

KFK-95

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

APRIL 1962

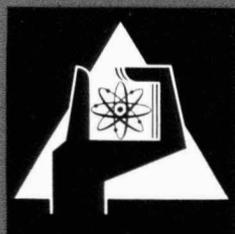
KFK 95

INSTITUT FÜR RADIOCHEMIE

EINE UNIVERSELLE METHODE DER CHEMISCHEN ANALYSE UND
RADIOAKTIVITÄTSMESSUNG VON ^{14}C -HALTIGEN SUBSTANZEN

E. UHLMANN

ZUSAMMENFASSUNG VON K. H. SCHWEER UND E. UHLMANN



KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentraibücherei

KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

7. April 1962

Internationale Monatsschrift für angewandte Atomenergie in Industrie, Landwirtschaft, Naturwissenschaften und Medizin unter besonderer Berücksichtigung der Medizinischen Strahlenbiologie sowie des Strahlenschutzes

Schriftleiter: Professor Dr. rer. nat. Dr. med. E. H. Gräul, Marburg/L., Ockershäuser Allee 4 · Verlag G. Braun, Karlsruhe, Karl-Friedrich-Str. 14—18

Eine universelle Methode der chemischen Analyse und Radioaktivitätsmessung von ^{14}C -haltigen Substanzen¹

von K. H. Schweer und E. Uhlmann

Aus dem Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe (Direktor: Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert)

Eine universelle Methode der chemischen Analyse und Radioaktivitätsmessung von ^{14}C -haltigen Substanzen

Nach der beschriebenen Methode läßt sich jede anorganische oder organische ^{14}C -haltige Substanz analysieren, wobei der Kohlenstoff in allen Fällen in CO_2 übergeführt wird. Der Fehler der C-Analyse beträgt im Mikromaßstab $\pm 0,5\%$, im Halbmikromaßstab $\pm 0,3\%$ und im Makromaßstab $\pm 0,1\%$. Die untere Nachweisgrenze der Aktivität liegt bei etwa $5 \cdot 10^{-5} \mu\text{C}$. Nach oben ist die Aktivitätsmessung nicht begrenzt, ihre Genauigkeit ist besser als $\pm 1\%$. Der Absolutfehler beträgt etwa $\pm 3\%$ im Anschluß an einen Standard.

A Universal Method for Chemical Analysis and Radioactivity Measurement of Substances Containing ^{14}C

The method described here can be used to analyse all organic and inorganic substances containing ^{14}C : in each case the carbon is converted to CO_2 . The error of C-analysis on micro-scale is $0,5\%$, on semimicro-scale $\pm 0,3\%$ and on macroscale $\pm 0,1\%$. The limit of detection is approx. $5 \cdot 10^{-5} \mu\text{C}$. There is no upper limit of radioactivity measurement; the accuracy is better than $\pm 1\%$. In connection with a standard the absolute error is approx. $\pm 3\%$.

Une méthode universelle d'analyse chimique et de mesure de radioactivité de substances contenant du ^{14}C

La méthode décrite peut être appliquée à l'analyse de toute substance anorganique ou organique contenant du ^{14}C , le carbone étant transformé dans tous les cas en CO_2 . L'erreur de l'analyse du carbone est de $\pm 0,5\%$ à l'échelle microscopique, de $\pm 0,3\%$ à l'échelle semimicroscopique et de $0,1\%$ à l'échelle macroscopique. La limite inférieure de détection de l'activité est d'environ $5 \cdot 10^{-5} \mu\text{C}$. Une limite supérieure de la mesure d'activité n'existe pas; la précision est mieux que $\pm 1\%$. En employant un standard on trouve que l'erreur absolue est de $\pm 3\%$.

KERNREAKTOR Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H. Verwaltung der Zentralbücherei

Zur Bestimmung von ^{14}C ist eine Vielzahl von Methoden entwickelt worden [1, 2], die im allgemeinen auf der Kombination der chemischen Analyse mit der Radioaktivitätsmessung beruhen, denn nur eine solche Kombination ermöglicht den quantitativen Vergleich des ^{14}C -Gehaltes verschiedener chemischer Substanzen bzw. markierten Untersuchungsmaterials nicht genau definierter Zusammensetzung. Dabei ist es notwendig, daß die Analysesubstanz vollständig in ein möglichst einfach darzustellendes Kohlenstoffderivat überführt werden kann, dessen Aktivität sich unter gut reproduzierbaren Bedingungen messen läßt. Eine solche Substanz ist das CO_2 .

kommende Substanzmenge, die Füllung des Verbrennungsrohres, den Verbrennungsmodus sowie die Erfassung und Bestimmung des Verbrennungs- CO_2 und -wassers untersucht bzw. abgewandelt worden [2, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. Die Erfassung des reinen Verbrennungs- CO_2 kann entweder durch Fällung als BaCO_3 oder durch Kondensation erfolgen. Im letzten Fall wird die Menge des CO_2 manometrisch bestimmt.

Reine organische, mit ^{14}C markierte Verbindungen lassen sich durch elektrisch gezündete Verbrennung [3] bzw. durch Oxydation mit Kupferoxyd oder Kaliumperchlorat im Bombenrohr [4, 5, 6], nasse Oxydation [7, 8, 9] und Trockenverbrennung nach dem Prinzip der Pregl'schen Elementaranalyse [10] in Kohlendioxyd überführen. Anorganische Verbindungen und organische Verbindungen, die Metalle enthalten, können ebenfalls nach der Pregl'schen Methode, jedoch unter Zusatz von WO_3 , zu Kohlendioxyd verbrannt werden, während aus anorganischen Karbonaten die Kohlensäure auch mit Schwefelsäure freigemacht werden kann. Von den erwähnten Methoden dürfte die Verbrennung nach Pregl die günstigste sein, da man sowohl organische als auch anorganische Substanzen mit ihrer Hilfe in Kohlensäure überführen kann. Sie ist in den letzten 10 Jahren verschiedentlich in Hinsicht auf die zur Verbrennung

Bei der Messung der Radioaktivität von ^{14}C sollten gute Reproduzierbarkeit und Linearität der Meßergebnisse über einen weiten Bereich der Aktivität gewährleistet sein. Diesen Anforderungen entspricht am besten die Messung des $^{14}\text{CO}_2$ in der Gasphase [5, 16]. Die Gaszählung hat mit 80 bis 90% die höchste Zählwirksamkeit, und da das für die Zählung verwendete CO_2 ohne Schwierigkeiten in beliebigen Verhältnissen verdünnt werden kann, ist die Anwendungsbreite dieser Methode praktisch unbegrenzt.

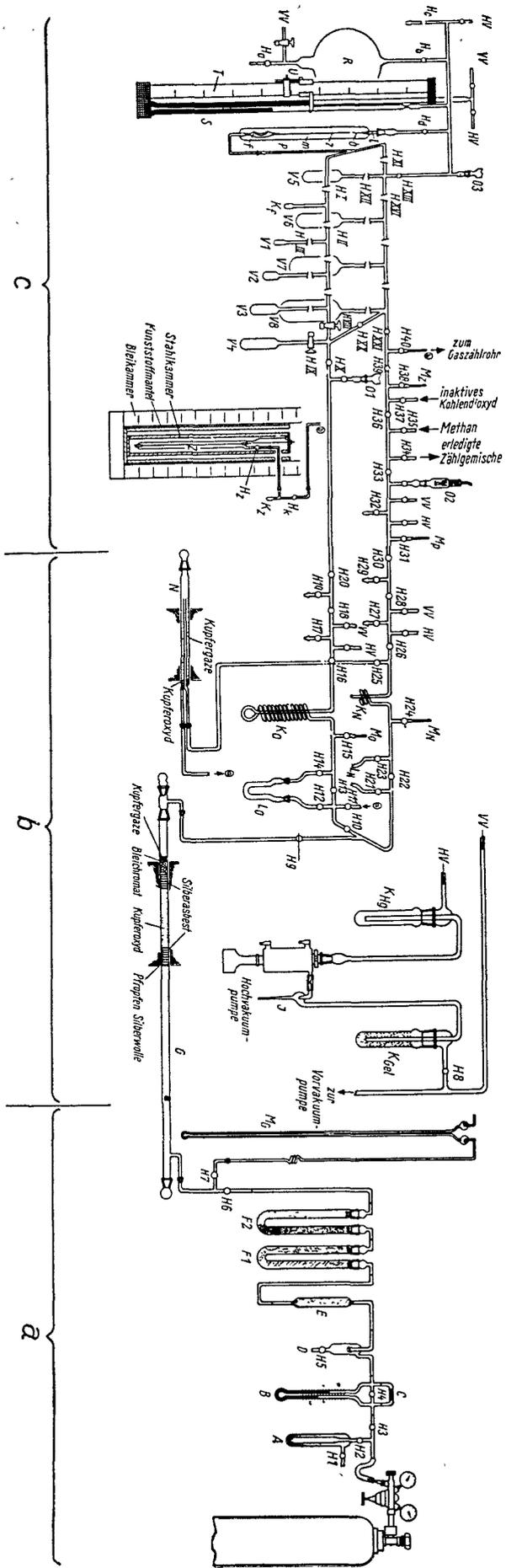
Die Zählung von $^{14}\text{CO}_2$ ist sowohl im Geiger-Müller als auch im Proportionalbereich möglich [20, 21]. Messungen im Proportionalbereich [5, 8, 9, 14, 15, 17, 22, 23, 24, 25, 26] haben jedoch den Vorteil, daß Primärelektronen verschiedenen Ionisationsvermögens unterschieden werden können und die Totzeit dieser Detektoren klein ist, so daß erst bei hohen Zählraten Koinzidenzverluste auftreten.

Das zur Messung verwendete CO_2 muß sehr rein sein. Da aber auch unter dieser Bedingung das CO_2 allein noch schlechte Zähleigenschaften besitzt, wird im Proportionalzähler im allgemeinen ein Gemisch von CO_2 mit Methan, Äthan oder Methan-Argon als Zählgas angewandt.

¹ Eine ausführliche Abhandlung des Themas wird als KFK-Bericht (Kernforschungszentrum Karlsruhe) erscheinen.

Abb. 1. Apparat

- A Tauchung (30%ige Kallilauge)
- B Quecksilberströmungsmanometer
- C Strömungskapillare
- D Sicherheitsfalle
- E Kupferoxyd zur Sauerstoffreinigung
- F1, F2 Absorptionsrohre zur Sauerstoffreinigung
- G Verbrennungsrohr
- H1 bis H XXI zum Volumeneinleit gehörige Hähne
- HV Hochvakuumanschluß
- J Quecksilberauffanggefäß
- Kf zur Feder gehöriges Kondensgefäß
- KGel Kondensgefäß für Kieselgel
- KH6 Kondensfalle mit Kieselgel
- Kn, Ko Kondensspiralen
- Kz zum Gaszählrohr gehöriges Kondensgefäß
- LN, Lo Absorptionsrohre
- Mg zum Verbrennungsrohr gehöriges Manometer
- Mn, Mo Manometer
- Mp, Mz Manometer
- N Reduktionsrohr
- O1, O2, O3 Thermoelektrische Vakuummeter-Meßröhren
- P Glasfernanometer
- f Feder, z Zeiger (= Federspitze), m Mantelgefäß, l Luftleitabsetzungen, b starre Bezugsmarke
- R Paferkolben
- S U-Rohr-Quecksilbermanometer
- T Ablesemaßstab
- U Metallvisier
- V1 bis V8 geeichte Volumeneinleitgefäße
- VV Vorvakuumanschluß
- Z Gaszählrohr



Die im folgenden beschriebene Methode ermöglicht es, unter Erhaltung der gleichen hohen Genauigkeit Proben zu analysieren, deren Menge und Kohlenstoffgehalt sowie deren spezifische Aktivität in weiten Grenzen variieren, wobei es gleichgültig ist, ob die Probe organischer oder anorganischer Art, fest, flüssig oder gasförmig ist.

I. Beschreibung der Apparat

Die in Abb. 1 gezeigte Apparat ist mit Ausnahme der Sauerstoffreinigungsanlage eine Hochvakuumapparat. Die Zusatzapparaturen für die Gasverbrennung und die Karbonatzersetzung stellen die Abb. 2 und 3 dar. Der Hauptteil der Apparat ist an verschiedenen Stellen (VV und HV) jeweils getrennt an das separate System der Vorvakuum- und Hochvakuumpumpe angeschlossen. Mit der Vorvakuumpumpe wird ein Vakuum von etwa 1 bis 0,1 Torr und mit der Hochvakuumpumpe ein solches von 10^{-3} Torr erreicht.

Der zur Verbrennung benötigte Sauerstoff wird im Sauerstoffreinigungssteil (Abb. 1a) über erhitztem Kupferoxyd, Natronkalk, Natronasbest und Magnesiumperchlorat gereinigt und mit Hilfe der geeichten Strömungskapillare C und des Quecksilberströmungsmanometers B auf einen konstanten Strom (ca. 20 ml/min) eingestellt. Der Verbrennungsteil besteht aus einem Quarzrohr G, das mit zwei verschieden langen Öfen beheizt wird, wobei der lange Ofen die Füllung des Rohres auf etwa 20 cm Länge auf 750 bis 800 °C erhitzt und der kleine Ofen die Substanz verbrennt.

Der Kondensationsteil (Abb. 2b) enthält die mit Magnesiumperchlorat gefüllten Absorptionsrohre Lo bzw. Ln zur Entfernung

des größten Teils des Verbrennungswassers und die Kondensationsspiralen K_O bzw. K_N , in denen bei einem Druck von 100 Torr und einer Temperatur von -183°C das CO_2 kondensiert wird. Unter diesen Bedingungen läßt sich das CO_2 quantitativ vom Sauerstoff trennen.

Im Reduktionsteil (Abb. 1b) werden die bei einer Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen auftretenden Stickoxyde durch Adsorption an Mangandioxyd und durch Reduktion über erhitzter Kupfergaze vom CO_2 getrennt.

In der Gasmeßapparatur (Abb. 1c), die aus den Volumengefäßen V 1 bis V 8, dem Glasfedermanometer P als Nullinstrument und dem U-Rohr-Quecksilbermanometer S besteht, wird die volumetrische Messung des Kohlendioxyds, sei es nach Verbrennung einer organischen bzw. anorganischen Verbindung, nach Zersetzung von Karbonaten mit Schwefelsäure oder zur Dosierung zwecks Radioaktivitätsmessung, durchgeführt. Die Verwendung eines Glasfedermanometers hat den Vorteil, daß das $^{14}\text{CO}_2$ nicht mit der Manometerflüssigkeit in Berührung kommt und somit „Aktivitätsverwischungen“ vermieden werden und daß keine Volumenänderungen in Abhängigkeit vom Druck auftreten. Die Genauigkeit aller Volumina der Gasmeßapparatur beträgt $\pm 0,1\%$.

Als Detektor dient ein stationär eingerichtetes Bernstein-Ballentine-Gaszählrohr [22], das in eine Abschirmung eingebaut ist, wobei es nicht notwendig ist, einen Vorverstärker direkt an das Zählrohr zu setzen. Es wird mit einem Gasgemisch von CO_2 mit Methan (100 Torr CO_2 und 400 Torr Methan bei 20°C) gefüllt und arbeitet im Proportionalbereich.

Die Zählinheit besteht aus einem Superscaler SC-18 B mit dem Impulsverstärker SC-36 A und einer besonders stabilisierten Hochspannung von 5 kV von der Firma Tracerlab.

II. Verbrennung und Analyse

Das Verbrennungsrohr ist an einem Ende auf einer Länge, die der des großen Ofens entspricht, mit den für die Preglsche Elementaranalyse üblichen Substanzen gefüllt. Die Dauer einer quantitativen Verbrennung liegt zwischen 75 und 85 min, je nach Art der Substanz.

Enthält die zu analysierende Substanz keinen Stickstoff, so wird das Kohlendioxyd nach Trocknen über Magnesiumperchlorat in einer Kühlschleife bei einem Druck von 100 Torr und einer Temperatur von -183°C (flüssiger Sauerstoff) im Kondensationsteil aus dem Sauerstoffstrom zusammen mit Spuren Wasser auskondensiert; Sauerstoffanteile werden anschließend abgepumpt.

Wird dagegen eine stickstoffhaltige Substanz verbrannt, so werden die Verbrennungsgase zunächst über ein Rohr, das mit Magnesiumperchlorat und Mangandioxyd gefüllt ist, geleitet. Dabei wird der größte Teil des Wassers und der Stickoxyde adsorbiert. In der nachgeschalteten Kühlschleife wird dann erst das Kohlendioxyd gemeinsam mit Spuren Wasser und den Resten der Stickoxyde unter den oben angeführten Bedingungen kondensiert und von Anteilen Sauerstoff befreit. Der Rest an Stickoxyden wird anschließend durch Reduktion an auf 650°C erhitzter Kupfergaze entfernt und das Kohlendioxyd, das noch Spuren Wasser enthält, erneut kondensiert.

Die Verbrennung von metall- und phosphorhaltigen organischen Verbindungen [27, 28], Karbonaten und Cyaniden erfolgt, wie oben beschrieben, jedoch unter Zusatz der 5- bis 8fachen Menge an ausgeglühtem WO_3 .

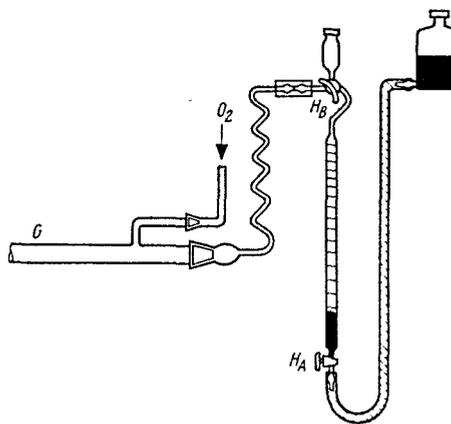


Abb. 2. Zusatzapparatur für die Gasverbrennung

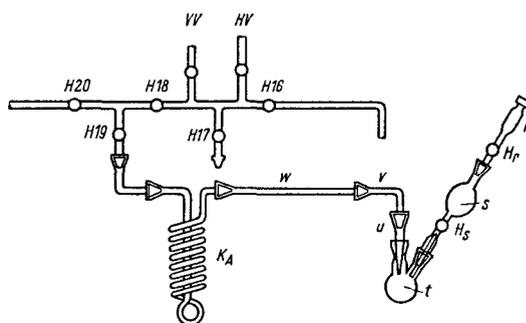


Abb. 3. Zusatzapparatur für die Karbonatzersetzung; r Füllaufsatz, s Tropftrichter, t Zersetzungskölbchen, u, v, w Verbindungsstücke, K_A Kondensspirale

Da die Beladungskapazität des Mangandioxyds nur gering ist, sollte es nach jeder Verbrennung einer stickstoffhaltigen Substanz erneuert werden. Unterscheiden sich die Aktivitäten der analysierten Substanzen beträchtlich, so *muß* das Mangandioxyd auf jeden Fall nach jeder Verbrennung gewechselt werden, um „Aktivitätsverwischungen“ zu vermeiden, obwohl sich bei der volumetrischen Bestimmung der CO_2 -Menge keine meßbaren CO_2 -Verluste feststellen lassen.

Karbonate oder karbonathaltige Lösungen können mit Schwefelsäure in einer speziellen Apparatur (Abb. 4), die durch Schläufe an die Gesamtapparatur angeschlossen wird, im Vakuum zersetzt werden. Das CO_2 passiert zunächst eine zusätzliche Kühlschleife K_A (Temperatur -78°C), die Wasser und Schwefelsäuredämpfe zurückhält, dann zur Entfernung von Stickoxyden den Reduktionsofen und wird anschließend mit flüssigem Sauerstoff kondensiert.

Die letzten Spuren Wasser werden bei der Umkondensation des CO_2 in den Gasmeßteil entfernt. Dazu wird der flüssige Sauerstoff unter der Kühlschleife durch ein Trockeneis-Aceton-Bad ersetzt, wobei das CO_2 verdampft und je nach seiner Menge in einem der Gefäße der Gasmeßapparatur wieder mit flüssigem Sauerstoff kondensiert wird, während das Wasser, das bei -78°C einen Dampfdruck von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Torr besitzt, in der Kühlschleife zurückgehalten wird.

Nach vollständiger Kondensation des CO_2 , die sich mit Hilfe eines Vakuummeters beobachten läßt, wird die

Gasmeßapparatur von der übrigen Apparatur getrennt und die Menge des CO₂ bestimmt, indem man es in einem genau bekannten Volumen, das mit der Feder f des Glasfedermanometers P in Verbindung steht, ver-

gast. Der Federausschlag wird durch Einlassen von Luft in den Mantel m des Manometers P kompensiert und der Druck am Quecksilbermanometer S abgelesen. Aus dem gemessenen Druck und dem bekannten Vo-

Tabelle 1 a

Analysenreine Substanz	Summenformel	Für Verbrennung angewandte Menge [abgerundet in mg]	Durch Verbrennung erhaltenes CO ₂ [abgerundet in ml red.]	% C gefunden	% C berechnet	F _ü [% C _{gef.} / % C _{ber.}]	
Benzoesäure	C ₇ H ₆ O ₂	4	5	69,34	68,84	1,007	Mikro- maßstab
		4	5	69,10		1,004	
		5	6	68,57		0,996	
		5	6	68,93		1,001	
		17	22	68,96		1,002	Halb- mikro- maßstab
		21	27	68,59		0,996	
		38	49	69,13		1,004	
		50	64	68,80		0,999	
		55	71	68,96		1,002	
		70	90	68,79		0,999	
Acetanilid	C ₈ H ₉ NO	5	7	70,68	71,09	0,994	Mikro- maßstab
		6	8	71,34		1,003	
		13	17	70,82		0,996	Halb- mikro- maßstab
		15	20	71,30		1,003	
		54	71	71,25		1,002	
		55	72	71,45		1,005	
Acetanilid	C ₈ H ₉ NO	302	398	71,08	71,09	1,000	Makro- maßstab
		362	477	71,11		1,000	
Poly(methyl- ¹⁴ C)methacrylat	(C ₅ H ₈ O ₂) _x	281	313	60,00	59,98	1,000	
		426	474	60,00		1,000	

Tabelle 1 b

Analysenreine Substanz	Summenformel	Für Verbrennung angewandte Menge [abgerundet in mg]	Durch Verbrennung erhaltenes CO ₂ [abgerundet in ml red.]	% C gefunden	% C berechnet	F _ü [% C _{gef.} / % C _{ber.}]	
Di-n-amylo-phthalat	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	53	69	70,74	70,56	1,003	
		58	76	70,53		1,000	
Aceton	C ₃ H ₆ O	16	7	61,65	62,03	0,994	
Bromessigsäure	C ₂ H ₃ BrO ₂	18	6	17,23	17,29	0,997	
Thioharnstoff	CH ₄ N ₂ S	68	20	15,81	15,78	1,002	
		75	22	15,88		1,006	
Natriumacetat	C ₂ H ₃ O ₂ Na	48	26	29,27	29,28	1,000	
		73	40	29,09		0,994	
		91	49	29,22		0,998	
		128	69	29,13		0,995	
Bariumkarbonat	BaCO ₃	237	27	6,04	6,09	0,991	Thermische Zersetzung
		724	82	6,08		0,999	
		106	12	6,07		0,996	Zersetzung mit Schwefel- säure
		195	22	6,08		0,999	
		1080	122	6,11		1,003	
Natriumhydrogenkarbonat als 0,05 molare Lösung	NaHCO ₃	4	1	14,35	14,30	1,004	Zersetzung mit Schwefel- säure
		(in 1 ml Lsg.) 4	1	14,25		0,996	

lumen läßt sich nach dem Gasgesetz die CO_2 -Menge unter Normalbedingungen (760 Torr, 0°C) errechnen und daraus der Kohlenstoffgehalt der verbrannten Substanz ermitteln, wobei als Wert für das Molvolumen für CO_2 22,26 ml/mMol benutzt wird [29]. Die in Tabelle 1a angegebenen $F_{\text{ü}}$ -Werte ($\% C_{\text{gef.}}/\% C_{\text{ber.}}$) sind ein Maß für die Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Kohlenstoffwerten und geben die Genauigkeit der Analyse an. Für unsere Testsubstanzen Benzoesäure und Acetanilid ergibt sich für die $F_{\text{ü}}$ -Werte ein Mittelwert von 1,001. Berechnet man den Kohlenstoffgehalt einer Substanz mit dem von B. P. Nikolski [30] angegebenen Molvolumen für CO_2 von 22,28 ml/mMol statt 22,26 ml/mMol, so ist die Übereinstimmung zwischen gefundenem und berechnetem Kohlenstoffgehalt noch besser. Aber auch mit dem verwendeten kleineren Wert für das Molvolumen beträgt die prozentuale Standardabweichung der $F_{\text{ü}}$ -Werte im Mikromaßstab nur $\pm 0,5\%$, im Halbmikromaßstab $\pm 0,3\%$ und im Makromaßstab $< \pm 0,1\%$. Danach ist das Verbrennungs-, Reinigungs- und Kondensationsverfahren vollkommen einwandfrei. Die gleiche Analysengenauigkeit gilt auch, wie Tabelle 1b zeigt, für Flüssigkeiten und für halogensowie schwefelhaltige Substanzen. Bei metallhaltigen organischen Verbindungen ist der Fehler etwas größer und wird bei der thermischen Zersetzung von BaCO_3 etwa doppelt so groß wie bei der Analyse anderer Substanzen. Es empfiehlt sich daher für Karbonate, die Kohlenstoffanalyse durch Zersetzung mit H_2SO_4 vorzunehmen.

III. Radioaktivitätsmessung

Zur Radioaktivitätsmessung wird das in der Gasmeßapparatur befindliche CO_2 je nach Menge und spezifischer Aktivität vollständig oder teilweise durch Umkondensieren in das Gaszählrohr Z überführt und mit Methan gemischt. Bei einer solchen Mischung arbeitet das Zählrohr im Proportionalbereich. Etwa 15 min nach einer Füllung kann die Aktivitätsrate gezählt werden. Mit unserer Zählleinrichtung wurden umfassende Versuchsreihen durchgeführt, um die optimalen Zählverhältnisse in Hinsicht auf Zusammensetzung des Zählgemisches und die Wahl der Eingangsempfindlichkeit des Verstärkers sowie um den Bereich der Koinzidenzverluste der Zählapparatur und die Reproduzierbarkeit der Aktivitätsmessung zu ermitteln.

Abb. 4 zeigt den Einfluß des CO_2 -Partialdruckes auf die Zählrohrcharakteristik. Bei einem konstanten Gesamtdruck von 500 Torr (20°C) wurde der Partialdruck des CO_2 zwischen 9 und 200 Torr variiert, wobei die Aktivität im Zählrohr konstant gehalten wurde. Für 9, 25, 50 und 100 Torr CO_2 -Partialdruck erhält man Plateaus mit einer Steigung von 3,5% bei einer Plateaulänge von 200 V für die Partialdrücke von 9, 25 und 50 Torr, während bei 100 Torr die Plateaulänge auf 250 V zunimmt. Die Arbeitsspannung liegt bei diesen Drücken bei etwa 2700 V. Bei 200 Torr CO_2 -Partialdruck wächst die Steigung auf 4% unter Verkürzung der Plateaulänge auf 200 V und gleichzeitiger Erhöhung der Arbeitsspannung an. Optimale Verhältnisse liegen also bei 100 Torr CO_2 -Partialdruck vor.

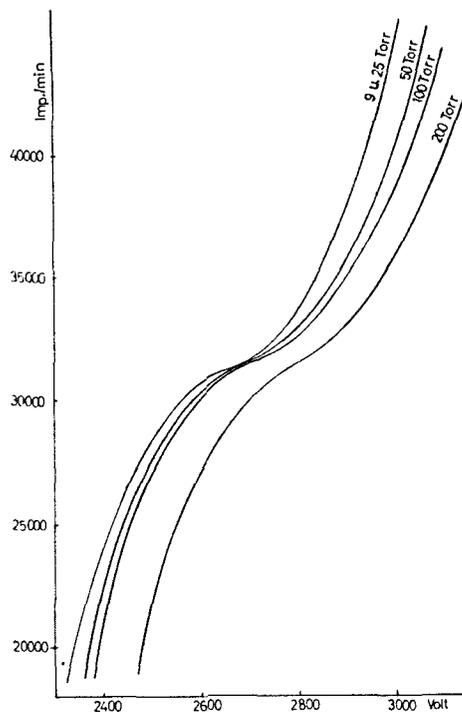


Abb. 4. Einfluß des CO_2 -Partialdruckes auf die Zählrohrcharakteristik (variiert wurde der CO_2 -Partialdruck bei konstantem Gesamtdruck von 500 Torr bei 20°C und bei gleicher Aktivität)

In Abb. 5 ist die Wirkung veränderten Methanpartialdruckes bei einem konstanten $^{14}\text{CO}_2$ -Partialdruck (100 Torr) und konstanter Aktivität dargestellt. Mit zunehmendem Gesamtdruck verschiebt sich das Plateau zu höheren Spannungen, wobei gleichzeitig die Plateaulänge wächst und die Plateausteigung abnimmt. Bei einem Gesamtdruck von 500 Torr hat man bei einer Plateaulänge von 250 V und einer Steigung von 3,5% gute Zählverhältnisse, die sich bei einer Erhöhung des Gesamtdrucks nur noch wenig verbessern lassen. Bei höheren Gesamtdrücken wächst die Arbeitsspannung und damit die Möglichkeit von Störungen.

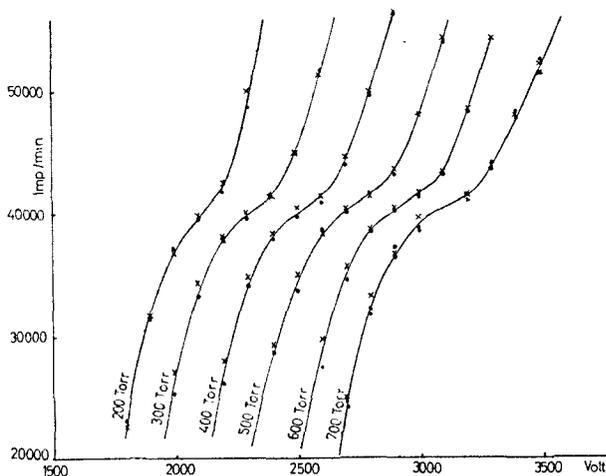


Abb. 5. Einfluß des Methanpartialdruckes auf die Zählrohrcharakteristik (variiert wurde der Methananteil bei konstantem CO_2 -Partialdruck von 100 Torr bei 20°C und bei gleicher Aktivität)

Weiterhin wurde, wie in Abb. 6 gezeigt wird, der Einfluß von Luft auf die Zählverhältnisse eines konstanten CO_2 -Methan-Gemisches dargestellt, um einen Anhaltspunkt zu erhalten, wie sich eine nach der Füllung auftretende Undichtigkeit des Zählrohrs auswirkt. Mit zunehmendem Luftgehalt verschiebt sich hier das Plateau zu höheren Spannungen, wird kürzer und steiler, ohne daß bis zu einem Luftgehalt von 15% eine wesentliche Verzerrung der Charakteristik damit verbunden ist. Bei einem Luftanteil von 20% verändert sich jedoch die Charakteristik sehr stark.

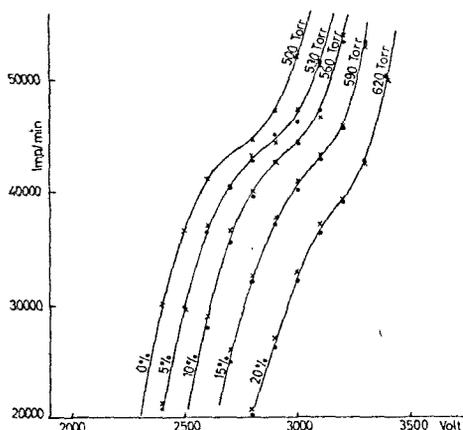


Abb. 6. Einfluß von Luft im Zählgemisch (variiert wurde der Prozentanteil der Luft im gleichen Zählgemisch)

Auf Grund der von uns durchgeführten Versuche wählten wir als Zählrohrfüllung ein Gemisch, bestehend aus 100 Torr CO_2 und 400 Torr Methan (20°C). Da das Zählrohr bei einer solchen Füllung im Proportionalbereich arbeitet und die im Zählrohr entstehenden Impulse sehr klein sind, müssen sie so weit verstärkt werden, daß sie über der Eingangsempfindlichkeit des im Strahlungsmeßgerät eingebauten Diskriminators liegen. Wie Abb. 7 zeigt, muß in unserem Fall die höchste Verstärkung bzw. die kleinste Eingangsempfindlichkeit des Verstärkers (1 mV) gewählt werden. Erhöht man die Eingangsempfindlichkeit, so verschiebt sich das Plateau zu höheren Spannungen und wird kürzer. Bei Eingangsempfindlichkeiten oberhalb 5 mV ist überhaupt kein Plateau mehr vorhanden.

Unter Verwendung eines Sekundärstandards und einer daran angeschlossenen Probe höherer Aktivität wurde der Bereich, in dem Koinzidenzverluste auftreten, festgestellt. Die Abb. 8 und 9, in denen die Zählverluste in Imp./min gegen die gezählten Imp./min und die prozentualen Zählverluste gegen die gezählten Imp./min aufgetragen sind, zeigen, daß merkliche Koinzidenzverluste erst bei mehr als $2 \cdot 10^5$ Imp./min auftreten, wie auch von W. Bernstein und R. Ballentine [22] angegeben wird.

Unter Verwendung des gleichen Standards wurde die Reproduzierbarkeit der Aktivitätsmessung zu $\pm 1\%$ und der Wirkungsgrad zu 82% ermittelt. Der Wert des Wirkungsgrades steht in guter Übereinstimmung mit dem für das Zählrohr geschätzten Verhältnis von empfindlichem Volumen zu Gesamtvolumen.

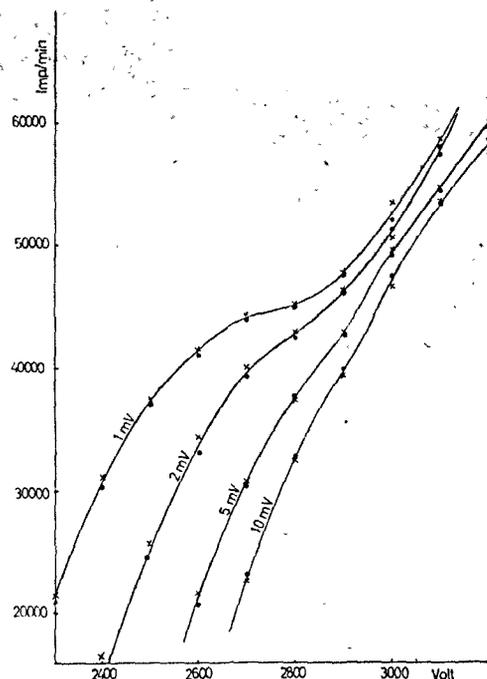


Abb. 7. Einfluß der Eingangsempfindlichkeit des Impulsverstärkers (variiert wurde die Eingangsempfindlichkeit in mV bei gleichem Zählgemisch)

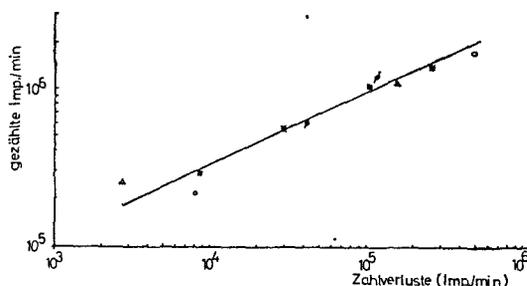


Abb. 8. Koinzidenzverluste in logarithmischem Maßstab (aus 5 Meßreihen erhalten)

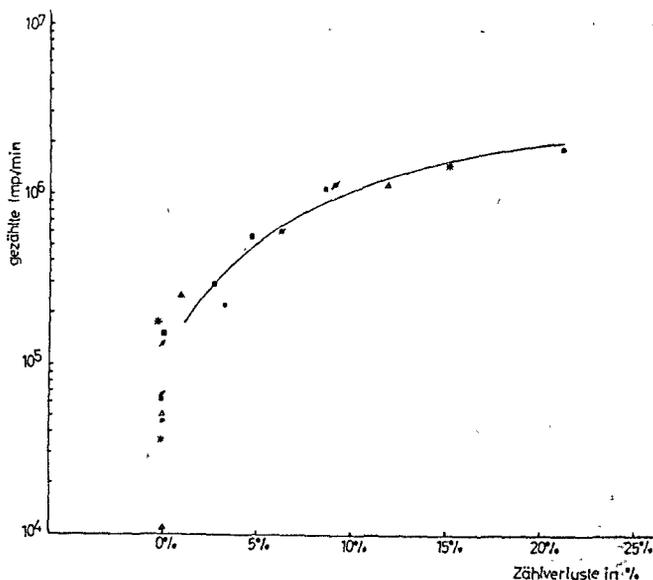


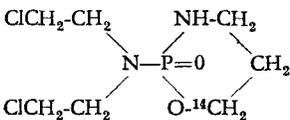
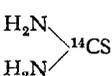
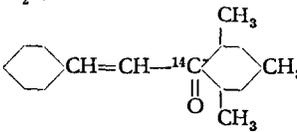
Abb. 9. Koinzidenzverluste in Prozenten (aus 5 Meßreihen erhalten)

Unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades des Zählrohres läßt sich die Absolutaktivität bestimmen. Diese Angabe ist mit einem Fehler von $\pm 3\%$ behaftet, der durch den Fehler des Bezugsstandards hervorgerufen wird.

Auf Grund des hohen Wirkungsgrades des Zählrohres und der guten Reproduzierbarkeit der Zählverhältnisse liegt die untere Grenze der noch erfaßbaren Aktivität, wie unsere Untersuchungen ergaben, bei etwa $5 \cdot 10^{-5} \mu\text{C}$ in ca. 13 ml Füllungs- CO_2 , während wir andererseits wegen der unbeschränkten und genauen Verdünnungsmöglichkeit auch Proben mit sehr hohen Aktivitäten direkt verbrennen bzw. zersetzen können.

Da wir den angegebenen Aktivitätsbereich ausnutzen wollen, mußten wir uns über den memory-Effekt in der Apparatur Klarheit verschaffen. Dieser Effekt ist im Zählrohr und in den Teilen der Apparatur, die nicht mit Absorptionsmaterialien gefüllt sind, klein und durch Spülen mit Luft leicht zu beseitigen. Dagegen werden im Magnesiumperchlorat nach jeder Verbrennung etwa der 10^{te} Teil und im Verbrennungs- und Reduktionsrohr je etwa 0,025% sowie im Mangandioxyd etwa 0,05% der ^{14}C -Aktivität zurückgehalten. Daraus ergibt sich, daß bei der Verbrennung einer Substanz, die keinen Stickstoff enthält, etwa 0,025% und bei einer stickstoffhaltigen Substanz etwa 0,1% der Aktivität im Absorptionsmaterial zurückbleiben. Diese Aktivitäten erfassen wir durch Nachverbrennungen. So ergaben Versuche bei stickstoffhaltigen Verbindungen, daß die Aktivität nach der ersten Nachverbrennung auf 0,02 bis 0,03% und nach der zweiten Nachverbrennung auf etwa 0,005% der Aktivität der ^{14}C -Probenanalyse gesunken ist. Der hierdurch bedingte Fehler ist bei der Analyse von Substanzen, deren Aktivitäten in der gleichen Größenordnung liegen, zu vernachlässigen. Bei der Messung von Substanzen, deren Aktivitäten

Tabelle 2

Analysenprobe	zur Analyse angewandte Mengen	spezifische Aktivität des $^{14}\text{CO}_2$ [μC pro ml]
$\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$	1—1000 mg	$5 \cdot 10^{-6}$ —1000
$\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ wäßrige Lösung	4 mg NaHCO_3	1000
$\text{CH}_3^{14}\text{COONa}$	1—12 mg	2—200
$\text{BrCH}_2^{14}\text{COOH}$	5—20 mg	20—30
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2^{14}\text{CH}_2\text{OH}$	5—50 mg	$7 \cdot 10^{-3}$ —15
	2—100 mg	1—5
^{14}C -Endoxan		
	3—60 mg	80
	25 mg	$3 \cdot 10^{-4}$
^{14}C -Benzalacetomesitylen		
^{14}CO	15 ml	$3 \cdot 10^{-3}$
$^{14}\text{C}_2\text{H}_2$	5—20 ml	10^{-3} —500
$^{14}\text{C}_6\text{H}_6$	5—20 mg	$5 \cdot 10^{-6}$ —1

um Größenordnungen differieren, werden Verbrennungs- und Reduktionsrohr entsprechend dem Aktivitätsbereich ausgetauscht, was in unserer Apparatur leicht durchzuführen ist.

Aus den Angaben über die spezifische Aktivität des von uns gemessenen $^{14}\text{CO}_2$ in Tabelle 2 läßt sich die Anwendungsbreite der Methode ersehen.

Literatur

- [1] Götte H. in: Houben-Weyl: „Methoden der organischen Chemie“, 4. Aufl., Bd. III/1, S. 811—834, Thieme-Verlag, Stuttgart 1955
- [2] Simon H.: „Beiträge zur Methodik des Arbeitens mit radioaktiven Isotopen in der organischen Chemie und Biochemie“, Habilitationsschrift, Techn. Univ. Berlin 1958
- [3] Götte H., Kretz R. und Baddenhausen H.: *Angew. Chem.* **69**, 561 (1957)
- [4] Wilzbach K. E. und Sykes W. Y.: *Science* **120**, 3117 (1954)
- [5] Simon H., Daniel H. und Klebe J. F.: *Angew. Chem.* **71**, 303 (1959); Anlage zur Gasphasenmessung von Radiokohlenstoff und Tritium, Herstellerfirma Frieseke und Hoepfner GmbH, Erlangen-Bruck
- [6] Buchanan D. L. und Corcoran B. J.: *Anal. Chem.* **31**, 1635 (1959)
- [7] van Slyke D. D., Plazin J. und Weisiger J. R.: *J. Biol. Chem.* **191**, 299 (1951)
- [8] van Slyke D. D., Steele R. und Plazin J.: *J. Biol. Chem.* **192**, 769 (1951)
- [9] Buchanan D. L. und Nakao A.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2389 (1952)
- [10] Pregl F. und Roth H.: „Quantitative organische Mikroanalyse“, 7. Aufl., neubearbeitet von H. Roth, Springer-Verlag, Wien 1958; Roth H. in: Houben-Weyl: „Methoden der organischen Chemie“, 4. Aufl., Bd. II, S. 31 ff. und S. 90 ff., Thieme-Verlag, Stuttgart 1953
- [11] Naughton J. J. und Frodyma M. M.: *Anal. Chem.* **22**, 711 (1950)
- [12] Payne R. R., Campbell J. G. und White D. F.: *Biochem. J. (London)* **50**, 500 (1952)
- [13] Anderson R. C., Delabarre Y. und Bothner-By A. A.: *Anal. Chem.* **24**, 1298 (1952)
- [14] Bradley J. E. S., Holloway R. C. und McFarlane A. S.: *Biochem. J. (London)* **57**, 192 (1954)

- [15] Christman D. R., Day N. E., Hansell P. R. und Anderson R. C.: *Anal. Chem.* **27**, 1935, 1939 (1955)
- [16] Glascock R. F.: „Isotopic Gas Analysis for Biochemists“, Academic Press, Inc., New York 1954; *Atomics* **6**, 329 (1955)
- [17] Rutschmann J. und Schöniger W.: *Helv. Chim. Acta* **40**, 428, 433 (1957)
- [18] Ingram G.: *Mikrochim. acta* **131**, (1953)
- [19] Ingram G.: *Mikrochim. acta* **71**, (1953)
- [20] Fünfer E. und Neuert H.: „Zählrohre und Szintillationszähler“, 2. Aufl., Verlag G. Braun, Karlsruhe 1959
- [21] Korff S. A.: „Electron and Nuclear Counters“, Van Nostrand Comp., Inc., New York 1955 (Proportional counters S. 54—99)
- [22] Bernstein W. und Ballentine R.: *Rev. Sci. Instr.* **21**, 158 (1950)
- [23] Sinex F. M., Plazin J. und Mitarb.: *J. Biol. Chem.* **213**, 673 (1955)
- [24] Tracerlog Nr. 55, S. 5—7, Nov. 1953, Zeitschrift der Fa. Tracerlab Inc., Boston, Mass., USA
- [25] Kienitz H. und Riedel O.: *Z. anal. Chem.* **179**, 93 (1961)
- [26] Wolfgang R. und Mackay G. F.: *Nucleonics* **16**, No. 10 (1958)
- [27] Kissa E.: *Microchem. J.* **1**, 203 (1957)
- [28] Belcher R., Fildes J. E. und Nutten A. J.: *Anal. Chim. Acta* **13**, 431 (1955)
- [29] Perry J. H.: „Chemical Engineers' Handbook“, S. 205, Tab. 151, McGraw Hill, Publishing Comp., New York 1953
- [30] Nikolski B. P.: „Handbuch des Chemikers“, Bd. III, S. 542, VEB-Verlag Technik, Berlin 1959

Anschrift der Verfasser: Dr. Karl-Heinz Schweer und Eberhard Uhlmann, Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Weberstr. 5

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

April 1962

KFK 95

Institut für Radiochemie

Eine universelle Methode der chemischen Analyse
und Radioaktivitätsmessung von ^{14}C -haltigen Substanzen

von

E. Uhlmann

Kernreaktor Bau- und Betriebs-Gesellschaft m.b.H.
Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

A. Allgemeine Einführung	- 1 -
B. Apparatur	- 2 -
I. Einstellung des Sauerstoffstromes und Reinigung des Sauerstoffs	- 3 -
II. Verbrennungseinrichtung	- 3 -
III. Kondensationsteil	- 4 -
IV. Reduktionsteil	- 4 -
V. Gasmeßapparatur	- 5 -
VI. Zersetzungsapparatur für Karbonate	- 6 -
VII. Zähleinrichtung	- 7 -
C. Kohlenstoffanalyse	- 8 -
I. Verbrennung	- 8 -
a) Verbrennung von Verbindungen, die Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, aber keinen Stickstoff enthalten	- 8 -
b) Verbrennung von Verbindungen, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten	- 10 -
c) Verbrennung von metallhaltigen Verbindungen, Karbonaten und Cyaniden	- 11 -
d) Verbrennung von Gasen	- 12 -
II. Blindwert der Verbrennung	- 13 -
III. Probeneinwaage	- 13 -
IV. CO ₂ -Messung	- 13 -
V. Genauigkeit der Verbrennungsanalyse	- 14 -
VI. Zersetzung von Karbonaten und Hydrogenkarbonaten mit Schwefelsäure	- 15 -
a) Zersetzung von Festsubstanzen	- 15 -
b) Zersetzung von Lösungen	- 18 -
VII. Genauigkeit der Zersetzungsanalyse	- 19 -
D. Radioaktivitätsmessung	- 19 -
Ia Herstellung eines Zählgemisches	- 19 -
Ib Verdünnung eines im Zählrohr befindlichen Zählgemisches	- 21 -
II. Zählverhältnisse	- 22 -
E. Memory-Effekt	- 26 -
F. Abbildungen	

A. Einführung

Zur Bestimmung von ^{14}C wurden eine Anzahl von Methoden entwickelt (1) (2), die zum größten Teil eine chemische Analyse mit einer anschließenden Radioaktivitätsmessung verbinden. Um den ^{14}C -Gehalt verschiedener chemischer Verbindungen oder markierter Substanzen nicht definierter Zusammensetzung quantitativ vergleichen zu können, ist die Überführung in ein möglichst einfach darzustellendes Kohlenstoffderivat erforderlich, dessen Aktivität sich unter gut reproduzierbaren Bedingungen messen läßt. Am besten erfüllt CO_2 diese Bedingungen.

Rein organische, mit ^{14}C markierte Substanzen lassen sich durch elektrisch gezündete Verbrennung (3) bzw. Oxydation mit Kupferoxyd oder Kaliumperchlorat im Bombenrohr (4) (5) (6), nasse Oxydation (7) (8) (9) und Trockenverbrennung nach dem Prinzip der Pregl'schen Elementaranalyse (10) in $^{14}\text{CO}_2$ überführen. Anorganische Verbindungen und organische Substanzen, die Metalle enthalten, können ebenfalls nach der Pregl'schen Methode zu Kohlendioxyd verbrannt werden, wenn die Substanz mit WO_3 vermischt wird. Aus anorganischen Karbonaten kann die Kohlensäure auch mit Schwefelsäure freigemacht werden.

Von den erwähnten Methoden dürfte die Verbrennung nach Pregl die günstigste sein, da mit ihrer Hilfe sowohl organische als auch anorganische Substanzen in Kohlendioxyd überführt werden können. Sie ist in den letzten 10 Jahren hinsichtlich der zur Verbrennung kommenden Substanzmenge, der Füllung des Verbrennungsrohres, des Verbrennungsmodus sowie der Erfassung und Bestimmung von Verbrennungs- CO_2 und -Wasser untersucht bzw. abgewandelt worden (2) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17). Als Oxydationsmittel wird meist Kupferoxyd verwendet, während Halogene und Schwefeloxycide an metallischem Silber gebunden werden.

Die Stickoxyde können entweder bei Zimmertemperatur oder bei höheren Temperaturen an Mangandioxyd (18) adsorbiert und über erhitztem metallischem Kupfer (19) zu elementarem Stickstoff reduziert werden. Bleidioxyd wird für diese Zwecke nur noch selten benutzt. Die Erfassung des reinen Verbrennungs- CO_2 kann entweder durch Fällung als BaCO_3 oder durch Kondensation und anschließender manometrischer Bestimmung des CO_2 erfolgen.

Die Aktivitätsmessung des $^{14}\text{CO}_2$ läßt sich am besten in der Gasphase durchführen (5) (16). Die Zählausbeute bei Gaszählrohren beträgt 80 bis 90 %

und zu hohe Aktivitäten können durch Zugabe von inaktivem CO_2 sehr genau in jedem Verhältnis verdünnt werden.

Die Aktivitätsmessung von $^{14}\text{CO}_2$ ist sowohl im Geiger-Müller-Bereich als auch im Proportionalbereich möglich (20) (21). Messungen im Proportionalbereich haben den Vorteil, daß die Totzeit des Detektors klein ist und Zählverluste erst bei hohen Zählraten auftreten.

Das zur Messung gelangende $^{14}\text{CO}_2$ muß sehr rein und vor allem frei von elektronegativen Gasen wie Sauerstoff, Wasserdampf, Halogenen und Stickoxyden sein.

Da $^{14}\text{CO}_2$ allein schlechte Zähleigenschaften besitzt, wird ein Gemisch von $^{14}\text{CO}_2$ mit Methan, Äthan oder Methan-Argon als Zählgas verwendet.

Die Gaszählrohre können entweder aus Glas (8) (15) (22) (23) (24) (25) oder aus Metall (5) (9) (14) (17) (26) bestehen. Bei guter Abschirmung gegen elektromagnetische Störungen arbeiten beide Arten gleich einwandfrei. Die Zähleigenschaften sind je nach Elektrodenmaterial, Zusammensetzung des Zählgemisches und Fülldruck verschieden. Die im Zählrohr entstehenden Primärimpulse müssen entsprechend der im Zählgerät vorgegebenen Diskriminatorschwelle verstärkt werden.

Die Analysen von Proben, die sich in Menge und Kohlenstoffgehalt, sowie spezifischer Aktivität stark unterscheiden, können nach der im folgenden beschriebenen Methode mit der gleichen Genauigkeit ausgeführt werden. Dabei ist es gleichgültig, ob die Probe organischer oder anorganischer Art, fest, flüssig oder gasförmig ist. Auch die Verbrennung pflanzlichen und tierischen Gewebes ist nach dieser Methode möglich.

B. Apparatur

Die in Abbildung 1 gezeigte Apparatur ist, mit Ausnahme der Sauerstoffreinigung, eine Hochvakuum-Apparatur, deren Einzelteile die Abb. 2a, 2b und 2c zeigen. Der Hauptteil der Apparatur ist an verschiedenen Stellen, die mit VV und HV bezeichnet sind, jeweils getrennt an das System der Vorvakuum- und Hochvakuumpumpe angeschlossen. Mit der Vorvakuumpumpe wird die Apparatur auf 1 - 0,1 Torr, mit der Hochvakuumpumpe auf etwa 10^{-3} Torr evakuiert. Die Kontrolle des Vakuums geschieht mit Vakuummeter-Meßröhren.

I. Einstellung des Sauerstoffstromes und Reinigung des Sauerstoffs (Abb.2a)

Der Sauerstoff wird aus einer Stahlflasche entnommen. Das Reduzierventil ist stets so weit geöffnet, daß etwas Sauerstoff durch die Tauchung A und die ca. 30%ige Kalilauge entweicht und im Reinigungsteil somit stets ein Sauerstoffüberdruck aufrecht erhalten wird. Bei geöffnetem Verbrennungsrohreingang und geöffneten Hähnen H_2 , H_3 und H_6 sowie geschlossenem Hahn H_4 , wird durch Regulierung des Reduzierventils und des Hahnes H_1 ein Sauerstoffstrom von 20 ml/min eingestellt. Er wird mit Hilfe der geeichten Strömungskapillare C und des Quecksilberströmungsmanometers B kontrolliert.

Zur Reinigung wird der Sauerstoff durch das mit drahtförmigem Kupferoxyd gefüllte, auf Rotglut erhitzte Quarzrohr E geschickt. In den nachgeschalteten Adsorptionsrohren F_1 und F_2 , von denen das erste mit Natronkalk und Natronasbest im Verhältnis 1:1 und das zweite mit Magnesiumperchlorat auf Raschigringen gefüllt ist, werden CO_2 und Wasser adsorbiert.

II. Verbrennungseinrichtung (Abb. 2a, 2b)

Als Verbrennungsrohr dient ein Quarzrohr von 1300 mm Länge und 23 mm ϕ , das an beiden Seiten mit Schliffen NS 24 versehen ist. Der Rohrausgang mündet in ein Schliffverbindungsstück aus Glas. Der Sauerstoff wird über einen seitlichen Eingang zugeführt. Das senkrechte Durchführungsrohr ist durch zwei Verbindungen aus Gummischlauch zwischen dem Adsorptionsrohr F_2 und Hahn H_6 beweglich gehalten. Das über den Hahn H_7 angeschlossene Manometer M_G wird erst nach der Montage des Verbrennungsrohres mit einem Schliff NS 7,5 angesetzt, sein linker Schenkel ist zur Außenluft offen.

Für die Beheizung wird ein handelsübliches, aus zwei verschiebbaren Rohröfen bestehendes Ofenaggregat verwendet ^{x)}. Der lange Ofen dient zur Beheizung der Verbrennungsrohrfüllung, der kleine Ofen zum Verbrennen der Probe. Die Temperatur der Öfen ist getrennt regelbar. Bei Dauerbetrieb beträgt die Temperatur in der Mitte des langen Ofens 750° bis $800^\circ C$; nach außen fällt sie auf etwa $250^\circ C$ ab. Der kleine Ofen erreicht nach einer Stunde voller Heizleistung in der Mitte eine Temperatur von 1000 bis $1100^\circ C$, darf aber nur einige Minuten auf dieser Höchsttemperatur gehalten werden, da sonst die Heizwicklungen zerstört werden. Seine Arbeitstemperatur muß auf $750^\circ - 850^\circ C$ eingestellt werden.

x) Makro-Verbrennungsofen HC der Firma W.C. Heraeus, Hanau/M.

Die Füllung des Verbrennungsrohres soll sich gerade innerhalb des langen Ofens befinden, wenn dieser am Ende der Schienen steht. Sie besteht aus einem Pfropfen aus Silberwolle, einer Schicht von 5 cm Silberasbest und 20 cm drahtförmigem Kupferoxyd, gefolgt von 5 cm Silberasbest, etwas Silberwolle und schließlich 5 cm gekörntem Bleichromat, das von einem Stück Kupfergaze gehalten wird. Da das Bleichromat bei Temperaturen über 500 °C das Quarzrohr angreift, darf diese Schicht höchstens 4 cm in den Ofen hineinreichen.

III. Kondensationsteil (Abb. 2b)

Am Eingang zum Kondensationsteil befindet sich der Hahn H_9 , dessen Bohrung seitlich geschlitzt und dessen Griff an einer Seite verlängert ist, um eine Feinregulierung des Gasstromes zu ermöglichen. Das Verbrennungsgas wird durch entsprechende Stellung der Hähne entweder durch das Adsorptionsrohr L_0 oder L_N weitergeleitet oder direkt über Hahn H_{13} bzw. H_{22} zur Kondensationsspirale K_0 bzw. K_N geführt. Die Adsorptionsrohre sind mit Schliffen NS 14,5 versehen und leicht auswechselbar. Zur Kontrolle des Gasdruckes dienen die Einrohrmanometer M_0 bzw. M_N mit einem Innendurchmesser von ca. 4 mm, die in ein Standgefäß mit Quecksilber eintauchen. Die Schliffe NS 14,5 unterhalb der Hähne H_{17} u.a. ermöglichen das Anschließen weiterer Apparaturteile.

IV. Reduktionsteil (Abb. 2b)

Das Reduktionsrohr N ist ein Quarzrohr von 25 mm ϕ , einem Schliff NS 29 an einem und zwei Schliffen NS 7,5 am anderen Ende. Das Gas wird von Hahn H_{25} über ein eingeschmolzenes Rohr zugeführt. Um dieses Einleitungsrohr ist eine etwa 28 cm lange, eng gewickelte Rolle reiner Kupfergaze geschoben, die das Quarzrohr am Ende auf etwa 4 cm Länge frei läßt. Dieser Raum wird mit drahtförmigem Kupferoxyd gefüllt. Zur Beheizung der Kupfergaze dient ein Röhrenofen. Die Kupfergaze wird im Quarzrohr mit Wasserstoff vollständig reduziert, in dem man den Ofen so lange erhitzt, bis er etwa 400 °C heiß geworden ist. Bei der Reduktion von Stickoxyden wird die Temperatur während einer Analyse in der Mitte des Ofens ständig bei 650 °C gehalten, während sie an den Ofenenden etwa 300 °C beträgt.

V. Gasmeßapparatur (Abb. 2c)

Die Gasmeßapparatur besteht aus den Volumengefäßen V1 bis V8, dem Kondensationsgefäß K_f , dem Glasfedermanometer P und dem U-Rohr-Quecksilbermanometer S. Die Teilvolumina und das Gesamtvolumen der Gasmeßapparatur sind von der Feder f des Glasfedermanometers P bis zu den Hähnen H XIII, H X und H XXI bekannt. Die Volumengefäße V1 bis V8 und die Hahnbohrungen der jeweils darüber befindlichen Hähne werden durch Wägung einer luftfrei eingefüllten, temperierten reinen Flüssigkeit (für das Volumengefäß V1 Quecksilber, für die Gefäße V2 bis V8 Wasser) unter Verwendung von Korrektortabellen direkt geeicht. Diese Eichung läßt sich vom kleinsten Gefäß V1 (ausschließlich Hahnbohrung) bis zum größten Gefäß V8 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1 \%$ durchführen. Das Volumen einer Hahnbohrung beträgt 0,1 ml. Die Volumina der Feder f , des dazugehörigen Kondensationsgefäßes K_f sowie jedes einzelnen Leitungsstückes werden anschließend unter Verwendung von CO_2 indirekt mit Hilfe des Gasgesetzes bestimmt. Der CO_2 -Druck wird mit dem U-Rohr-Quecksilbermanometer S unter Zwischenschaltung des Glasfedermanometers P als Nullinstrument gemessen. Die Verwendung des Federmanometers hat den Vorteil, daß das $^{14}\text{CO}_2$ nicht mit dem Quecksilber in Berührung kommt und somit keine Volumenänderung in Abhängigkeit vom Druck auftritt. Die Wirkungsweise des Glasfedermanometers ^{x)} beruht auf dem Prinzip der Bourdon'schen Spirale. Durch den Unterschied zwischen dem vom CO_2 innerhalb der Feder f ausgeübten Druck und dem Außendruck im Mantelgefäß m kommt es zur Deformierung der Feder und damit zu einem Ausschlag der Federspitze z . Zur Kompensation des Druckunterschiedes wird Luft in das Mantelgefäß m über eine im Einlaßstutzen l befindliche Öffnung eingelassen. Zur besseren Dosierung erfolgt dies durch den Hahn H_a über den Pufferkolben R , wobei die Hähne H_b und H_d vollständig geöffnet sind. Während der Druckmessung ist das CO_2 im geeichten Teil der Gasmeßapparatur durch Schließen des Hahnes H XIII vom Luftdruckkompensationsteil abgetrennt.

Bei der Messung nach der Kompensationsmethode ist der CO_2 -Druck im Innern der Feder f gleich dem Luftdruck im Mantelgefäß m , der am U-Rohr-Quecksilbermanometer abgelesen wird, wenn der Zeiger des Federmanometers im Nullpunkt steht. Das Einstellen des Zeigers auf den Nullpunkt wird durch

^{x)} Herstellung vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. III/1, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1955, Seite 279.

ein Meßmikroskop kontrolliert. Für CO_2 -Drucke bis zu etwa 5 Torr kann das Federmanometer auch als Ausschlaginstrument verwendet werden. Der Abstand des Zeigers von der Nullmarke wird mit dem Meßmikroskop und einem Okularmikrometer bestimmt und der entsprechende Druck aus einer Eichkurve abgelesen. Bei der Ausschlagmethode bleibt das Mantelgefäß m hochevakuiert. Bei guter Ausführung zeigt das Federmanometer einen Druckunterschied von 0,1 Torr mit einem Zeigerausschlag von 0,1 mm einwandfrei an. Die Feder f des Federmanometers ist über einen Schliff NS 10 an den geeichten Teil der Gasmeßapparatur möglichst raumsparend angeschlossen. Der Lufteinlaßstutzen 2 des Federmanometers ist über einen Schliff NS 14,5 mit der Leitung zum Pufferkolben verbunden.

Das U-Rohr-Quecksilbermanometer, dessen linker Schenkel ständig unter Hochvakuum steht, hat einen Innendurchmesser von 15 mm. Die Höhendifferenz der Quecksilbermenisken wird mit Hilfe des Metallvisiers U gemessen. Dieses ist auf dem Maßstab T verschiebbar angebracht und mit einer Feinregulierschraube versehen. Wird bei den Ablesungen der Parallaxenfehler vermieden und eine Temperaturkorrektur vorgenommen, so ist eine Druckmessung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ Torr möglich.

Steht die Apparatur in einem Raum, der keinen plötzlichen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist, so kann die Temperatur, die mit zwei an verschiedenen Stellen des Volumenmeßteils aufgehängten Präzisionsthermometern gemessen wird, als Temperatur des CO_2 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ °C gelten.

VI. Zersetzungsapparatur für Karbonate (Abb. 3)

Die Zersetzungsapparatur läßt sich, wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, über Schliffe an die Hochvakuumanlage anschließen. Ihre Einzelteile sind mit Normschliffen NS 14,5 verbunden, so daß sie nach einer Analyse leicht gereinigt werden können. Das Zersetzungsgefäß t besteht aus einem Zweihalskolben mit einem Volumen von 30 ml. Über den einen Hals wird aus dem Füllaufsatz r über den Tropftrichter s (25 ml) die Säure zugegeben, während der andere Hals zum Anschluß des Kolbens über die Kühlfalle K_A an die Hochvakuumanlage dient.

VII. Zähleinrichtung

Als Zählrohr dient ein handelsübliches Bernstein-Balletine-Zählrohr (22) aus Pyrexglas mit einem Volumen von 100,2 ml (z in Abb. 2c). Das Zählrohr ist in einer Kammer untergebracht und bei stets geöffnetem Hahn H_Z über Schlitze und Kapillarleitungen mit dem Kondensgefäß K_Z , das ein Volumen von 1 ml besitzt, verbunden. Zählrohr Z und Kondensationsgefäß K_Z stellen eine durch den Hahn H_K abschließbare Volumeneinheit dar. Durch das Volumen des Kondensationsgefäßes K_Z und das der Kapillarleitungen wird das Zählrohrvolumen um insgesamt 3,3 ml vergrößert. Das Zählrohr ist über die Glasleitung b an die Hochvakuumapparatur angeschlossen.

Das Zählrohr Z ist zur Abschirmung gegen elektromagnetische Störungen in einem Stahlrohr von 50 mm Innendurchmesser und 10 mm Wandstärke untergebracht, das unten durch einen aufgeschweißten Boden und oben durch einen mit Senkschrauben befestigten Deckel verschlossen ist. Am oberen Ende des Rohres befindet sich ein Schlitz, durch den die vom Zählrohr nach außen führende Glasverbindung in das Rohr eingeführt werden kann. Zur Abschirmung des Zählrohres gegen äußere Strahlung ist die Stahlkammer von einem Kunststoff- und Bleimantel umgeben. Die Bleiabschirmung besteht aus einer Bodenplatte, auf die Ringe mit einer Wandstärke und Höhe von 50 mm aufgesetzt werden. Eine 50 mm starke Deckplatte schließt die Bleikammer oben ab.

Das Bernstein-Balletine-Zählrohr besitzt für den elektrischen Anschluß zwei wenig flexible Drähte von einigen Zentimetern Länge. Über den Anodendraht wird ein Stück Isolationsschlauch geschoben und der Draht in eine Chassisbuchse eingelötet, die zentrisch im Deckel der Stahlabschirmung sitzt. Der Kathodendraht wird mit dem Metalldeckel verbunden, um die Zählrohrkathode und die Stahlkammer an das gleiche Massepotential zu legen. An die Chassisbuchse wird über ein Koaxialkabel mit Stecker das Zählgerät, ein Superscaler SC-18B^{x)} mit Einschubverstärker SC-36A und zusätzlich stabilisierter Hochspannung von 5 kV, angeschlossen. Ein so installiertes Zählrohr ist im Institut für Radiochemie seit mehr als einem Jahr ohne jegliche Störung in Betrieb. Es ist für mehrere hundert Messungen verwendet worden und besitzt noch die gleichen unveränderten Zähleigenschaften.

x) Hersteller: Firma Tracerlab, Inc., Waltham 54, Massachusetts, USA, Einzelheiten über die Geräte vergl. Firmenzeitschrift Tracerlab Nr. 49.

C. Kohlenstoffanalyse

I. Verbrennung

Organisches ^{14}C -haltiges Untersuchungsmaterial wird im Sauerstoffstrom vergast und verbrannt. Die im Gasstrom mitgeführten Zersetzungsprodukte werden über Kupferoxyd bei Rotglut quantitativ oxydiert. Das entstandene $^{14}\text{CO}_2$ wird von den anderen Verbrennungsprodukten (Halogene, schwefel- und stickstoffhaltige Oxyde und Wasser) befreit, in einer auf -183°C gekühlten Falle bei 100 Torr Gesamtdruck quantitativ kondensiert, und auf diese Weise von dem überschüssigen Sauerstoff abgetrennt und anschließend volumetrisch bestimmt. Die Umsetzung der Halogene erfolgt mit metallischem Silber zu Silberhalogeniden bei Temperaturen um 700°C . Schwefelhaltige Oxyde reagieren ebenfalls mit dem Silber unter Bildung von Silbersulfat oder werden mit erhitztem Bleichromat zu Bleisulfat umgesetzt. Stickstoffhaltige Oxyde werden an Mangandioxyd bei Zimmertemperatur adsorbiert, evt. verbleibende Spuren werden über metallischem Kupfer bei 650°C zu Stickstoff reduziert. Der Hauptteil des Wassers wird an Magnesiumperchlorat adsorbiert. Das restliche Wasser wird beim fraktionierten Vergasen des CO_2 bei -78°C abgetrennt.

Ia. Verbrennung von Verbindungen, die Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, aber keinen Stickstoff enthalten (Gesamtdauer 75 min ohne Probenvorbereitung)

Das Verbrennungsrohr G ist mit reinem Sauerstoff gefüllt, der über den offenen Verbrennungseingang entweicht. Der lange Ofen ist auf Arbeitstemperatur eingestellt, der kleine Ofen befindet sich am Verbrennungsrohreingang und wird mit Vollast angeheizt. Die Apparatur ab Hahn H_9 wird evakuiert und die Kondensspirale K_0 wird mit flüssigem Sauerstoff gekühlt. Die Hähne sind so eingestellt, daß das Gas durch das mit Magnesiumperchlorat gefüllte Adsorptionsrohr L_0 geführt wird.

Das Schiffchen mit der Probe wird in das Verbrennungsrohr bis etwa 7 cm vor die Rohrfüllung eingeschoben und der Verbrennungsrohreingang sofort verschlossen. Der kleine Ofen wird nun direkt an das Schiffchen gestellt und langsam Sauerstoff aus dem Verbrennungsrohr durch Öffnen des Hahnes H_9 in den Kondensationsteil eingelassen. Erreicht der Gasdruck in diesem Teil etwa 100 Torr (gemessen am Manometer M_0), so wird der "überschüssige" Sauerstoff über den Hahn VV mit der Vorvakuumpumpe abgezogen. Die Hähne H_9 und VV werden so eingestellt, daß am Strömungsmanometer B ständig eine Druckdifferenz entsprechend einem Sauerstoffstrom von 20 ml/min herrscht

und im Kondensationsteil ein Druck von 100 Torr aufrecht erhalten wird. Dieser Sauerstoffstrom reicht für die vollständige Verbrennung aus. Bei einem Kondensationsdruck von 100 Torr und einer Temperatur von -183°C wird $^{14}\text{CO}_2$ in der Falle K_0 vollständig kondensiert, der Sauerstoff jedoch nicht mitkondensiert. Die Hauptmenge des bei der Verbrennung entstehenden Wassers wird am Magnesiumperchlorat adsorbiert.

Der kleine, heißer gewordene Ofen wird langsam gegen den langen Ofen vorgeschoben, wobei die Analysensubstanz verdampft bzw. verbrennt und in die Oxydationszone getrieben wird. Dabei soll im Verbrennungsrohr möglichst ein Unterdruck von einigen Torr, der am Monometer M_G kontrolliert wird, herrschen.

Nach etwa 30 min befindet sich der kleine Ofen neben dem langen Ofen und hat das in seiner Mitte stehende Schiffchen auf Rotglut erhitzt. In dieser Stellung werden beide Öfen 5 min belassen. Anschließend wird der vordere Teil des Verbrennungsrohres mit Hilfe des kleinen Ofens vom Eingang her ausgeglüht. Etwa 50 min nach Beginn der Verbrennung wird der kleine Ofen ausgeschaltet. Durch Schließen von Hahn H_6 wird die Sauerstoffzufuhr beendet und der Druck im Verbrennungsrohr durch allmähliches Öffnen von Hahn H_9 auf ca. 100 Torr gesenkt. Das Verbrennungsrohr und der Kondensationsteil werden bei geöffnetem Hahn H_9 evakuiert bis das Manometer M_0 einen Druck von weniger als 1 Torr anzeigt. Bei diesem Druck wird noch weitere 5 min evakuiert.

Nach 65 min wird Hahn H_9 geschlossen und der Kondensationsteil zur Entfernung der letzten Spuren Sauerstoff evakuiert bis die Meßröhre O1 einen Druck von 10^{-3} Torr anzeigt. Da der Dampfdruck des $^{14}\text{CO}_2$ bei -183°C $4 \cdot 10^{-6}$ Torr beträgt, wird kein $^{14}\text{CO}_2$ abgepumpt. Nun werden die Hähne H_{14} , H_{15} und HV geschlossen und das in der Kondensationsspirale K_0 kondensierte $^{14}\text{CO}_2$ in eines der Volumenmeßgefäße V umkondensiert. Dazu wird das entsprechende Gefäß mit flüssigem Sauerstoff gekühlt und unter der Kondensspirale K_0 der flüssige Sauerstoff durch ein Bad von -78°C (Trockeneis und Aceton) ersetzt. Durch diese Umkondensation werden Spuren von Wasser zurückgehalten, so daß in die Gasmeßapparatur reines $^{14}\text{CO}_2$ gelangt. Das Umkondensieren ist beendet, wenn die Meßröhre O1 wieder einen Druck von 10^{-3} Torr anzeigt.

Ib. Verbrennung von Verbindungen, die Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sowie Stickstoff enthalten (Gesamtdauer 85 min ohne Probenvorbereitung)

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen entstehen neben $^{14}\text{CO}_2$ und Wasser verschiedene Stickstoffoxyde in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Durch Überleiten des Gases über gekörntes Mangandioxyd lassen sie sich durch Adsorption nahezu vollständig entfernen. Der Rest wird zunächst mit dem CO_2 kondensiert. Nach Beendigung der Verbrennung und Abpumpen des Sauerstoffs wird dieses Kondensat vergast und über auf 650°C erhitze Kupfergaze geleitet, wobei die Stickstoffoxyde zu Stickstoff reduziert werden. Am Ausgang des Reduktionsrohres befindet sich auf 300°C erhitztes drahtförmiges Kupferoxyd, das durch Reduktion entstandenes Kohlenmonoxyd oxydieren soll. Das CO_2 wird vom Stickstoff durch Kondensation getrennt. Da sich die Stickstoffoxyde über Kupfer bei Abwesenheit von Wasser leichter reduzieren lassen, wird die Hauptmenge des Verbrennungswassers am Eingang des Adsorptionsrohres L_N adsorbiert. Der Rest Wasser wird später nach der Reduktion und Kondensation in der Kondensspirale K_O durch fraktioniertes Vergasen des $^{14}\text{CO}_2$ zurückgehalten. Die Verbrennung wird, wie unter Ia beschrieben, ausgeführt. Die Verbrennungsgase werden jedoch durch das Adsorptionsrohr L_N und die Kondensationsspirale K_N geleitet. Der rechte Schenkel und der Bogen des Adsorptionsrohres L_N sind mit Magnesiumperchlorat und der linke Schenkel ist mit einer 2-3 cm hohen Schicht gekörnten Mangandioxyds ^{x)} gefüllt. Die Kondensspirale K_N wird mit flüssigem Sauerstoff gekühlt. Nachdem die Verbrennung beendet ist und das Verbrennungsrohr 5 min lang evakuiert wurde, werden die Hähne H_9 , H_{23} , H_{24} und H_{26} geschlossen. Durch Öffnen der Hähne H_{25} , H_{11} , H_{12} und H_{14} wird die Kondensspirale K_N über das Reduktionsrohr N und das Wasseradsorptionsrohr L_O mit der Kondensspirale K_O verbunden. Das Kondensat in der Falle K_N wird langsam vergast und das $^{14}\text{CO}_2$ durch Kühlen der Falle K_O mit flüssigem Sauerstoff quantitativ kondensiert, während die kleine Menge nicht kondensierbaren Stickstoffs mit der Hochvakuumpumpe abgezogen wird. Anschließend werden der gesamte Kondensations- und Reduktionsteil nach Öffnen der Hähne H_{23} und H_{24} etwa

x) Mangandioxyd p.a., das zu 90% pulverisiert ist, wird mit Wasser angefeuchtet und 3 Stunden bei 150°C im Trockenschrank getrocknet, danach in Stückchen bis zu 5 mm Größe gebrochen. Unbehandeltes Mangandioxyd läßt sich auch im Verlaufe von Stunden nicht hochevakuierten; es enthält vermutlich hochsiedende Verunreinigungen.

5 min lang über die gekühlte Falle K_0 evakuiert, bis die Meßröhre einen Druck von 10^{-3} Torr anzeigt. Das Kondensat der Falle K_0 wird, wie unter C Ia beschrieben, fraktioniert vergast.

Durch qualitative Versuche mit stickstoffhaltigem CO_2 wurde festgestellt, daß die Adsorption von Stickstoffoxyden nicht an der äußeren Oberfläche des Mangandioxyds stattfindet, sondern daß wahrscheinlich eine Kapillarkondensation vorliegt. Die Beladungskapazität des Mangandioxyds ist deshalb gering und es empfiehlt sich, nach jeder Verbrennung einer stickstoffhaltigen Substanz das Mangandioxyd zu erneuern. In einigen Versuchen wurde das CO_2 , das bei der Verbrennung von Acetanilid entstanden und nach der beschriebenen Methode von stickstoffhaltigen Oxyden befreit worden war, halbquantitativ untersucht. In 20 ml CO_2 wurden weniger als 0,01 ml Stickstoffoxyd gefunden. Dieser Wert liegt nahe der unteren Nachweisgrenze des verwendeten Lange-Ilosvay-Reagenzes und entspricht einem Gehalt von weniger als 0,05 %. Weiterhin wurde durch volumetrische Gasmessung festgestellt, daß bei der Reinigung nach C Ib keine meßbaren CO_2 -Verluste infolge Sorption oder Reduktion eintreten.

Ic. Verbrennung von metallhaltigen Verbindungen (27), von Karbonaten und Cyaniden, sowie von phosphorhaltigen Verbindungen (28)
(Gesamtdauer 85 min ohne Probenvorbereitung)

Bei der Verbrennung organischer Verbindungen, die basische Metalle enthalten, sowie bei der Verbrennung von Cyaniden können Karbonate entstehen, die sich auch bei höheren Temperaturen nicht vollständig thermisch zersetzen, so daß zu niedrige Kohlenstoffwerte erhalten werden. Diesen Verbindungen wird deshalb ausgeglühtes Wolframsäureanhydrid zugemischt, das durch Glühen reiner Wolframsäure im Sauerstoffstrom hergestellt wurde.

Die Probe wird im Schiffchen mit der 5 bis 8fachen Menge an ausgeglühtem WO_3 bedeckt und verbrannt. Der kleine Ofen verbleibt dabei länger über der Probe und wird bis zuletzt mit Vollast geheizt, so daß er Temperaturen um $1000^\circ C$ erreicht. Das Ausglühen des Rohres entfällt. Das WO_3 wird bei etwa $800^\circ C$ wirksam und bildet mit der Probensubstanz eine rotglühende Schmelze. Bei Erhöhung der Verbrennungsdauer ist es auf diese Weise sogar möglich, analysenreines Bariumkarbonat quantitativ thermisch zu zersetzen.

Es wurde festgestellt, daß reines, ausgeglühtes WO_3 eine über dem Blindwert liegende Gasmenge ergibt. Bei Verwendung von WO_3 muß das Verbrennungs- CO_2 in der Kondensationsspirale K_N kondensiert werden. Für je 10 mg vorher im Sauerstoffstrom ausgeglühtes reines WO_3 erhielten wir eine Gasmenge, die etwa 0,01 ml CO_2 entspricht und die als Korrekturwert, entsprechend der verwendeten Menge an WO_3 , vom $^{14}CO_2$ -Wert abgezogen werden muß.

Id. Verbrennung von Gasen

Gasförmige Verbindungen oder Gasgemische, deren Kohlenstoffgehalt bestimmt werden soll, können mit der gleichen Apparatur verbrannt werden. Die Gasprobe wird dazu in einer geeichten Gasbürette mit Bunteaufsatz über Quecksilber genau abgemessen, wobei der mitgeeichte Kapillarahals der Bürette möglichst ebenfalls mit Gas, nicht aber mit Quecksilber gefüllt sein soll. Explosible Gase, wie z.B. Acetylen, werden nach ihrer Abmessung mit etwa der 5fachen Menge an reinem Stickstoff verdünnt und gut gemischt.

Wie die Abb. 4 zeigt, wird die Bürette mit einem Stück Vakuumschlauch Glas auf Glas an die Verbindungskapillare und diese über das Verbrennungsrohr G angeschlossen. Die Verbindungskapillare und die Hahnbohrung des Dreiwegehahns H_B werden ca. 5 min lang mit Sauerstoff gespült, indem man den Bunteaufsatz mit der Kapillare verbindet. Gleichzeitig wird entweder die Kondensspirale K_O oder K_N mit flüssigem Sauerstoff gekühlt. Die beiden Öfen werden nebeneinanderstehend auf Rotglut geheizt und die Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit und der Kondensationsdruck gemäß C Ia einreguliert. Bei geschlossenen Hähnen H_A und H_B wird das Quecksilberniveaugefäß auf die Höhe des Hahnes H_B gehoben und dieser geöffnet. Der Hahn H_A wird so eingestellt, daß das Quecksilber bei unverdünntem Gas etwa 0,5 ml Gas/min aus der Bürette hinausdrückt. Nach ungefähr einer halben Stunde soll das Quecksilber in der Bürette wenige Millimeter unterhalb des Hahnes H_B stehen. Nachdem der untere Bürettenhahn H_A und der Hahn H_C am Eingang des Verbrennungsrohres geschlossen wurde, wird die Apparatur wie üblich evakuiert.

II. Blindwert der Verbrennung

Der Blindwert, der unter den gleichen Versuchsbedingungen ohne Verbrennen von Substanz erhalten wird, beträgt 0,02 bis 0,04 ml. Er muß neu bestimmt werden, wenn das Verbrennungsrohr oder seine Füllung erneuert, eine andere Sauerstoffflasche angeschlossen oder die Apparatur längere Zeit nicht benutzt worden ist.

III. Probeneinwaage

Substanzmengen bis zu 5 mg werden in einem Mikroschiffchen aus Quarz auf einer Mikrowaage eingewogen. Das Mikroschiffchen wird in ein Platinschiffchen gestellt, evtl. darin mit Wolframsäureanhydrid überschichtet und das Platinschiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt. Substanzmengen über 5 mg werden in einem glasierten Porzellanschiffchen oder in einem Platinschiffchen auf einer Halbmikrowaage, flüssige Proben in kapillare Glasampullen eingewogen. Kurz vor dem Einbringen der Ampulle in das Verbrennungsrohr wird das Kapillarende, über das die Flüssigkeit nicht eingesaugt worden ist, abgebrochen. Die Ampulle wird in einem Porzellanschiffchen so in das Verbrennungsrohr eingeführt, daß ihr offenes Ende zur Rohrfüllung zeigt. Der kleine Ofen wird anfangs auf niedriger Temperatur gehalten, die Flüssigkeit soll beim Vorrücken jedoch vollständig aus der Ampulle vertrieben werden.

IV. CO₂-Messung

Die volumetrische ¹⁴CO₂-Messung wurde bereits bei der Gasmeßapparatur unter B IV beschrieben. Die Berechnung des CO₂ erfolgt über das Gasgesetz. Als Ergebnis erhält man das auf Normalbedingungen (760 Torr und 0 °C = NB) reduzierte ¹⁴CO₂-Volumen.

Für die Bestimmung des CO₂-Blindwertes wird das CO₂ aus der Kondensationsspirale K₀ in das Kondensationsgefäß K_f umkondensiert, wobei der Hahn H I geschlossen ist. Nach dem Vergasen und dem vorsichtigen Einlassen in die Feder befindet sich das Blindwert-CO₂ bei geöffnetem Hahn H I in dem bekannten Volumen $f + K_f = 31,3$ ml; der geringe Druck wird im Ausschlagverfahren gemessen. Der Blindwert beträgt etwa 0,02 ml (reduziert), die allein mit der Fehlerbreite der Druckmessung behaftet sind, also $\pm 0,005$ ml.

Die bei der Verbrennung von Mikroeinwaagen erhaltenen CO_2 -Mengen werden in das Kondensationsgefäß K_f umkondensiert und anschließend vergast. Die Druckmessung erfolgt nach der Kompensationsmethode. Dazu werden die Feder und der Federmantel evakuiert, die Hähne H 11 und H 13 geschlossen und der Pufferkolben R über den Hahn H_b mit dem Federmantel m verbunden. Über den Hahn H_a wird unter ständiger Beobachtung der Federspitze so viel Luft eingelassen, bis die Federspitze 5 - 8 mm nach links ausschlägt. Anschließend wird durch langsames Öffnen des Hahnes H I $^{14}\text{CO}_2$ in die Feder f eingelassen, bis die Federspitze die Nullmarke nach rechts überschreitet. Nach einiger Übung gelingt es, die Hähne H_a und H I gleichzeitig so zu regulieren (vorwiegend H_a auf der Kompensationsseite), daß die Federspitze in der Nähe der Nullmarke bleibt, bis der Druckausgleich zwischen K_f und f hergestellt ist. Nach völliger Druckkompensation mit Luft kann der Druck am Manometer S abgelesen werden. Befindet sich das $^{14}\text{CO}_2$ in dem kleinstmöglichen Volumen ($f + K_f = 31,3$ ml) auf einer Temperatur von $25,0^\circ\text{C}$, so beträgt der Druck für $1,00$ ml $^{14}\text{CO}_2$ (reduziert) $26,5$ Torr. Der mittlere Meßfehler für Druck und Volumen beträgt bei diesen annähernd gleichen Zahlenwerten von etwa 30 jeweils $\pm 0,1$. Für das Produkt aus Druck und Volumen ergibt sich nach dem Gauß'schen Gesetz der Fehler-Fortpflanzung ein gemeinsamer mittlerer Fehler von $\pm 0,5\%$. Da der Meßfehler für die Temperatur um eine Größenordnung kleiner ist, kann er vernachlässigt werden. Damit die Messung mit einem möglichst kleinen Fehler behaftet ist, soll das entstehende CO_2 in einem möglichst großen Volumen gemessen werden, wobei der entstehende Druck mehr als 50 Torr betragen soll.

V. Genauigkeit der Verbrennungsanalyse

Die Genauigkeit der Verbrennungsanalyse wurde empirisch ermittelt. Dazu wurden die experimentell bei der Verbrennung gefundenen Kohlenstoffgehalte mit den berechneten Kohlenstoffgehalten für verschiedene analysenreine Substanzen verglichen.

Der gefundene Kohlenstoffgehalt ergibt sich aus:

$$\% C_{\text{gef.}} = \frac{(\text{ml gemessenes } \text{CO}_2 \text{ (red.)-Blindwert)} : 12,01}{\text{mg Einwaage} \cdot 22,26} \cdot 100$$

wobei für das Molvolumen von $^{14}\text{CO}_2$ ein Wert von $22,26$ ml/mMol benutzt wurde. x)

x) Nach Tabelle 151 in J.H. Perry, Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw Hill Publish. Comp., New York 1953, S.205

Das Verhältnis $F_{\ddot{u}}$, gleich $\% C_{\text{gef.}}$ zu $\% C_{\text{ber.}}$, ist ein Maß für die Übereinstimmung des gefundenen Wertes mit dem theoretischen Wert und gibt die Genauigkeit der Testanalysen an. In der Tabelle 1a ergibt sich aus den Werten von $F_{\ddot{u}}$ für Benzoesäure und Acetanilid ein Mittelwert von 1,001. Die prozentuale Standardabweichung für die $F_{\ddot{u}}$ -Werte im Mikromaßstab beträgt $\pm 0,5 \%$, im Halbmikromaßstab $\pm 0,3 \%$ und im Makromaßstab $< 0,1 \%$. Das Verbrennungs-, Reinigungs- und Kondensationsverfahren kann demnach als einwandfrei angesehen werden. Rechnet man nach B.P. Nikolski ^{x)} mit einem Wert von 22,28 ml/mMol, so ergibt sich sogar eine 100%ige Übereinstimmung.

Wie die $F_{\ddot{u}}$ -Werte der Tabelle 1b zeigen, gilt die gleiche Analysengenauigkeit auch für Flüssigkeiten sowie für halogen- und schwefelhaltige Verbindungen. Bei metallhaltigen organischen Verbindungen ist der Fehler etwas größer, was wahrscheinlich auf die Unsicherheit des "Eigenwertes" des verwendeten WO_3 zurückzuführen ist. Bei der thermischen Zersetzung von Bariumkarbonat ist der Fehler etwa doppelt so groß. Es ist deshalb günstiger, die Kohlenstoffbestimmung für Karbonate durch Zersetzen mit Schwefelsäure durchzuführen (siehe C VI).

VI. Zersetzung von Karbonaten und Hydrogenkarbonaten mit Schwefelsäure

Die Substanz wird im Vakuum mit Schwefelsäure quantitativ zersetzt. Das entstehende CO_2 wird von Verunreinigungen (Stickoxyden, Wasser, Schwefelsäuredampf) befreit, quantitativ kondensiert und anschließend volumetrisch bestimmt.

a) Zersetzung von Festsubstanzen

Das Schiffchen mit der Festsubstanz wird in das Kölbchen t eingeführt und mit einer dichten Schicht Quarzwolle abgedeckt, um ein Verstäuben der Substanz beim Evakuieren zu verhindern. Nachdem der Tropftrichter mit dem Füllstutzen aufgesetzt wurde, wird das Kölbchen an die Apparatur angeschlossen.

^{x)} Von B.P. Nikolski, Handbuch des Chemikers, Band III, VEB-Verlag Technik, Berlin 1959, Seite 542, wird zur Berechnung von Kohlenstoff in mg aus einem gemessenen CO_2 -Volumen in ml ($0^\circ C$, 760 Torr) der Faktor 0,5391 angegeben, wofür eine experimentell ermittelte Dichte für CO_2 zugrunde gelegt wurde. Dieser Faktor entspricht einem Molvolumen von 22,28 ml/mMol (genauer Wert 22,278).

T a b e l l e 1a

Analysen- reine Substanz	Summenformel	Für Verbrennung angewandte Menge (abgerundet in mg)	Durch Verbrennung erhaltenes CO ₂ (abgerundet in ml) (red.)	% C gefunden	% C berechnet	F u	
						% C gef./	% C ber.
Benzoesäure	$C_7H_6O_2$	4 mg	5 ml	69,34 %	68,84 %	1,007	Mikro-
		4 mg	5 ml	69,10 %		1,004	Maßstab
		5 mg	6 ml	68,57 %		0,996	
		5 mg	6 ml	68,93 %		1,001	
		12 mg	15 ml	69,14 %		1,004	
		17 mg	22 ml	68,96 %		1,002	
		21 mg	27 ml	68,59 %		0,996	Halb-
		38 mg	49 ml	69,13 %		1,004	mikro-
		50 mg	64 ml	68,80 %		0,999	Maßstab
		55 mg	71 ml	68,96 %		1,002	
56 mg	72 ml	69,12 %		1,004			
70 mg	90 ml	68,79 %		0,999			
Acetanilid	C_8H_9NO	5 mg	7 ml	70,68 %	71,09 %	0,994	Mikro-
		6 mg	8 ml	71,34 %		1,003	maßstab
		13 mg	17 ml	70,82 %		0,996	
		14 mg	18 ml	71,38 %		1,004	
		15 mg	20 ml	71,30 %		1,003	Halb-
		54 mg	71 ml	71,25 %		1,002	mikro-
		55 mg	72 ml	71,45 %		1,005	maßstab
		62 mg	82 ml	70,80 %		0,996	
Acetanilid	C_8H_9NO	302 mg	398 ml	71,08 %	71,09 %	1,000	Makro-
		362 mg	477 ml	71,11 %		1,000	maßstab
Poly(methyl- C-14)meth- acrylat	$(C_5H_8O_2)_x$	281 mg	313 ml	60,00 %	59,98 %	1,000	
		426 mg	474 ml	60,00 %		1,000	

T a b e l l e 1 b

Analyse- reine Substanz	Summenformel	Für Verbrennung angewandte Menge (abgerundet in mg)	Durch Verbrennung erhaltenes CO ₂ (abgerundet in ml) (red.)	% C gefunden	% C berechnet	F _u % C gef. / % C ber.
Di-n-amylo- o-phthalat	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	53 mg 58 mg	69 ml 76 ml	70,74 % 70,53 %	70,56 %	1,003 1,000
Aceton	C ₃ H ₆ O	16 mg	7 ml	61,65 %	62,03 %	0,994
Bromessig- säure	C ₂ H ₃ BrO ₂	18 mg	6 ml	17,23 %	17,29 %	0,997
Thioharn- stoff	CH ₄ N ₂ S	68 mg 75 mg	20 ml 22 ml	15,81 % 15,88 %	15,78 %	1,002 1,006
Natrium- acetat	C ₂ H ₃ O ₂ Na	48 mg 73 mg 91 mg 128 mg	26 ml 40 ml 49 ml 69 ml	29,27 % 29,09 % 29,22 % 29,13 %	29,28 %	1,000 0,994 0,998 0,995
Barium- carbonat	BaCO ₃	237 mg 724 mg	27 ml 82 ml	6,04 % 6,08 %	6,09 %	0,991 0,999
		106 mg 195 mg 1080 mg	12 ml 22 ml 122 ml	6,07 % 6,08 % 6,11 %		0,996 0,999 1,003
Natrium- hydrogen- carbonat als 0,05- molare Lösung	NaHCO ₃	4 mg (in 1 ml Lsg.) 4 mg (in 1 ml Lsg.)	1 ml 1 ml	14,35 % 14,25 %	14,30 %	1,004 0,996
						thermische Zersetzung Zersetzung mit Schwefels.

Bei geschlossenem Hahn H_r wird die Apparatur evakuiert und der Hahn H_s geschlossen. Aus dem Füllstutzen werden 10 ml konzentrierte, CO_2 -freie Schwefelsäure in den Tropftrichter eingelassen. Die Kondensationsspirale K_A wird mit einem Trockeneis-Acetonbad ($-78^\circ C$) und die Spirale K_N der Hauptapparatur mit flüssigem Sauerstoff ($-183^\circ C$) gekühlt. Bei geschlossenen Hähnen H_{20} , H_{13} , H_{11} , H_9 , H_{21} , H_{23} und H_{25} wird die Kondensationsspirale K_A über das Adsorptionsrohr L_0 mit der Spirale K_N verbunden und anschließend die Schwefelsäure vorsichtig in den Kolben eingetropft. In der Spirale K_A werden Wasser- und Schwefelsäuredämpfe zurückgehalten, während das $^{14}CO_2$ in der Spirale K_N kondensiert wird. Nach Beendigung der Hauptzersetzung wird der Kolbeninhalt allmählich zum Sieden erhitzt, wodurch das Ausgasen von CO_2 aus der Schwefelsäurelösung erreicht wird. Nach dem Erhitzen wird das Bad unter der Spirale K_A soweit gesenkt, daß es nur noch die untersten zwei Windungen kühlt. Das in der obersten Windung gesammelte Kondensat wird erwärmt, verflüssigt und unten wieder kondensiert, wobei evtl. eingeschlossenes CO_2 frei wird. Nachdem die gesamte Apparatur auf Hochvakuum gebracht wurde, werden die Hähne H_{19} und H_{22} geschlossen. Das in der Spirale K_N kondensierte CO_2 wird wie unter C Ib beschrieben, weiterbehandelt.

b) Zersetzung von Lösungen

Wäßrige Lösungen von Karbonaten und Hydrogenkarbonaten werden ebenfalls in der Zusatzapparatur zersetzt. Dazu wird die Apparatur an die Hochvakuumanlage angeschlossen und evakuiert. Die Lösung wird mit einer geeichten Pipette abgemessen, in den Tropftrichter s eingefüllt und der Füllstutzen r aufgesetzt. Der Tropftrichter und der Kühlstutzen werden mit CO_2 -freiem Sauerstoff gespült, der Hahn H_r geschlossen und 10 ml reine, konzentrierte Schwefelsäure in den Füllstutzen gegeben. Die Kondensspirale K_A wird mit der Spirale K_N verbunden, beide, wie unter a) beschrieben, gekühlt und aus dem Tropftrichter s die Lösung in den Kolben p eingelassen. Man läßt die Schwefelsäure langsam durch den Hahn H_r in den Tropftrichter s laufen und sofort in das Kölbchen t eintropfen. Am Ende befindet sich ein kleiner Rest Schwefelsäure über dem geschlossenen Hahn H_r , während der Hahn H_s vollständig geöffnet ist. Anschließend wird, wie unter C VIa beschrieben, weitergearbeitet.

Beim Zersetzungsversuch wurde festgestellt, daß etwa 0,005 ml bis 0,001 ml $^{14}CO_2$ von der Schwefelsäure im Zersetzungskolben oder in der Kondensationsspirale K_A zurückgehalten werden. Um diesen kleinen Anteil an $^{14}CO_2$ noch

zu erfassen, was erforderlich ist, wenn die Gesamt- $^{14}\text{CO}_2$ -Menge weniger als 1 ml beträgt, wird in der zur Zersetzung benutzten Schwefelsäure anschließend eine abgemessene Menge inaktiver Na_2CO_3 -Lösung bekannten Gehaltes zersetzt.

Als Blindwert erhält man nach dieser Methode etwa 0,01 - 0,02 ml CO_2 .

VII. Genauigkeit der Zersetzungsanalyse

Aus Tabelle 1b ist zu ersehen, daß der Fehler für die $F_{\text{ü}}$ -Werte bei der Zersetzung von Karbonaten mit Schwefelsäure im Halbmikromaßstab $\pm 0,3\%$ beträgt. Das Zersetzungsverfahren kann demnach als einwandfrei angesehen werden. Der Fehler beim Pipettieren von Lösungen ist auch bei Verwendung geeichter Präzisionspipetten etwas größer als ein Wägefehler.

D. Radioaktivitätsmessung

Die Aktivität des Kohlenstoff-14 wird durch Messung der Zerfallsrate einer genau bekannten $^{14}\text{CO}_2$ -Menge im Gaszählrohr bestimmt. Dazu wird eine volumetrisch bestimmte $^{14}\text{CO}_2$ -Menge durch Kondensation quantitativ in das stationär eingerichtete Gaszählrohr übergeführt. Nach dem Vergasen soll das Kohlendioxyd im Zählrohr bei 20 °C einen Druck von 100 Torr ausüben. Ist die Menge des erhaltenen aktiven Verbrennungs- CO_2 kleiner, so wird mit inaktivem CO_2 auf diesen Druck aufgefüllt. Als Zählgas wird Methan zugemischt bis der Gesamtdruck im Zählrohr bei 20 °C 500 Torr beträgt. Die für jede Zählrohrfüllung gleichen Mischungs- und Partialdruckverhältnisse ermöglichen exakt reproduzierbare und vergleichbare Messungen.

Ia. Herstellung eines Zählgemisches

In der Volumenmeßapparatur wird eine $^{14}\text{CO}_2$ -Menge genau abgemessen und bei geschlossenen Hähnen H_{10} und H_{39} in das Kondensationsgefäß K_Z übergeführt. Die quantitative Kondensation wird nach etwa 3 min mit der Meßröhre O1 kontrolliert. Anschließend wird der Hahn H_K geschlossen und das $^{14}\text{CO}_2$ -Kondensat vergast. Der $^{14}\text{CO}_2$ -Druck soll bei 20 °C nicht mehr als 100 Torr betragen, so daß maximal 12,7 ml $^{14}\text{CO}_2$ (reduziert) durch Kondensation in das Zählrohr gebracht werden können. Bei kleineren $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen

wird mit reinem inaktivem CO_2 bis zu dem gewünschten Druck von 100 Torr aufgefüllt. Dazu werden die Hähne H XXI und H_{36} geschlossen und die Hähne H_{38} und H_{39} geöffnet. Aus einem 10 Ltr. Glaskolben, der reines inaktives CO_2 enthält, werden durch Öffnen von Hahn H_{37} die Leitung zum Zählrohr und das Manometer M_Z langsam und gleichmäßig mit CO_2 gefüllt. Wenn der am Quecksilbermanometer M_Z abgelesene CO_2 -Druck den im Gaszählrohr herrschenden $^{14}\text{CO}_2$ -Druck überschritten hat, wird der Hahn H_K vollständig geöffnet. Nachdem ein Druck von 100 Torr erreicht ist, der am Manometer M_Z abgelesen wird, werden die Hähne H_{37} und H_K geschlossen. Danach wird das inaktive CO_2 aus der Leitung abgezogen. Eine Abweichung von ± 5 Torr vom angegebenen Druck hat bei der Zugabe von inaktivem CO_2 keinen Einfluß auf die Zählergebnisse.

Als Zählgas wird Methan verwendet. Unter Zwischenschaltung einer Tauchung, wobei ein 1 m langes Steigrohr wenige Zentimeter in Quecksilber eintaucht, ist die Druckflasche bei Hahn H_{35} an die Apparatur angeschlossen. Nach vorherigem Spülen mit Methan und Einstellen eines konstanten Methanstromes, wird Hahn H_{35} langsam geöffnet und Methan in die Leitung zum Gaszählrohr eingelassen. Übersteigt der Druck am angeschlossenen Manometer M_Z 100 Torr, wird der Hahn H_K vollständig geöffnet. Wenn das Manometer M_Z einen Druck von 500 Torr (bei 20°C) anzeigt, werden die Hähne H_{35} und H_K geschlossen. Eine Druckabweichung von ± 10 Torr ist ohne Belang. Nach etwa 15 min kann mit der Messung begonnen werden, da sich das Mischungsgleichgewicht von $^{14}\text{CO}_2$, inaktivem CO_2 und Methan erst einstellen muß.

Untersuchungen haben ergeben, daß Messungen einer Zählrohrfüllung, die in der Zeit nach Einstellung des Gleichgewichts durchgeführt wurden, in einem Streubereich von $\pm 0,5\%$ liegen und die Zählrate dabei nicht merklich abnimmt. Mißt man jedoch eine im Zählrohr belassene Füllung nach zwei Tagen wieder, so ist eine Verminderung der ursprünglichen Zählrate um 2% festzustellen. Dieser Wert ändert sich bei noch längerem Warten nicht mehr. Die Abnahme ist darauf zurückzuführen, daß das mit Methan aus dem Kondensgefäß K_Z in das Zählrohr gespülte $^{14}\text{CO}_2$ und inaktives CO_2 sehr langsam durch die Kapillarleitungen zurückdiffundieren.

Nach Beendigung einer Messung wird das Zählgemisch aus dem Zählrohr in ein mit Kieselgelgefülltes Gefäß kondensiert, das über den Hahn H_{34} an die Apparatur angeschlossen ist, und mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wird. Abends wird die Kühlung entfernt, wobei das kondensierte Gas in einen 10 l

Glaskolben expandiert. Mit Hilfe eines an den Kolben angeschlossenen Quecksilbermanometers wird die Füllung des Kolbens kontrolliert.

Ib. Verdünnung eines im Zählrohr befindlichen Zählgemisches

Ergibt sich bei einer Messung, daß die in das Zählrohr eingefüllte Aktivität zu hoch und der damit verbundene Totzeitverlust zu groß ist, so kann ein solches Zählgemisch unter Berücksichtigung der Einstellung des Mischungsgleichgewichtes zwischen $^{14}\text{CO}_2$, inaktivem CO_2 und CH_4 , über den Druck verdünnt werden. Dazu wird der Hahn H_K geöffnet, und bei geschlossenem Hahn H_{33} über den Hahn H_{34} langsam und gleichmäßig das Gas aus der Leitung und dem Zählrohr abgepumpt.

Will man z.B. die $^{14}\text{CO}_2$ -Konzentration auf ein Fünftel verdünnen, so wird so lange Gas abgezogen, bis der Druck am Manometer M_Z auf ein Fünftel (100 Torr) seines Anfangswertes (500 Torr) gesunken ist. Zur Ablesung des Druckes wird zuerst der Hahn H_{34} und anschließend der Hahn H_K geschlossen. Danach wird das Gas in der Leitung zwischen dem Hahn H_{33} und dem Hahn H_K vollständig über den Hahn H_{34} entfernt.

Da die $^{14}\text{CO}_2$ -Konzentration im Zählrohr sich um den Verschiebungswert von 2 % gegenüber dem endgültigen Mischungsgleichgewicht unterscheidet und diese "erhöhte" Konzentration nach Abziehen eines Teils der Zählrohrfüllung im Zählrohr und im Kondensationsteil vorliegt, beträgt die wirklich im Zählrohr verbleibende $^{14}\text{CO}_2$ -Menge $1/5 \cdot 1,02$ der Ausgangsmenge, die in der Volumenmeßapparatur exakt bestimmt worden ist.

Zur Herstellung des neuen Zählgemisches wird nun von 100 Torr bis 180 Torr mit inaktivem CO_2 und anschließend bis zur Einstellung des Gesamtdruckes von 500 Torr mit Methan aufgefüllt. Der Fehler bei dieser Verdünnung ist kleiner als ± 1 %.

II. Zählverhältnisse

Mit der beschriebenen Zählordnung wurden eine Anzahl von Versuchsreihen durchgeführt, die die optimalen Zählbedingungen hinsichtlich der Zusammensetzung des Zählgemisches und der Wahl der Eingangsempfindlichkeit des Verstärkers ermitteln sollten sowie der Bestimmung des Bereichs der Zählverluste infolge der Totzeit und der Reproduzierbarkeit der Aktivitätsmessung dienten.

Abb. 5 zeigt den Einfluß des CO_2 -Partialdruckes auf die Zählrohrcharakteristik. Der CO_2 -Partialdruck wurde bei einem konstanten Gesamtdruck von 500 Torr bei 20°C zwischen 9 und 200 Torr variiert, wobei die Aktivität im Zählrohr konstant gehalten wurde. Es ergaben sich für 9, 25, 50 und 100 Torr CO_2 -Partialdruck Charakteristiken mit einer Plateausteigung von etwa 3,5 %. Wie aus der Abb. 5 zu ersehen ist, ist das Plateau bei 100 Torr Partialdruck etwas ausgeprägter. Die Arbeitsspannung liegt bei all diesen Drucken bei 2700 Volt. Erhöht man den Partialdruck des CO_2 auf 200 Torr, so steigt die Arbeitsspannung unter Verkürzung der Plateaulänge an. Eine Veränderung des CO_2 -Druckes zwischen 10 und 100 Torr hat also auf die Zählrate bei einer konstanten Arbeitsspannung von 2700 Volt keinen merklichen Einfluß.

Verändert man bei einem konstanten CO_2 -Partialdruck von 100 Torr (20°C) den Methan-Partialdruck, so verschieben sich die Zählrohrcharakteristiken unter Zunahme der Plateaulänge und Abnahme der Plateausteigung zu höheren Spannungen. Bei einem Gesamtdruck von 500 Torr beträgt die Plateaulänge 250 Volt und die Plateausteigung 3,5 %. Diese Verhältnisse lassen sich bei einer Erhöhung des Gesamtdruckes auf 700 Torr nur noch wenig verbessern, siehe Abb. 6. Aufgrund dieser Versuchsergebnisse wählten wir für die Füllung des Zählrohres das schon früher erwähnte Mischungsverhältnis von 100 Torr CO_2 (entsprechend 12,7 ml CO_2 , reduziert) und 400 Torr Methan. Bei jeder neuen Zählrohrfüllung soll zur Kontrolle das Plateau ausgemessen werden, es sind jedoch bei mehr als 200 Füllungen niemals Plateauverschiebungen aufgetreten. Die Arbeitsspannung beträgt 2700 Volt, die Meßzeit etwa 10 - 15 min.

Um Unterlagen zu erhalten, wie sich eine nach der Füllung auftretende Undichtigkeit des Zählrohres auf die Eigenschaften des konstanten CO_2 -Methan-Zählgemisches auswirkt, wurden dem Gasgemisch verschiedene Mengen

Luft zugesetzt und die Charakteristiken aufgenommen. Es zeigte sich, daß sich das Plateau mit zunehmendem Luftanteil zu höherer Spannung hin verschiebt, kürzer und steiler wird, ohne daß bis zu einem Luftanteil von 15 % eine wesentliche Verzerrung der Charakteristik auftritt, so daß Aktivitätsmessungen in diesem Bereich noch möglich sind. Steigt der Luftanteil jedoch auf 20 %, so verändert sich die Charakteristik sehr stark, siehe Abb. 7.

Unter den von uns gewählten Füllbedingungen arbeitet das Bernstein-Ballentine-Zählrohr im Proportionalbereich. Die im Zählrohr entstehenden Impulse sind sehr klein und müssen so weit verstärkt werden, daß sie über der Eingangsempfindlichkeit des Strahlungsmeßgerätes liegen. Wie Abb. 8 zeigt, muß in unserem Fall die höchste Verstärkung bzw. die kleinste Eingangsempfindlichkeit des Verstärkers (1 mV) gewählt werden. Mit höherer Eingangsempfindlichkeit wird das Plateau steiler und kürzer und oberhalb einer Eingangsempfindlichkeit von 5 mV wird bereits kein Plateau mehr erhalten.

Der Bereich, in dem Totzeitverluste auftreten, wurde unter Verwendung eines Sekundärstandards (Poly-(Methyl-¹⁴C)-methacrylat) und einer damit geeichten Probe höherer Aktivität ermittelt, in dem in mehreren voneinander unabhängigen Verdünnungsreihen ein hochaktives Zählgasgemisch in genau bekannten Verhältnissen verdünnt wurde, bis sich bei zwei aufeinanderfolgenden Verdünnungsstufen eine Übereinstimmung der gezählten mit den durch das Verdünnungsverhältnis berechneten Impulsen/Minute ergab. Dabei fanden wir, daß merkliche Totzeitverluste erst bei Überschreiten einer Zählrate von $2 \cdot 10^5$ Imp./min auftreten, wie auch von W. Bernstein und R. Ballentine (29) angegeben wird. In Abb. 9 sind die prozentualen Zählverluste den gezählten Imp./min und in Abb. 10 die Zählverluste in Imp./min den gezählten Imp./min gegenüber gestellt.

Mit Hilfe des erwähnten Standards wurde die Reproduzierbarkeit der Aktivitätsmessung kontrolliert. Dabei ergab sich, daß die gemessenen Werte innerhalb eines Fehlers von ± 1 % übereinstimmen. Dieser Gesamtfehler umfaßt alle Einzelfehler, die z.B. bei der volumetrischen Messung des CO₂, bei der Herstellung neuer Zählgemische und durch die Elektronik der Geräte auftreten können. Mit Hilfe des gleichen Standards wurde der Wirkungsgrad der Zählordnung bestimmt. Er beträgt 82 % und stimmt gut mit dem für das Zählrohr geschätzten Verhältnis von empfindlichem Volumen zu Gesamtvolumen überein.

Auf Grund des Wirkungsgrades läßt sich die Aktivität einer $^{14}\text{CO}_2$ -Probe absolut bestimmen:

$$\text{Aktivität in } \mu\text{C} = \frac{{}^{14}\text{CO}_2\text{-Probenrate (Zählrate - Nullrate) in Imp./min}}{2,2 \cdot 10^6 \cdot 0,82}$$

Daraus errechnet sich die spezifische Aktivität in $\mu\text{C/ml CO}_2$ (reduziert):

$$\text{spez. Aktivität} = \frac{\text{Aktivität in } \mu\text{C}}{\text{ins Zählrohr gebrachte ml } {}^{14}\text{CO}_2 \text{ (reduziert)}}$$

Die Angabe der Aktivität ist mit einem Fehler von $\pm 3\%$ behaftet, was durch den Fehler des Bezugsstandards bedingt ist.

Vor einer Aktivitätsmessung wird die Nullrate des Zählrohrs bestimmt. Dazu wird das Zählrohr zunächst mehrere Male mit Methan und inaktivem CO_2 gespült und anschließend mit einem inaktiven Zählgemisch gefüllt. Unter der beschriebenen Abschirmung betrug die Nullrate bei Inbetriebnahme des Zählrohres 60 Imp/min. Sie stieg im Verlauf eines halben Jahres, in dem über 300 Messungen von teilweise hochaktivem $^{14}\text{CO}_2$ durchgeführt wurden, auf 110 Imp/min an. Der Anstieg ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Zählgemisch infolge der bei der Messung angelegten Hochspannung in geringem Maße eine chemische Zersetzung erfährt, und die entstehenden Reaktionsprodukte sich an den Elektroden festsetzen. Wahrscheinlich werden dabei ^{14}C -haltige Substanzen in fester Form niedergeschlagen, die sich nicht mehr ausspülen lassen.

Verschiedentlich durchgeführte Kontrollen der beschriebenen Zählapparatur hinsichtlich der statistischen Reinheit der Messung (29) ergaben eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten und der berechneten σ -Werte.

Auf Grund des hohen Wirkungsgrades des Zählrohres liegt die untere Grenze der noch meßbaren Aktivität bei etwa $5 \cdot 10^{-6} \mu\text{C/ml } {}^{14}\text{CO}_2$ (reduziert), wobei die Zählrate etwa gleich der doppelten Nullrate ist. Eine obere Grenze ist durch die Möglichkeit der Verdünnung nicht festgelegt.

In Tab. 2 sind einige von uns gemessene spezifische Aktivitäten von $^{14}\text{CO}_2$ zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß spezifische Aktivitäten von $1,8 \cdot 10^3 \mu\text{C/ml}$ bis zu $5 \cdot 10^{-6} \mu\text{C/ml } {}^{14}\text{CO}_2$ bestimmt wurden.

E. Memory-Effekt

Soll die hier beschriebene Methode über den ganzen Aktivitätsbereich von nahezu neun Zehnerpotenzen ausgenutzt werden, so muß man sich über die Größe des Memory-Effektes in der Analysenapparatur Klarheit verschaffen und diesen soweit wie möglich ausschalten.

Im Zählrohr und in den Teilen der Apparatur, die nicht mit Adsorptionsmaterialien gefüllt sind, ist der Memory-Effekt klein und läßt sich durch Spülen mit Luft leicht beseitigen. Die im Analysengang verwendeten Adsorptionsmaterialien bedingen jedoch, wie unsere Untersuchungen ergaben, einen Memory-Effekt, der in unserer Apparatur durch Nachverbrennungen beseitigt wird.

Im Magnesiumperchlorat bleibt nach der Verbrennung einer ^{14}C -haltigen Substanz weniger als der 10^5 -Teil des $^{14}\text{CO}_2$ zurück. Mit einer nachfolgenden Verbrennung inaktiver Substanz läßt sich jedoch das zurückgehaltene $^{14}\text{CO}_2$ vollständig ausspülen.

Die Füllung des Verbrennungs- und des Reduktionsrohres hält je etwa 0,025% der Aktivität zurück. Bei jeder weiteren Verbrennung von inaktiven Substanzen sinkt dieser Memory-Effekt jeweils auf den vierten Teil des vorhergehenden Betrages ab. Als Ursache ist wahrscheinlich die große Oberfläche des Kupferoxyds und die damit verbundene Adsorption des $^{14}\text{CO}_2$ anzusehen. Bei der nachfolgenden Verbrennung der inaktiven Substanz werden die adsorbierten aktiven Moleküle langsam durch inaktive ersetzt.

Von den adsorbierenden Substanzen hält das Mangandioxyd den höchsten Anteil der Aktivität, nämlich 0,05 %, fest. Versuche bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Substanzen ergaben, daß zunächst etwa 0,1 % des $^{14}\text{CO}_2$ in den Adsorptionsmaterialien zurückbleibt. Dieser Anteil sinkt bei der ersten Nachverbrennung inaktiver Substanz auf etwa 0,02 bis 0,03 % und bei der zweiten Nachverbrennung auf etwa 0,005 % der Aktivität des bei der Verbrennung von ^{14}C -markierten Substanzen erhaltenen $^{14}\text{CO}_2$. Der hierdurch bedingte Fehler ist bei der Analyse von Substanzen, deren Aktivität etwa gleich groß ist, zu vernachlässigen. Bei der Bestimmung von Substanzen, deren Aktivität um Größenordnungen differiert, werden, um den Memory-Effekt möglichst vollständig auszuschalten, das Verbrennungs- und Reduktionsrohr entsprechend dem Aktivitätsbereich ausgetauscht, was sich in unserer Apparatur leicht durchführen läßt.

An einem Beispiel sollen Gang und Berechnung der Gesamtanalyse gezeigt werden:

Einwaage (Ampulle): 4,85₀ mg Cyanessigester-1-¹⁴C

¹⁴CO₂-Menge (nach
Abzug des Blindwertes): 4,79 ml ¹⁴CO₂ (reduziert)

$$\text{Gefundener C-Gehalt: } \frac{12,01 \cdot 4,79 \cdot 100}{22,26 \cdot 4,85_0} = \underline{\underline{53,29 \% C}}$$

Einwaage (1. Nachverbrennung): 47,90 mg Benzoesäure p.a. inaktiv

CO₂-Menge (nach
Abzug des Blindwertes): 61,35 ml CO₂ (reduziert)

¹⁴CO₂+CO₂ (1. Nachver-
brennung + Blindwert): 66,19 ml ¹⁴CO₂ (Gemisch I)

1,14₀ ml ¹⁴CO₂ (Gemisch I) wurden mit inaktivem CO₂ auf 61,0₃ ml ¹⁴CO₂ aufgefüllt und davon 1,31₅ ml ¹⁴CO₂ in das Zählrohr eingefüllt und gemessen:

Zählrate (nach Abzug der Nullrate): 28250 Imp/min

$$\begin{aligned} \text{Spez. Aktivität: } & \frac{28250}{0,82 \cdot 2,22 \cdot 10^6} = 1,55_2 \cdot 10^{-2} \mu\text{C}/1,31_5 \text{ ml } ^{14}\text{CO}_2 \\ & \frac{1,552 \cdot 10^{-2} \cdot 61,0_3}{1,31_5} = 7,2 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}/1,14_0 \text{ ml } ^{14}\text{CO}_2 \\ & \frac{7,20 \cdot 10^{-1} \cdot 66,19}{1,140} = 41,8 \mu\text{C}/66,19 \text{ ml } ^{14}\text{CO}_2 \end{aligned}$$

Daraus errechnet sich eine spez. Aktivität für Cyanessigester-1-¹⁴C von 8,62 μC/mg.

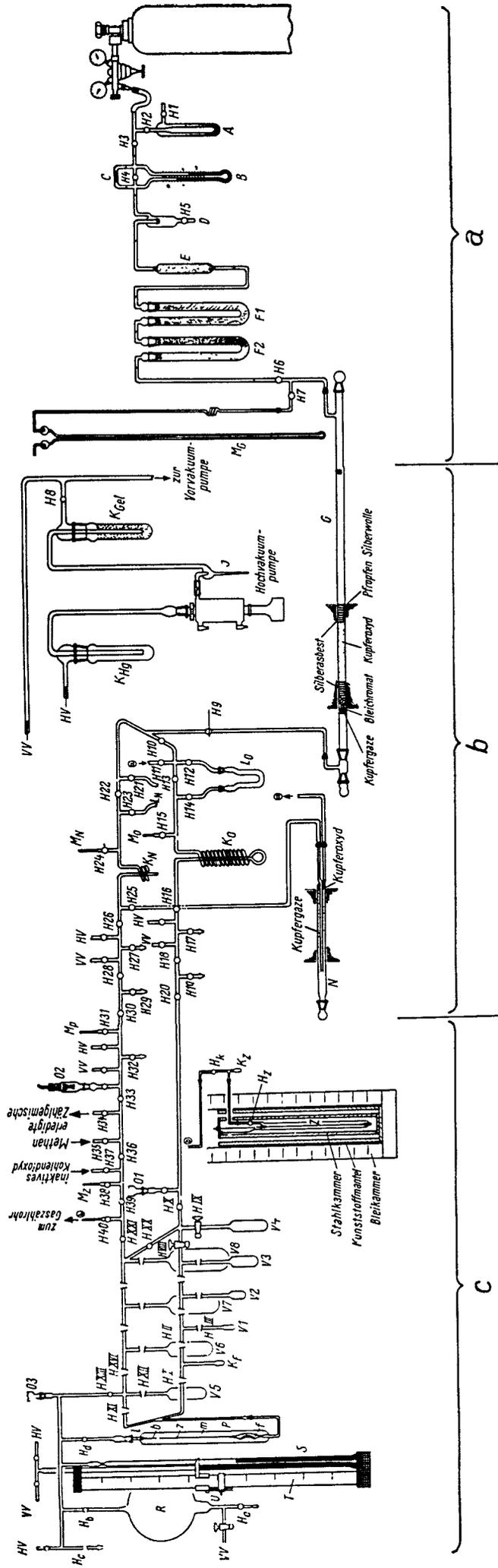
Die zweite Nachverbrennung ergab eine Gesamtaktivität von 5,02 · 10⁻³ μC = 0,012 % der Gesamtaktivität.

Herrn Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert, Direktor des Instituts für Radiochemie und Herrn Dr. K.H. Schweer vom gleichen Institut möchte ich für die Unterstützung und die Hinweise bei dieser Arbeit danken.

L i t e r a t u r

- 1) H. Götte, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. III/1, Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, S. 811-834
- 2) H. Simon, Beiträge zur Methodik des Arbeitens mit radioaktiven Isotopen in der organischen Chemie und Biochemie, Habilitationsschrift, Technische Universität Berlin 1958
- 3) H. Götte, R. Kretz und H. Baddenhausen, Angew. Chemie 69, 561 (1957)
- 4) K.E. Wilzbach und W.J. Sykes, Science 120, 3117 (1954)
- 5) H. Simon, H. Daniel und J.F. Klebe, Angew. Chem. 71, 303 (1959) und Anlage zur Gasphasenmessung von Radiokohlenstoff und Tritium, Frieseke & Höpfner, GmbH., Erlangen-Bruck
- 6) D.L. Buchanan und B.J. Corcoran, Anal. Chem. 31, 1635 (1959)
- 7) D.D. van Slyke, J. Plazin und J.R. Weisinger, J. Biol. Chem. 191, 299 (1951)
- 8) D.D. van Slyke, R. Steele und J. Plazin, J. Biol. Chem. 192, 769 (1951)
- 9) D.L. Buchanan und A. Nakao, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2389 (1952)
- 10) F. Pregl und H. Roth, Quantitative organische Mikroanalyse, 7. Aufl., Springer-Verlag, Wien 1958 und Houben-Weyl, Methoden der org. Chem., Bd. II, 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1953, S. 31 ff., S. 90 ff.
- 11) J.J. Naughton und M.M. Frodyma, Anal. Chem. 22, 711 (1950)
- 12) R.R. Payne, J.G. Campell und D.F. White, Biochem. J. 50, 500 (1952)
- 13) R.C. Anderson, Y. Delabarre und A.A. Bothner-By, Anal. Chem. 24, 1298 (1952)
- 14) J.E.S. Bradley, R.C. Holloway und A.S. McFarlane, Biochem. J. 57, 192 (1954)
- 15) D.R. Christman, N.E. Day, P.R. Hansell und R.C. Anderson, Anal. Chem. 27, 1935 und 1939 (1955)

- 16) R.F. Glascock, Isotopic Gas Analysis for Biochemists, Academic Press, Inc., New York 1954, und *Atomics* 6, 329 (1955)
- 17) J. Rutschmann und W. Schöninger, *Helv. chim. Acta* 40, 428 und 433 (1957)
- 18) G. Ingram, *Mikrochim. Acta* 1953, 71
- 19) G. Ingram, *Mikrochim. Acta* 1953, 131
- 20) E. Fünfer und H. Neuert, *Zählrohre und Szintillationszähler*, Verlag G. Braun, Karlsruhe 1959
- 21) S.A. Korff, *Electron and Nuclear Counters*, van Nostrand Comp. Inc., New York 1955, S. 54 ff.
- 22) W. Bernstein und R. Ballentine, *Rev. Sci. Instr.* 21, 158 (1950)
- 23) F.M. Sinex, J. Plazin und Mitarb., *J. Biol. Chem.* 213, 673 (1955)
- 24) *Tracerlog No. 55*, S. 5-7, Nov. 1953, Zeitschrift der Firma Tracerlab Inc., Boston Mass., USA
- 25) H. Kienitz und O. Riedel, *Z. anal. Chem.* 179, 93 (1961)
- 26) R. Wolfgang und G.F. Mackay, *Nucleonics* 16, No. 10 (Okt. 1958)
- 27) E. Kissa, *Microchem. J.* 1, 203 (1957)
- 28) R. Belcher, J.E. Fildes und A.J. Nutten, *Anal. chim. Acta* 13, 431 (1955)
- 29) O. Riedel, *Nucleonics* 12, No. 6 (Juni 1954) S. 64



a

b

c

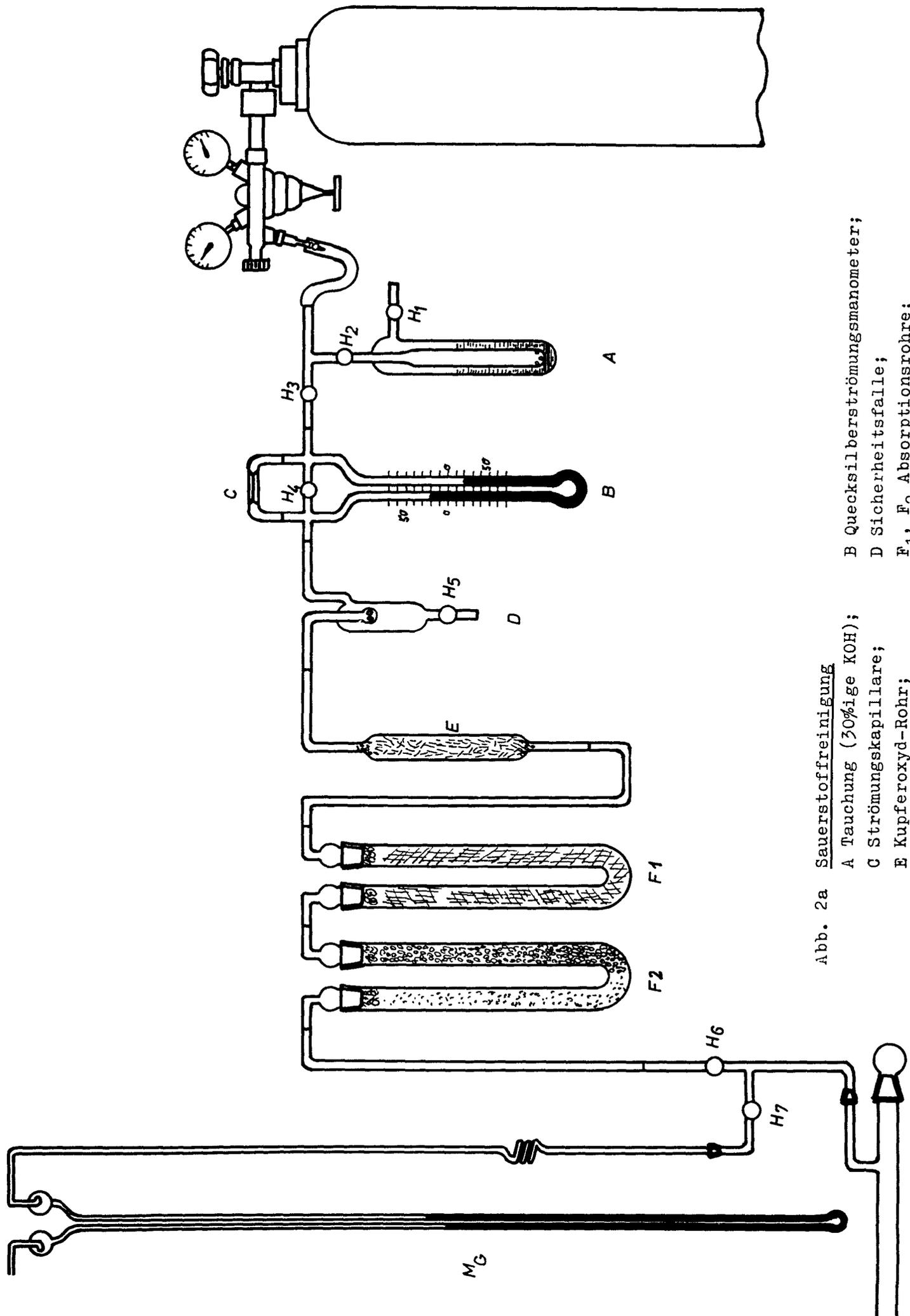


Abb. 2a Sauerstoffreinigung

A Tauchung (30%ige KOH);

C Strömungskapillare;

E Kupferoxyd-Rohr;

M_G Manometer.

B Quecksilberströmungsmanometer;

D Sicherheitsfalle;

F₁, F₂ Absorptionsrohre;

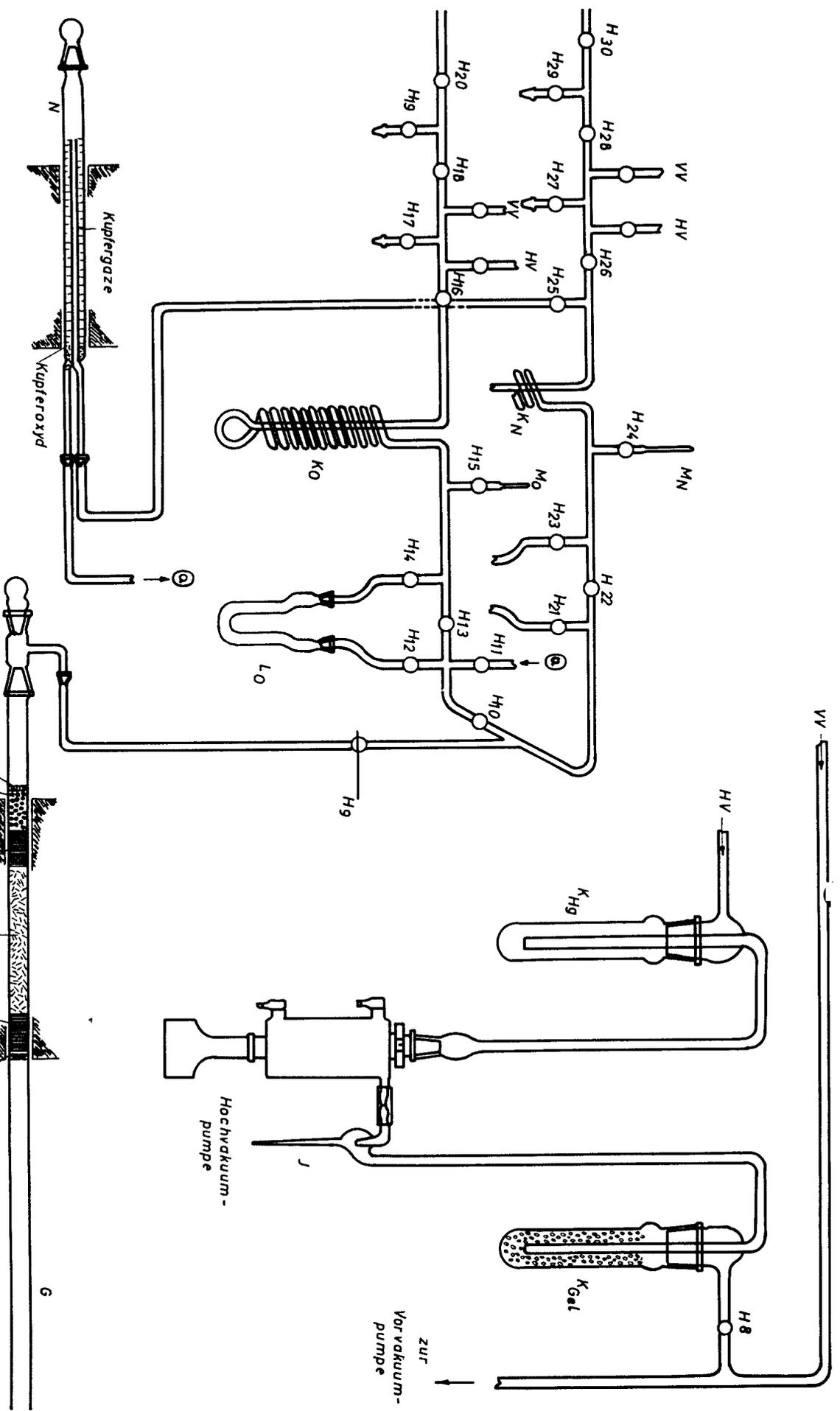


Abb. 2b Kondensationssteil
 J Quecksilberauffanggefäß, K_{Hg} Quecksilberfalle
 Kg_{el} Kondensfalle mit Kieselgel, VV Vorvakuumanschluß,
 Hv Hochvakuumanschluß, G Verbrennungsröhr,
 Kn, Ko Kondensspiralen, I_N, I_O Absorptionsröhre,
 N_N, N_O Manometer, N Reduktionsrohr

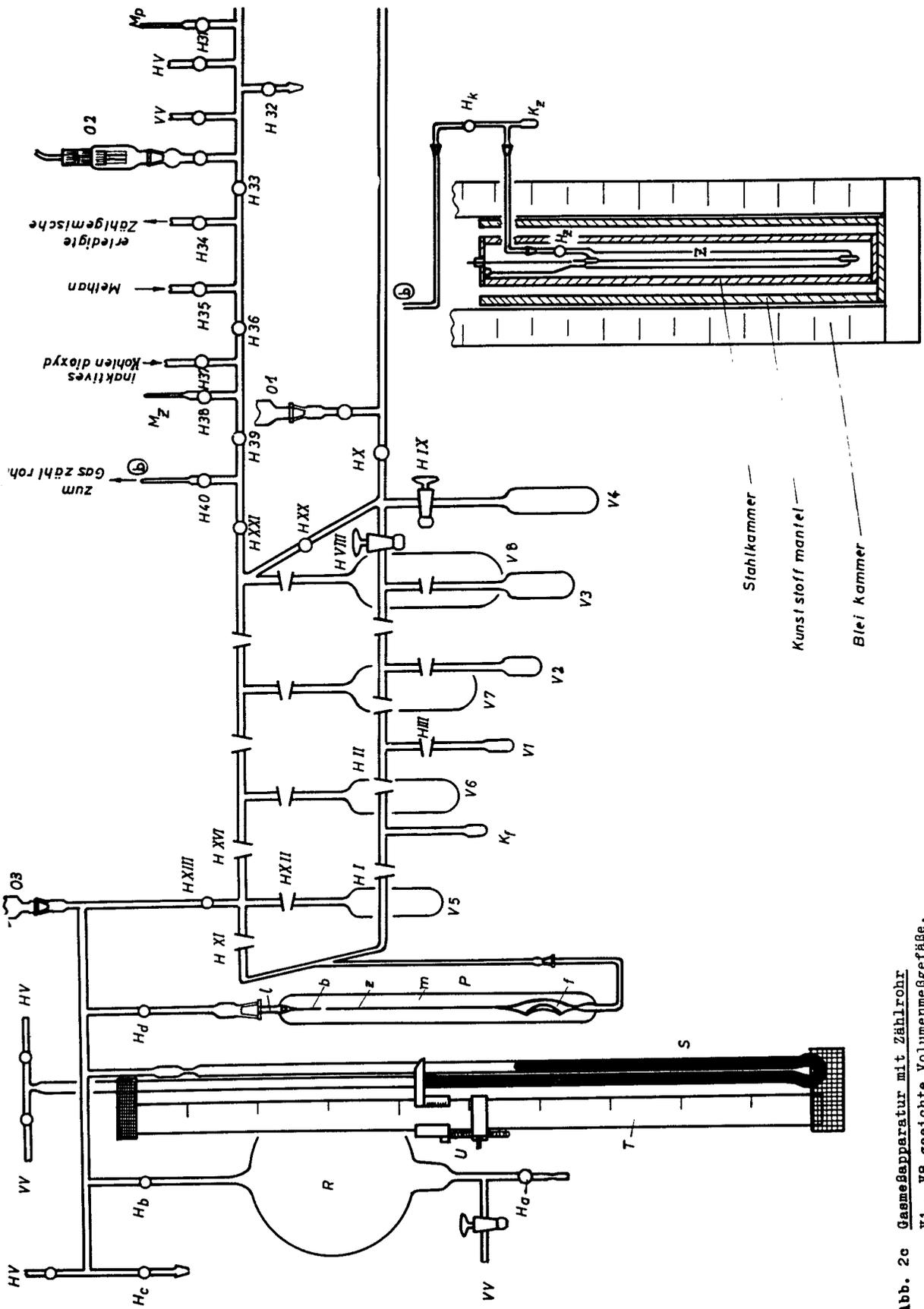


Abb. 2c Gasmeßapparat mit Zählrohr

- V1 - V8 geeichte Volumenmeßgefäße,
- HI - HXXI Hähne des Volumenmeßteils, R Pufferkolben,
- S Quecksilbermanometer, T Ablesemaßstab, U Metallvisier,
- O1, O2, O3 Vakuumröhren, Mp, Mz Manometer,
- P Glasferdmanometer mit: f Feder; z Zeiger; m Mantelgefäß;
- l Lufteinlaßstutzen; b Bezugsmarke.
- Z Gaszählrohr, Kz Kondensgefäß.

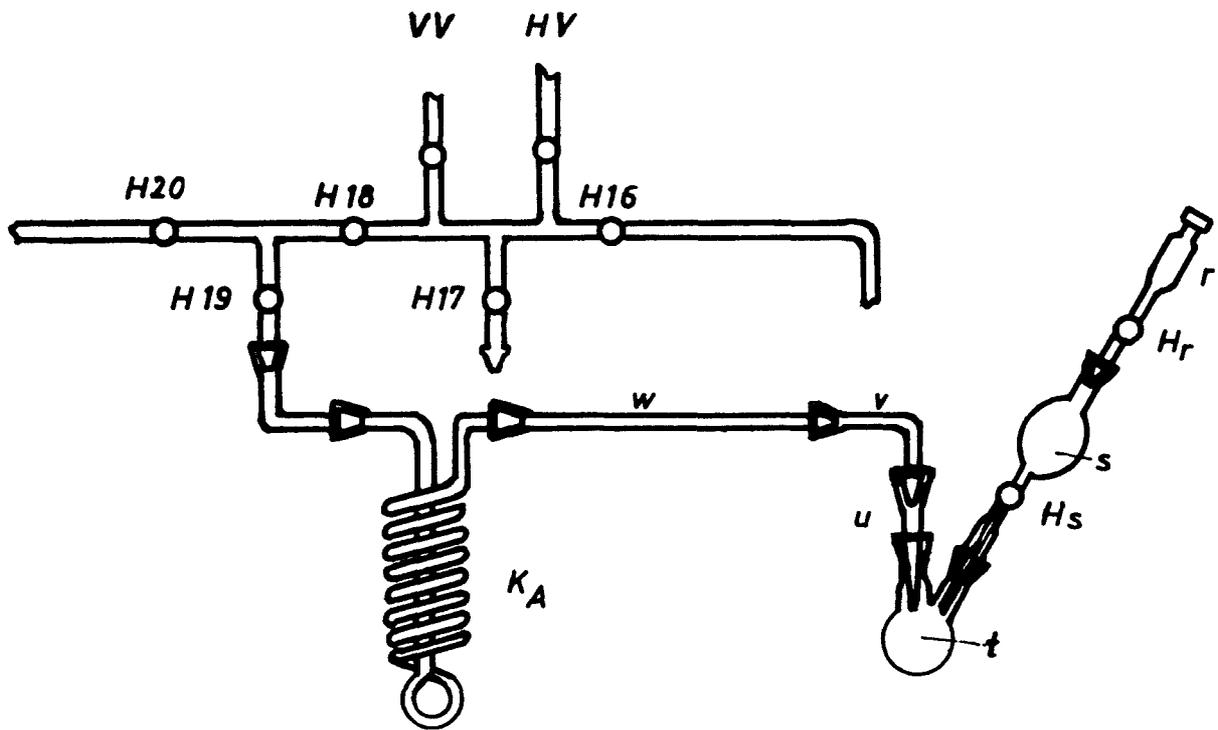


Abb. 3 Apparatur zur Karbonatzersetzung
 r Füllaufsatz; s Tropftrichter; t Zersetzungskolben;
 u, v, w, Verbindungsstücke; K_A Kondensspirale.

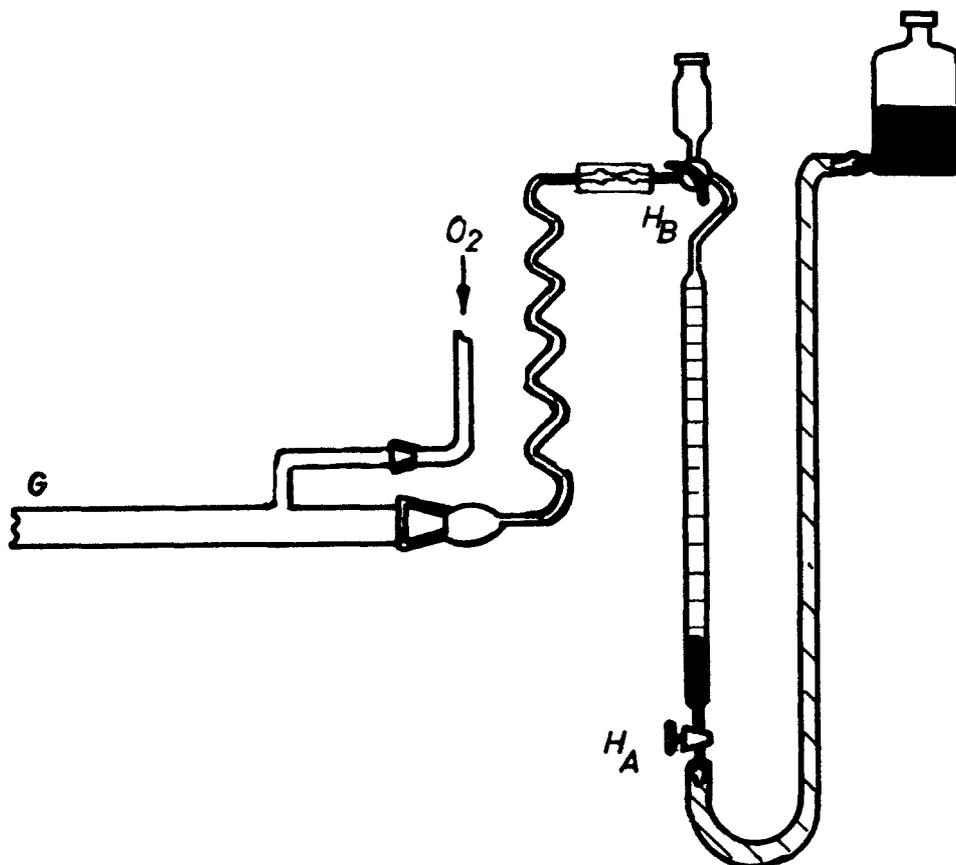


Abb. 4 Zusatzapparatur für die Gasverbrennung

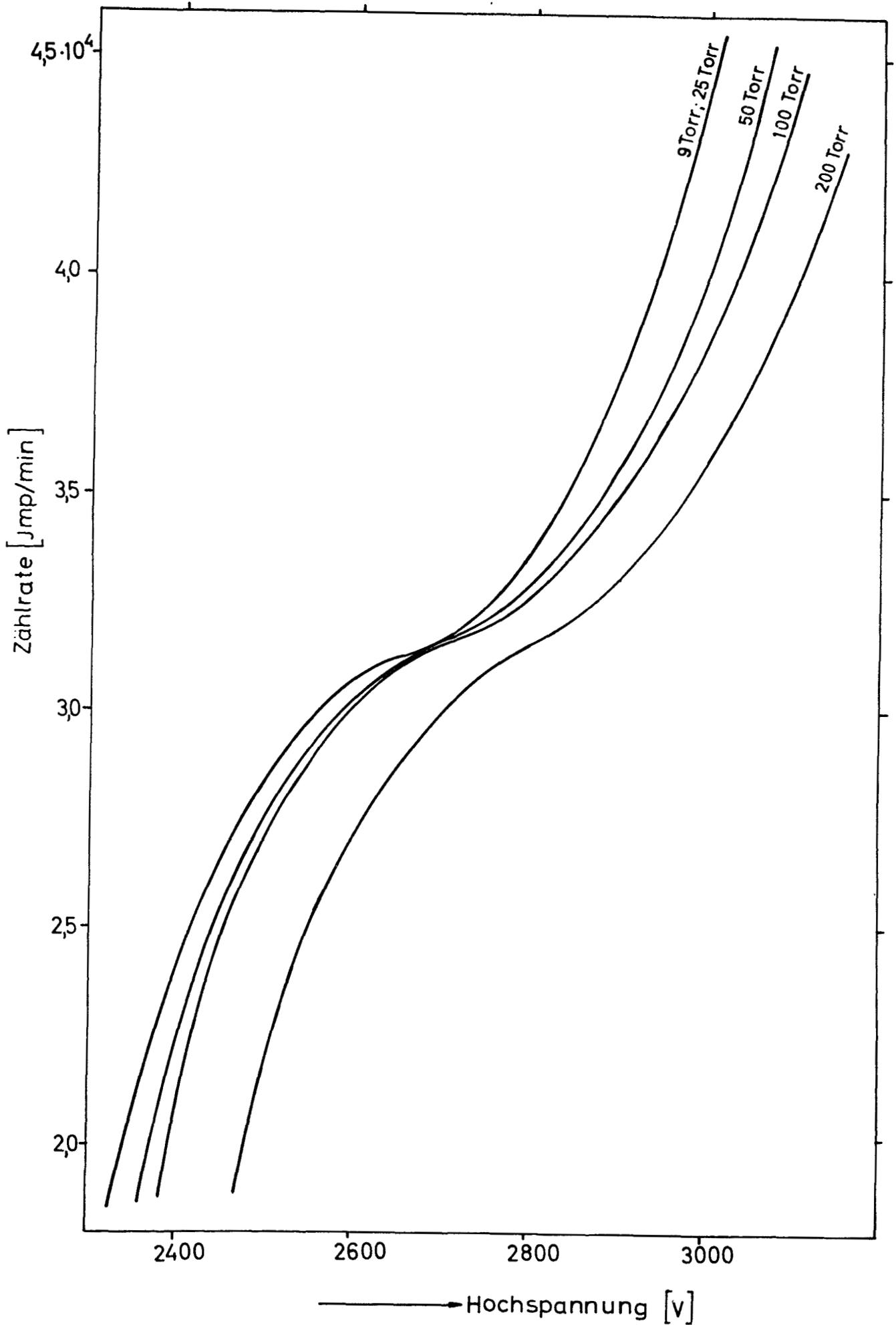


Abb. 5 Einfluß des CO_2 -Partialdruckes auf die Zählrohr-Charakteristik bei konstantem Gesamtdruck von 500 Torr.

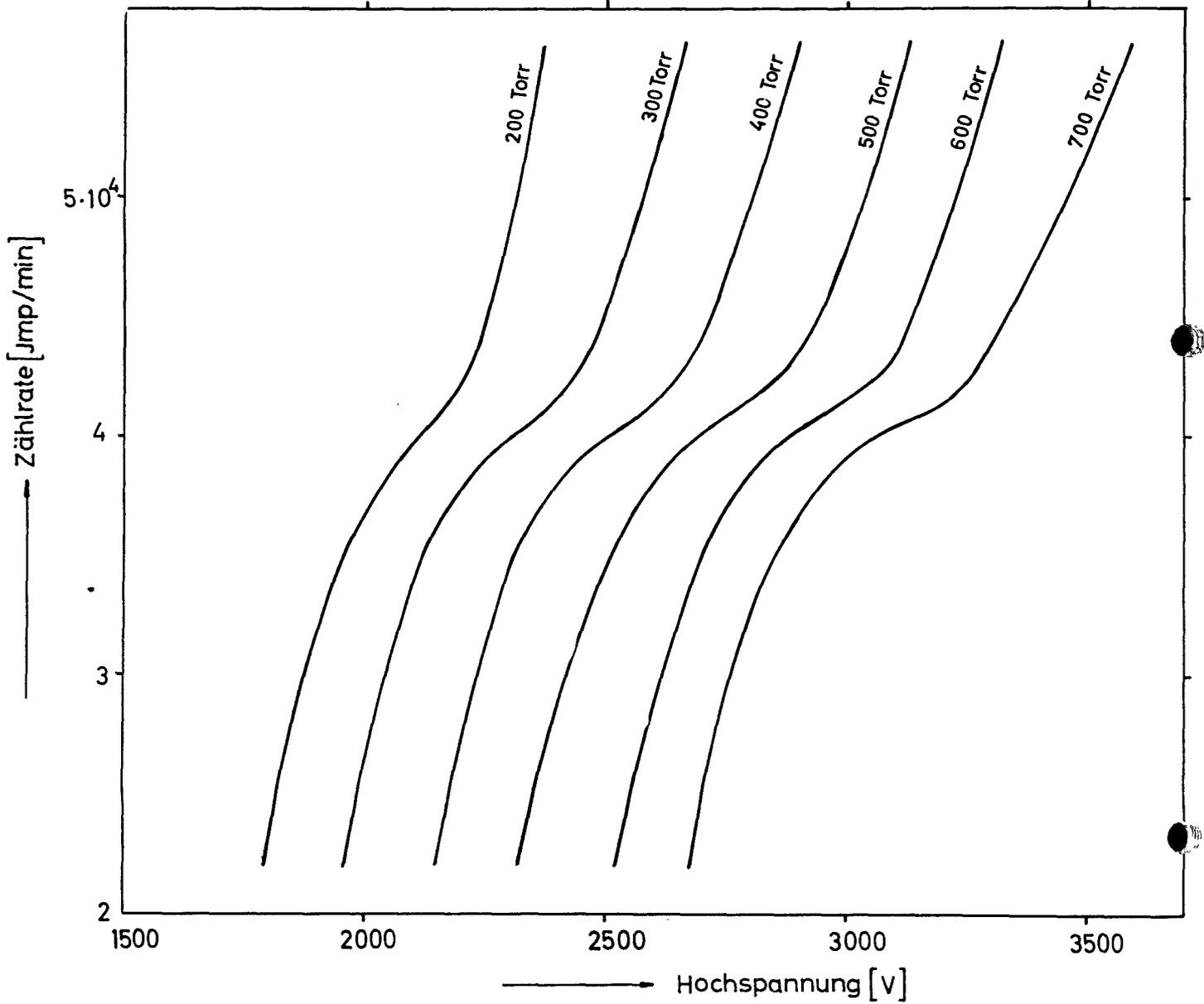


Abb. 6 Einfluß des CH₄-Partialdruckes auf die Zählrohr-Charakteristik bei konstantem CO₂-Partialdruck.

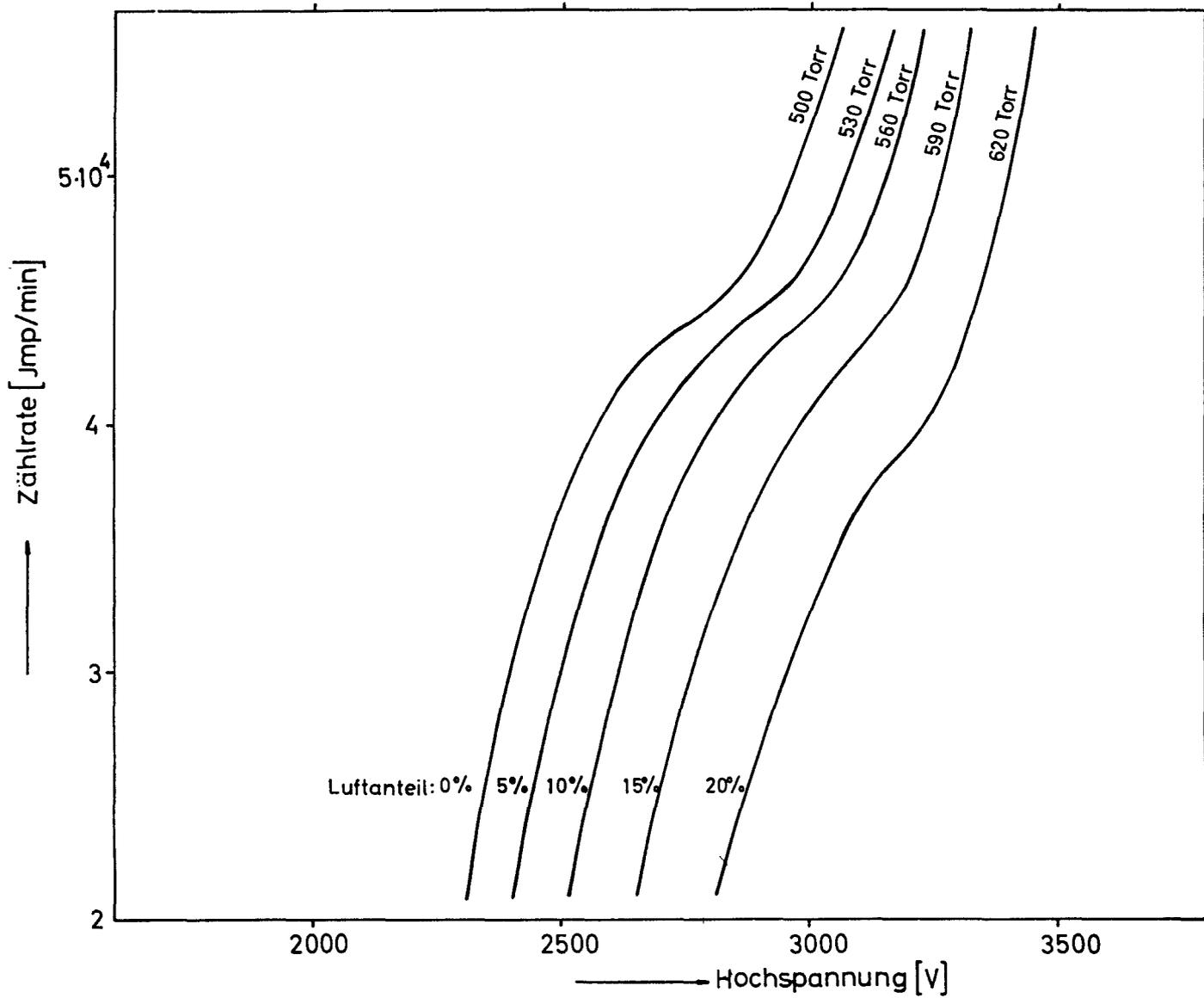


Abb. 7 Einfluß von Luft im Zählgemisch
 (bei konstantem Zählgemisch wurde der Luftpartialdruck variiert)

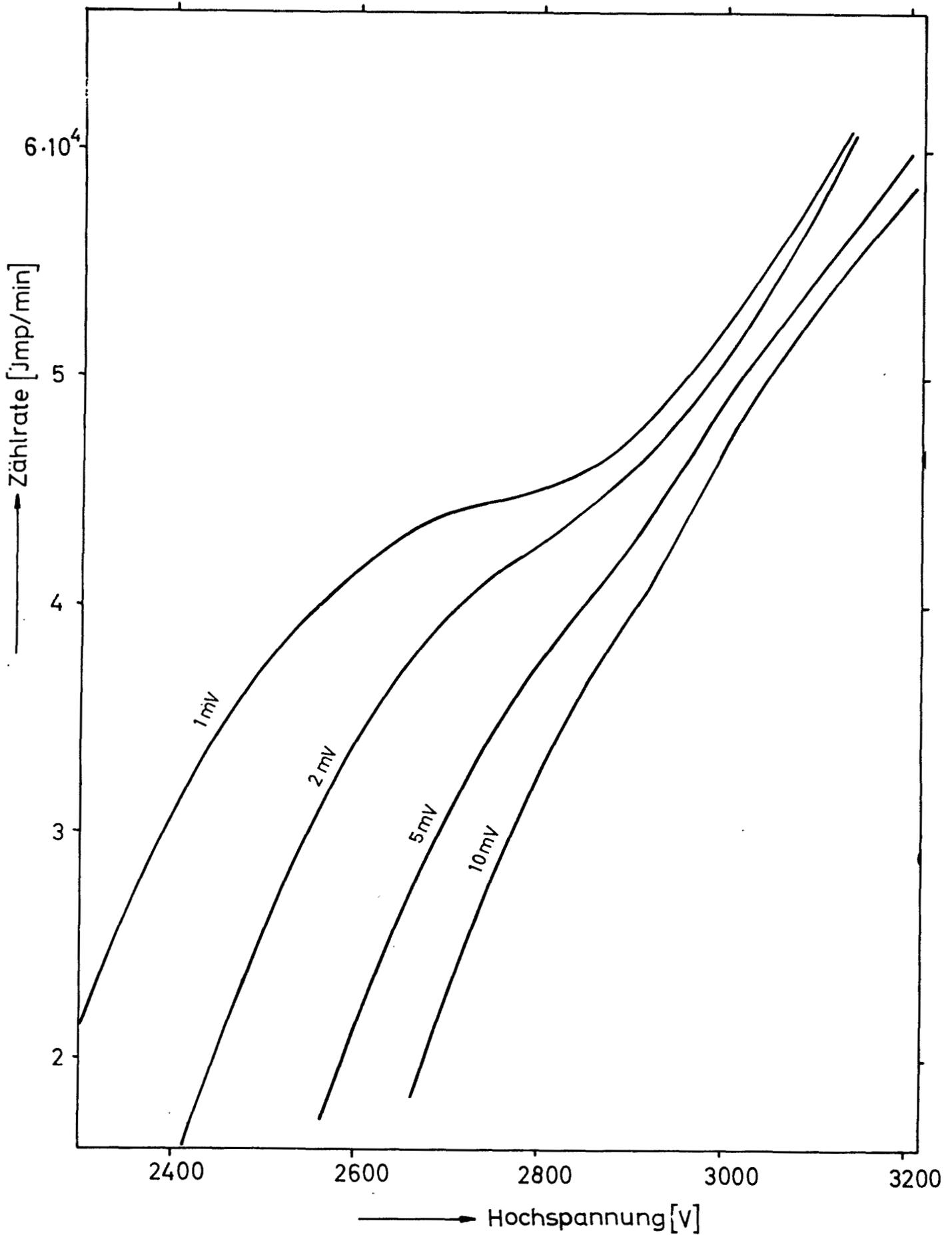


Abb. 8 Einfluß der Eingangsempfindlichkeit des Verstärkers auf die Zählrohrcharakteristik

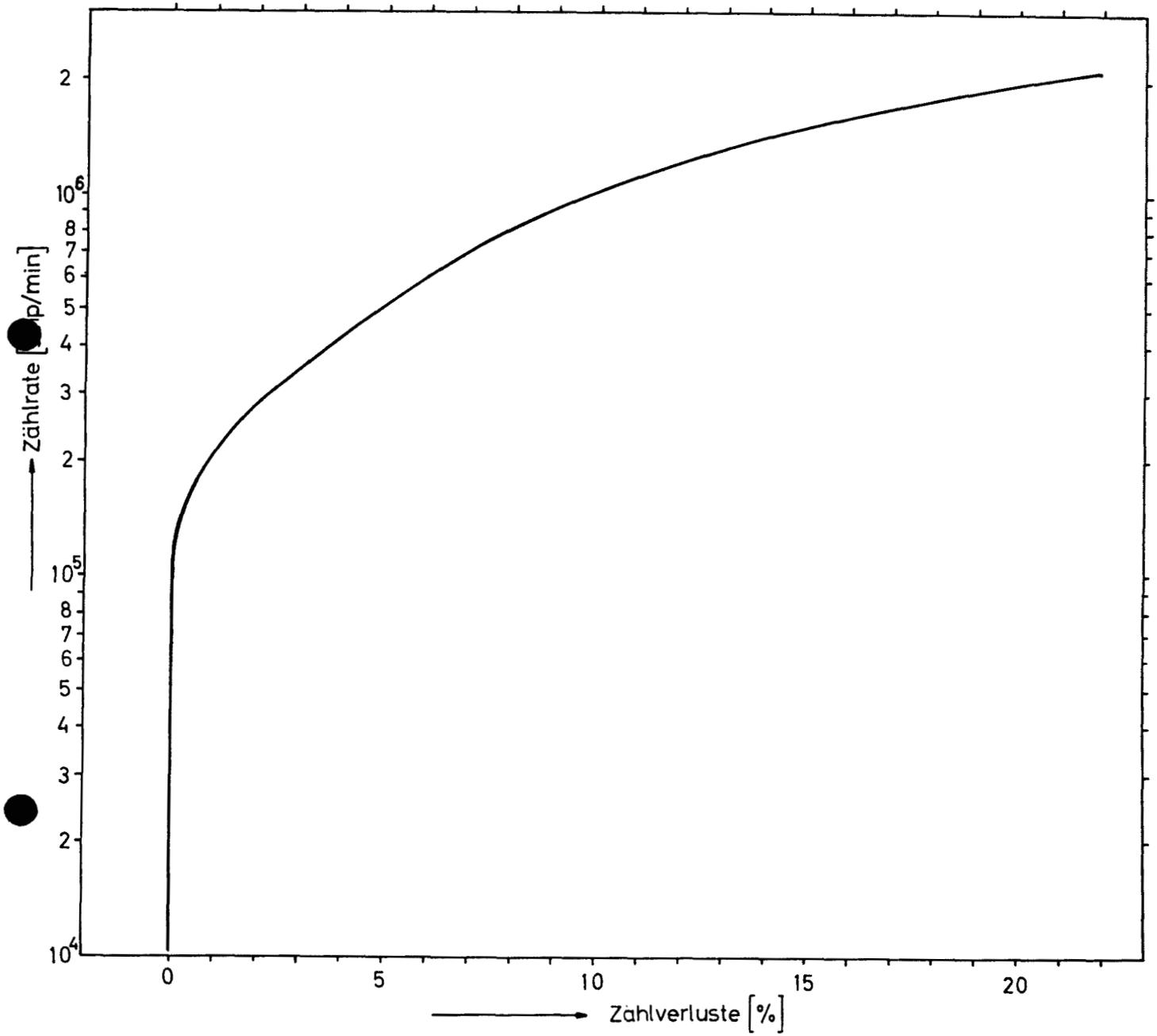


Abb. 9 Prozentuale Zählverluste.

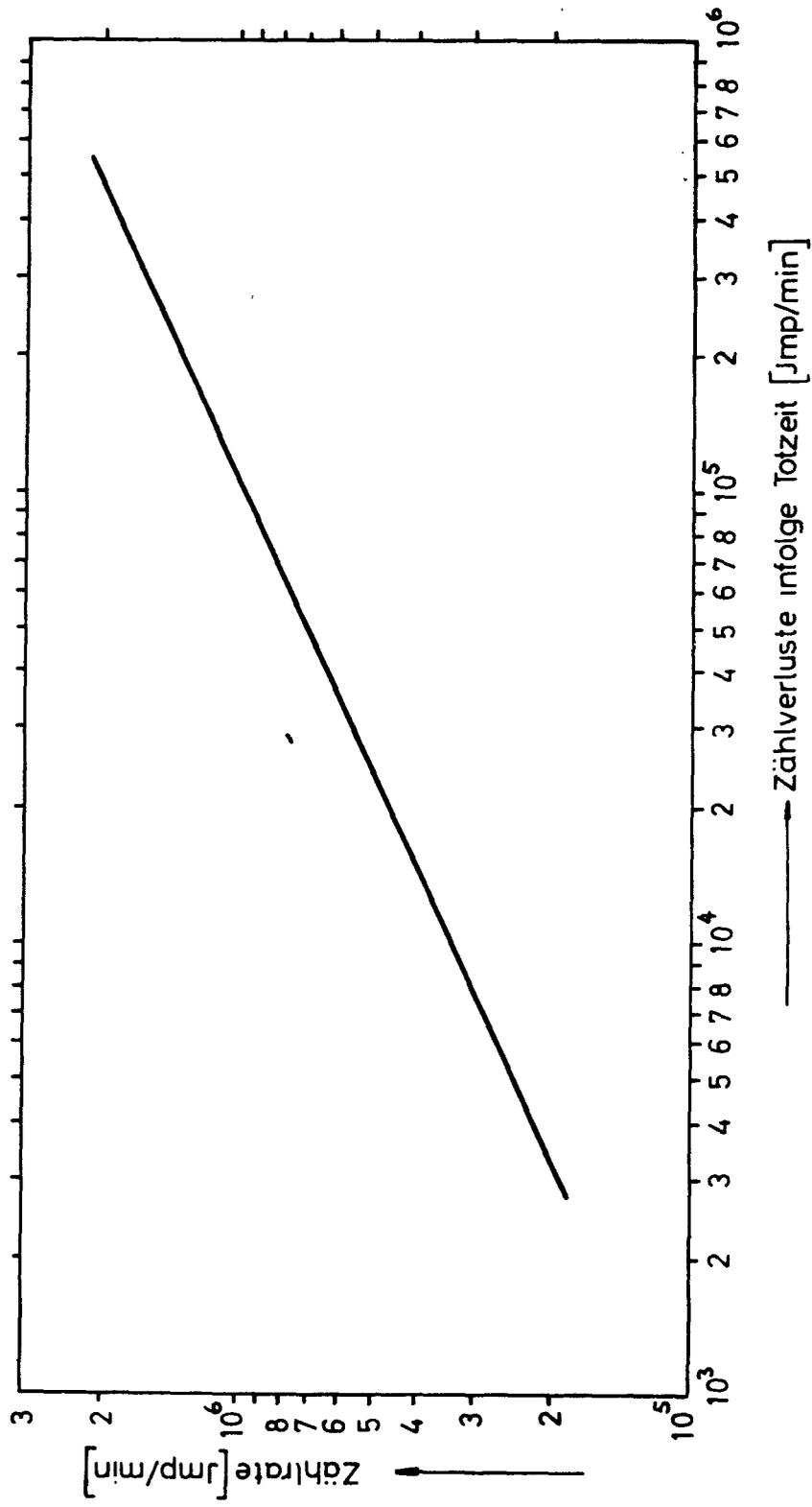


Abb. 10 Absolute Zählverluste,