

## Analyse von Alkoholen als Kohlenwasserstoffe

Werden Alkohole oder deren wäßrige Lösungen auf die Reaktorfüllung Raney-Nickel/Sterchamol (ca. 1:10) ge-

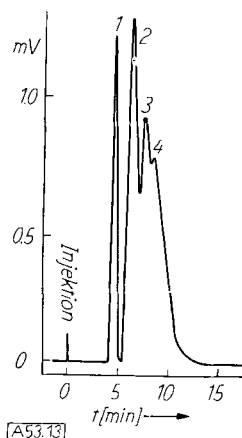


Abb. 13  
Analyse der Kohlenwasserstoffe aus 0,005 ml eines Alkohol-Gemisches. 1 = Äthanol, 2 = Propanol, 3 = i-Butanol, 4 = n-Butanol. Trennsäule: 6,30 m Dinonyl-phthalat/Sterchamol (35:100), 100 °C. Durchfluß: 47,5 ml H<sub>2</sub>/min. Reaktor: Raney-Nickel/Sterchamol (ca. 1:10), 170 °C

spritzt, so entstehen bei Verwendung von H<sub>2</sub> als Trägergas die entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Raney-Nickel wird mit Methanol entwässert, mit Äther nachgewaschen, ätherfeucht mit Sterchamol (1:10) vermischt und die feuchte Mischung in den Reaktor eingefüllt. Nach Durchströmen mit H<sub>2</sub> während 30 min bei Zimmertemperatur wird langsam auf 300 °C aufgeheizt und 2 h bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen auf die Betriebstemperatur ist der Reaktor einsatzbereit.

Wie Abb. 13 zeigt, ist die Hydriergeschwindigkeit bei Alkoholen genügend groß, um scharfe Elutionsbanden zu bekommen. Es muß beachtet werden, daß die Hydrierung der Alkohole nur in einem relativ schmalen Temperaturbereich analysengerecht abläuft. Unterhalb 160 °C Reaktortemperatur ist das Analyseergebnis mangelhaft. Im Bereich von 170 bis 200 °C werden scharfe, reproduzierbare Banden erhalten. Oberhalb 200 °C tritt Cracking ein. Glycerin und Äthylenglykol geben unter denselben Bedingungen um 230 °C scharfe Banden, die noch näher analysiert werden müssen.

Eingegangen am 24. Mai 1960 [A 53]

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Aktivierungsanalytische Bestimmung kleinster Sauerstoffmengen in Festkörpern

Von Prof. Dr. H.-J. BORN und Prof. Dr. N. RIEHL

Institut für Radiochemie und Laboratorium für Technische Physik der T.H. München

Sauerstoff-16 bildet beim Bestrahlen mit Tritonen nach  $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$  das kurzlebige Fluor-Isotop  $^{18}\text{F}$ . Die Tritonen lassen sich durch Neutronenbestrahlung von  $^6\text{Li}$  nach  $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$  gewinnen. Diese Reaktionsfolge gestattet die aktivierungsanalytische Bestimmung von Sauerstoff mit einer Nachweisempfindlichkeit bis zu  $10^{-8}$  g/g. Auf Anwendungsmöglichkeiten der Methode auf Festkörper, Flüssigkeiten und Gase wird hingewiesen.

Während es für den Nachweis von Sauerstoffspuren in freiem, gasförmigem Zustand schon sehr empfindliche (vorwiegend physikalische) Methoden gibt, stellt die Bestimmung kleiner Gehalte an gebundenem Sauerstoff in Festkörpern ein zumeist ungelöstes Problem dar. Die aktivierungsanalytische Bestimmung von Sauerstoff stößt in der Praxis auf Schwierigkeiten, da die gewöhnlich verwendeten Kernreaktionen, insbesondere die Einfangreaktion  $(n, \gamma)$  mit langsamen Neutronen, zu Sauerstoff-Isotopen sehr kleinen Halbwertszeiten führen\*).

In Tabelle 1 sind die in unserem Zusammenhang wichtigen Kernreaktionen der Sauerstoff-Isotope aufgeführt. Eine Einfangreak-

tion führt nur beim  $^{18}\text{O}$  zu einem radioaktiven Sauerstoff-Isotop. Die Halbwertszeit dieses Isotops ist recht kurz. Besonders nachteilig für die Empfindlichkeit des Nachweises ist die geringe Häufigkeit von  $^{18}\text{O}$  (0,2 %) und der sehr kleine Wirkungsquerschnitt der Reaktion. Über eine Verwendung für aktivierungsanalytische

Kernreaktion	Energie des eingestr. Teilchens [MeV]	Häufigkeit des reagierenden Nuklids	Halbwertszeit des gebildeten Nuklids	Wirkungsquerschnitt [barn]	untersuchtes Material	Empfindlichkeit [g Sauerstoff/g Material]
$^{18}\text{O}^*(n, \gamma)^{19}\text{O}$	thermisch	0,20	29 sec	$2,2 \cdot 10^{-4}$	—	—
$^{16}\text{O}(n, 2n)^{15}\text{O}$	—	99,76	2,1 min	—	—	—
$^{16}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$	40	99,76	2,1 min	$11,3 \cdot 10^{-3}$	Beryllium	$10^{-6}$
$^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$	14,5	99,76	7,4 sec	—	Beryllium	$10^{-5}$
$^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$	4,05	0,20	112 min	0,25	biol. Material	—

Tabelle 1. Kernreaktionen zur aktivierungsanalytischen Bestimmung von Sauerstoff

\*) In letzter Zeit ist allerdings mehrfach darauf hingewiesen worden<sup>1)</sup>, daß in manchen Fällen die kurzlebigen Nuklide als Indikatoren bei der Aktivierungsanalyse zu Unrecht vernachlässigt worden sind. Sie bieten nämlich durchaus auch Vorteile: Die Bestrahlungszeit kann kurz und damit der Anspruch an die Bestrahlungsquelle bescheiden gehalten werden. Außerdem — und das ist der entscheidende Vorzug — wird die Bildung von längerlebigen radioaktiven Nukliden aus dem Grundmaterial sehr stark hintangehalten. Die Gesamtaktivitäten sind dann ziemlich niedrig und besondere Strahlenschutzmaßnahmen sind selten erforderlich. Häufig erübrigt sich eine chemische Trennung, vor allem, wenn durch physikalische Analyse (etwa durch  $\gamma$ -Spektroskopie) das interessierende Nuklid gesondert gemessen werden kann. Der rasche Transport vom Bestrahlungsort zum Meßplatz stellt kein unüberwindliches Problem dar, da entsprechende Einrichtungen entwickelt worden sind<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. W. Meinke, *Analytic. Chem.* 31, 792 [1959]; T. Naikai, S. Yajima u. S. Fujii, *J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect.* 80, 49 [1959].

<sup>2)</sup> Vgl. Th. Stribel, *Z. angew. Physik* 9, 293 [1959].

Zwecke ist daher nichts bekannt geworden. Mit schnellen Neutronen können die Reaktionen  $(n, 2n)$  oder  $(n, p)$  ablaufen. Schnelle Neutronen sind zwar in graphit-moderierten Reaktoren nur in relativ geringer Intensität vorhanden. In leichtwasser-moderierten hingegen, also in Reaktoren vom Typ *swimming pool* ist, wie wir im Münchener Reaktor beobachten<sup>3)</sup>, der Fluß schneller Neutronen recht hoch. Wegen der um den Faktor 500 höheren Häufigkeit des  $^{16}\text{O}$ -Isotops, dem vermutlich wesentlich größeren Reaktionsquerschnitt und der etwas größeren Halbwertszeit erscheint daher die Reaktion  $^{16}\text{O}(n, 2n)^{15}\text{O}$  für eine Sauerstoff-Bestimmung geeigneter als die Reaktion  $^{18}\text{O}(n, \gamma)^{19}\text{O}$ . Das Sauerstoff-Isotop  $^{15}\text{O}$  sollte sich als Positronenstrahler mit Hilfe einer Koinzidenzordnung unabhängig von vielen sonst entstehenden Aktivitäten messen lassen.

Die ebenfalls zum  $^{15}\text{O}$  führende Reaktion  $(\gamma, n)$  ist zur Untersuchung des Sauerstoff-Gehalts im Beryllium herangezogen wor-

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. H. Hohmann, R. Misenta, M. Pollermann, T. Springer u. H. Walther, *Nukleonik* 7, 149 [1958].

den<sup>4)</sup>. Die Empfindlichkeit ist sehr gut, doch braucht man eine intensive Quelle sehr harter  $\gamma$ -Strahlen. Bei anderen Substanzen als Beryllium kann der Photoeffekt beim Grundmaterial und bei Verunreinigungen ebenfalls zu Positronenstrahlern führen. Dann ist wiederum eine chemische Trennung nötig.

Schnelle Neutronen (14,5 MeV) aus der  $^3\text{H}(d,n)^4\text{He}$ -Reaktion benutzte Coleman<sup>5)</sup> für die (u,p)-Reaktion. Trotz der sehr kurzen Halbwertszeit des entstehenden Stickstoff-Isotops  $^{16}\text{N}$  wurde eine beträchtliche Empfindlichkeit erzielt. Bei äußerst kurzer Bestrahlungsdauer (1 sec) stört die Bildung aktiver Nuklide aus den verunreinigenden Elementen nur dann, wenn ebenfalls kürzeste Halbwertszeiten zu erwarten sind. Bei dem untersuchten Beispiel (Beryllium) war das nicht der Fall.

In einigen Sonderfällen, insbesondere beim Beryllium, können somit die angeführten Reaktionen brauchbar sein. Ein allgemein verwendbares Verfahren zur aktivierungsanalytischen Bestimmung des Sauerstoffs läßt sich auf diesem Wege jedoch nicht entwickeln.

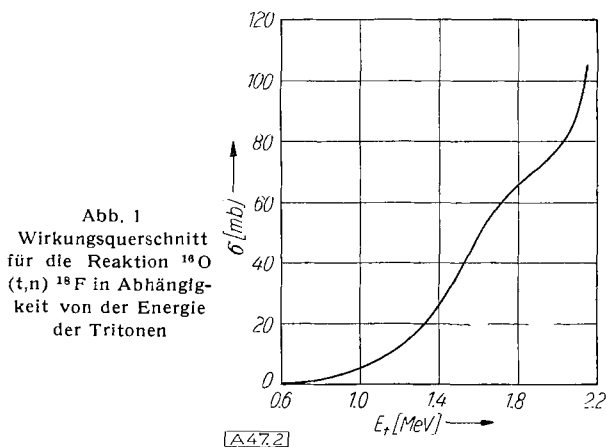
Die Reaktion (p,n) führt zu  $^{18}\text{F}$  mit einer Halbwertszeit von 112 min, die lang genug ist, um auch chemische Trennungen zu erlauben. Sie ist für den Sauerstoff-Nachweis in biologischem Gewebe benutzt worden<sup>6)</sup>. Die Empfindlichkeit wurde nicht geprüft.

Demgegenüber steht eine Reaktionskette, die zuerst von Smales<sup>7)</sup> vorgeschlagen und ebenfalls am Beryllium<sup>8)</sup> erprobt wurde. Läßt man langsame (thermische) Neutronen auf  $^6\text{Li}$  auftreffen, so findet die Kernreaktion  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$  statt, bei der neben den  $\alpha$ -Teilchen energiereiche Tritium-Teilchen ausgeschleudert werden. Die kinetische Energie dieser Tritium-Teilchen ist so groß, daß ihre Reichweite in Luft fast 6 cm und in leichtatomigen Festkörpern und Flüssigkeiten etwa 30  $\mu$  beträgt.

Läßt man die so erzeugten energiereichen  $^3\text{H}$ -Teilchen in einen sauerstoff-haltigen Körper eindringen, so ergeben sie mit den  $^{16}\text{O}$ -Kernen die Reaktion  $^{16}\text{O}(t,n)^{18}\text{F}$ . Das Isotop  $^{18}\text{F}$  läßt sich durch Messung seiner Positronen oder seiner Positronen-Vernichtungsstrahlung quantitativ erfassen. Die radioaktiven Eigenschaften dieses Nuklids sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Zahl der Nukleonen ...	18
Zerfallsart .....	$\beta^+$ , Elektroneneinfang $\epsilon$
% vom Gesamtzerfall	> 95 vgl. $\beta^+$
$\epsilon/\beta^+$	0,030 $\pm$ 0,012
Halbwertszeit .....	112 $\pm$ 1 min
Energie der Teilchen ...	644 $\pm$ 10 keV
Energie der $\gamma$ -Quanten .	keine $\gamma$ -Strahlung

Tabelle 2. Eigenschaften von  $^{18}\text{F}$



<sup>4)</sup> D. B. Beard, R. Y. Johnson u. W. G. Bradshaw, Nucleonics 17, 90 [1959].

<sup>5)</sup> R. F. Coleman u. J. F. Perkin, Analyst 84, 233 [1959].

<sup>6)</sup> A. Fleckenstein, Naturwissenschaften 46, 365 [1959]; J. Fogelström-Fineman, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 2, 280 [1957].

<sup>7)</sup> A. A. Smales, Annu. Rep. Progr. Chem. 46, 290 [1949].

<sup>8)</sup> R. H. Osmond u. A. A. Smales, Analyt. chim. Acta 10, 117 [1954].

In Tabelle 3 und Abb. 1<sup>9)</sup> sind einige Daten für die genannten Kernreaktionen und deren Reaktionsprodukte angeführt<sup>10)</sup>. Da der Wirkungsquerschnitt dieser Reaktion sehr hoch ist (960 barn), kann ein intensiver Tritonen-Strom bei Verwendung eines Reaktors leicht erhalten werden. Wegen der Häufigkeit des  $^{16}\text{O}$  ist eine Empfindlichkeit des Sauerstoff-Nachweises zu erwarten, die mindestens so gut sein sollte wie die der besten bisher geschilderten Verfahren. Wegen der Möglichkeit chemischer Trennungen läßt sich auf der Grundlage dieser Reaktionskette eine Methode allgemeiner Verwendbarkeit entwickeln, über deren Einzelheiten im folgenden berichtet werden soll.

Wirkungsquerschnitt für $^6\text{Li}$		
und thermische Neutronen .....	910	barn
Gesamtenergie der Reaktion .....	4,78	MeV
Energie der $^3\text{H}$ -Teilchen .....	2,74	MeV
Energie der $\alpha$ -Teilchen .....	2,04	MeV
Reichweite der $^3\text{H}$ -Teilchen		
in Luft .....	5,85	cm
in $^6\text{LiF}$ .....	6,37	mg/cm <sup>2</sup> *
in Cu .....	14,9	mg/cm <sup>2</sup> *
Reichweite der $\alpha$ -Teilchen		
in Luft .....	1,1	cm
in $^6\text{LiF}$ .....	1,2	mg/cm <sup>2</sup> *
in Cu .....	2,8	mg/cm <sup>2</sup> *

\* Aus den gemessenen Werten in Luft (15°C, 1 atm) mit Hilfe der Bragg-Kleemanschen Reichweitenbeziehungen berechnet.

Tabelle 3. Daten der Reaktion  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$

Für diese Sauerstoff-Bestimmungsmethode sind zwei Varianten möglich:

Variante I (Pulver-Misch-Methode). Man verwendet ein pulverförmiges Gemisch der zu untersuchenden Probe und von Lithium-6. Bei Neutronenbestrahlung dringen die in den  $^6\text{Li}$ -Körnern erzeugten Tritium-Teilchen in die benachbarten Körner des zu untersuchenden Stoffes ein und reagieren dort mit  $^{16}\text{O}$  zu  $^{18}\text{F}$  (vgl. Abb. 2).

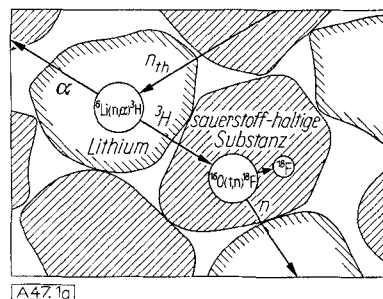
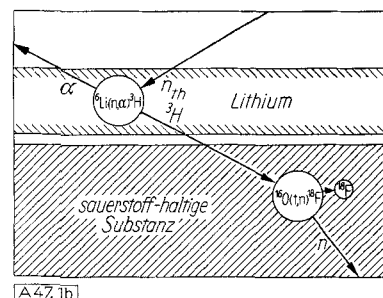


Abb. 2. a) Schema zur Erläuterung der Pulvermischmethode



b) Schema zur Erläuterung der Schicht-Auflage-Methode

Variante II (Schicht-Auflage-Methode). Der zu untersuchende Festkörper wird in Form eines massiven Stückes mit einigermaßen glatter Oberfläche verwendet. Auf die Oberfläche legt man eine dünne Schicht (Folie) von

<sup>9)</sup> N. Jarmie, Physic. Rev. 98, 41 [1955].

<sup>10)</sup> Bei der Zusammenstellung der kernphysikalischen Daten benutzten wir W. Kunz u. J. Schintlmeister: Tabellen der Atomkerne, Akademie-Verlag, Berlin 1959. Außerdem unterstützte uns Dr. W. Kunz, Österr. Elektrizitätswirtschafts-AG., durch private Mitteilungen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle danken.

$^6\text{Li}$  auf. Bei Neutronenbestrahlung dringen die in der  $^6\text{Li}$ -Schicht erzeugten Tritium-Teilchen in die oberflächennahe Schicht des Festkörpers ein und reagieren darin mit  $^{18}\text{O}$  zu  $^{18}\text{F}$  (vgl. Abb. 2). Die  $^6\text{Li}$ -Schicht (bzw. Folie) wird danach mechanisch entfernt. Das  $^{18}\text{F}$  kann entweder unmittelbar am Festkörper oder nach chemischer Abtrennung des Fluors gemessen werden.

Das für die Lieferung von Tritium-Teilchen wirksame Isotop  $^6\text{Li}$  kann entweder rein bzw. angereichert oder in Form des natürlichen Lithiums, welches 7,5 %  $^6\text{Li}$  enthält, angewendet werden. Die Anwendung von reinem oder stark angereichertem  $^6\text{Li}$  bietet Vorteile, da das unwirksame  $^7\text{Li}$  die Abbremsung der Tritium-Teilchen innerhalb der Li-Körner bzw. -Schichten vergrößert und somit die Anzahl und die Energie der in die Substanz eindringenden Tritium-Teilchen verkleinert.

### Pulver-Misch-Methode

Diese Variante, die zunächst günstiger erscheinen mag, weil sie eine homogenere Aktivierung dickerer Schichten der zu untersuchenden Substanz erlaubt, weist bei näherer Prüfung einige Mängel auf, die teils durch physikalische, teils durch chemische Umstände bedingt sind.

#### Physikalische Probleme

Um eine hohe Sauerstoff-Nachweisempfindlichkeit zu erhalten, muß ein möglichst großer Teil der Bahn der Tritium-Teilchen in der zu untersuchenden Substanz liegen, da jede Abbremsung innerhalb der Li-Körner einem Verlust gleichkommt. Dies kann man dadurch erreichen, daß man die Li-Körnchen möglichst klein wählt (Durchmesser höchstens einige  $\mu$ ) und das Verhältnis der Li-Menge zu der Probemenge unterhalb einer bestimmten Höchstgrenze hält. Diese Bedingung läßt sich allerdings nur dann einhalten, wenn die Substanz nicht selbst einen starken Absorber für thermische Neutronen enthält, da dann weniger Neutronen zu den Li-Körnchen gelangen und somit weniger Tritium-Teilchen erzeugt werden.

Wesentliche Schwierigkeiten treten hinsichtlich der Reproduzierbarkeit des Verfahrens auf. Will man z. B. die Abhängigkeit des Sauerstoff-Gehaltes einer Substanz von irgendwelchen Herstellungs- oder Behandlungsfaktoren verfolgen, so muß man dafür sorgen, daß bei jedem Versuch im Durchschnitt der gleiche Bruchteil der Bahn der Tritium-Teilchen in der Substanz liegt, da sonst die in die Substanz eingeschossene  $^3\text{H}$ -Dosis nicht die gleiche wäre. Dies stellt recht hohe Anforderungen an die Reproduzierbarkeit der Dispergierung und Vermischung der Körner. Jede Klumpenbildung (Aggregation) der Körner (besonders der Li-Körner) untereinander kann zu wesentlichen Veränderungen des in die Substanz gelangenden Anteils der  $^3\text{H}$ -Bahnen führen, d. h. zu schwer kontrollierbaren Schwankungen in der Sauerstoff-Bestimmung.

#### Chemische Probleme

Die chemischen Schwierigkeiten der Pulvermethode liegen in der Abtrennung des Fluors-18 vom bestrahlten Material und in der Beschaffung eines sauerstoff-freien Lithiums bzw. einer sauerstoff-freien Lithium-Verbindung.

Smales<sup>9)</sup> mischte die Beryllium-Probe mit Lithiumfluorid und destillierte nach der Neutronen-Bestrahlung das gebildete  $^{18}\text{F}$  als Hexafluorokieselsäure ab. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist beschränkt, da Smales ein sauerstoff-freies Lithiumfluorid nicht erhalten konnte. Auch nach mehrfacher Reinigung entstand durch (t,n)-Reaktion  $^{18}\text{F}$  in solcher Menge, daß sich daraus ein Sauerstoff-Gehalt des LiF von ca. 0,1 % errechnete. Der Sauerstoff-Gehalt des Berylliums mußte durch Differenzbildung ermittelt werden.

Wir stellten fest, daß Lithiumfluorid für uns noch aus anderem Grunde ungeeignet war. In leichtwasser-moderierten Reaktoren ist der Anteil schneller Neutronen am gesamten Neutronenfluß sehr hoch. Dementsprechend erhielten wir, wie Vorversuche mit Am-

moniumfluorid ergaben, erhebliche  $^{18}\text{F}$ -Aktivitäten auch durch die (n,2n)-Reaktion aus  $^{19}\text{F}$ . Dieser  $^{18}\text{F}$ -Anteil war sogar beträchtlich größer als der aus der Sauerstoff-Verunreinigung des Lithiumfluorids stammende.

Wir haben daher Lithiummetall-Pulver gewählt. Trotz sorgfältigster Herstellung des Metalls und Vermischung der Proben unter Schutzgas ist freilich auch hier mit einem Einschleppen von Sauerstoff zu rechnen. Durch eine wesentliche Änderung des Aufarbeitungsverfahrens lassen sich jedoch die beiden Fluor-Anteile trennen und die auf den Sauerstoff-Gehalt des zu untersuchenden Materials zurückzuführende  $^{18}\text{F}$ -Menge gesondert messen.

Behandelt man das Gemisch nach der Bestrahlung mit Methanol und Wasser, so wird das Lithium-Metall gelöst und damit von der anderen Substanz getrennt (sofern diese nicht ebenfalls in Methanol oder Wasser löslich ist). Damit wird auch das aus dem Lithium-Sauerstoff entstandene und höchstwahrscheinlich als lösliches LiF vorliegende Fluor-18 gelöst, während der andere  $^{18}\text{F}$ -Anteil im Ungelösten zurückbleibt. Dieses Fluor wird nach Zusatz einer bekannten Trägermenge inaktiven Fluors und nach Zugabe von Glaswolle und Schwefelsäure als Hexafluorokieselsäure mit Wasserdampf abdestilliert<sup>11)</sup>.

Auf folgende Punkte sei hingewiesen:

1. Bei Bestrahlung auch von stark aktivierbaren Proben (Thorium) ergab sich, daß bei geeigneter Führung der Destillation das erhaltene Fluor-Destillat radioaktiv sehr rein ist.
2. Die aus der (t,n)-Reaktion entstehenden  $^{18}\text{F}$ -Teilchen haben eine gewisse kinetische Energie und können also z. T. aus der Oberfläche einer festen Phase heraus in die andere Phase eintreten. Unter günstigen Umständen gleicht sich dieser Effekt aus. Orientierende Versuche haben im übrigen gezeigt, daß er sehr klein ist und in die Fehlerbreite der Bestimmung fällt.
3. Ferner besteht die Möglichkeit, daß das in Methanol/Wasser gelöste Fluor an der Oberfläche des Ungelösten adsorbiert wird. Blindversuche, bei denen nur das Lithium mit Neutronen bestrahlt, danach mit dem zu untersuchenden Material gemischt und mit Methanol/Wasser behandelt wurde, zeigten, daß nur sehr geringe Mengen des im Lithium gebildeten Fluors adsorbiert werden und daß dieser Anteil erwartungsgemäß gegen Null geht, wenn mit geringen Mengen inaktiven Fluorids verdünnt wird.
4. Die  $^{18}\text{F}$ -Aktivitäten gestatten die Abschätzung der Empfindlichkeit der Sauerstoff-Bestimmung. Bei einer Einwaage von 5 mg  $\text{ThO}_2$  entsprechend 0,7 mg Sauerstoff erhielten wir nach 10 min Bestrahlung in einem Neutronenfluß von ca.  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  nach Aufarbeitung, die etwa 2 h in Anspruch nimmt, ca.  $10^5$  Impulse/min im Bohrlochkristall. Drei Tausendstel dieser Aktivität lassen sich noch ohne Schwierigkeit mit ausreichender Genauigkeit bestimmen, d. h. in 5 mg lassen sich noch  $2 \cdot 10^{-6} \text{ g O}$  messen. Eine Verlängerung der Bestrahlungszeit auf 2 h erhöht die Empfindlichkeit um den Faktor 10, die Verwendung von Lithium-6 an Stelle des natürlichen Lithiums gibt noch einmal diesen Faktor. Damit wären  $2 \cdot 10^{-8} \text{ g Sauerstoff}$  nachweisbar. Da der Neutronenfluß von  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  noch nicht der maximal erreichbare war, muß sich die Nachweisempfindlichkeit auf  $10^{-8}$  steigern lassen.

### Schicht-Auflage-Methode

#### Grundlagen

Die durch die  $^{18}\text{F}$ -Bildung aus  $^{19}\text{F}$  und durch den Sauerstoff-Gehalt des metallischen Lithiums entstehenden Komplikationen fallen bei der Schicht-Auflage-Methode weg. Die aufgelegte Li-Schicht wird samt dem darin enthaltenen, unerwünschten  $^{18}\text{F}$  nach der Bestrahlung mechanisch von der Probe entfernt. Das Lithium kann hier sowohl als LiF wie auch als Metall verwendet werden. Grundsätzlich bestehen keine Bedenken gegen die Verwendung beliebiger (auch sauerstoff-haltiger) Li-Verbindungen.

Selbstverständlich sind angereicherte Lithium-Präparate von Vorteil. Uns stand ein Präparat mit 96,1 %  $^6\text{Li}$  zur Verfügung. Lithium dieses Anreicherungsgrades kann in für diesen Zweck ausreichenden Quantitäten von der *Isotopes Division* des *Oak Ridge National Laboratory* (Oak Ridge, Tennessee, USA) käuflich bezogen werden.

<sup>11)</sup> H. J. Born u. P. Wilkniss, J. appl. Radiat. Isotopes, im Druck.

Die Schicht-Auflage-Methode ähnelt einem Verfahren von *Riehl* und *Sizmann*<sup>12)</sup>. Hier wie dort handelt es sich darum, in einer dünnen <sup>6</sup>Li-Schicht bei Neutronenbestrahlung möglichst viele der auftreffenden thermischen Neutronen zu absorbieren und somit möglichst viele <sup>3</sup>H-Teilchen entstehen zu lassen; andererseits muß sie dünn genug sein, daß die <sup>3</sup>H-Teilchen aus der <sup>6</sup>Li-Schicht entweichen und in den zu untersuchenden Körper eindringen können. Bei einer <sup>6</sup>Li-Schicht der Dicke *d* und einem äußeren isotropen thermischen Neutronenfluß  $\Phi_0$  ist der Fluß  $\Phi(x)$  in der Tiefe *x* der <sup>6</sup>Li-Schicht in erster Näherung gegeben durch:

$$\Phi(x) = 0,5 \cdot \Phi_0 \cdot e^{-\Sigma \cdot (d-x)} + 0,5 \cdot \Phi_0 \cdot e^{-\Sigma \cdot x}$$

wo  $\Sigma$  der „makroskopische Wirkungsquerschnitt“ ist, d. h. das Produkt aus dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  (in barn) und der Zahl *N* der <sup>6</sup>Li-Atome in der Volumeneinheit (rechnet man *d* und *x* in cm, dann ist *N* die Zahl der <sup>6</sup>Li-Atome in einem cm<sup>3</sup>). Dabei ist vorausgesetzt, daß die Hälfte der Neutronen durch die untere, die andere Hälfte durch die obere Oberfläche der <sup>6</sup>Li-Schicht eindringt. Sofern der zu untersuchende Körper keine allzu hohe Neutronen-Absorption aufweist, ist diese Voraussetzung bei Bestrahlungen am Reaktor praktisch stets erfüllt.

Wie die Rechnung ergibt, liegt die optimale Dicke der <sup>6</sup>LiF-Schicht nur wenig unterhalb der Größe der <sup>3</sup>H-Reichweite (vgl. Tabelle 3), nämlich bei etwa 6 mg <sup>6</sup>LiF/cm<sup>2</sup>.

Der Wirkungsquerschnitt des <sup>16</sup>O für die Reaktion <sup>16</sup>O(t,n)<sup>18</sup>F in Abhängigkeit von der Energie *E* des <sup>3</sup>H-Teilchens ist in Abb. 1 für *E<sub>t</sub>*-Werte < 2,2 MeV angegeben. Oberhalb 2,2 MeV steigt der Wirkungsquerschnitt weiter steil an. Für die aus dem <sup>6</sup>Li stammenden <sup>3</sup>H-Teilchen mit *E<sub>t</sub>* = 2,7 MeV ergibt sich ein effektiver (über die ganze <sup>3</sup>H-Bahn gemittelter) Wirkungsquerschnitt von 0,5 barn.

Die Bestimmung der Aktivität des <sup>18</sup>F (vgl. Tabelle 2) ist bereits diskutiert worden. An dieser Stelle sei zusätzlich noch auf folgende Gesichtspunkte hingewiesen:

Man kann die Notwendigkeit von chemischen Operationen manchmal dadurch vermeiden, daß man die Probe in genügend dünner Schicht untersucht. Ist die Schichtdicke des Prüfkörpers nicht wesentlich größer als die Reichweite der <sup>3</sup>H-Teilchen in dem betreffenden Stoff, so nützt man zwar die einfallenden <sup>3</sup>H-Teilchen voll für die <sup>16</sup>O(t,n)<sup>18</sup>F-Reaktion aus, verkleinert aber die durch Neutronen bewirkte Bildung störender aktiver Nuklide.

In manchen Fällen dürfte es sich lohnen, den Körper von allen Seiten, die nicht mit der Li-Schicht bedeckt sind, mit einem starken Absorber (etwa Cd) gegen thermische Neutronen abzuschirmen, um die störende Aktivierung durch diese Neutronen zu vermindern.

### Anwendungsmöglichkeiten

Besondere Möglichkeiten bietet die Schicht-Auflage-Methode, wenn man sich für den Sauerstoff interessiert, der an der Oberfläche eines Festkörpers sitzt, etwa als Oxydschicht oder adsorbiert.

Eine Bestimmungsmöglichkeit besteht im Variieren der Eindringtiefe der <sup>3</sup>H-Teilchen in den Körper. Falls der Körper in Form dünner Schichten variabler Dicke erhältlich ist, kann man auch diese Dicke variieren; der von der Schichtdicke unabhängige Anteil an <sup>18</sup>F entspricht dann dem an der Oberfläche sitzenden Sauerstoff.

Ferner kann man von folgender Erscheinung Gebrauch machen: Die nach <sup>16</sup>O(t,n)<sup>18</sup>F entstandenen <sup>18</sup>F-Kerne besitzen im Moment ihrer Entstehung eine recht hohe kinetische Energie. Diese ist nicht einheitlich für alle <sup>18</sup>F-Kerne; die maximale Energie ist 1,14 MeV, was einer Höchstreichweite des <sup>18</sup>F-Teilchens von etwa 2,6 mm in Luft entspricht (oder etwa 0,32 mg pro cm<sup>2</sup>). Die in der oberflächennahen Schicht des Festkörpers erzeugten <sup>18</sup>F-Kerne fliegen also aus dem Körper heraus und sollten auf einer zwischen Li-Schicht und Körper angebrachten dünnen Folie aufgefangen werden können. Die Aktivität des so gesammelten <sup>18</sup>F ist der Sauerstoff-Menge in der oberflächennahen Schicht des Prüfkörpers proportional.

Es besteht Aussicht, nach einer dieser Methoden selbst die sehr geringen Mengen an adsorbiertem Sauerstoff zu

bestimmen. Die Grenze der Bestimmbarkeit dürfte bei einer einmolekularen Belegung der Oberfläche mit O<sub>2</sub>-Molekülen liegen.

In gewissen Fällen kann man die Verteilung des Sauerstoffs an der Festkörperoberfläche durch Abbildung der <sup>18</sup>F-Aktivitätsverteilung auf einer photographischen Platte („Autoradiogramm“, Abb. 3) oder durch punktwises Ausmessen der Aktivitätsverteilung bestimmen.



Abb. 3. Autoradiogramm eines Anthracen-Kristalls, dessen linke Hälfte auf photochemischem Wege oberflächlich oxydiert ist. Die Oberfläche war mit einer Lithium-Schicht bedeckt und mit Neutronen bestrahlt worden. Man erkennt auf der linken Hälfte die Schwärzung der Photoplate durch <sup>18</sup>F. Die Schwärzungen auf der nicht anoxydierten Hälfte stammen von der Strahlung sonstiger im Kristall entstandener Nuklide

Die Anwendungsmöglichkeiten der Methode auf Sauerstoff-Spuren in Festkörpern bedürfen wohl keiner näheren Erläuterung. Als Beispiele, die sich beliebig vermehren lassen, seien genannt: Bestimmung von Sauerstoff-Spuren in Metallen und Halbleitern, in Phosphoren, vor allem der ZnS- und CdS-<sup>13)</sup> sowie der Alkalihalogenid-Gruppe<sup>14)</sup>; Bestimmung der Löslichkeit von O<sub>2</sub> in kristallisierten polycyclischen Aromaten (Naphthalin, Anthracen u. a.)<sup>15)</sup> bzw. allgemein in Festkörpern. Selbstverständlich eignet sich die Methode auch zur Bestimmung von Spuren H<sub>2</sub>O oder anderer sauerstoff-haltiger Verbindungen.

Es liegt nahe, die aktivierungsanalytische Sauerstoff-Bestimmung auch bei Flüssigkeiten anzuwenden. Man könnte z. B. an den Nachweis von Spuren sauerstoff-haltiger Verbindungen in organischen Flüssigkeiten, an die Ermittlung von H<sub>2</sub>O-Spuren in flüssigen organischen Isolatorn usw. denken. Speziell bei Kohlenwasserstoffen ist der Umstand günstig, daß bei der Bestrahlung keine störenden radioaktiven Nuklide entstehen. Am aussichtsreichsten dürfte bei Flüssigkeiten eine abgewandelte Form der Schicht-Auflage-Methode sein.

Die Reichweite der <sup>3</sup>H-Teilchen in Gasen ist bei 1 atm etwa 1000-mal größer als in Festkörpern und Flüssigkeiten. Bei einer aktivierungsanalytischen Sauerstoff-Bestimmung in Gasen muß das zu bestrahlende Volumen demnach einen Durchmesser von der Größenordnung 10 cm haben. In einem solchen Volumen müßten sich größenordnungsmäßig 10<sup>11</sup> Sauerstoff-Atome nachweisen lassen. Diese hohe Empfindlichkeit gibt Anlaß zu vermuten, daß die aktivierungsanalytische Sauerstoff-Bestimmung auch bei Gasen und Dämpfen von Interesse sein könnte.

Eingegangen am 9. Mai 1960 [A 47]

<sup>13)</sup> Näheres bezüglich Beeinflussung der Eigenschaften von Phosphoren durch Sauerstoff vgl. *N. Riehl u. H. Ortmann*: Über den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore. Monographie Nr. 72 zu Angew. Chem., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1957; *F. A. Kröger u. I. S. M. Dikhoff*, J. electrochem. Soc. 99, 144 [1952]; *N. Riehl u. R. Sizmann*, Z. Naturforsch. 14a, 394 [1959].

<sup>14)</sup> Bezüglich des Sauerstoff-Gehalts von Alkalihalogenid-Phosphoren vgl. *W. Honrath*, Ann. Physik 29, 421 [1937].

<sup>15)</sup> Zur Beeinflussung der Leitfähigkeits- und Lumineszenz-Eigenschaften polycyclischer Aromaten durch O<sub>2</sub> vgl. *A. T. Vartanyan*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 71, 641 [1950]; *H. Akamatu u. H. Inokuchi*, J. chem. Physics 20, 1481 [1952]; *H. Mette u. H. Pick*, Z. Physik 138, 436 [1953]; *H. Kallmann u. B. Rosenberg*, Physic. Rev. 97, 1956 [1955]; *N. Riehl*, Naturwissenschaften 7, 145 [1956]; Ann. Physik (6) 20, 93 [1957]; *J. Kommandeur*, Dissert., Amsterdam 1958.

<sup>12)</sup> *N. Riehl u. R. Sizmann*, Z. angew. Physik 11, 202 [1959].