1972	0,89
Lachmöve ⁺⁺⁾	Europa	1972	2,73
Roter Ibis ⁺⁺⁾	Südamerika	1972	6,48
Rahnschnabel ⁺⁺⁾	Südamerika	1972	4,29
Brachvogel ⁺⁺⁾	Europa	1972	12,60
Austernfischer ⁺⁺⁾	Europa	1972	24,67
Würgeribis ⁺⁺⁾	Indien	1972	13,50
Schuhschnabel ⁺⁺⁾	Afrika	1972	10,19
Fasan	Deutschland	1956	0,05
Fasan	Deutschland	1969	0,03
Fasan	Deutschland	1971	0,04

^{+))} Bodensee

⁺⁺⁾ Federn von lebenden Vögeln aus dem Frankfurter Zoo

Tabelle 19

Hg-Gehalte in menschlichem Kopfhaar

Person	Alter(Jahre)	Jahr der Probennahme	ppm Hg
männlich	unbekannt	1906	0,03
männlich	55	1916	2,43
männlich	50	1920	5,60
männlich	unbekannt	1922	2,51
weiblich	unbekannt	1930	1,57
weiblich	unbekannt	1934	1,94
weiblich	4	1948	2,51
weiblich	10	1951	1,36
weiblich	25	1962	0,41
weiblich	70	1967	1,82
männlich	44	1972	1,13
weiblich	2	1972	0,22
männlich	2	1972	1,88 ⁺⁾
männlich	11	1972	2,99 ⁺⁾
männlich	2	1972	0,65
weiblich	5	1972	1,77
weiblich	38	1972	3,43
männlich	35	1972	1,05
männlich	28	1972	0,40
männlich	22	1972	0,56
männlich	41	1972	0,77
weiblich	61	1972	1,26
Perücke	hergestellt 1930	1972	13,20

⁺⁾ Fischesser

8. Zusammenfassung

Zum Zweck neutronenaktivierungsanalytischer Quecksilberbestimmungen in biologischem Material wurde nach einer Methode gesucht, die es ermöglicht, das Quecksilber schnell und radiochemisch rein aus bestrahltem biologischen Material zu isolieren. Es wurde zunächst die Möglichkeit untersucht, Quecksilber mit Hilfe der prompten Neutroneneinfanggammastrahlung zu erfassen. Dabei hat sich gezeigt, daß die im biologischen Material vorkommenden Quecksilberkonzentrationen zu gering sind, um über die prompte Neutroneneinfanggammastrahlung bestimmt werden zu können. Aus diesem Grund wurde ein Verfahren entwickelt, das auf der gewöhnlichen Aktivierungsanalyse aufbaut. In Verbindung mit einem schnellen Verbrennungsverfahren zum Veraschen des Matrixmaterials konnte die Quecksilberaktivität durch Legieren mit fein verteiltem Goldmetall für die Aktivitätsmessung quantitativ und radiochemisch rein fixiert werden. Die neuentwickelte Methode zeichnet sich gegenüber den bekannten Verfahren durch einen erheblich geringeren Zeitaufwand, größere Selektivität und dadurch größere Verfälschungssicherheit aus. Sämtliche Vorteile der Aktivierungsanalyse bleiben erhalten. Die Dauer einer Bestimmung liegt bei 30 Minuten. Es können nacheinander bzw. nebeneinander ca. 4 Hg-Bestimmungen pro Stunde durchgeführt werden.

Mit diesem Verfahren wurden zunächst 182 Fische aus Gewässern des südwestdeutschen Raumes auf ihren Quecksilbergehalt analysiert. Relativ hohe Quecksilbergehalte ließen sich im Muskelfleisch von Fischen aus allen, mit größeren Industrieabwassermengen belasteten Flüssen nachweisen, wobei in Rheinfischen z.T. außerordentlich hohe Quecksilberkonzentrationen gefunden wurden(über 1 ppm).

Neben Fischen wurde auch altes biologisches Material wie Vogelfedern und Menschenhaare auf seinen Quecksilbergehalt analysiert und die Ergebnisse mit denen von neueren Proben verglichen.

Eine gegenüber älteren Vergleichsproben signifikante Erhöhung der Quecksilberkonzentrationen in den jüngeren Proben war dabei nicht zu erkennen.

9. Literaturverzeichnis

1. A.Stock und F.Cucuel
Naturwiss. 22, 390, (1934)
2. R.Christell, L.G.Erwall, K.Ljungren, B.Sjöstrand,
F.Westermark
Modern Trends in Activation Analysis, CONF. 650405
380-383, (1965)
3. H.A.Das, J.G.van Raaphorst, D.Hoede, J.Zonderhuis
Intern.J.Appl. Radiation Isotopes 17, 252-253 (1966)
4. G.V.S.Raycidu, B.Tiefenbach, R.E.Jervis
Trans. Americ. Nucl. Soc. 11, 54-55 (1968)
5. F.M.Grabor, V.P.Guinn
Gulf General Atomic, San Diego, GA-8208 (1969)
6. K. Ljungren, B.Sjöstrand, T.Westermark et.al.
IAEA SM-142/22 STI/PUB 268 (1970)
7. O.Johansen, E.Steinnes
Intern. J. Appl. Radiation Isotopes 20, 11, 751 (1969)
8. J.J.M.de Goey, J.P.W.Houtman, P.S.Tjioe, K.H.Koeman
IAEA SM-157/8 STI/PUB 310 (1972)
9. G.R.Findenegg, E.Haunold
SGAE LA-7 (1971)
10. V.P.Guinn
Radioisotopes 20, 11, 612 (1971)
11. L.Kosta, A.R.Byrne
Vestnik SKD, 17, 5-11 (1970)
12. H.V.Weiss, T.E.Crozier
Anal. Chim. Acta, 58, 1, 231 (1972)
13. H.L.Rock, T.E.Gills, P.D.Lafleur
Analytical Chemistry, 44, 7, 1114 (1972)
14. N.D. Eckhoff, C.J.Pappas, C.W.Deyoe
Analytical Chemistry 44, 8, 1506 (1972)
15. F.Montoly, M.Heurtebise, J.Lubkowitz
J. of Radioanalytical Chemistry, 11, 2 (1972)

16. R.Hartung
Environmental Mercury Contamination
Ann Arbor Science Publ. IX, 247 ff.(ISBN 0-250-97-513-0)
17. Siemens AG
Analytische Mitteilungen Nr. 27 (1969)
18. R.Schelenz, J.F.Diehl
Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 151, 369-375 (1973)
19. R.Schelenz, J.F.Diehl
Z. Anal. Chem. 265, 93-97 (1973)
20. E.N.Wilmsen, J.T.Meyers
Ecology of food and nutrition, 1, 1-8 (1972)
21. H.Ruf, H.Rohde
Z. Anal. Chem. 263, 116-120 (1973)
22. WHO
Techn. Rep. Series Nr. 430, Genf 1969
23. L.Kosta, A.R.Byrne
Talanta, 16, Nr.9, 1297 (1969)
24. B.Sjöstrand
Anal. Chem. 36, 814-819 (1964)
25. P.O.Bethge
Anal. Chim. Acta, 10, 317 (1954)
26. C.K.Kim, J.Silverman
Anal. Chem. 37, 1616 (1965)
27. D.Brune, K.Jirlow
Radiochim. Acta 8, 161 (1967)
28. J.I.Kim, H.Stärk
Radiochim. Acta 13, 213 (1970)
29. H.Smith
Anal. Chem. 35, 635 (1963)
30. O.Johansen, E.Steinnes
Int.J.Appl.Radiation Isotopes 20, 751 (1969)
31. C.Kellershohn, D.Comar, C.J.Lepoec
Lab.Clin.Med. 66, 168 (1965)

32. K.Samsahl
Anal. Chem. 39, 1480 (1967)
33. F.Stitt, Y.Tomimatsu
Anal. Chem. 23, 1098 (1951)
34. J.J.McNerney et.al.
Science 178, 611 (1972)
35. Gmelin
Handbuch der Chemie, System Nr. 62 (Gold) Teil A
812-817 (1954)
36. A.Halldin
Nord. Hygien. Tidskrift 50, 2, 154 (1969)
37. G.E.Miller, P.M.Grant, R.Kishore, J.F.Steinkrüger,
F.S.Roland, V.P.Guinn
Science 175, (1972)
38. A. Stock
Bioch. Z. 304, 73-80 (1938)
39. IAEA P1-309/5 STI/PUB 252 (1968)
40. A.O.Beckman, D.D.McCullough, R.A.Crane
Anal. Chem. 20, 674 (1948)
41. R.Müller
Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz
R. Oldenburg Verlag München (1967)
42. E.C.Olson, J.W.Shell
Anal.Chim.Acta 23, 219 (1960)
43. W.Schuhknecht
Die chemische Analyse Band 48
Flammenspektralanalyse
F.Enke Verlag Stuttgart (1961)
44. D.Behne
Radiochim. Acta 18, 3, 153 (1972)
45. Private Mitteilung von H.Wölle
Mitarbeiter der Untersuchungsanstalt in Speyer
46. Badische Neueste Nachrichten Karlsruhe
- Zeitungsnotiz vom 18.6.1972

47. Koch-Dirac, Koch
Handbuch der Spurenanalyse Band 1 (1974)
Springer Verlag Berlin
48. Koch-Dirac, Koch
Handbuch der Spurenanalyse Band 2 (1974)
49. R.Neeb
Inverse Polarographie und Voltametrie
Neuere Verfahren zur Spurenanalyse
Verlag Chemie (1969)
50. H.Woidich, W.Pfannhauser
Z.f.Unters.Lebensm. 149, 1, (1972)
51. W.R.Hatsch, W.L.Ott
Anal. Chem. 40, 2085, (1968)
52. E.Muskat, W.Stellte
Ernährungsumschau 8, 263 (1974)
53. P.Elmer
Datenblatt MAS 50 Bodenseewerk Überlingen
54. F.Girardi et.al.
IAEA/SM-142/47-EUR/C-IS/712/70
55. W.C.Reinig, A.C.Evans
Modern Trends in Activation Analysis
NBS Special Publ. 312, Vol. II (1969)
56. F.E.Senftle, D.Duffey, P.F.Wiggins
Marine Technol. Soc.J. 3/5, 9 (1969)
57. D.Duffey, A.El Kady, F.E.Senftle
Nucl. Instr. Meth. 80, 149 (1970)
58. H.Braun
(unveröffentlicht)
59. U.Fanger
Kernforschungszentrum Karlsruhe
Externer Bericht 1/71-1 Projekt Aktiniden Nr.8

60. U.Fanger et. al.
KFK 1404 (1971)
61. R.Henkelmann, H.J.Born
J.of Radioanal. Chem. 16, 473 (1973)
62. Nuclear Data Sheets B Volume 6, Nr. 4 (1971)
63. C.E.Crouthamel
Applied Gamma-Ray Spectrometry
Argonne National Laboratory Sec.Ed. (1970)
64. Application Bulletin Nr. A 96 d
Metrohm Herisau (Schweiz) (1974)