

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

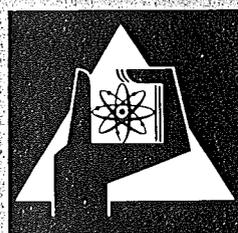
Februar 1973

KFK 1767

Institut für Radiochemie

**Bestimmung der Seltenen Erden in standardisierten Gläsern  
durch Neutronenaktivierungsanalyse**

H. Ruf



**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 - 1767

Institut für Radiochemie

Bestimmung der Seltenen Erden in standardisierten Gläsern  
durch Neutronenaktivierungsanalyse

von

Heinz Ruf

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Zusammenfassung

Mikro- und Submikrogrammengen Seltener Erden sind in standardisierten Gläsern neutronenaktivierungsanalytisch bestimmt worden. Nach dem Aufschluß der bestrahlten Proben mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Flußsäure bei gleichzeitiger Verflüchtigung des Siliziums wurden die Seltenerd-Elemente von den übrigen Glaskomponenten durch Hydroxid- und Fluoridfällungen gemeinsam abgetrennt. Die Einzelisolierung der Lanthanide erfolgte in Anlehnung an das bekannte ionenaustauschchromatographische Verfahren mit  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure als Elutionsmittel auf Dowex 50 nach dem Prinzip der pH-Gradientenelution. Eine Modifizierung dieser Methode durch Aufteilen des pH-Gradienten in mehrere Bereiche bezweckte wegen der Kurzlebigkeit einiger Seltenerd-Aktivitäten die schnellstmögliche Elution dieser Aktivitäten, ohne auf eine saubere Auftrennung des Erdengemisches verzichten zu müssen. Die Analysenresultate wurden den Untersuchungsergebnissen anderer Laboratorien - soweit uns solche bekannt waren - zum Vergleich gegenübergestellt.

## Abstract

Micro- and submicrogram-amounts of rare-earth elements have been determined in standardized glasses by neutronactivation-analysis. After the decomposition of the irradiated samples by means of a mixture of sulfuric acid and hydrofluoric acid under volatilization of silicon, rare-earth elements were separated commonly from other glass-components by hydroxide- and fluoride-precipitations. The isolation of single lanthanides was effected on ion-exchange columns of Dowex 50 with  $\alpha$ -hydroxyisobutyric acid as eluant using the gradient elution technique. A modification of the known method by subdivision of the total pH-range into subranges intended the quickest possible elution of short-lived activities, whereby the separation of adjacent elements was excellent. The analytical results of this work are compared with those of other laboratories.

---

zum Druck eingereicht: 13.12.72.



## Inhalt

1.	Einleitung .....	1
2.	Allgemeines .....	1
3.	Bestrahlung, Aufschluß des Probenmaterials und Isolierung der Seltenen Erden .....	2
4.	Isolierung der einzelnen SE-Elemente .....	3
5.	Bestimmung der chemischen Ausbeuten .....	5
6.	Messung der Aktivitäten .....	5
7.	Berücksichtigung konkurrierender Kernreaktionen ....	7
8.	Experimentelles .....	8
9.	Ergebnisse .....	10
10.	Literatur .....	12
11.	Anhang .....	13



## 1. Einleitung

Die Neutronenaktivierungsanalyse wird in unserem Laboratorium zur Lösung der verschiedensten analytischen Probleme herangezogen, vor allem wenn es um die Bestimmung von Elementkonzentrationen im Mikro- und Submikrogrammbereich geht. In Anbetracht des häufigeren Einsatzes dieser Methode war eine Kontrolle im Zusammenhang mit unserer Arbeitsweise wünschenswert. Für einen solchen Test eignet sich am besten die Analyse von Materialproben bekannter Zusammensetzung, die heute als Standardbezugsproben in zahlreichen Arten zur Verfügung stehen. Wir wählten als Bezugsproben die vom National Bureau of Standards (NBS) in Washington beziehbaren Referenzgläser SRM Nr. 613, 615 und 617 zur Bestimmung ihrer Gehalte an Seltenen Erden (SE).

## 2. Allgemeines

Die untersuchten Standardglas-Sorten wurden vom Hersteller mit 61 Elementen im Spurenbereich dotiert, wobei Konzentrationen der Größenordnungen von 50, 1 bzw. 0,02 ppm angestrebt waren. Wenn auch in den vom NBS bis jetzt ausgestellten Analysenzertifikaten Untersuchungsergebnisse nur für einen Teil der SE vorliegen, so hatten wir doch durch einen unter der Schirmherrschaft der OECD organisierten Erfahrungsaustausch, der auch die NBS-Standardgläser betraf, die Möglichkeit, einige weitere Analysenergebnisse mit denen anderer Laboratorien zu vergleichen.

Hauptbestandteile der analysierten Gläser waren  $\text{SiO}_2$  (72%),  $\text{CaO}$  (12%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (14%) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2%). Eine zerstörungsfreie Bestimmung der SE, wie sie in jüngster Zeit in anderen Stoffen öfter durchgeführt worden ist<sup>1-6)</sup>, kam hier - da möglichst alle Erden bestimmt werden sollten - wegen der zu erwartenden, hohen Na-24-Aktivität ( $T_{1/2} = 15,4$  h) nicht in Betracht. Ebenso kam die bereits von mehreren Autoren<sup>7-11)</sup> angewandte Gruppentrennung der SE mit anschließender Untersuchung durch hochauflösende Gamma-

spektrometrie für uns nicht in Frage, da auch hierbei zumindest die Bestimmung von Praseodym und Yttrium ohne ihre Einzelisolierung problematisch ist. Abgesehen davon, daß auch bei der semi-instrumentellen Methode zur Messung gewisser SE-Aktivitäten immerhin bis zu mehrwöchige Abklingzeiten abgewartet werden müssen, gaben wir einem gleichzeitig zu testenden, naßchemischen Verfahren mit Fällungs- und Ionenaustauscherreaktionen, die bei analytischen Trennungen nach wie vor von Bedeutung sind, den Vorrang.

Die Behandlung der Proben nach der Bestrahlung gliederte sich im wesentlichen in den Aufschluß mit Schwefelsäure-Flußsäure bei Verflüchtigung des Siliziums, die Vorreinigung der SE-Gruppe durch wiederholte Hydroxid- und Fluoridfällungen und die daran anschließende Auftrennung der einzelnen SE. Bei letzterer bedienen wir uns der von Wolfsberg<sup>12)</sup> beschriebenen, ionenaustauschchromatographischen Säulentrennung an Dowex 50 mit  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure (HIB). Dabei kamen uns die Erfahrungen zustatten, die wir schon bei Neodym-Isolierungen zum Zweck neutronenaktivierungsanalytischer Abbrandbestimmungen gewinnen konnten<sup>13)</sup>. Mit Rücksicht auf die abklingenden Aktivitäten mußte allerdings das auf dem Prinzip der pH-Gradientenelution beruhende Verfahren zur Verkürzung der Trennzeit durch Variieren der Gradienten abgewandelt werden.

Die hohe, vom Na-24 herrührende Gammadosisleistung an den bestrahlten Proben machte es erforderlich, den Aufschluß sowie die ersten Reinigungsfällungen in einer heißen Zelle vorzunehmen.

### 3. Bestrahlung, Aufschluß des Probenmaterials und Isolierung der Seltenen Erden.

Zur Aktivierung des ca. 200 mg betragenden Analysenmaterials bestrahlten wir dieses zusammen mit Standardproben je nach den in den Gläsern herrschenden SE-Konzentrationen 3 bis 7 Tage lang im FR 2 bei Flüssen von 3 bis  $9 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.sec. Als Standardproben dienten einzelne Seltenerd-Nitrate ("specpure", Matthey and Johnson Ltd.), welche nach dem Eindunsten gewogener SE-Nitratlösungen bekannter Konzentrationen in Quarzampullen als

Rückstände verblieben.

Die Behandlung der Gläser mit Flußsäure und Schwefelsäure bei Siedehitze diente sowohl dem Aufschluß als auch der Verflüchtigung des abzutrennenden Siliziums in einem Arbeitsschritt. Nach dem Abrauchen des größten Teils der Schwefelsäure ließen sich die beim Aufschlußvorgang gefällten Fluoride des Kalziums und der Seltenen Erden mit heißer Borsäurelösung wieder auflösen, wobei das Kalzium als schwerlösliches Sulfat ausfiel. Danach konnten die Seltenen Erden durch dreimaliges Fällen als Hydroxide mit Ammoniak von der Hauptmenge des Natriums und seiner Aktivität isoliert werden. Durch die noch zwei mal durchgeführte spezifische Fluoridfällung trennten wir schließlich die SE vom restlichen Natrium, vom Aluminium, sowie von vielen, in nur geringen Mengen vorliegenden anderen Elementen.

#### 4. Isolierung der einzelnen SE-Elemente.

Die Zerlegung des gereinigten Erdengemisches führten wir in Kationenaustauschersäulen von Dowex 50 x 8 (-400 mesh,  $\text{NH}_4^+$ -Form) mit 0,4-molarer HIB-Lösung nach dem Prinzip der pH-Gradientenelution durch. Bei dieser Methode, die für die erwünschte, vollkommene Auftrennung eine Mindestlänge der Austauschersäule voraussetzt und einige Tage beansprucht, verlassen bekanntlich die schwereren Lanthanide die Säule zuerst. Dies hätte ohne geeignete Manipulierung des Eluiervorganges zur Folge, daß die leichteren Erden, zu denen das Praseodym mit seinem einzigen und relativ kurzlebigen Aktivierungsprodukt gehört, für die Messung der Praseodym-Aktivität zu spät aus der Säule treten würden ( $\text{Pr-142}$ ,  $T_{1/2} = 19,2$  h). Da wir jedoch auch das Praseodym bestimmen wollten, steuerten wir den chromatographischen Prozess durch Wahl eines geeigneten pH-Gradienten (pH: 3,73 bzw. 4,33, jeweils 50 ml Lösung) zunächst so, daß die schweren Erden (Lu - Gd), zu denen nach ihren chromatographischen Eigenschaften auch Yttrium und Scandium zählen, vorerst ohne Auftrennung rasch eluiert wurden. Auf diese Weise konnte die im genannten pH-Intervall bereits stattfindende Auftrennung der leichteren Erden (Eu - La) zuerst durchgeführt werden (Abb. 1) und die Praseodym-Aktivität rechtzeitig zur Messung gelangen. Erst nach

erneuter Sorption der schweren Erden auf einer zweiten Säule bewirkten wir durch Einstellung niedrigerer pH-Werte in den Elutionslösungen auch die Einzelisolierung dieser Elemente mit Ausnahme des Yttriums und Dysprosiums, welche wegen ihrer nahezu gleichen Ionenradien im Eluat gleichzeitig auftreten. Die Unterteilung des hierbei erforderlichen pH-Gradienten in mehrere Bereiche führte dabei zu einer wesentlichen Verkürzung der benötigten Elutionszeiten. Abb. 2 zeigt das Chromatogramm einer solchen Auftrennung der schweren Erden, wobei die angewandten Gradientenbereiche mit angegeben sind. Die darin ausgedrückten Werte entsprechen den pH-Einstellungen in den beiden bei Gradientenelutionen notwendigen Zulaufösungen. Eine Trennung des Yttriums vom Dysprosium war entbehrlich, da Y-90 ( $T_{1/2} = 64$  h) im Gegensatz zum viel längerlebigen Dy-159 ( $T_{1/2} = 144$  d) keine prominenten Gamma-Quanten emittiert, sich folglich von letzterem meßtechnisch leicht unterscheiden läßt.

Die bei gegebener Säulendimension einigermaßen reproduzierbaren Positionen der chromatographischen Peaks sind zuvor in einem Orientierungsversuch mit aktivierten Erden ermittelt worden. Die Länge der Ionenaustauschersäule betrug 230 mm, der Durchmesser 3 mm. Mithilfe eines Fraktionssammlers wechselten wir nach jeweils 16 Tropfen die Vorlage, wobei mittels eines auf den Vorratslösungen lastenden, regulierbaren Gasdrucks die Tropfenfolge auf 1 Tropfen pro 45 Sekunden eingestellt war. Bei diesem Vorgehen konnten alle SE-Elemente zur Messung ihrer Aktivitäten rechtzeitig isoliert und bis auf Dysprosium, Yttrium und Scandium radiochemisch rein erhalten werden.

## 5. Bestimmung der chemischen Ausbeuten.

Die bei den chemischen Trennoperationen aufgetretenen und bei der Meßdatenauswertung zu berücksichtigenden Verluste an Seltenen Erden haben wir über die zwei mit jeweils 1 mg Träger versehenen Elemente Neodym und Terbium spektralphotometrisch bestimmt. Dabei vertrat das Neodym die leichten, auf ersterer Säule aufgetrennten Erden Europium bis Lanthan, während Terbium stellvertretend für die übrigen Lanthanide sowie für Yttrium und Scandium bestimmt wurde. Die Ausbeuten lagen zwischen 70 und 80 %.

## 6. Messung der Aktivitäten.

### 6.1. Messung der Gamma-Aktivitäten.

Mit Ausnahme der durch Beta-Messung bestimmten Elemente Praseodym, Holmium, Erbium und Yttrium führten wir an den einzelnen Erden Gamma-Messungen durch. Tab.1 zeigt neben den Elementsymbolen die entsprechenden  $n, \gamma$ -Aktivierungsprodukte mit ihren prominenten, von uns gemessenen Gamma-Linien. Diese Aktivitäten sind mit Ausnahme des Gadoliniums am NaJ(Tl)-Kristall gemessen worden. Im Gadolinium entsteht bei der Bestrahlung außer den direkten  $n, \gamma$ -Aktivierungsprodukten (Gd-153, Gd-159 und Gd-161) noch das Tb-161 als Tochteraktivität von Gd-161. Infolge des Zeitbedarfs für die Trennung werden von diesen Aktivitäten bei der Messung nur noch Gd-153 ( $T_{1/2}=242$  d) und Tb-161 ( $T_{1/2}=7,2$  d) festgestellt. Da die von beiden Nukliden emittierten Gammastrahlen energetisch eng benachbart sind (Gd-153: 98 und 100 KeV; Tb-161: 49 und 75 KeV;), und das Standard-Gadolinium zum Unterschied vom Gadolinium aus der Analysenprobe das Terbium noch enthält, wird die Messung am Gadolinium-Standard durch das Tb-161 gestört. Man ist deshalb auf den Ge(Li)-Detektor mit seinem hohen Auflösungsvermögen angewiesen.

Lutetium bestimmten wir über Lu-177 ( $T_{1/2}=6,7$  d). Im allgemeinen ist dabei auf den aus Yb-177 entstandenen Anteil zu achten. Da die Gläser jedoch Ytterbium und Lutetium in mit-

einander vergleichbaren Mengen enthielten, war eine entsprechende Korrektur nicht vonnöten.

Im Falle des Neodyms entstehen bei der Neutronenbestrahlung neben den zum selben Element gehörenden Radionukliden infolge ihrer Beta-Zerfälle auch Promethium-Aktivitäten. Diese sekundären Aktivierungsprodukte liegen aber infolge der vorausgegangenen Trennung bei der Analysenprobe zum Unterschied vom Neodym-Standard separat vor. Um jedoch die am Standard- und Probe-Neodym zu messenden Aktivitäten miteinander vergleichen zu können, bevor das störende Pm-151 ( $T_{1/2} = 28$  h) abgeklungen ist, haben wir die chromatographischen Fraktionen des Promethiums mit denen des Neodyms vereinigt.

Zur Durchführung aller Gamma-Messungen vereinigten wir die zusammengehörenden Fraktionen und ergänzten die Lösungen zu definierten Volumina (25 ml). Dabei war wegen der bei schwach-energetischer Gammastrahlung auftretenden Selbstabsorptionseffekte auf gleiche spezifische Lösungsgewichte in Analysen- und Standardmessproben zu achten.

In den Abbldgn. 3 und 4 sind alle an den Analysen- und Standardproben beobachteten Gammaspektren dargestellt.

#### 6.2. Messung der Beta-Aktivitäten.

Zur Bestimmung des Praseodyms entschieden wir uns wegen der beim Pr-142 zu beobachtenden geringen Gammaübergangswahrscheinlichkeit (3,7 %, Photonenenergie der einzigen Übergangslinie:  $1,57 \text{ MeV}^{14}$ ) für die Beta-Messung. Hierbei war jedoch auf das störende, aus Ce-143 entstandene Pr-143 ( $T_{1/2} = 13,6$  d) Rücksicht zu nehmen. Da sich die Beta-Maximalenergien der beiden Praseodym-Aktivitäten (2,2 bzw. 0,9 MeV) voneinander erheblich unterscheiden, legten wir zwischen Meßpräparat und Zählfenster einen Aluminiumabsorber mit  $270 \text{ mg/cm}^2$  Flächengewicht. Durch dieses Filter gelangen noch 21 % der mit 2,2 MeV emittierten Beta-Teilchen hindurch, während die Aktivität des Pr-143 nicht mehr registriert wird. Die unter diesen Bedingungen gemessene Aktivität klang über mindestens 5 Tage mit einer Halbwertszeit von 19,1 h ab (Abb.5).

Holmium bestimmten wir wegen der relativ hohen Beta-Maximalenergie des Ho-166 (1,9 MeV,  $T_{1/2} = 26,7$  h) ebenfalls durch Beta-Messung, wobei sich in Annäherung an den theoretischen Wert eine Halbwertszeit von 26,8 h ergab (Abb.5).

Auch das in der chromatographischen Fraktion des Dysprosiums vorgefundene, nicht mit prominenten Gamma-Linien ausgestattete Yttrium ist durch Beta-Messung bestimmt worden. Da zum Zeitpunkt der Isolierung das gamma- und betaaktive Dy-165 ( $T_{1/2} = 2,35$  h) bereits abgeklungen war, blieb für die Dysprosiumbestimmung nur das durch seine schwachenergetische Gamma-Strahlung charakterisierte Dy-159 ( $T_{1/2} = 144$  d) übrig, welches die Messung des Y-90 nicht beeinträchtigte. Die an Analysen- und Standardproben gemessene Halbwertszeit der Yttrium-Aktivität betrug 64 h (Abb.5).

Bei der Bestimmung des Erbiums mußte wiederum auf die Beta-Messung zurückgegriffen werden, da das im Gegensatz zum Er-169 ( $T_{1/2} = 9,5$  d) prominente Gammalinien emittierende Er-171 ( $T_{1/2} = 7,5$  h) nach der Trennung bereits zerfallen war. Die bei der Messung des Er-169 gefundene Halbwertszeit entsprach dem in der Literatur<sup>15)</sup> angegebenen Wert (Abb.5).

Zur Messung aller Beta-Aktivitäten sind die jeweils zu einem chromatographischen Peak gehörenden, vereinigten Fraktionen mit gleichen Mengen an Cer-Träger (10 mg) versehen und das Cer zusammen mit der Aktivität quantitativ als Oxalat gefällt worden. Da es sich bei den hierbei erhaltenen Analysen- und Standardmesspräparaten um jeweils gleiche Fällungsgewichte handelte und die geometrischen Präparateformen immer die selben waren, brauchte der Einfluß des Selbstabsorptionseffektes auf die miteinander zu vergleichenden Meßergebnisse nicht noch eigens berücksichtigt zu werden. Alle Beta-Messungen sind am Methandurchflußzähler durchgeführt worden.

#### 7. Berücksichtigung konkurrierender Kernreaktionen.

Schnelle Neutronen können im allgemeinen durch konkurrierende Kernreaktionen wie n,p- und n, $\alpha$ -Prozesse wegen dabei vorge-täuschter n, $\gamma$ -Reaktionen Fehler verursachen. Die Wirkungsquer-

schnitte für solche Reaktionen mit schnellen Neutronen sind jedoch bei den SE im Vergleich zu den meist um Zehnerpotenzen größeren  $n, \gamma$ -Wirkungsquerschnitten vernachlässigbar klein. Zudem lagen im untersuchten Material die Spurenelemente in vergleichbaren Mengen vor, sodaß die Möglichkeit einer Überkompensierung durch beträchtliches Überwiegen entsprechender Störelemente ausschied. Korrekturen wegen unerwünschter Aktivitätsbeiträge dieser Art waren deshalb nicht erforderlich.

Dagegen brachte die Kernspaltung des in den Gläsern auch nur in vergleichbaren Mengen enthaltenen Urans die Notwendigkeit von Korrekturen mit sich. Bei den zu korrigierenden Aktivitäten, die außer durch  $n, \gamma$ -Reaktionen auch mit hohen Spaltausbeuten im Uran gebildet werden, handelt es sich um La-140, Ce-143 und Nd-147. Wir bestimmten deshalb in den untersuchten Gläsern neutronenaktivierungsanalytisch auch das Uran. Dabei fanden wir die vom NBS angegebenen Gehalte.

Die bei der Lutetium-Bestimmung durch das Ytterbium gegebene Fehlermöglichkeit ist in Abschnitt 6 bereits erwähnt worden.

## 8. Experimentelles.

Das bestrahlte Analysengut wird im Platintiegel, in welchem sich jeweils 1 mg Neodym- und Terbium-Träger befinden, in 5 ml einer Mischung von 9M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 40%iger HF (1:1) vorsichtig bis zur einsetzenden Reaktion erwärmt. Man erhitzt nur dann weiter, wenn die Gasentwicklung nachzulassen beginnt. Nachdem trotz stärkeren Erhitzens keine Reaktion mehr wahrnehmbar geworden ist, raucht man die Schwefelsäure bis auf wenige Tropfen ab.

Den noch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-nassen, heißen Rückstand digeriert man 10 Min. lang zusammen mit einem Gemisch von 5 ml gesätt. Borsäurelösg. und 1 ml konz. HNO<sub>3</sub>. Nach dem Erkalten scheidet man mit der Zentrifuge das ausgefallene CaSO<sub>4</sub> ab, führt die klare Lösung in ein sauberes, 40 ml fassendes Zentrifugenglas über und fällt dort mit 10 ml konz. NH<sub>4</sub>OH die schwerlöslichen Metallhydroxide. Nach dem Abscheiden mit der Zentrifuge wiederholt man das Fällen mit Ammoniak noch zwei mal, nachdem die Niederschläge mit jeweils 3 ml 9M-HCl gelöst worden sind. Die über der Fällung stehenden Lösungen werden verworfen. Die letzte Fällung wird schließlich mit 2 ml 6M-HNO<sub>3</sub> in Lösung gebracht und mit 15 ml H<sub>2</sub>O in ein Zentrifugengefäß aus flußsäurebeständigem Material übergeführt.

Nun setzt man 2 ml 2M-HF hinzu, wartet bis die SE-Fluoride (eben noch sichtbar) ausgefallen sind und scheidet diese mittels der Zentrifuge ab. Nach Abdekantieren der überstehenden Säure-

lösung versetzt man die Fluorid-Fällung mit 5 ml gesätt. Borsäurelösg. und 2 ml  $6\text{M-HNO}_3$  und digeriert solange in der Wärme, bis sich der Niederschlag gelöst hat (10 Min.). Danach fällt man mit 5 ml konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  die Hydroxide, scheidet diese mittels Zentrifuge ab, verwirft die überstehende Lösung und wiederholt Fluoridfällung, Wiederauflösung durch Borsäurezusatz und die Hydroxidfällung auf die beschriebene Weise zwei mal.

Die zuletzt mit 2 ml  $2\text{M-HNO}_3$  in Lösung gebrachten Hydroxide bringt man in einem kleinen Abdampfschälchen unter der IR-Lampe zur Trockne, nimmt den kaum sichtbaren, jedoch wegen seiner Radioaktivität leicht nachweisbaren Rückstand mit 1 ml  $0,1\text{M-HNO}_3$  auf, führt ihn mittels eines zu einer Kapillare ausgezogenen Tropfrohrs auf eine Kationenaustauschersäule über (Dowex 50W x 8, -400 mesh,  $\text{NH}_4^+$ -Form,  $\varnothing = 3$  mm, Länge = 230 mm) und spült Lösungsreste mit 2 Portionen zu je 0,5 ml  $0,1\text{M-HNO}_3$  ebenfalls auf die Säule über.

In der Folge verbindet man das Säulenrohr an seinem oberen Ende mit den zwei nach Wolfsberg<sup>12)</sup> hintereinandergeschalteten, Zulaufgefäßen, in denen jeweils 50 ml  $0,4\text{M-HIB}$ -Lösung mit pH-Werten von 3,73 bzw. 4,33 vorgelegt worden sind. Während man die Lösung mit dem niedrigeren pH mithilfe eines Magnetrührers rührt, läßt man diese mittels eines auf beiden Vorratslösungen lastenden, durch ein Feinreguliertventil einzustellenden Gasdruck (Stickstoff) so langsam durch die Ionenaustauschersäule laufen, daß ca. alle 45 Sekunden ein Tropfen die Säule verläßt. Nach jeweils 16 Tropfen, die man in kleinen Proberöhrchen auffängt, wechselt man die Vorlage (Fraktionssammler). Die mit den chromatographischen Peaks erscheinenden Aktivitäten werden durch Messung in der  $\text{NaJ(Tl)}$ -Bohrlochsonde oder unter dem Methan-durchflußzähler (reine Betastrahler) erkannt.

Die vereinigten, mit  $\text{HNO}_3$  auf  $\text{pH} = 1$  angesäuerten Eluate mit den schweren Erden führt man wie bei der Sorption auf der ersten Säule auf eine zweite Kationenaustauschersäule gleicher Art und Dimension über. Danach wäscht man die Säule zunächst mit ca. 30 ml  $0,4\text{M-HIB}$  mit einem  $\text{pH} = 2,7$ . (Dadurch werden die sich sonst überlappenden Peaks von Lutetium und Ytterbium auseinandergezogen). Dann gibt man in die Zulaufgefäße jeweils 20 ml  $0,4\text{M-HIB}$  mit pH-Werten von 2,90 bzw. 3,50 und eluiert Scandium, Lutetium, Ytterbium, Thulium und Erbium. Nachdem etwa 30 ml die Säule passiert haben, tauscht man die noch in den Zulaufgefäßen befindlichen restlichen Lösungsmengen gegen solche mit pH-Werten von 3,00 bzw. 3,50 aus (jeweils 20 ml) und eluiert die Elemente Holmium, Dysprosium, Yttrium und Terbium. Anschließend eluiert man mit  $0,4$ -molarer HIB-Lösung, die auf  $\text{pH} 5,8$  eingestellt ist, das Gadolinium.

Die für die Gamma-Messung vorgesehenen, zu einem chromatographischen Peak gehörenden Fraktionen vereinigt man in einem 25-ml-Meßkölbchen und füllt unter Berücksichtigung gleicher spezifischer Lösungsgewichte in Standard- und Analysenproben mit verdünnter Säure bis zur Marke auf. Die für die Beta-Messung bestimmten Fraktionen werden ebenfalls entsprechend ihren chromatographischen Zuordnungen vereinigt, dann aber mit 10 mg Cer-Träger versehen und mit Ammoniumoxalatlösung auf bekannte Weise<sup>16)</sup> quantitativ gefällt. Unter Beachtung der bei der Vor-

bereitung von Beta-Meßpräparaten zu treffenden Vorkehrungen<sup>16)</sup> stellt man auf der Hahn'schen Fällungsnutzschleife das Messspräparat her.

### 9. Ergebnisse.

Mit Ausnahme des Dysprosiums, das wir nur im Material SRM Nr. 617 bestimmten, ermittelten wir die Gehalte der Seltenen Erden in allen drei erwähnten Standardgläsern. Aus den in den Abbildungen 3 und 4 gezeigten Gammaskpektren geht hervor, daß die entsprechenden einzeln isolierten Elemente bis auf das Scandium radiochemisch rein vorlagen. Im Spektrum der Scandium-Fraktion trat bei 0,19 MeV die Linie eines nicht identifizierten Radionuklids auf. Dem schenken wir jedoch keine weitere Beachtung, da die Energie im Vergleich zu dem bei 1,12 MeV gelegenen, von uns ausgewerteten Peak des Sc-46 niedrig ist und die Intensitätsverhältnisse der prominenten Scandium-Linien (0,89 und 1,12 MeV) in Analysen- und Standardproben konstant waren. Die nur beta-aktiven Fraktionen ließen sich aufgrund der an ihnen festgestellten Halbwertszeiten richtig zuordnen (Abb. 5).

Die Einflußnahme auf die Elutionsfolge durch Variieren der pH-Gradienten ermöglichte selbst im Falle des Praseodyms, in welchem bei der n, $\gamma$ -Aktivierung nur das relativ kurzlebige Pr-142 entsteht, rechtzeitige Messung der Aktivität. Das Praseodym konnte auf diese Weise auch in dem schwach dotierten Glas SRM Nr. 617 (Dotierungen in der Größenordnung von 0,02 ppm) bestimmt werden.

Die Tabellen 2 - 4 zeigen unsere Analysenresultate im Vergleich mit Ergebnissen anderer Laboratorien. Wenn nicht besonders vermerkt, sind die darin angeführten Daten anderer Laboratorien dem Informal Report To Participants<sup>17)</sup> über das OECD-Programm zur Charakterisierung reiner Materialien entnommen. Die von uns mit Streubereichen angegebenen Daten stellen Mittelwerte von Ergebnissen zweier Bestimmungen dar. Die prozentualen Abweichungen der Einzelergebnisse von diesen Mittelwerten sind ebenfalls in den Tabellen enthalten. Sie ermöglichen eine Vorstellung von der Reproduzierbarkeit unserer Befunde.

Sämtliche Analysenresultate können etwa 10 Tage nach Bestrah-

lungsende vorliegen, wenn mit der Auftrennung der schweren Erden sofort nach ihrer gemeinsamen Elution von der ersten Säule begonnen wird.

---

Der OECD sei für den durch ihr Programm zur Charakterisierung von Materialproben ermöglichten, wertvollen Erfahrungsaustausch Dank gesagt. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert für die Unterstützung, Herrn Dr. A. v. Baeckmann für Anregung und Ermöglichung der Teilnahme am OECD-Programm und Frau M. Friedrich für ihr tatkräftiges Mitwirken bei der Durchführung dieser Arbeit. Ferner sei Herrn Dr. E. Gantner und Herrn M. Mostafa für die freundlicherweise durchgeführten Messungen am Ge(Li)-Detektor und - last not least - Herrn J. Amend für die Anfertigung der Zeichnungen gedankt.

10. Literatur.

- 1) J.C. Cobb, Anal.Chem., 39. 127 (1967).
- 2) G.E. Gordon et al., Geochim.Cosmochim.Acta, 32. 369 (1968).
- 3) O.B. Michelsen, E. Steinnes, Modern Trends in Activation Analysis, Vol.I. 315 (1968).
- 4) F.van den Bergh, F. Adams, J. Hoste, J.Radioanal.Chem., 4. (2) 347 (1970).
- 5) D.E. Becknell, A.F. Voigt, J.Radioanal.Chem., 8. (1) 89 (1971).
- 6) R.J. Rosenberg, H.B. Wiik, Radiochem.and Radioanal. Letters, 6. (1) 45 (1971).
- 7) F.M. Graber, H.R. Lukens, J.K. Mac Kenzie, J.Radioanal.Chem., 4. (2) 229-239 (1970).
- 8) S. Melsom, J.Radioanal.Chem., 4. (2) 355 (1970).
- 9) H. Higuchi, K. Tomura, H. Hamaguchi, J.Radioanal.Chem., 5. (2) 207-222 (1970).
- 10) E.B. Denechaud, P.A. Helmke, L.A. Haskin, J.Radioanal.Chem., 6. (1) 97 (1970).
- 11) S. Nagatsuka, H. Suzuki, K. Nakajima, Radioisotopes, 20. (7) 305 (1971).
- 12) K. Wolfsberg, Anal.Chem., 34. 518 (1962).
- 13) H. Ruf, A. v.Baekmann, E. Gantner, Microchim.Acta (Wien), 1029-1038 (1970).
- 14) National Academy of Sciences, Washington DC :  
Nuclear Data Sheets.
- 15) W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel,  
Nuklidkarte, 3. Aufl., 1968.
- 16) H. Ruf, H. Münzel, KFK 199 (1964).
- 17) W.W. Meinke, Mitteilung durch OECD.
- 18) L.T. McClendon, Conf. Intern. Tend. Mod. sur l'Analyse par  
Activation, Saclay (France), Oct. 1972, M 42.
- 19) J.S. Hislop, D.R. Williams, loc. cit., M 67.

11. Anhang

Tabelle 1 SE-Elemente und n, $\gamma$ -Aktivierungsprodukte mit ihren prominenten, z. Messung herangezogenen Gammalinien

Element	n, $\gamma$ -Produkt	T <sub>1/2</sub>	Energie der gemessenen Gammastrahlung (MeV)
La	La-140	40,2 h	1,60
Ce	Ce-143	33,4 h	0,29
Nd	Nd-147	11,1 d	0,53
Sm	Sm-153	46,8 h	0,10
Eu	Eu-154	16 a	1,28
	Eu-152	12,5 a	1,41
Gd	Gd-153	242 d	0,10
Tb	Tb-160	72,1 d	0,88 0,96
Dy	Dy-159	144 d	0,058
Tm	Tm-170	130 d	0,084
Yb	Yb-175	4,2 d	0,40
Lu	Lu-177	6,7 d	0,21
Sc	Sc-46	84 d	1,12

Tabelle 2

Gefundene SE-Gehalte im Glas SRM Nr. 617

Element	K o n z e n t r a t i o n e n i n p p m			
	Eigene Re- sultate	Abweichg. v. Mittelwert in %	Resultate                    anderer                    Laboratorien	
			Werte laut NBS-Zertifikat	Lit. 17) +)
La	0,033 ±0,003	± 9,1	0,034 ±0,007	< 0,05
Ce	0,014 ±0,003	±21,3		
Pr	0,015 ±0,003	±20,0		
Nd	0,023 ±0,003	±13,0		
Sm	0,026 ±0,009	±34,6		
Eu	0,017 ±0,006	±35,3		0,022 ±0,005
Gd	0,039	----		
Tb	0,015 ±0,003	±20,0		0,015 ±0,002
Dy	0,017	----		
Ho	0,054	----		
Er	0,020 ±0,003	±15,0		
Tm	0,016 ±0,003	±18,8		
Yb	0,017 ±0,003	±17,7		
Lu	0,016 ±0,003	±18,8	0,015 ±0,001	
Sc	0,0036	----	0,026 ±0,012	
Y	0,048	----		

+) Bestimmung durch instrumentelle Aktivierungsanalyse.

Tabelle 3

Gefundene SE-Gehalte im Glas SRM Nr. 615

Element	K o n z e n t r a t i o n e n i n p p m				
	Eigene Re- sultate	Abweichg. v. Mittelwert in %	Resultate anderer Laboratorien		
			Werte laut NBS-Zertifikat	Lit. 17) +) Laboratorium A	Lit. 17) ++) Laboratorium B
La	0,83 ±0,07	±8,4	0,83 ±0,012	0,66	
Ce	0,41 ±0,04	±9,7		0,78	
Pr	0,89 ±0,02	±2,2		0,48	
Nd	0,67 ±0,03	±4,5		0,83	
Sm	0,81 ±0,08	±9,9		0,70	
Eu	0,73 ±0,04	±5,5	0,99 ±0,04	0,82	0,89 ±0,01
Gd	2,79	---		1,26	
Tb	0,85 ±0,02	±2,3		0,81	0,81 ±0,02
Dy					
Ho	1,38	---			
Er	0,78 ±0,06	±7,7		0,61	
Tm	0,77 ±0,05	±6,5		0,49	
Yb	0,61 ±0,02	±3,3		0,80	
Lu	0,54 ±0,02	±3,7		0,71	0,76 ±0,02
Sc	0,79	---	0,59 ±0,014		
Y	1,39	---			

+) Bestimmung durch Aktivierungsanalyse mit chemischer Trennung.

++) Bestimmung durch instrumentelle Aktivierungsanalyse.

Tabelle 4

## Gefundene SE-Gehalte im Glas SRM Nr. 615

Element	K o n z e n t r a t i o n e n i n p p m			
	Eigene Re- sultate	Abweichg. v. Mittelwert in %	Resultate anderer Laboratorien	
			Lit. 18) +)	Lit. 19) ++)
La	42,5 ±8,0	±18,8	41,9	
Ce	48,5 ±3,0	± 6,2	32,2	50 ±15
Pr	39,8	----		
Nd	42,9 ±3,0	± 7,0		
Sm	45,1 ±3,0	± 6,6		
Eu	35,8 ±4,0	±11,2	32,6	
Gd	39,4 ±3,0	± 7,6		
Tb	41,6 ±7,0	±16,8	45,6	
Dy				
Ho	47,2 ±7,0	±14,8	32,2	
Er	41,2 ±4,0	± 9,7		
Tm	45,0 ±7,0	±15,5	36,1	35 ± 6
Yb	27,7 ±3,0	±10,8	25,6	
Lu	25,5 ±3,0	±11,7	29,4	
Sc	17,2	----		
Y	44,9	----		

+ ) Bestimmung durch Aktivierungsanalyse mit chemischer Trennung.

++ ) Bestimmung durch instrumentelle Aktivierungsanalyse.

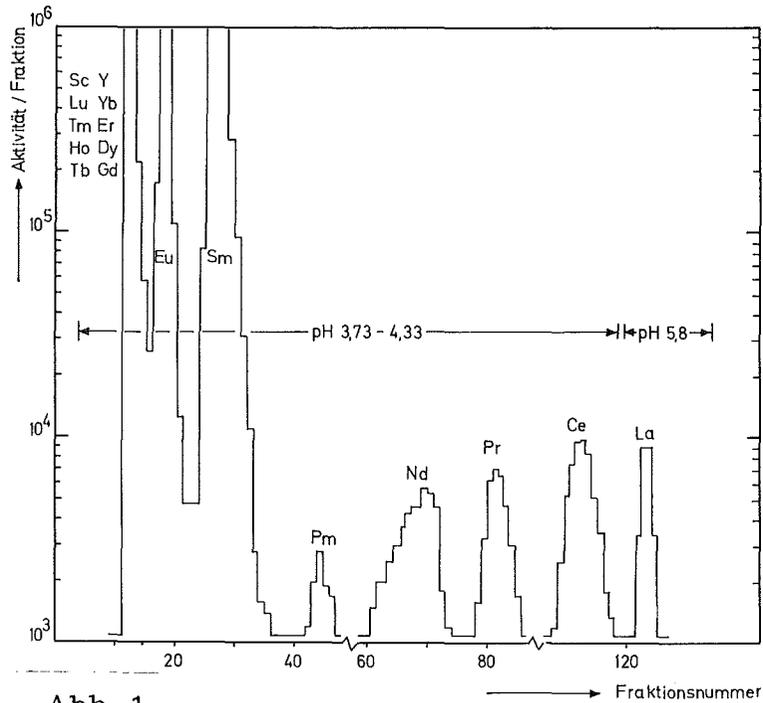


Abb. 1.

Chromatogramm zur gemeinsamen Elution der schweren Erden und Auftrennung d. leichten Erden mit HIB auf Dowex 50 .

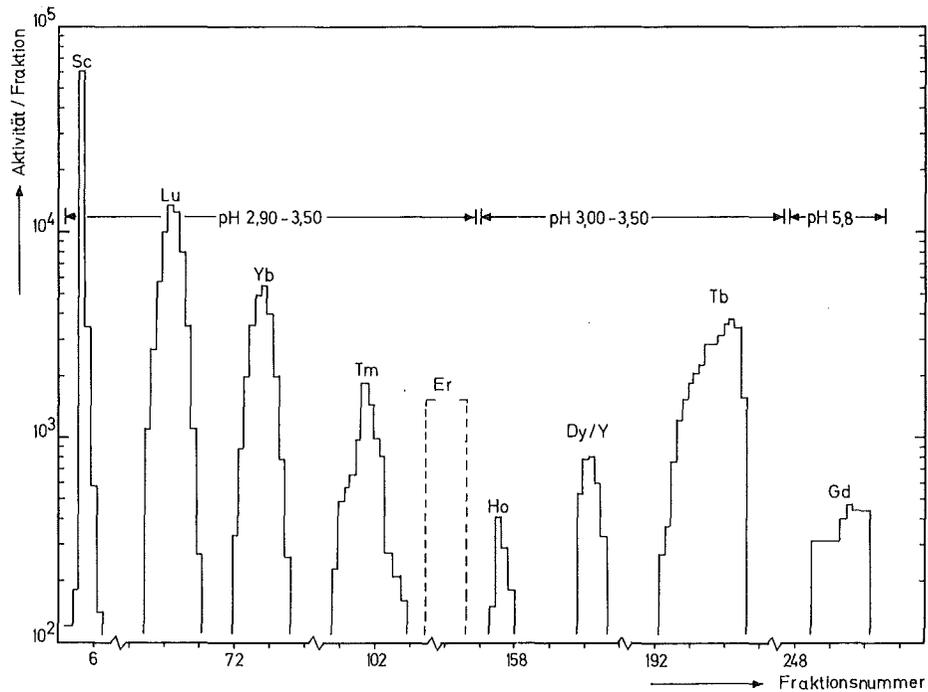


Abb. 2.

Chromatogramm zur Auftrennung der schweren Erden mit HIB auf Dowex 50

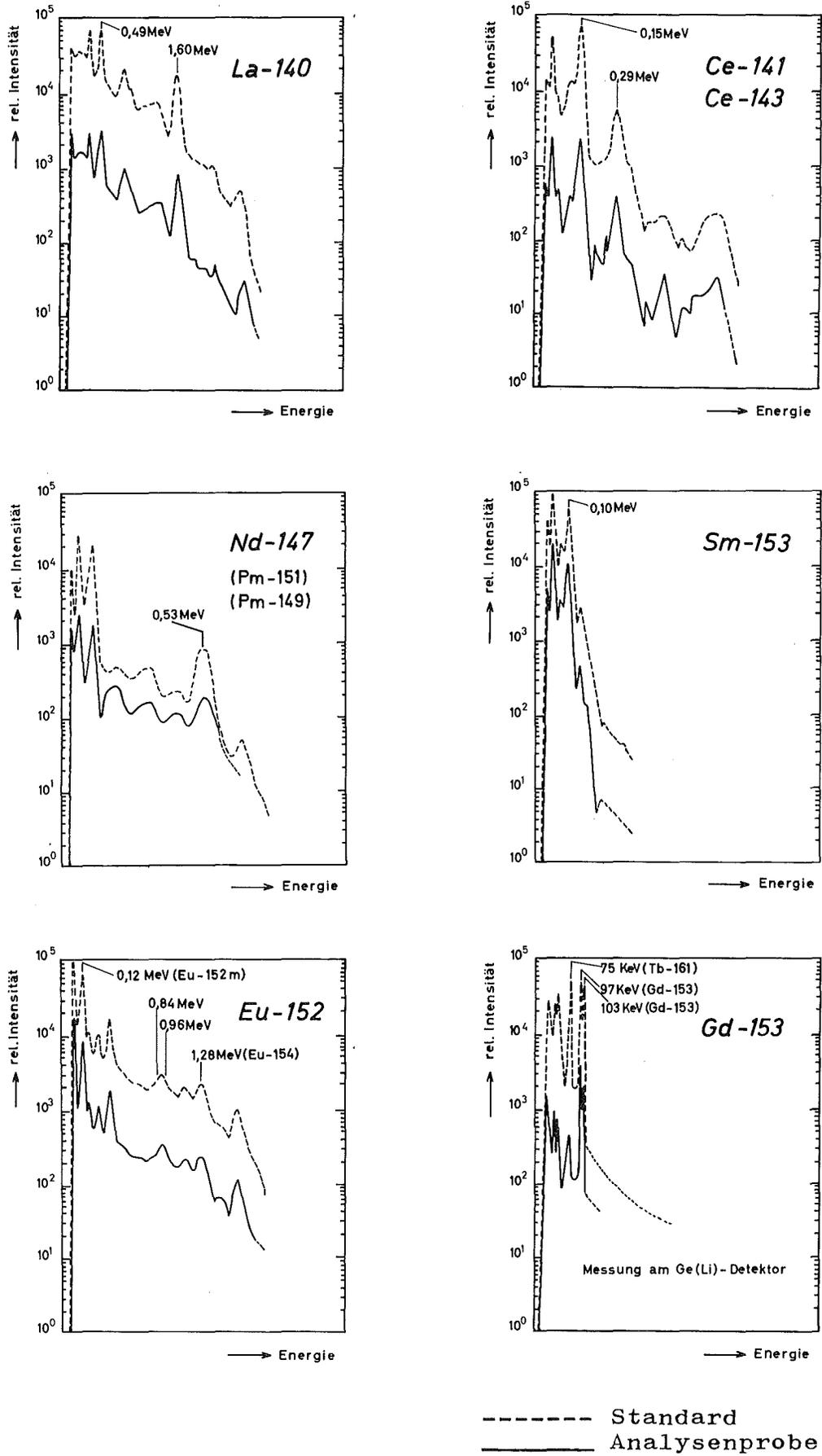
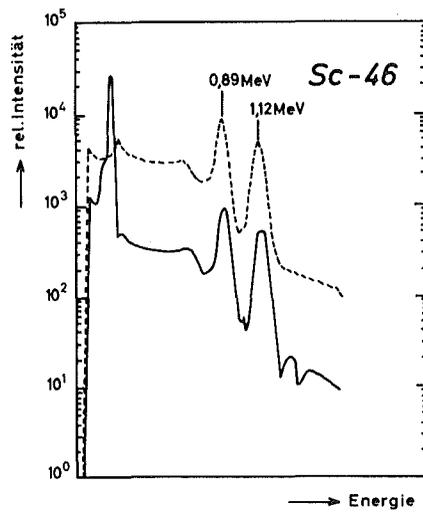
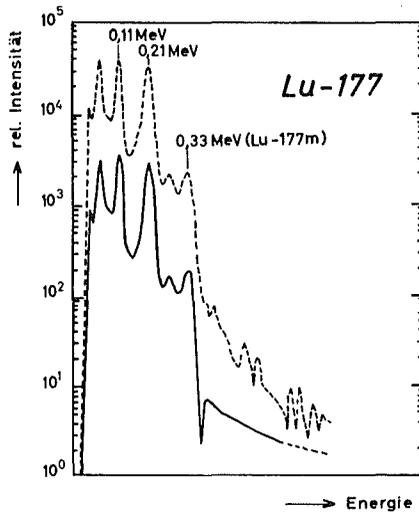
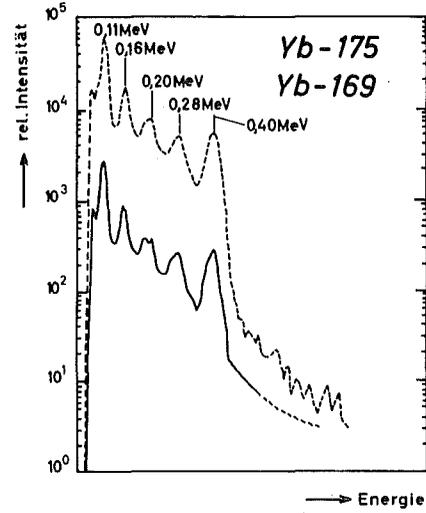
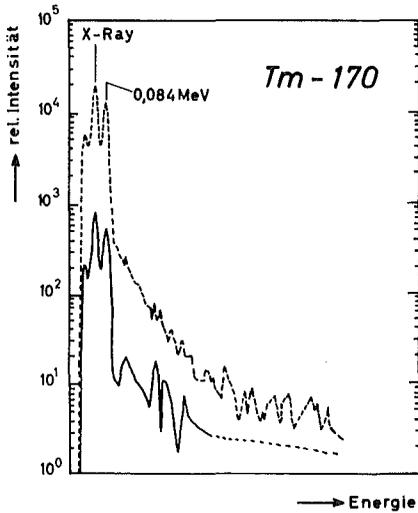
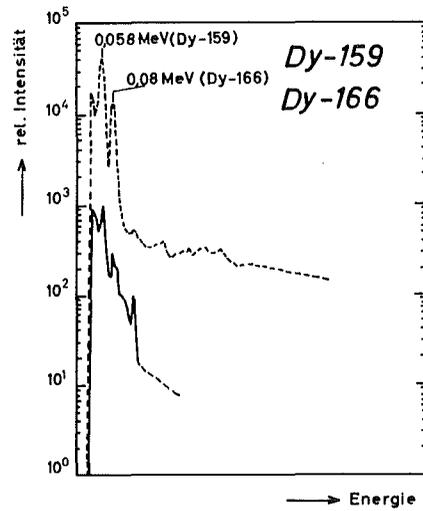
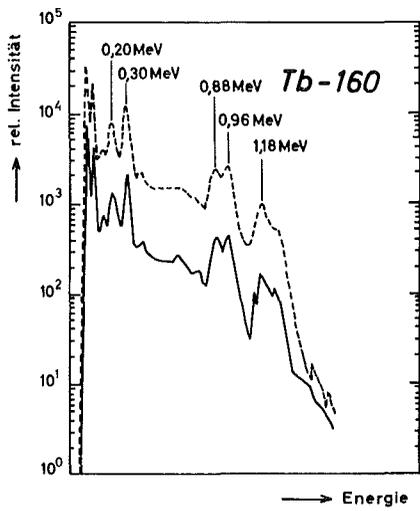


Abb. 3. An den Messproben von La, Ce, Nd, Sm, Eu und Gd beobachtete Gammaspktren.



----- Standard  
 ————— Analysenprobe

Abb. 4. An den Messproben von Tb, Dy, Tm, Yb, Lu und Sc beobachtete Gammaspektren.

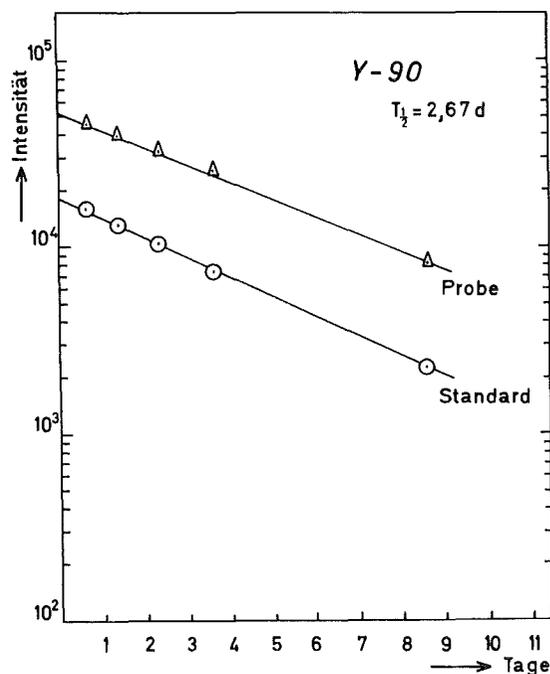
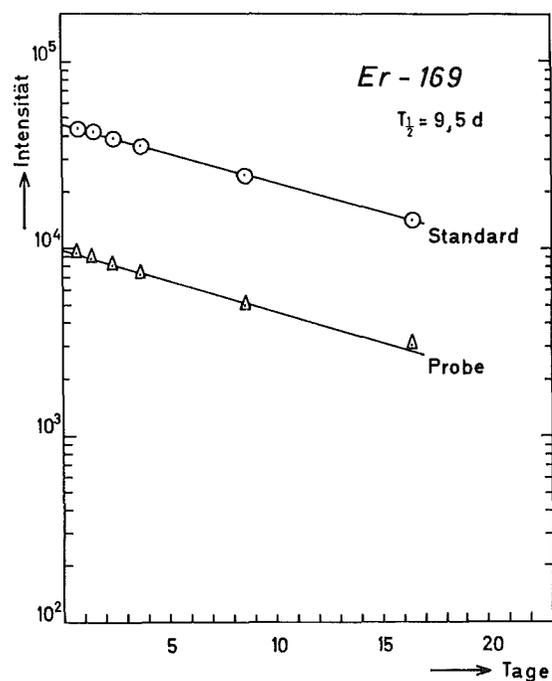
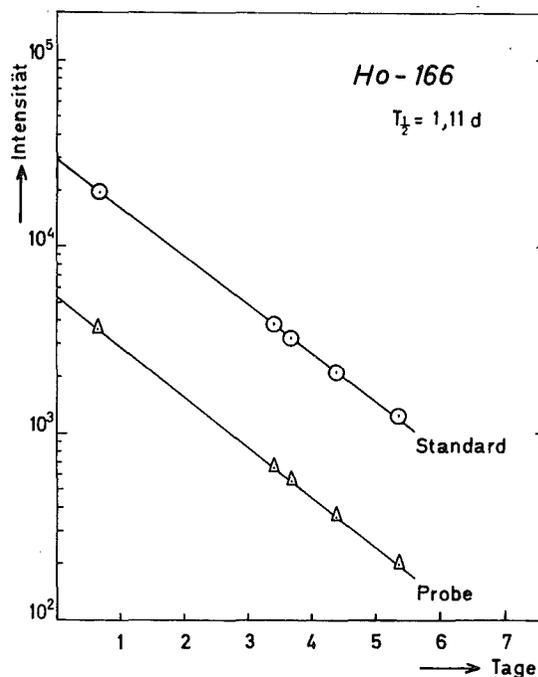
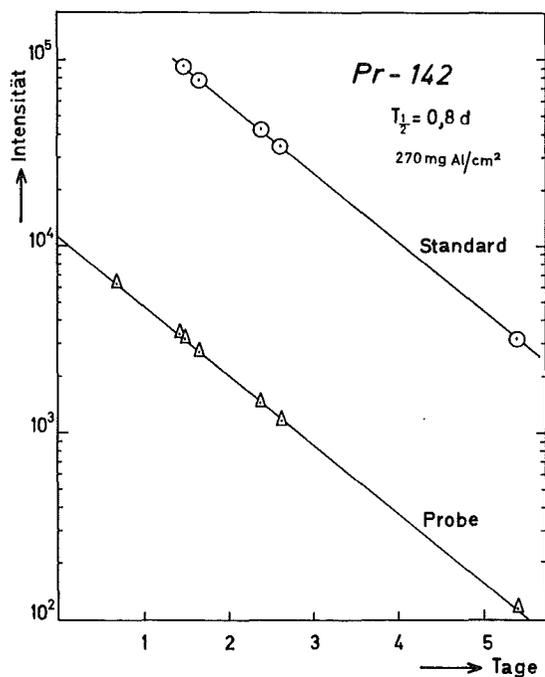


Abb. 5. An den Messproben von Pr, Ho, Er und Y beobachtete Beta-Aktivitäten in Abhängigkeit von der Zeit.

