

Differenzierung dieser Verbindungen erforderlich ist, müssen sie zuerst getrennt werden. Bei flüchtigen Verbindungen gelingt dies am einfachsten durch die Gaschromatographie, indem die gaschromatographische Trennsäule direkt an den Brenner eines Atom-Absorptions-Spektrophotometers angeschlossen wird. Mit einem Schreiber wird ein Chromatogramm registriert, auf dem von allen getrennten Komponenten nur die jeweils zu analysierenden Verbindungen als Banden erscheinen. Die Kombination der Gaschromatographie mit der Atom-Absorptions-Spektroskopie eignet sich besonders für die Spurenanalyse von flüchtigen Metallverbindungen in komplexen Gemischen. Da das Verfahren elementspezifisch ist, werden für die quantitative Auswertung keine stoffspezifischen Korrekturfaktoren benötigt.

Bei der Bestimmung von Tetramethyl-blei und Tetraäthyl-blei in Benzin ergab sich unter Verwendung der Resonanzlinie  $217\text{ m}\mu$  einer Blei-Hohlkathodenlampe eine Nachweisgrenze von  $4 \times 10^{-11}$  g-Atom Pb/sec.; das entspricht bei unseren Arbeitsbedingungen und einer Probenmenge von  $5\text{ }\mu\text{l}$  Benzin einer Konzentration von 32 mg Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> bzw. 85 mg Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> im Liter Benzin.

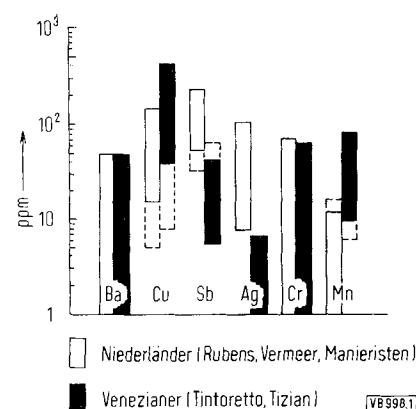
#### Die aktivierungsanalytische Bestimmung des Spurengehaltes im Bleiweiß von Gemälden der Alten Pinakothek

F. Lux (Vortr.) und L. Braunstein, München

In Zusammenarbeit mit dem Dörner-Institut der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen wurde eine aktivierungsanalytische Untersuchung der Spurenbestandteile im Bleiweiß von Gemälden begonnen. Es soll damit die Möglichkeit geprüft werden, aufgrund der Spurenbestandteile im Bleiweiß, dem Hauptpigment aller Gemälde, eine Datierung sowie eine Zuordnung von Gemälden zu den verschiedenen Schulen durchführen zu können. Da den Gemälden nur Mikrogramm-Mengen an Probensubstanz entnommen werden können und die Spurengehalte oft nur einige ppm betragen, so daß die Spurenmengen teilweise im Bereich von  $10^{-11}$  bis  $10^{-10}$  g liegen, war die Aufgabe erst mit der Aktivierungsanalyse zu lösen. Houtman und Turkstra<sup>[2]</sup> gelangten bei ähnlichen Untersuchungen an Bleiweiß von Gemälden niederländischer Maler im wesentlichen zu dem Ergebnis, daß der Spurengehalt um 1850 abnimmt.

Bei den eigenen Untersuchungen wurde in den Bleiweißproben der Gehalt an Ag, Ba, Cr, Cu, Mn und Sb bestimmt. Die Bleiweißproben wurden aus eindeutigen Weißstellen der Bilder, z.B. Lichtflecken, entnommen. Jede Probe teiltet wir nochmals in eine Kurzzeitbestrahlungsprobe (Bestrahlungszeit 4 h; <sup>139</sup>Ba, <sup>64</sup>Cu, <sup>56</sup>Mn) und in eine Langzeitbestrahlungsprobe (Bestrahlungszeit 300 h; <sup>110</sup>mAg, <sup>51</sup>Cr, <sup>122</sup>Sb). Die Proben wurden im Forschungsreaktor München (FRM) bei einem Fluß von  $5 \cdot 10^{12}$  bzw.  $3 \cdot 10^{13}$  [Neutronen·cm<sup>-2</sup>·sec<sup>-1</sup>] bestrahlt. Die Bestimmung der einzelnen Nuklide erfolgte durch Kombination von radiochemischer Trennung und gamma-spektrometrischer Messung. Zur Messung diente ein 1600-Kanal-Impulshöhenanalysator. Die Meßzeiten betragen bei den längerlebigen Nukliden zum Teil 800 min. Die Nachweisgrenzen lagen bei  $5 \cdot 10^{-10}$  g für Ba,  $2 \cdot 10^{-10}$  g für Cr,  $10^{-10}$  g für Ag und Cu,  $10^{-11}$  g für Mn und Sb. Es wurden Bleiweißproben einerseits aus Gemälden niederländischer Meister des 16. und 17. Jahrhunderts, nämlich von Rubens, Vermeer und den Manieristen Hemessen, Janssens und Royerswaele, und andererseits aus Gemälden der Venezianer Tizian und Tintoretto analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 dargestellt.

Danach unterscheiden sich niederländisches und venezianisches Bleiweiß deutlich in ihrem Ag-, Sb- und Mn-Gehalt. Die Existenz charakteristischer Verteilungsmuster der Spuren-



elemente im Bleiweiß auch von etwa gleichaltrigen Gemälden ist somit prinzipiell nachgewiesen.

Zur Erkennung von Fälschungen ergibt sich aus den Untersuchungen und den Feststellungen von Houtman et al.<sup>[2]</sup>: Modernes Bleiweiß unterscheidet sich von altem durch einen wesentlich niedrigeren Kupfergehalt (<1 ppm) und eventuell durch das sehr starke Auftreten eines einzelnen Spurenbestandteiles im Bereich von einigen Zehntelprozent (z.B. Ba bei den eigenen Untersuchungen oder Zn<sup>[2]</sup>).

#### Spektrochemische Bestimmung von Verunreinigungen in Reinst-Aluminium nach Destillation der Matrix als metallorganische Verbindung

K. H. Neeb, Erlangen

Metallisches Aluminium reagiert mit Äthylbromid unter Bildung von „Aluminiumtriäthyltribromid“, das im Vakuum unzersetzt abdestilliert werden kann, wobei einige wichtige Verunreinigungen zurückbleiben. Dieses einfache Trennprinzip läßt sich für die Bestimmung von Spuren anderer Elemente in Reinst-Aluminium heranziehen. Zur Prüfung des Verhaltens von ppm-Gehalten an Verunreinigungen wurden Testgemische mit radioaktiven Isotopen eingesetzt; die Bestimmung im Destillationsrückstand wurde spektrographisch vorgenommen. Dabei ergaben sich folgende Ausbeuten (im Destillationsrückstand verbliebener Anteil) und untere Bestimmungsgrenzen (bei Einwaage von 1 g Aluminium):

	Ausbeute [%]	untere Bestimmungsgrenze [ppm]
Fe	99	0,3
Cu	99	0,02
Pb	99	0,5
Ag	99	0,02
Cr	95	0,1
Mn	94	0,07
Co	98	0,05
Ni	102	0,4

Die ausschließliche Verwendung niedrigsiedender, leicht durch Destillation zu reinigender Flüssigkeiten wie Äthylbromid, Brom und Salpetersäure als Reagentien hat niedrige Bestimmungsblindwerte zur Folge. Das Verfahren ist nicht an die spektrographische Endbestimmung gebunden.

#### Ein neuartiges Impulsverfahren mit digitaler Auswertung zur automatischen Titration

F. Oehme, Glattbrugg-Zürich (Schweiz)

Fast alle genauen Titriermethoden verwenden Kolbenbüretten, sofern nicht das Reagens coulometrisch erzeugt wird. Die für den Bürettenantrieb verwendeten Induktionsmotoren weisen dabei den Nachteil auf, daß sehr kurze Dosierbefehle

[2] J. P. W. Houtman u. J. Turkstra: Radiochemical Methods of Analysis. Bd. I, Conf. Proc. Salzburg 1964, IAEA Wien 1965, S. 85.