

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

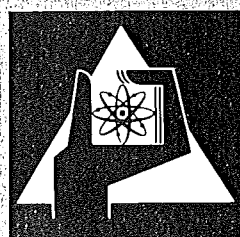
März 1973

KFK 1790

Institut für Radiochemie

**Einfache Bestimmung von Chlor in organischen Substanzen und in
beladenen Aktivkohle-Wasserfiltern durch
Neutronenaktivierungsanalyse**

H. Ruf, E. Gantner, A. v. Baeckmann



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

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

K F K - 1790

Institut für Radiochemie

Einfache Bestimmung von Chlor in organischen Substanzen
und in beladenen Aktivkohle-Wasserfiltern
durch Neutronenaktivierungsanalyse

von

H. Ruf, E. Gantner und A. v. Baeckmann

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung

Chlorgehalte von 20 ppm bis 25 % in organischen Stoffen, wie in Extrakten von biologischen Substanzen und für die Trinkwasserreinigung verwendeter Aktivkohle wurden ohne chemische Aufarbeitung durch Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt. Bei Bestrahlungszeiten von nur wenigen Minuten konnte nach Benutzung einer im Institut installierten, zum FR 2 führenden Rohrpostanlage kurze Zeit nach Bestrahlungsende die Gamma-Aktivität des Cl-38 an einem Ge(Li)-Detektor gemessen werden. Kapseln aus hochreinem Polyäthylen dienten als Umhüllungsmaterial für die Bestrahlungsproben.

Abstract

A simple determination of chlorine in organic materials and in loaded activated coal-waterfilters by neutron activation analysis.

Chlorine-contents ranging from 20 ppm to 25 percent in organic substances, e.g. extracts of biological materials and activated coal have been determined by neutron activation analysis without any chemical treatment. After irradiation-times of only a few minutes gamma-activity of Cl-38 could be measured by means of a Ge(Li)-detector short times after the end of irradiation, using the rabbit-system connecting the institute with the FR 2 - reactor. Polyethylene-capsules of high purity were used as wrapping-material for targets.

zum Druck eingereicht: 30.01.1973.

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Allgemeines und Experimentelles	1
3. Kontrolle von Analyseergebnissen durch eine un- abhängige Methode	5
4. Literatur	5
5. Anhang	6

1. Einleitung.

Mit den herkömmlichen Methoden läßt sich Chlor in organischen Verbindungen nicht zerstörungsfrei bestimmen. Die klassischen Aufschlußtechniken, wie die Verbrennung im Sauerstoffstrom oder gar die Oxidation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Druckrohr beanspruchen relativ viel Zeit, was gerade bei Reihenbestimmungen besonders ins Gewicht fällt. Eine wesentliche Vereinfachung des Analysenganges ergibt sich aus der Kombination des pyrohydrolytischen Aufschlusses¹⁾ mit der Anwendung der chloridspezifischen Elektrode²⁾ zur Bestimmung des Chlors. Doch lassen sich mit dieser Methode kleinere Chlorgehalte (weniger als 1%) nur bei Einsatz makroskopischer Substanzmengen (ca. 1g) quantitativ erfassen. Soviel Probenmaterial ist jedoch nicht immer verfügbar. Die Neutronenaktivierungsanalyse ermöglicht hingegen ohne chemische Aufarbeitung auch an relativ kleinen Mengen organischer Verbindungen mit niedrigen Chlorgehalten rasch durchführbare Chlor-Bestimmungen, insbesondere wenn nicht sehr hohe Ansprüche an die Genauigkeit gestellt werden. Dies machten wir uns bei der Untersuchung von biologischen Extrakten³⁾ und Aktivkohle¹⁾, die bei der Bearbeitung von Umweltproblemen angefallen waren, zunutze. Dabei waren wir uns freilich dessen bewußt, daß eine Unterscheidung von anorganisch und organisch gebundenem Chlor durch die Aktivierungsanalyse ohne chemische Trennung nicht möglich ist. In der vorliegenden Arbeit wird im Detail beschrieben, wie wir die zerstörungsfreie Bestimmung von Chlor in organischen Substanzen mithilfe der Aktivierungsanalyse durchführen.

2. Allgemeines und Experimentelles.

Bei der Bestrahlung des chlorhaltigen Analysenmaterials im Kernreaktor entsteht durch (n, γ)-Reaktionen das beta- und gammaaktive Cl-38. Dieses zerfällt mit einer Halbwertszeit von 37,3 Minuten, wobei neben der energiereichen Beta-Strahlung ($E_{\max} = 4,9$ MeV) prominente Gamma-Linien bei 1,64 und

2,17 MeV auftreten. Mit der relativ kurzen Halbwertszeit, dem Einfangsquerschnitt von 0,43 barn und der Isotopenhäufigkeit von 24,4 Prozent des an der Kernreaktion beteiligten Cl-37 ergibt sich nach der Aktivierungsgleichung

$$A = \frac{m}{M} \sigma \bar{\Phi} \alpha N_L \left(1 - e^{-\frac{0,693 t}{T}} \right)$$

bei Betrachtung des im Reaktor FR 2 herrschenden höchsten Neutronenflusses (9×10^{13} n/cm².sec) schon bei kurzen Bestrahlungszeiten eine hohe Nachweisempfindlichkeit für Chlor. In der Gleichung bedeuten

- A = Aktivität bei Bestrahlungsende (Zerfälle/Sekunde),
- m = Menge des zu bestimmenden Elements (g),
- M = Atomgewicht des zu bestimmenden Elements,
- $\bar{\Phi}$ = Neutronenfluß (Neutronen/cm².sec),
- N_L = Loschmidt'sche Zahl,
- T = Halbwertszeit von Cl-38 (Sekunden),
- t = Bestrahlungszeit (Sekunden),
- σ = Einfangsquerschnitt (cm²) und
- α = Isotopenhäufigkeit des zu aktivierenden Nuklids.

Selbst bei kleinen Probemengen (ein Minimum von ca. 5 mg Material ist wegen der begrenzten Empfindlichkeit der gebräuchlichen Analysenwaagen erforderlich) reichen Bestrahlungszeiten von wenigen Minuten aus, um die in der Praxis vorkommenden Chlorkonzentrationen, soweit sie von Belang sind, zu bestimmen. Deshalb eignet sich für den Transport des Bestrahlungsgutes vom analytischen Laboratorium zum Reaktor-Core und zurück am besten eine fest installierte Rohrpostanlage, wie sie bei uns vorhanden ist. In der einzigen im FR 2 - Core mit ihr zugänglichen Bestrahlungsposition herrscht der höchste Neutronenfluß.

Dank der charakteristischen Gamma-Linie des Cl-38 (2,17 MeV; bei 100 Zerfällen werden 47 Gamma-Quanten dieser Energie emittiert⁴⁾) ist der Chlor-Nachweis weitgehend ungestört. Abbildung 1 zeigt das an einem Ge(Li)-Detektor mit nachge-

schaltetem Vielkanalanalysator aufgenommene Gamma-Spektrum einer bestrahlten, wenig Chlor enthaltenden biologischen Extraktprobe im Vergleich zu dem eines Chlor-Standards.

Die Verwendung eines Ge(Li)-Detektors mit seinem bekannt guten Auflösungsvermögen erlaubt auch die Unterscheidung des Cl-38 von einer Reihe fremder Gamma-Strahler mit ähnlich hohen Photonenenergien. Beispielsweise kann das Chlor auch in Aktivkohle, die der Trinkwasserreinigung dient¹⁾ und nach der Bestrahlung neben Cl-38 und Na-24 auch Mn-56 enthält (Gamma-Linien u.a. bei 1,81 und 2,11 MeV), mithilfe des Ge(Li)-Detektors zerstörungsfrei bestimmt werden. Mit einer Störung durch Mn-56 müßte allenfalls bei zu hohen Mangangehalten gerechnet werden. Wie andere, zu hohe Fremdaktivitäten würden letztere einen großen Abstand zwischen Probe und Detektor erforderlich machen, um die störenden Totzeiteffekte in Detektor und Analysator klein zu halten. Unter diesen Meßbedingungen würde jedoch die Nachweisempfindlichkeit für Chlor wesentlich herabgesetzt. Proben mit so hohen Mangangehalten sind aber im Laufe unserer Praxis mit zerstörungsfreien, aktivierungsanalytischen Chlorbestimmungen an Kohleproben bis jetzt nicht aufgetreten. Abbildung 2 zeigt das Gamma-Spektrum einer bestrahlten, chlorhaltigen Probe von Aktivkohle.

Als Verpackungsmaterial für das Bestrahlungsgut eignen sich die von der Universität in Amsterdam beziehbaren Kapseln aus hochreinem Polyäthylen. Der darin feststellbare Chlorgehalt (Blindwert) von weniger als 10 ppm muß bei der Berechnung der Analyseergebnisse evtl. berücksichtigt werden. Verwendet man von den verschiedenen erhältlichen Fabrikationstypen solche mit relativ kleinen Volumina (Typ V, 0,2 ml, 170 mg Gewicht), so macht sich die Aktivierung des im Kapselvolumen enthaltenen Luft-Argons weniger stark bemerkbar als bei Verwendung der größeren Typen. Die einzige Gamma-Übergangslinie des Ar-41 ($T_{1/2} = 1,83$ h) liegt jedoch bei 1,29 MeV und stört die Messung der Chlor-Aktivität nicht.

Es war zu erwarten, daß der Flußgradient in der Bestrahlungs-

position selbst bei der größten Ausdehnung, die ein Targetpaket mit 7 Proben beansprucht (ca. 15 mm), gegenüber der geforderten Analysengenauigkeit keine gravierende Rolle spielt. Trotzdem prüften wir die Reproduzierbarkeit der einmal gemessenen Chlor-Aktivitäten anhand von 3 Standard-Proben, die wir mehrere Male bestrahlten. Die hierbei beobachteten prozentualen Abweichungen der spezifischen Aktivitäten von den Mittelwerten können aus Tabelle 1 ersehen werden. Die daraus resultierende Standardabweichung (6) beträgt $\pm 2,3 \%$. In einem Versuch bestrahlten wir neben Ammoniumchlorid auch verschiedene Mengen Chloranilsäure (3,6-Dichlor-2,5-dihydroxy-p-benzochinon, $C_6H_2Cl_2O_4$) als Beispiel für organische Chlorverbindungen. Auch die an diesen Proben festgestellten prozentualen Abweichungen der spezifischen Aktivitäten vom Mittelwert sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Reproduzierbarkeit der daraus errechneten Werte für den Chlorgehalt (siehe Tabelle 2) ist gut, wenn auch die gefundenen Gehalte durchschnittlich um $1,2 \%$ vom theoretischen Wert abweichen. Die Diskrepanz ist auf den mangelhaften Reinheitsgrad des Präparates zurückzuführen.

Als Standard-Proben dienen steigende Mengen Ammoniumchlorid (p.A., Merck; je nach den zu erwartenden Chlorgehalten 5 - 1000 μg Chlorid), wobei das Salz in Form einer Lösung bekannter Konzentration (Titration nach Mohr⁵⁾) nach entsprechender Verdünnung in die Bestrahlungskapsel pipettiert (Kontrolle durch Wägung!) und bei 100°C getrocknet wird. Vorteilhafterweise lassen sich einmal hergestellte Standard-Proben bei nicht zu rascher Bestrahlungsfolge für viele weitere Bestimmungen wiederverwenden. Abbildung 3 zeigt die Abhängigkeit der gemessenen, auf einen einheitlichen Meßzeitpunkt interpolierten Gamma-Aktivitäten bei 2,17 MeV Energie von den vorgelegten Chloridmengen.

3. Kontrolle von Analyseergebnissen durch eine unabhängige Methode.

Die Genauigkeit der durch zerstörungsfreie Neutronenaktivierungsanalyse in kohlenstoffreicher Matrix gefundenen Chlorgehalte wurde mithilfe einer unabhängigen, konventionellen Methode getestet. Chlorhaltige Aktivkohle-Proben eignen sich wegen ihrer Mangengehalte zur Demonstration besser als reine organische Chlorverbindungen. Tabelle 3 zeigt die an einer Reihe von Aktivkohle-Proben aktivierungsanalytisch mithilfe des Ge(Li)-Detektors gefundenen Chlorgehalte im Vergleich zu Ergebnissen⁶⁾, die nach dem Verfahren mit der ionenspezifischen Elektrode nach pyrohydrolytischem Aufschluß des Materials erhalten wurden. Die Gegenüberstellung der Resultate zeigt gute Übereinstimmungen.

Frau M. Friedrich danken wir für ihre Mithilfe bei der Vorbereitung der Bestrahlungsproben, Herrn M. Mostafa für die Durchführung der Messungen.

4. Literatur.

- 1) E. Mainka, W. Coerdt, A. v. Baeckmann, W. Kühn;
Gas- und Wasserfach, 1973, (im Druck).
- 2) E. Papp, E. Pungor; Z. anal. Chem., 246. 26 (1969).
- 3) W. Kölle, H. Ruf, L. Stieglitz; Naturwissenschaften,
59. (7), 299 (1972).
- 4) National Academy of Sciences, Washington DC: Nuclear
Data Sheets.
- 5) F. Mohr; Handbuch d. analyt. Chem., III., Quant. Anal.,
Bd. VII aß, II, S.96 (1967).
- 6) E. Mainka; Privatmitteilung.

5. Anhang

Tabelle 1

Prozentuale Abweichungen der an jeweils 3 Standard-Proben nach wiederholten Bestrahlungen gemessenen spezifischen Aktivitäten von den Mittelwerten.

Bestrahlg. Nr.	Stand.1	Stand.2	Stand.3	Material
1	+ 1,4 %	+ 0,08%	- 1,5 %	NH ₄ Cl p.A.
2	+ 5,2 %	- 0,8 %	- 4,4 %	" " "
3	+ 4,2 %	- 1,2 %	- 2,9 %	" " "
4	- 0,72%	^{x)} -12,5 %	+ 0,72%	" " "
5	+ 3,4 %	- 2,4 %	- 1,1 %	" " "
6	+ 0,16%	- 2,4 %	+ 0,08%	" " "
7	- 0,30%	+ 0,39%	- 0,06%	Chloranilsre.

x) Herausfallender Wert wurde bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt.

Tabelle 2

In verschiedenen Mengen Chloranilsäure durch zerstörungsfreie Neutronenaktivierungsanalyse nach 30 Sekunden Bestrahlungszeit gefundene Chlorgehalte.

Vorgelegte Menge mg	Chlor gefunden mg	Chlorgehalt in Prozent	
		gefunden	theoretisch
1,037	0,3379	32,58	33,92
3,816	1,2521	32,81	33,92
9,232	3,0159	32,66	33,92

Tabelle 3

Durch zerstörungsfreie Aktivierungsanalyse (A) und Analyse mittels ionenspezifischer Elektrode nach pyrohydrolytischer Zersetzung¹⁾ (B) gefundene Chlorgehalte in einigen Aktivkohle-Proben. Probemengen: bei Methode A: ca. 65 mg; bei Methode B: ca. 1000 mg.

Probe Nr.	gefundene Chlorgehalte (%)	
	A	B
1	0,12	0,14
2	0,11	0,10
3	0,076	0,07
4	0,15	0,18
5	0,094	0,09
6	0,092	0,08
7	0,10	0,13
8	0,011	0,01
9	0,0027	0,003
10	0,11	0,09
11	0,094	0,11
12	0,18	0,17
13	0,12	0,11
14	0,24	0,27
15	0,15	0,17

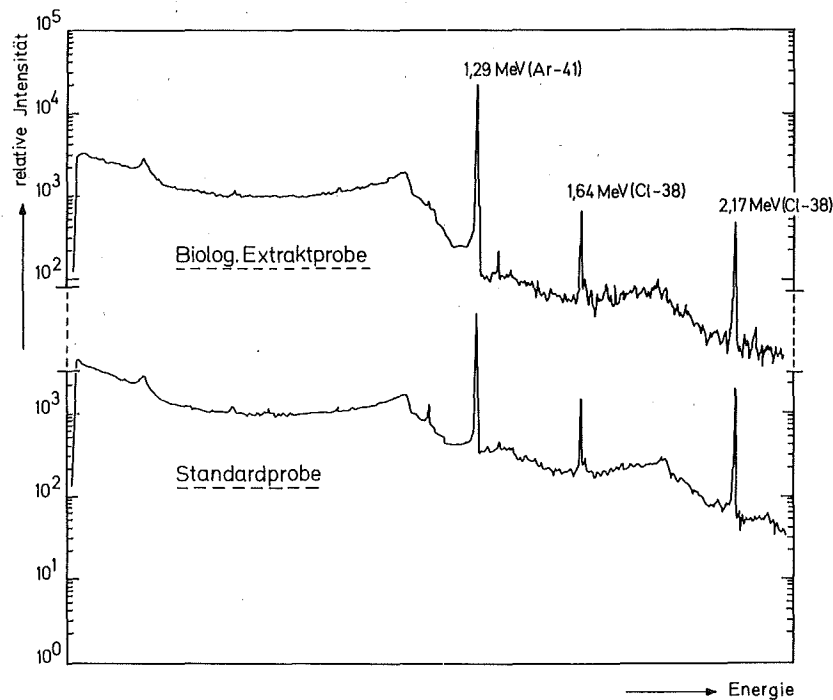


Abb. 1

Am Ge(Li)-Detektor 1/2 h nach Bestrahlungs-
ende aufgenommenes Gamma-Spektrum einer bio-
logischen Extraktprobe im Vergleich zum
Spektrum eines Chlor-Standards. Probemenge:
55 mg, Chlorgehalt: 10 ppm, Bestrahlungszeit
30 Minuten, Meßzeit: 10 Minuten.

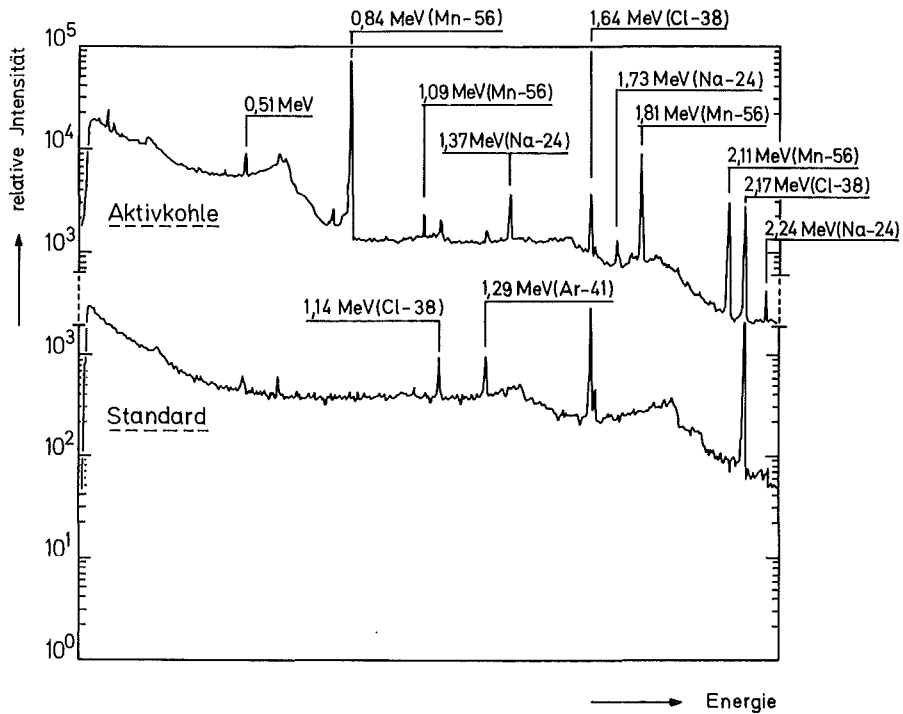


Abb. 2

Am Ge(Li)-Detektor 1/2 h nach Bestrahlungs-
ende aufgenommenes Gamma-Spektrum von Aktiv-
kohle im Vergleich zum Spektrum eines Chlor-
Standards. Probemenge: 50 mg, Chlorgehalt:
0,18 %, Bestrahlungszeit: 1 Minute, Meßzeit:
10 Minuten.

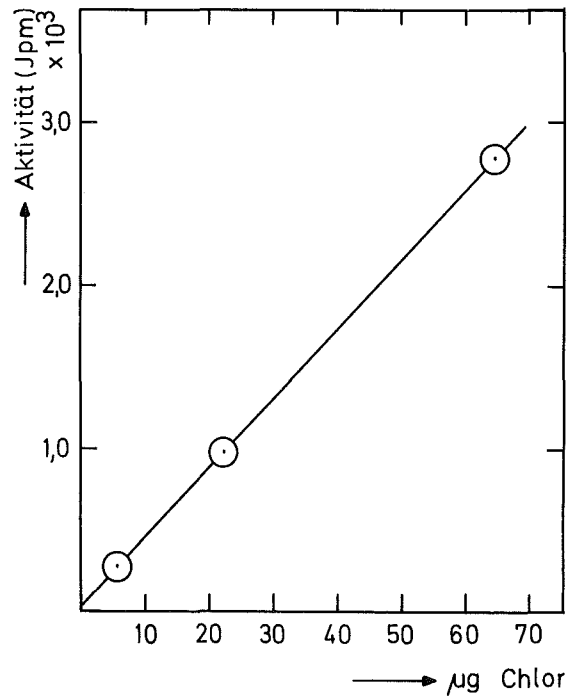


Abb. 3

Abhängigkeit der 40 Minuten nach Bestrahlungsende bei 2,17 MeV beobachteten Gamma-Aktivitäten von den vorgelegten Chlorid-Mengen. Bestrahlungszeit: 20 Minuten.

