

Das β - γ -Photometer als einfaches Hilfsmittel zur Elementaranalyse von Lösungen und organischen Substanzen *

Von K. H. WAECHTER

Frieseke & Hoepfner, Erlangen-Bruck (Deutsche Bundesrepublik)

Summary

The " β - γ -Photometer" was designed to effect the determination of the carbon/hydrogen relation of organic substances as well as analyses of elements with higher atomic numbers, like sulfur, chlorine, phosphorus, but also lead for instance, in organic compounds and aqueous solutions. The described method does not require any chemical preparation. The limits of determination depend on the element which has to be deter-

mined and on the radiation source which has been used. The following values may be indicated for example: When determining the carbon/hydrogen relation, a difference in the hydrogen portion up to 2‰ is still detectable. A difference in the weight portion of sulfur and chlorine can be detected up to 0,1‰, and 0,05‰ of iodine. The method is mainly suitable to control chemical processes where series of samples of similar composition are to be tested.

* Auszug aus einem Vortrag, gehalten an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962, in Basel. – Eine ausführlichere, über den Vortrag hinausgehende Fassung der Arbeit erscheint in der *Chemie-Ingenieur-Technik*.

Die Photometrie als analytische Arbeitstechnik ist in der Chemie schon seit geraumer Zeit bekannt. Es soll im folgenden eine Apparatur beschrieben werden, mit der sie auch auf das Gebiet ionisierender Strahlung übertragen wird, das β - γ -Photometer.

1. Die physikalischen Grundlagen der β - γ -Photometrie

Welche Strahlungsart man bei der β - γ -Photometrie verwendet, hängt von dem zu bestimmenden Element ab. Es soll daher zunächst der Mechanismus der Absorption der β - bzw. γ -Strahlung beschrieben werden.

1.1. Die Absorption der β -Strahlung

β -Teilchen verlieren beim Durchgang durch Materie ihre Energie hauptsächlich durch Wechselwirkung mit den Elektronen. Die Absorption von β -Strahlung ist daher in erster Näherung der Elektronendichte des absorbierenden Mediums proportional. Bei Elementen niedriger Ordnungszahl ist das Atomgewicht doppelt so groß wie die Ordnungszahl, die Elektronendichte also der Dichte proportional. Die Schwächung von β -Strahlung einer vorgegebenen Energie ist daher bei solchen Elementen nicht abhängig von der elementaren Zusammensetzung des Absorbers, sondern nur abhängig von der Masse*, die von der Strahlung durchdrungen wird. Ele-

mente mit kleiner Ordnungszahl haben den gleichen Masseabsorptionskoeffizienten.

Eine Ausnahme bildet der Wasserstoff. Bei ihm ist das Atomgewicht gleich der Ordnungszahl, die Elektronendichte ist somit doppelt so groß wie bei den anderen leichten Elementen. Der Masseabsorptionskoeffizient wasserstoffhaltiger Substanzen muß daher größer sein, als ihrer Dichte entspräche. Damit ist er ein Maß für den Wasserstoffgehalt der untersuchten Substanz. Ein Vergleich der Masseabsorptionskoeffizienten verschiedener Substanzen läßt sich in einfacher Weise durchführen, indem man die Absorption dieser Substanzen bei gleichem Flächengewicht bestimmt.

Durch Messungen der β -Absorption bei einem vorgegebenen Flächengewicht läßt sich folglich z.B. das C/H-Verhältnis von Kohlenwasserstoffen bestimmen.

1.2. Die Absorption von γ -Strahlung*

Bei der γ -Photometrie muß man einen Energiebereich der γ -Strahlung auswählen, in dem das zu bestimmende

* Die durchdrungene Schicht wird gekennzeichnet durch das sogenannte Flächengewicht. Dies ist definiert als die vom Nutzstrahlbündel durchdrungene Masse, dividiert durch den Querschnitt des Nutzstrahlbündels. Meist gibt man das Flächengewicht in g/cm² an.

* Im folgenden wird nur von γ -Strahlung und γ -Photometrie gesprochen, obwohl die besprochenen Erscheinungen auch mit Quantenstrahlung anderer Herkunft, z.B. Bremsstrahlung, K-Strahlung usw., hervorgerufen werden können.

Tabelle 1: Für die γ -Photometrie brauchbare Radionuclide

Radionuclid	Halbwertszeit (Jahre)	Art der Strahlung			Erhältliche spezifische Aktivität	Preis DM/mc	Bemerkungen
⁵⁵ Fe	2,94	E. C.	5,9 keV	100%	1 c/g Fe	480.-	
¹⁰⁹ Cd	1,29	E. C.	22 keV	100%	0,1 mc/ml	1000.-	
		γ	88 keV	100%			
¹²⁵ I	0,16	E. C.	31 keV	100%	?	120.-	
			35 keV	100%			
¹³⁹ Ce	0,38	E. C.	33 keV	100%	0,1 mc/ml	810.-	
			165 keV	100%			
¹⁴⁴ Ce	0,78	γ	133 keV	17,2%		36.-	Tochterprodukt Praseodym weist harte γ -Strahlung jeder geringen Intensität auf
			80 keV	5,5%			
		Char.	36 keV	?			
¹⁵³ Gd	0,65	E. C.	41 keV	100%	0,5 c/g Gd	1200.-	
		γ	5,8 keV				
			173 keV	?			
			103 keV	?			
¹⁷⁰ Tm	0,35	γ	97 keV	?	1 c/g Tm	24.-	
			84 keV	24%			
		E. C. + Char.	52 keV	?			
¹⁹⁵ Au	0,49	E. C.	7 keV	?	0,05 mc/l	?	
			67 keV	100%			
			9 keV				
			130 keV				
²¹⁰ Pb (Ra-B)	19,4	γ	99 keV		0,5 mc/mM	192.-	Folgeprodukte ²¹⁰ Be $\rightarrow$ ²¹⁰ Po $\rightarrow$ ²⁰⁶ Pb zeigen praktisch keine γ -Strahlung
			31 keV				
			47 keV	85%			
		Bremsstrahler					
³ H	12,2	Grenzenergie	18 keV		2 c/Target	420.-*	An Zr absorbiert
¹⁴⁷ Pm	2,6	Grenzenergie	225 keV		5 c/Quelle	1200.-*	Mit verschiedenen Target erhältlich

E. C. = External Conversion (K-Einfang)
Char. = Charakteristische Strahlung

* Preis pro Quelle

Element eine große selektive Absorption aufweist. Ein Beispiel für das bekannte Verhalten des Absorptionskoeffizienten von γ -Strahlung in Abhängigkeit von der Quantenenergie zeigt Abb. 1. Man erkennt ein Zunehmen des Absorptionskoeffizienten mit abnehmender Energie bis zur sogenannten *K*-Absorptionskante. Dort sinkt der Absorptionskoeffizient unstetig um etwa eine Größenordnung ab. Er steigt dann mit abnehmender Quantenenergie erneut bis zu den *L*-Absorptionskanten an. Für Elemente kleinerer Ordnungszahl liegen die entsprechenden Absorptionskanten zu niedrigeren Quantenenergien hin verschoben – es gilt das bekannte Mosley'sche Gesetz.

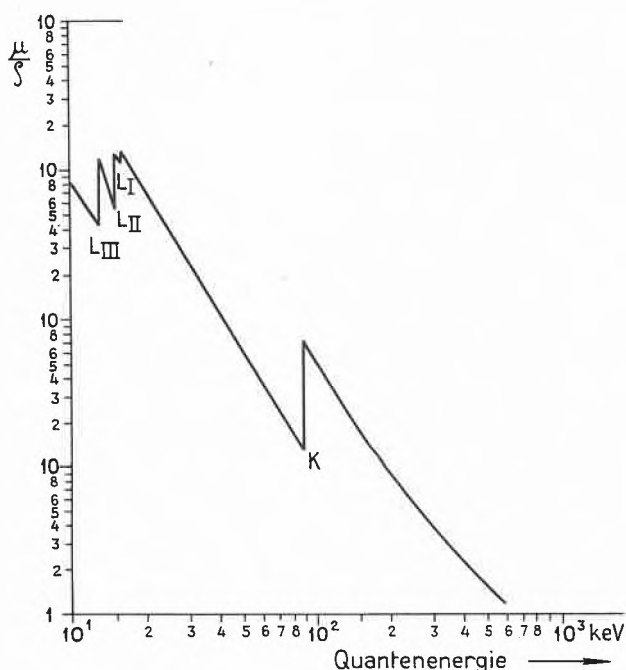


Abb. 1. γ -Absorptionskoeffizient in Blei in Abhängigkeit von der Quantenenergie

Bei der γ -Photometrie untersucht man die Absorption der zu prüfenden Substanz mit γ -Strahlung eines Energiebereiches, der nur wenig über einer Absorptionskante des zu bestimmenden Elementes liegt. Voraussetzung ist, daß die anderen in der Substanz vorkommenden Elemente eine merklich von der des zu bestimmenden Elementes verschiedene Ordnungszahl besitzen.

Eine Tabelle der Absorptionskanten der Elemente findet man z.B. in ¹. Die γ -Photometrie läßt sich nur im Gebiet unterhalb etwa 130 keV durchführen, da die *K*-Absorptionskante des Urans bei 115,6 keV liegt. In Tabelle 1 sind Radionuclide angegeben, mit denen man auf Grund von γ -Energie und Halbwertszeit γ -Photometrie durchführen kann. Ferner läßt sich mit Hilfe von reinen

β -Strahlern über die Bremsstrahlung² γ -Photometrie betreiben.

1.3. Bei der β - γ -Photometrie sind die photometrisch wirksamen Gruppen die Elemente selbst, ihre Bindungsart spielt keine Rolle. Das oft umständliche Herbeiführen von Farbreaktionen als Vorbereitung vor der eigentlichen photometrischen Analyse entfällt bei der Verwendung von ionisierender Strahlung zur Photometrie. Allerdings kann durch die β - γ -Photometrie keine Information über die Bindungsart des Elementes, das bestimmt wird, gewonnen werden.

2. Meßanordnung zur Durchführung der β - γ -Photometrie

2.1. Der Aufbau des β - γ -Photometers

Abb. 2 zeigt den Aufbau des von uns entwickelten β - γ -Photometers. In die drehbare Strahlerscheibe sind die Strahler eingesetzt. Die Küvetten mit der zu untersuchenden Substanz werden bei *A* in die Küvetten-scheibe eingegeben. Durch Drehung der Küvetten-scheibe und der Strahlerscheibe werden sowohl der für die betreffende Untersuchung benötigte Strahler als auch die Küvette mit dem Meßgut in den Strahlengang *B-B'* gebracht. Die vom Meßgut durchgelassene Strahlung läßt sich dann mit einem geeigneten Detektor messen.

Der aus einem Ober- und Unterteil bestehende Körper des Gerätes dient zur Strahlenabschirmung, so daß bei einem voll mit Strahlern bestückten Gerät in 10 cm Ent-

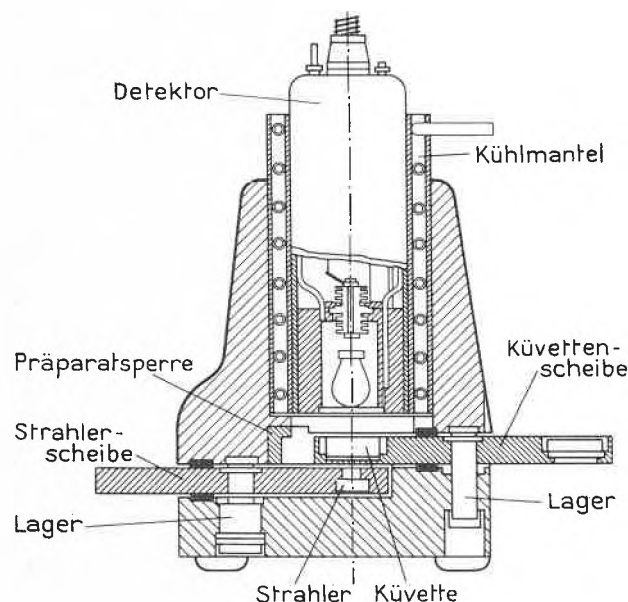


Abb. 2. Aufbau des β - γ -Photometers

¹ S. FINE und C. F. HENDIE, X-Ray Critical-Absorption and Emission Energies in keV, *Nucleonics* 13 (1955) Heft 3, S. 36–7.

² S. J. WYARD, Radioactive Source Correction for Bremsstrahlung and Scatter, *Nucleonics* 13 (1955) Heft 7, S. 44–5.
T. FILOSOFO, Isotopic Sources of Secondary Radiation, *ARF*-1122-27 (1961).

fernung von der Außenseite die Dosisleistung von 0,1 mr/h nicht überschritten wird. Die serienmäßige Ausführung des Gerätes ist mit folgenden Strahlern bestückt:

1. 0,2 mc Sr-90 + Y-90 als β -Strahler,
2. 2 c H-3 als Bremsstrahlungsquelle.

Es können jedoch auch andere Strahler eingesetzt werden, so z. B.

3. 0,5 mc Cd-109,
4. 0,5 mc Tl-204,
5. 2 mc Fe-55.

Nach Zusammenbau des Gerätes ist der Drehbereich der Strahlerscheibe begrenzt, so daß die Strahler nicht aus dem Gerät herausgedreht werden können. Weiter wird durch eine Sperre verhindert, daß ein Strahler in den Strahlengang eingeführt werden kann, wenn sich kein Detektor im Strahlengang befindet. Der Detektor kann andererseits nicht herausgenommen werden, so lange sich ein Strahler im Strahlengang befindet.

2.2. Arbeitsmethoden und Küvetten

Bei der praktischen Durchführung der β - γ -Photometrie wird die Absorption eines vorgegebenen Flächengewichtes der zu untersuchenden Substanz mit derjenigen desselben Flächengewichtes von Eichsubstanzen verglichen, die das zu analysierende Element mit verschiedenem Anteil enthalten.

2.2.1. Einwiegemethode

Nach L. WIESNER³ führt man diesen Vergleich am genauesten nach der Einwiegemethode durch. In eine Küvette wird eine vorbestimmte Menge Substanz eingewogen, so daß eine Schicht mit einem genau definierten Flächengewicht entsteht. Abb. 3a zeigt die für diese Methode in unserem Gerät verwendete Küvette. Die für das Nutzstrahlbündel bestimmende Blende A-A ist die Küvettenwand selbst. Die beiden Fenster sind aus dünner Hostaphanfolie. Sie werden durch Sprengringe so gegen eine Dichtung gepreßt, daß die Meßsubstanz nicht mit dem Dichtmaterial, sondern mit der chemisch sehr resistenten Hostaphanfolie in Berührung kommt. Die Konstruktion ermöglicht das bequeme Austauschen der leicht verletzlichen Folie.

Die Einwiegemethode ist nur bei Substanzen anwendbar, bei denen sich die Oberflächenspannung nicht mit dem Anteil des zu bestimmenden Elementes ändert, da sonst die verschiedene Ausbildung des Meniskus an der Meßgutoberfläche stört. Unserer Erfahrung nach ist dieser Fehler bei organischen Flüssigkeiten im allgemeinen vernachlässigbar.

³ L. WIESNER, Radiometrische Absorptionsanalyse, Brennstoff-Chem. 40 (1959) 273-8.

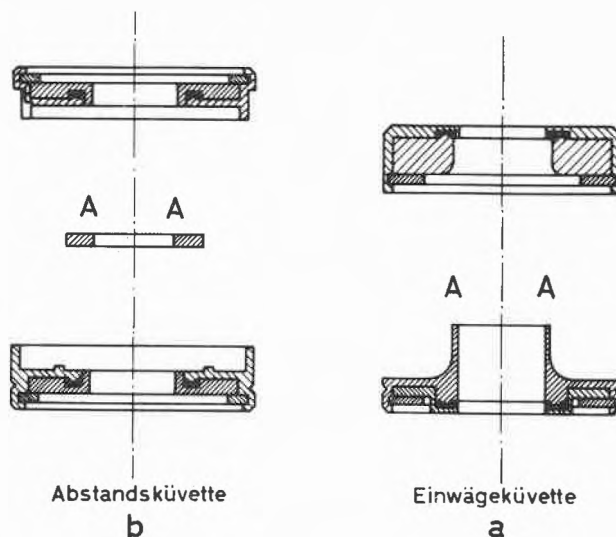


Abb. 3. Küvetten des β - γ -Photometers

2.2.2. Methode der gleichen Schichtdicke

Bei wäßrigen Lösungen findet man oft eine erhebliche Abhängigkeit der Meniskusbildung vom Gehalt am gelösten Mittel. Der Zusatz von Netzmitteln bringt keine sichere Abhilfe, da diese oft leicht ausflocken. Bei solchen Substanzen verwendet man die in Abb. 3b dargestellten Küvetten. Ein Paßstück bestimmt die Füllhöhe, seine Bohrung dient als Blende und Füllraum. Das Paßstück wird in den Unterteil der Küvette eingesetzt, der Füllraum wird mit der Meßsubstanz im Überschuß aufgefüllt. Beim Aufsetzen des Oberteiles wird die überschüssige Meßsubstanz in einen Überlaufraum verdrängt, so daß stets dieselbe Schichtdicke zwischen den Strahldurchtrittsfenstern erhalten wird. Bei dieser Methode hängt das durchstrahlte Flächengewicht über die Dichte von der Zusammensetzung des Meßgutes und von der Temperatur ab. Die Dichteänderung durch Änderung der Zusammensetzung wird durch die Meßmethode mit eingeeicht. Sehr genaue Messungen sollte man aber auf die bei der Messung herrschende Temperatur korrigieren.

2.3. Wahl des Detektors

Für Absorptionsmessungen mit β -Strahlung, wie sie z. B. zur Bestimmung des C/H-Verhältnisses an Kohlenwasserstoffen ausgeführt werden, eignet sich der Methan-durchflußzähler. Er hat eine Totzeit von etwa 2,5 μ sec, so daß Impulsraten von 10^6 Imp./min und mehr ohne große Zählverluste gemessen werden können und daher der statistische Fehler schon bei kurzen Meßzeiten klein gehalten werden kann.

Zum Nachweis der Quantenstrahlung mit Energien unter 100 keV, wie sie zur γ -Photometrie verwendet wird, eignen sich Szintillationszähler und Proportionalzählrohre. Mit beiden Detektoren kann man energie-selektiv messen, so daß Strahlungsanteile, die ein un-

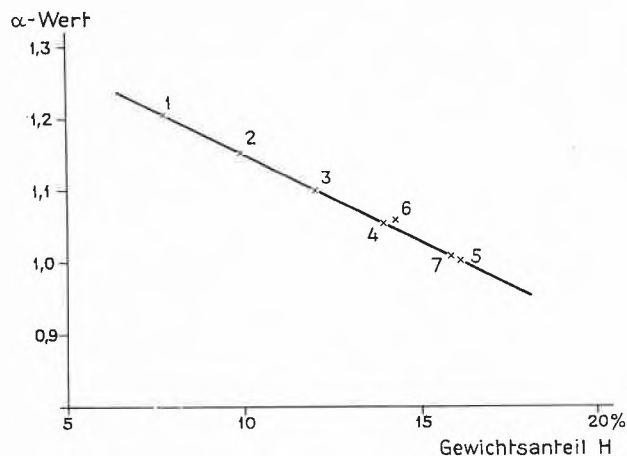


Abb. 4. Eichkurve für die C/H-Bestimmung mit $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ bei 300 mg/cm^2 Einwaage

günstiges Absorptionsverhalten zeigen, unterdrückt werden können. Dabei wäre wegen des besseren Energieauflösungsvermögens das Proportionalzählrohr vorzuziehen. Da aber im derzeitigen Entwicklungsstadium der Szintillationszähler bei den hohen Impulsraten noch eine höhere Langzeitkonstanz zeigt, sind die später angegebenen Meßergebnisse mit dem Szintillationszähler gewonnen.

Wir verwenden einen rauscharmen Multiplier (EMI 9536 S) sowie einen NaJ-Kristall mit den Abmessungen $1' \times 2 \text{ mm}$ mit dünnem Berylliumfenster der Firma Quartz et Silice*.

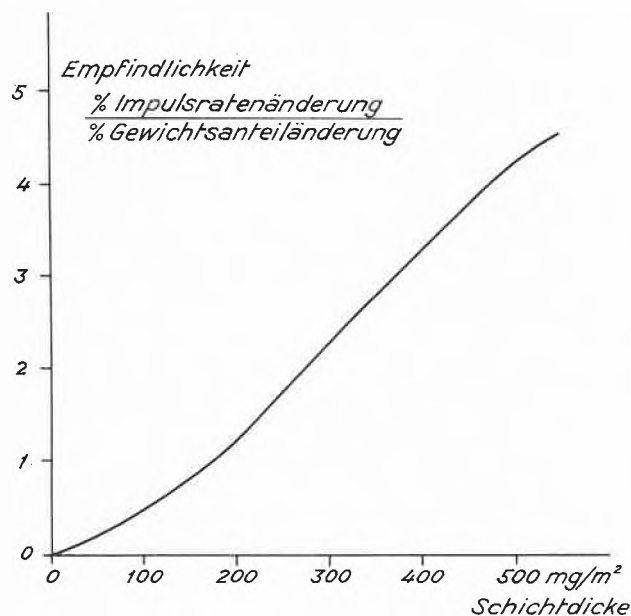


Abb. 5. Empfindlichkeit der C/H-Bestimmung in Abhängigkeit von der Einwaage

* Gesamtanordnung: Szintillationszähler FH 421 R/Z 17 der Firma Frieske & Hoepfner GmbH.

3. Meßergebnisse

3.1. Die Bestimmung des C/H-Verhältnisses in Gemischen von Kohlenwasserstoffen

Wie in Abschnitt 1.1 gezeigt, muß man mit Hilfe der β -Photometrie das C/H-Verhältnis von Kohlenwasserstoffen bestimmen können. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde zunächst an einer Reihe von Benzol-Heptan-Gemischen untersucht. Es wurde nach der Einwiegemethode gearbeitet, die Einwaage betrug 300 mg/cm^2 . Als Strahler wurden $0,5 \text{ mc } ^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ verwendet, als Detektor ein Methandurchflußzähler vom Typ FH 407. Die Strahlungsintensität wurde mit Hilfe eines Zählgerätes FHK 3/485 A in Imp./min gemessen, die Impulsraten lagen bei $8 \cdot 10^5$ Imp./min, die Meßzeit betrug 10 min, so daß zur Aufnahme eines Meßpunktes etwa $8 \cdot 10^6$ Imp. verwendet wurden.

Nach dem Vorschlag von L. WIESNER³ ist die von den einzelnen Proben durchgelassene Strahlungsintensität auf die von Heptan unter den gleichen Bedingungen durchgelassene Intensität zu beziehen. Das Verhältnis Impulsrate bei der Meßsubstanz zur Impulsrate bei Heptan wird α genannt. α ist eine dimensionslose Größe. Trägt man die α -Werte für die einzelnen Mischstufen über dem H-Gewichtsanteil der betreffenden Benzol-Heptan-Gemische auf, so erhält man die in Abb. 4 dargestellte Eichkurve. Daß diese Eichkurve als Gerade verläuft, ist wohl eine zufällige Erscheinung.

Als Maß für die Empfindlichkeit E der Methode kann die Steigung der Eichkurve betrachtet werden.

$$E = 2,5 \frac{\% \text{ Impulsratenänderung}}{\% \text{ H-Gewichtsanteiländerung}}$$

Die Empfindlichkeit ist Funktion des eingewogenen Flächengewichtes. In Abb. 5 ist sie in Abhängigkeit vom eingewogenen Flächengewicht für die H-Gewichtsanteilbestimmung an Benzol-Heptan-Gemischen dargestellt.

Als Fehler gehen in die Absorptionsmessung ein:

1. Fehler bei der Bestimmung der Impulsrate,
2. Einwägefehler,
3. Fehler in der Reproduzierbarkeit der Geometrie.

Bei der Untersuchung der einzelnen Fehlerursachen zeigte sich, daß der Fehler bei der Bestimmung der Impulsrate die anderen Fehler um etwa eine Größenordnung übertraf, so daß nur er betrachtet zu werden braucht. Der Fehler der Impulsratenbestimmung lag bei unseren Messungen bei 3‰. Aus der oben angeführten Definition der Empfindlichkeit ergibt sich dann, daß bei 300 mg/cm^2 Einwaage ein Unterschied des H-Gewichtsanteiles von 2‰ noch eben sicher nachgewiesen werden kann. Um diese Nachweisgrenze anschaulich zu machen, sei gesagt, daß dieser Unterschied etwa dem H-Gewichtsanteil-Unterschied zwischen Fettsäuren von der Kettenlänge 12 und 14 C-Atome entspricht.

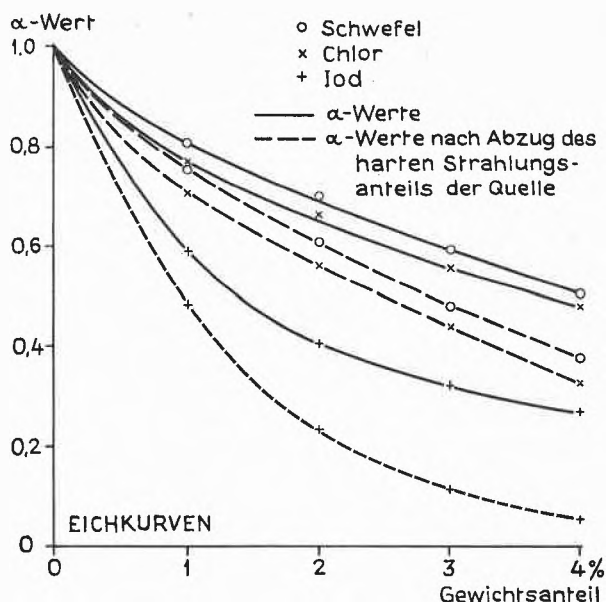


Abb. 6. Eichkurven für die Bestimmung von Chlor, Schwefel bzw. Jod in Kohlenwasserstoffen mit ^{55}Fe bei 300 mg/cm^2 Einwaage

Bestimmt man den α -Wert eines beliebigen Kohlenwasserstoffes, so findet man, daß der zugehörige Meßpunkt nicht immer genau auf der Eichkurve des Benzol-Heptan-Gemisches liegt, wohl liegen aber die Meßpunkte beliebiger Zweikomponentengemische oder von homologen Reihen, etwa der Paraffinreihe, stets auf glatten Eichkurven. Die β -Photometrie eignet sich also nicht zur Absolutbestimmung des C/H-Verhältnisses völlig unbekannter Substanzen, wohl aber zu Vergleichsmessungen an Substanzen von bekanntem Verbindungstyp auf ihr C/H-Verhältnis. Diese letztere Aufgabe ist wohl in der praktischen Anwendung die häufigere.

3.2. Die Bestimmung von Elementen höherer Ordnungszahl in organischen Verbindungen

Die γ -Photometrie eignet sich besonders zur Bestimmung von Elementen höherer Ordnungszahl in organischen Substanzen. Dabei wird ebenfalls die im vorigen Abschnitt beschriebene Arbeitsmethode angewendet.

Abb. 6 zeigt Eichkurven, die mit ^{55}Fe als Strahler und dem Szintillationszähler FH 421 R/Z 17 als Detektor bei 300 mg/cm^2 Einwaage gewonnen wurden, um die untere Nachweisgrenze bei der Bestimmung von Chlor, Schwefel bzw. Jod in Kohlenwasserstoffen aufzufinden. Dabei wurde bei der Chlorbestimmung eine Mischreihe von Äthylentetrachlorid mit Heptan, bei der Schwefelbestimmung eine Mischreihe von Schwefelkohlenstoff in Heptan, bei der Jodbestimmung eine solche von Jodbenzol in Heptan verwendet. Aufgetragen sind jeweils die α -Werte nach L. WIESNER³ über den Gewichtsanteilen an dem jeweils zu bestimmenden Element.

Diese Kurven wurden korrigiert, da unsere ^{55}Fe -Quelle radiochemische Verunreinigungen, nämlich ^{59}Fe und ^{60}Co , mit hartem α -Anteil aufwies. In Abb. 7 sind ferner in

einem zweiten Diagramm die entsprechenden Empfindlichkeiten aufgetragen, sie zeigen eine Abhängigkeit vom Gewichtsanteil des zu bestimmenden Elementes. Auf Grund der Empfindlichkeit und unter der Annahme, daß sich die durchgelassene Strahlungsintensität auf $\pm 3\%$ bestimmen läßt, findet man, daß bei Chlor und Schwefel in organischen Verbindungen im Bereich unter 1% Gewichtsanteil noch etwa 0,1%, bei Jod sogar noch 0,05% Gewichtsanteilunterschied sich nachweisen läßt.

Von verschiedenen Seiten wurde empfohlen, um den verhältnismäßig teuren Strahler ^{55}Fe zu ersetzen, die Bremsstrahlung des relativ billigen ^3H auszunutzen. Wir haben gefunden, daß die Empfindlichkeit bei der Verwendung von ^3H für die Bestimmung von Chlor und Schwefel in organischen Substanzen praktisch dieselbe ist. Für den Nachweis von Elementen am Ende des periodischen Systems eignet sich ^{109}Cd , das über einen metastabilen Zustand seines Tochterproduktes ^{109}Ag eine 88-keV-Strahlung abgibt.

3.3. Der Nachweis von Elementen höherer Ordnungszahl in wäßrigen Lösungen

Der Nachweis von Elementen höherer Ordnungszahl in wäßrigen Lösungen erfolgt auf dieselbe Weise wie der in organischen Flüssigkeiten. Im allgemeinen bezieht man sich bei der Bildung des Wertes α auf destilliertes Wasser als Vergleichssubstanz. Dabei werden die Untersuchungen mit Tritium bzw. ^{55}Fe bei etwas geringeren Schichtdicken durchgeführt, da Wasser eine höhere effektive Ordnungszahl besitzt und damit eine höhere Absorption zeigt als diese bei den Kohlenwasserstoffresten der Fall ist. Aus den in Abschnitt 2.2.2 genann-

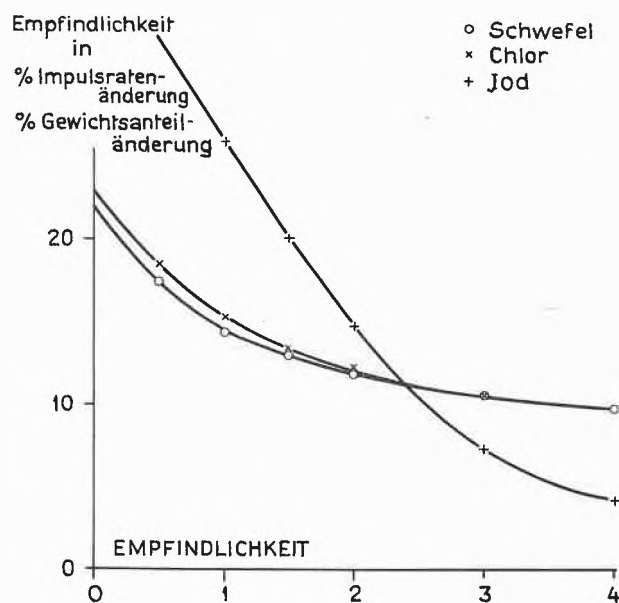


Abb. 7. Empfindlichkeiten für die Bestimmung von Chlor, Schwefel bzw. Jod in Kohlenwasserstoffen mit ^{55}Fe bei 300 mg/cm^2 Einwaage

ten Gründen empfiehlt es sich oft, die Untersuchungen nach der Methode der gleichen Schichtdicke durchzuführen.

Wir haben insbesondere die Nachweismöglichkeit einer Reihe von Elementen am Anfang der sechsten Zeile des Periodischen Systems untersucht, da deren L -Absorptionskanten wenig unter der Quantenenergie des ^{55}Fe bzw. unter dem Maximum des Bremsspektrums des Tritiums liegen. Es ist daher zu erwarten, daß sich die Nachweisempfindlichkeiten für solche Elemente mit Hilfe von ^{55}Fe bzw. Tritium sehr unterscheiden.

Es ergaben sich in allen Fällen – bei ^{55}Fe nach Abzug der harten Störkomponente – exponentiell verlaufende Eichkurven. Dies bedeutet, daß die Empfindlichkeit der Methode für kleine Gewichtsanteile der nachzuweisenden Elemente am größten ist. Bei ^{55}Fe ist natürlich nicht die Exponentialkurve, sondern die ursprüngliche, durch die harte Störkomponente angehobene Eichkurve den Empfindlichkeitsberechnungen zugrunde zu legen. In Tabelle 2 sind die gemessenen Absorptionskoeffizienten der untersuchten Elemente in wäßriger Lösung angegeben, ferner die Empfindlichkeiten, mit denen diese Elemente bei einigen typischen Konzentrationswerten nachzuweisen sind. Die Elemente lagen in der Form von Nitraten vor; die effektive Ordnungszahl des dabei auftretenden Anions ist für die beiden zur Untersuchung verwendeten Strahlenqualitäten praktisch gleich der des Wassers, so daß durch das Anion keine merkliche Änderung des Absorptionsverhaltens zu erwarten ist, was durch die photometrische Untersuchung von verdünnter Salpetersäure bestätigt werden konnte. Gemessen wurde nach den Methoden der gleichen Schichtdicke. Als Detektor diente ein Szintillationszähler FH 421 2/Z 17, sein Ausgang wurde einem Impulshöhenanalysator FH 507

Tabelle 2. Absorptionskoeffizient und Empfindlichkeit für die Bestimmung der Elemente Cs bis Nd durch γ -Photometrie mit ^{55}Fe bzw. Bremsstrahlung des Tritiums

Element	Werte für Tritium			Werte für ^{55}Fe		
	1	2	3	1	2	3
Cs	0,374	33,1	16,5	0,953	81	10,7
Ba	0,450	36,3	17,4	1,01	87	11,7
La	0,486	38,5	17,2	1,19	107,0	12,8
Ce	0,572	39,2	17,4	0,860	76,4	7,9
Pr	0,545	43,2	17,7	0,657	37,1	5,9
Nd	0,592	44,8	18,8	0,746	41,8	7,4

- 1 Absorptionskoeffizient in wäßriger Lösung von 3 mm Schichtdicke in (% Gewichtsanteil)⁻¹.
- 2 Empfindlichkeit in $\frac{\% \text{ Impulsratenänderung}}{\% \text{ Gewichtsanteiländerung}}$ bei einer Schichtdicke von 3 mm in der Umgebung von 0 % Gewichtsanteil.
- 3 Dasselbe wie 2, jedoch in der Umgebung von 2 % Gewichtsanteil.

mit Fensterdiskriminator zugeführt, dessen Fenster jeweils so eingestellt war, daß das gesamte Bremsstrahlkontinuum* des Tritium bzw. die ganze Linie des ^{55}Fe erfaßt werden. Da an diesen beiden Grenzen das Spektrum des Untergrundes eben verläuft, erhält man so gegen Unstabilitäten der Meßapparatur unempfindliche Meßbedingungen⁴.

Literaturstellen über die Anwendungen der β - γ -Photometrie

- H. UMSTÄTTER, Zur Strukturanalyse der Erdölkohlenwasserstoffe mit radioaktiven Isotopen I., *Brennstoff-Chem.* 37 (1956) 109.
- M.M. KANNUNA und J.F. CAMERON, The Use of Tritium Bremsstrahlung for the Determination of Sulphur in Hydrocarbons, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* 2 (1957) 76–9.
- R.E. CONNALLY, U.L. UPSON, P.E. BROWN und F.P. BRAUER, Uranium Analysis by Gamma Absorptiometry, *HW-54438* (1958).
- R. COLLÉ, J. GOVAERTS und L. WINAND, Analyse Quantitative du Thorium dans les Minerais et les Produits Thorifères par une Methode basée sur la Radioactivité, *Atomkonferenz Genf P/1701* (1958).
- L. REIFFEL, Measurement and Control Methods Using Radiation, *Atomkonferenz Genf P/827* (1958).
- R.E. CONNALLY, Uranium Analysis by Gamma Absorptiometry, *Nucleonics* 17 (1959) Heft 12, S. 98–102.
- W.L. MADDOX und M.T. KELLEY, A Gamma Absorptiometer for Laboratory Analysis of the Heavy Elements, *Talanta* 3 (1959) 172–6.
- K. HOFFMANN und F. HERRE, Absorptionsmessung mit weichen Röntgenstrahlen zur Bestimmung von Argon in Synthesegas, *Chem.-Ing.-Techn.* 31 (1959) 399–401.
- L. WIESNER, Radiometrische Absorptionsanalyse, *Brennstoff-Chem.* 40 (1959) 273–8.
- A. BEERBOWER, Using K-Capture X-Ray to Analyze Products in the Plant, *Nuc. Sci. Abstr.* 13 (1959) 2811.
- G.O. PHILLIPS u. a., Identification and Estimation of Carbohydrates Using Radioisotopic Methods, *Radioisotopenkonferenz Kopenhagen 1960, RICC/9*.
- R.E. PEGG u. a., Continuous Analysis of Sulphur in a Refinery, *Radioisotopenkonferenz Kopenhagen 1960, RICC/11*.
- G.F. BOX und A. WALSH, A Simple Atomic Absorption Spectrophotometer, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 255–8.
- L. WIESNER, Elementaranalyse durch Bestimmung der Absorption ionisierender Strahlungen, *Atomwirtschaft* 6 (1961) 278–83.
- A.F. PYRAH, R.S. ROBERTON und I. WISEMANN, The Rapid Determination of Sulphur in Petroleum Fraction by X-Ray Absorption of Tritium Bremsstrahlung, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1355–9.
- S.J. BRODERICK und I.C. WHILMER, Gamma-Ray Absorptiometer for Determination of Uranium in Aqueous and Organic Solvent Solutions, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1314–7.
- T. NOZAKI, Application of Absorption of Soft Gamma-Ray Excited X-Rays to Chemistry, *AEC-tr-4482* (1961) 475–93.
- S. ENOMOTO, Tritium Bremsstrahlung Absorption Determination of Sulfur in Heavy Oil, *Radioisotopes* (Tokyo) 10 (1961) 112–9 (in japanisch).
- J. BUBERNAK, M.S. LEW und G.M. MATLACK, Point Source Technique for Gamma-Ray Absorption Studies, *Anal. Chem.* 34 (1962) 585–6.

* Der niederenergetische Anteil des Bremsstrahlkontinuums wird durch Absorption auf seinem Weg bis zum Detektor so stark geschwächt, daß im aufgezeichneten Spektrum ein tiefes Minimum zwischen dem Bremsstrahlkontinuum und dem Rauschspektrum entsteht.

⁴ H. DREIHELLER, Die Messung geringer γ -Aktivitäten mit dem Bohrlochszintillationszähler und dem Einkanal diskriminator, *Atompraxis* 8 (1962) 303–6.