

Bestimmung von kleinen Elementmengen mittels radionuklidischer Röntgenfluoreszenzanalyse

E. HAVRÁNEK und A. BUMBÁLOVÁ

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava*

Eingegangen am 15. Mai 1975

Herrn Professor J. Majer, korrespondierendem Mitglied der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, zum 50. Geburtstag gewidmet

In der Arbeit wird die Bestimmung kleiner Elementmengen mittels radionuklidischer Röntgenfluoreszenzanalyse beschrieben. Proben, die $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ g des Elementes enthalten, wurden auf einen geeigneten Träger fixiert. Zur Erregung der Strahlung wurde im Falle der koaxialen geometrischen Anordnung eine Niederenergiequelle vom Typ γ/X $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ (Ringgestalt) und einer Aktivität von $7,4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (20 mCi) und bei einer reflexen seitlichen Geometrie eine Quelle vom Typ β/X $^{147}\text{Pm}/\text{Sm}$ mit einer Aktivität des $\text{Pm}(\text{OH})_3$ von $ca. 3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (1 Ci) benutzt. Es wurden die Elemente Cs, Ba, La, Pr, Nd, Ag mit Hilfe der K_α -Linie und die Elemente Hg, W, Er, Pr mittels der L_α -Linie bestimmt. Die Genauigkeit der Methode wurde relativ durch die Standardabweichung ausgedrückt. Für alle bestimmten Elemente wurde eine Nachweisgrenze in der Größenordnung von 10^{-7} g erreicht.

The determination of small amounts of elements by means of radionuclide fluorescent X-ray analysis is described. Samples containing 5×10^{-4} — 5×10^{-6} g of elements were fixed on a suitable carrier. For a coaxial geometric arrangement a low-energy source of the type γ/X $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ (annular) with an activity $7.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (20 mCi) and for a side-reflexive geometry a source of the type β/X $^{147}\text{Pm}/\text{Sm}$ with the activity of $\text{Pm}(\text{OH})_3$ $ca. 3.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (1 Ci) were used as sources of radiation. Cs, Ba, La, Pr, Nd, and Ag were determined by means of the K_α line and Hg, W, Er, and Pr by means of the line L_α . Accuracy of the method was expressed by relative standard deviation. For all elements studied the detection limit of order 10^{-7} g was achieved.

В работе описано определение малых количеств элементов методом рентгенорадиометрического анализа. Образцы, содержащие $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ г элемента, были зафиксированы на подходящем носителе. Источником возбуждающего излучения был низкоэнергетический источник типа γ/X $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ кольцевой формы с активностью 20 *мюри* для случая коаксиальной геометрии или источник типа β/X $^{147}\text{Pm}/\text{Sm}$ с активностью $\text{Pm}(\text{OH})_3$ около 1 *кюри* при боковой отражательной геометрии. Определены элементы Cs, Ba, La, Pr, Nd, Ag при помощи линии K_α и элементы Hg, W, Er, Pr по линии L_α . Точность метода была оценена относительным стандартным отклонением. Для всех определяемых элементов была достигнута чувствительность порядка 10^{-7} г.

Die Methoden der Röntgenfluoreszenzanalyse werden gegenwärtig überall in verschiedenen Industriezweigen zur schnellen Analyse von Elementen fast des ganzen Periodensystems benutzt [1]. In der üblichen Durchführung erfordert diese Methode eine verhältnismäßig große Probenmenge (um eine Aufbereitung und Wägung der Probe zu umgehen, wird mit einer stärkeren Schicht als der sogenannten gesättigten Schicht gearbeitet) [2–4]. In vielen Fällen kann die Empfindlichkeit der Methode durch Messung mit einer dünneren als der gesättigten Schicht erhöht werden [5]. Deshalb befaßten wir uns in dieser Arbeit mit der Methodik der radio-nuklidien Röntgenfluoreszenzanalyse (weiter RRFA) für die Bestimmung kleiner Mengen von Elementen. Aus theoretischen Studien geht hervor, daß die Methode sich in dieser Modifikation anwenden läßt. Dies erhöht nicht nur die Empfindlichkeit der Methode, sondern beseitigt auch in bedeutendem Maße den Einfluß des Matrizen-effektes [6]. Erst in letzter Zeit wird in der ganzen Welt dieser Analysenart Aufmerksamkeit geschenkt [7–10].

Die erarbeitete Methode erfordert die Einhaltung konstanter Meßbedingungen. Bei der RRFA werden zwei Grundtypen von geometrischen Anordnungen der Proben, Quellen und Detektoren der radioaktiven Strahlung benutzt. Es sind dies: a) die koaxiale und b) die reflexe seitliche Anordnung. Für beide Geometrietypen wurden die optimalen Meßbedingungen unter Berücksichtigung folgender Punkte studiert:

1. Ermittlung des Einflusses der Entfernung des Strahlers vom Träger der Probe (chromatographisches Papier) auf die Größe des analytischen Signals.
2. Studium des Einflusses der Lage der Fleckenmitte zur Erfassungswalze des chromatographischen Papiers (Längsverschiebung) auf die Größe des analytischen Signals.
3. Ermittlung des Einflusses der Lage der Fleckenmitte zum Rand der Erfassungswalze des chromatographischen Papiers (seitliche Verschiebung) auf die Größe des analytischen Signals.
4. Ermittlung der Abhängigkeit der Größe des analytischen Signals von Größe und Gestalt des Fleckens.

Experimenteller Teil

a) Koaxiale Geometrie

Bestimmte Elemente — Nd, Pr, W, Hg, Cr, La, Cs, Ba.

Radioaktive Quelle — $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ (Ringgestalt), Aktivität $7,4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (20 mCi), Halbwertszeit 480 Jahre, Energie 60 keV, geeignet für die Erregung von Elementen ab Atomzahl 50 und von fast allen Seltenerdelementen; Energie 22,2 keV für die Erregung von Elementen mit niedrigeren Atomzahlen und der L-Linie der schweren Elemente.

Trägermaterial der Probe — als Träger wurde chromatographisches Papier Whatman 2 gewählt, auf welches die Probe mit einer Mikropipette aufgetragen wurde.

Detektor — Szintillationszähler NNC 211 mit einem Kristall NaI/Tl, $\varnothing 40 \times 2 \text{ mm}$ mit einem Berylliumfenster.

Auswertungsgerät — Laborausrüstung NZG 601, hergestellt in VÚPJT Přemyslení.

Meßkopf — wurde für diese Analysenart am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät in Bratislava konstruiert und in Arbeit [5] beschrieben.

Die Auswahl der optimalen Einstellung der Strahlungsquelle, der Probe und des Detektors wurde anhand von Nd enthaltenden Proben bei einem Gehalt von $5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$

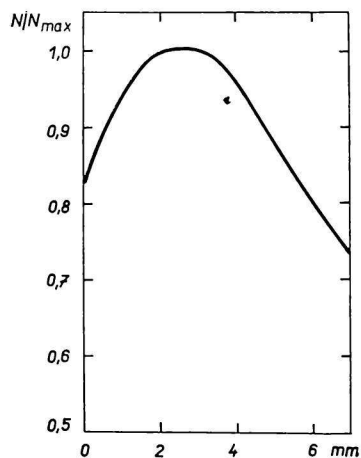


Abb. 1. Abhängigkeit des analytischen Signals von der Entfernung des Szintillationszählers vom Träger der Probe (mm).

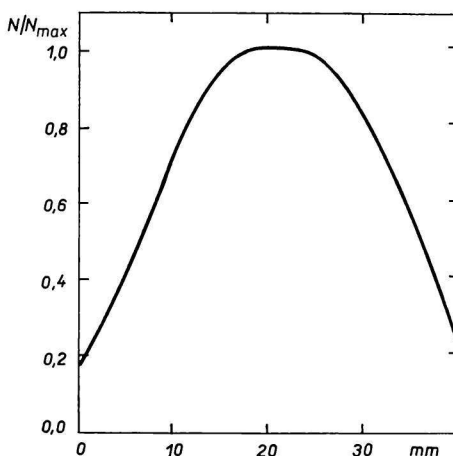


Abb. 2. Abhängigkeit des analytischen Signals von der Längsverschiebung der Probe über dem radioaktiven Strahler (mm).

und einem Durchmesser von 14 mm getroffen. Die Nd enthaltenden Proben, sowie auch die weiteren in der Arbeit analysierten Proben wurden durch Auftragen der Lösung der zu bestimmenden Elemente mit Hilfe einer Mikropipette (20 μ l) auf chromatographisches Papier bereitet. Dabei strebten wir nach einem möglichst großen analytischen Signal. Die Dauer aller vorbereitenden Messungen betrug 100 Sekunden. Zuerst wurde bei konstanter Einstellung des Nd-Fleckens die Entfernung des radioaktiven Strahlers vom chromatographischen Papier studiert. Die Sonde, auf welcher die ringförmige Quelle $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ angebracht war, wurde vertikal um je 1 mm verschoben. Die Abhängigkeit der

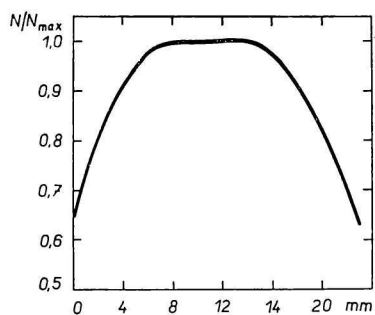


Abb. 3. Abhängigkeit des analytischen Signals von der seitlichen Verschiebung der Probe über dem radioaktiven Strahler (mm).

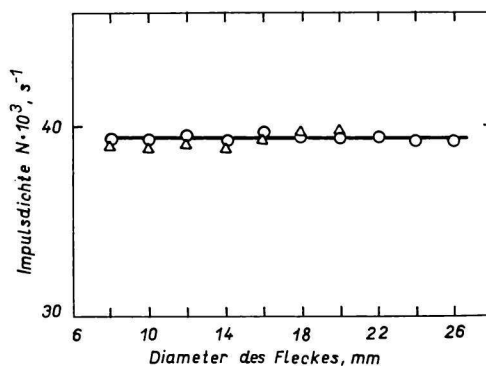


Abb. 4. Abhängigkeit des analytischen Signals von der Fleckengröße und -gestalt.

Intensität der charakteristischen Strahlung des Nd von der Entfernung des Szintillationszählers vom chromatographischen Papier ist auf Abb. 1 veranschaulicht.

Bei der geeignetsten Einstellung der Entfernung Quelle—Träger prüften wir dann die Abhängigkeit der Längs- und der seitlichen Verschiebung des Fleckens über dem Strahler. Die Abhängigkeit des analytischen Signals von der Lage der Fleckenmitte zur Erfassungswalze des Halters des chromatographischen Papiers (Längsverschiebung des Fleckens) befindet sich auf Abb. 2. Die Fleckenmitte wurde von einem bestimmten Anfangswert beginnend um je 1 mm verschoben.

Die Abhängigkeit der Größe des analytischen Signals von der Lage der Fleckenmitte zum Rand der Haftwalze des Halters des chromatographischen Papiers (seitliche Verschiebung des Fleckens) ist auf Abb. 3 dargestellt. Der Rand des Papiers wurde gleichmäßig auf beiden Walzen um je 1 mm verschoben. Die Ergebnisse dieser studierten Abhängigkeiten faßten wir zusammen und wählten die optimale Einstellung aller Parameter für die eigentlichen Messungen.

Unsere Messungen gingen immer von der Voraussetzung aus, daß bei den Analysen der Proben regelmäßige runde Flecken von einer Standardgröße von \varnothing 14 mm zur Verfügung stehen. In der analytischen Praxis können diese Bedingungen nicht immer erfüllt werden, und deshalb prüften wir auch den Einfluß der Fleckengröße und -gestalt auf die Analysenergebnisse. Diese Einflüsse verfolgten wir anhand von Nd-Flecken von einer Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ g; kreisförmige Flecken hatten einen Durchmesser von 8—20 mm, elypsenförmige eine Länge der Hauptachse von 8—26 mm und der Nebenachse von 12 mm. Die Abhängigkeit des analytischen Signals von Fleckengröße und -gestalt ist graphisch auf Abb. 4 veranschaulicht. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß der Einfluß der Fleckengröße und -gestalt im studierten Bereich vernachlässigt werden kann.

b) Reflexe seitliche Geometrie

Bestimmtes Element — Ag; $K_{\alpha 1} = 22,2$ keV.

Radioaktive Strahlenquelle — von den zugänglichen radioaktiven Quellen benutzten wir für die eigentlichen Messungen eine Mehrfachquelle vom Typ β/X $^{147}\text{Pm}/\text{Sm}$ von einer Energie von ~ 42 keV, einer Aktivität des $\text{Pm}(\text{OH})_3$ von $3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (1 Ci) und einer Halbwertszeit von 2,6 Jahren.

Trägermaterial der Probe — chromatographisches Papier Whatman 2.

Detektor — Szintillationszähler NNC 211 mit einem Kristall NaI/Tl, $\varnothing 40 \times 2$ mm mit einem Berylliumfenster.

Auswertungsgerät — spektrometrische Ausrüstung NZG 601.

Die Wahl der optimalen geometrischen Einstellung (Entfernung und Winkel zwischen Probe, Detektor und radioaktiver Strahlenquelle) wurde in ähnlicher Weise durchgeführt wie im Falle der koaxialen Anordnung. Der Einfluß der Längs- und der seitlichen Verschiebung des Fleckens auf das Analysenergebnis ist im Falle der seitlichen Geometrie weitaus größer als bei Verwendung der koaxialen Geometrie und des ringförmigen radioaktiven Strahlers.

Nach Durchführung aller vorbereitenden Messungen schritten wir zur Analyse von Modellproben. Unter Verwendung des ringförmigen Strahlers $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ wurden in koaxialer Geometrie die Elemente Cs, Ba, La, Pr und Nd in einer Menge von $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ g und $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ g des Elementes im Flecken bestimmt. Die Stammlösungen wurden durch Auflösen der errechneten Menge der Nitrate der zu analysierenden Elemente hergestellt, im Falle des Wolframs durch Auflösen von Silikowolframsäure.

Die Energie von 60 keV ^{241}Am regt die K_{α} -Linie der angeführten Elemente an ($K_{\alpha 1}\text{Cs} = 30\,970$ keV; $K_{\alpha 1}\text{Ba} = 32\,191$ keV; $K_{\alpha 1}\text{La} = 33\,440$ keV; $K_{\alpha 1}\text{Pr} = 36\,023$ keV; $K_{\alpha 1}\text{Nd} = 37\,359$ keV), deren Intensität durch die Konzentration des Elementes im Flecken gegeben ist. Das Beispiel des Spektrums einer vom Träger reflektierten Strahlung des $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ ist auf Abb. 5 neben dem Spektrum der charakteristischen Strahlung von

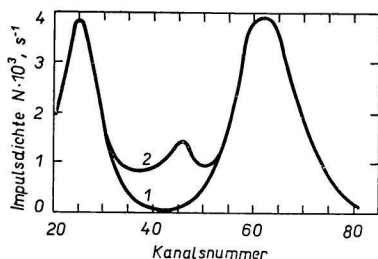


Abb. 5. Spektrum der vom Träger reflektierten Strahlung $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ (1); Spektrum der charakteristischen Strahlung einer Probe mit einem Gehalt von $5 \cdot 10^{-4}$ g Nd (2).

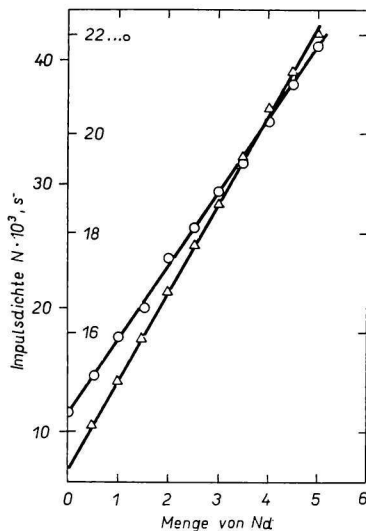


Abb. 6. Analytische Kurven für Probenmengen von $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ g Nd (○) und $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ g Nd (△).

Nd, das zu $5 \cdot 10^{-4}$ g in der Probe enthalten ist, angeführt. Weiterhin wurden die einzelnen Proben im energetischen Bereich der charakteristischen Strahlung des Nd gemessen. Die Dauer der Messung betrug für eine Probenmenge von $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ g 100 Sekunden, für $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ g 200 Sekunden. Die entsprechenden analytischen Kurven befinden sich auf Abb. 6. Die analytischen Kurven aller bestimmten Elemente haben einen analogen Verlauf. Die gemessenen Ergebnisse und die ihnen entsprechenden Standardabweichungen in Impulsen und μg sind für alle bestimmten Elemente in den Tabellen 1 und 2 angeführt.

Wie schon erwähnt, wurde die ringförmige Quelle ^{241}Am als Quellentyp γ/X mit einer silbernen Unterlage hergestellt und hat daher ein ausdrucksvolles Maximum an Energie bei 22,2 keV. Diese Energie wurde zur Anregung der L -Fluoreszenzstrahlung bei Elementen mit höheren Atomzahlen, d. h. des W, Hg, Er und Pr benutzt ($L_{\alpha 1}\text{W} = 8\,396$ keV; $L_{\alpha 1}\text{Hg} = 9\,987$ keV; $L_{\alpha 1}\text{Er} = 6\,948$ keV; $L_{\alpha 1}\text{Pr} = 5\,034$ keV).

Das Spektrum der vom Träger reflektierten Strahlung $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ ist auf Abb. 7 neben dem Spektrum der L -Fluoreszenzstrahlung des W angeführt. Nach dem Messen der Spektren aller bestimmten Elemente wurden die energetischen Bereiche ermittelt, in welchen die analytischen Kurven für die Proben mit einem Gehalt an $7 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ g und $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ g des Elementes gemessen wurden. Die Meßdauer betrug in beiden Fällen 200 Sekunden. Ein Beispiel für den Verlauf der analytischen Kurven für die

Tabelle 1

Ergebniswerte und die ihnen entsprechenden Standardabweichungen in Impulsen und Mikrogrammen für die Elemente Cs, Ba, La, Pr und Nd in den Mengen $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$ g

Gehalt μg	Cäsium			Barium			Lanthan			Praseodym			Neodym		
	$\bar{\sigma}$ 10 Messun- gen	Standard- abwei- chung		$\bar{\sigma}$ 10 Messun- gen	Standard- abwei- chung		$\bar{\sigma}$ 10 Messun- gen	Standard- abwei- chung		$\bar{\sigma}$ 10 Messun- gen	Standard- abwei- chung		$\bar{\sigma}$ 10 Messun- gen	Standard- abwei- chung	
		Imp	μg		Imp	μg		Imp	μg		Imp	μg		Imp	μg
	Imp/200 s	Imp	μg	Imp/200 s	Imp	μg	Imp/200 s	Imp	μg	Imp/200 s	Imp	μg	Imp/200 s	Imp	μg
0	5 145	60	—	4 004	63	—	6 447	260	—	7 896	90	—	7 111	118	—
50	8 804	66	0,37	8 204	94	0,47	8 737	118	0,67	11 840	88	0,37	10 658	121	0,56
100	10 910	33	0,30	12 140	254	2,09	14 036	296	2,06	15 726	162	1,03	14 161	95	0,67
150	16 297	138	1,27	16 198	132	1,22	16 501	102	0,92	19 164	157	1,22	17 728	143	2,20
200	20 106	140	1,39	20 305	50	0,49	20 628	136	1,31	22 913	194	1,69	21 479	177	1,36
250	24 763	158	1,59	24 679	90	0,91	21 376	122	1,42	26 009	241	2,31	25 314	170	1,48
300	27 795	148	1,59	29 216	112	1,15	30 712	170	1,66	29 920	261	2,61	28 699	311	3,25
350	25 314	167	2,30	31 094	141	1,58	34 096	122	1,25	30 251	266	3,07	32 153	190	2,06
400	35 685	138	1,54	37 117	150	1,61	35 272	283	3,20	37 286	175	1,87	36 281	202	2,22
450	35 871	75	0,94	39 946	121	1,36	39 611	197	2,23	42 323	260	2,76	39 084	290	3,31
500	42 791	157	1,83	45 214	195	2,15	44 431	261	2,93	47 832	186	1,94	42 198	172	2,03

Tabelle 2

Ergebniswerte und die ihnen entsprechenden Standardabweichungen in Impulsen und Mikrogrammen für die Elemente Cs, Ba, La, Pr und Nd in den Mengen $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$ g

Gehalt µg	Cäsium			Barium			Lanthan			Praseodym			Neodym		
	Ø		Standard- abweichung	Ø		Standard- abweichung	Ø		Standard- abweichung	Ø		Standard- abweichung	Ø		Standard- abweichung
	10	Messun- gen		10	Messun- gen		10	Messun- gen		10	Messun- gen		10	Messun- gen	
	Imp/200 s	Imp	µg	Imp/200 s	Imp	µg	Imp/200 s	Imp	µg	Imp/200 s	Imp	µg	Imp/200 s	Imp	µg
0	10 226	63	—	9 258	54	—	14 087	138	—	15 826	87	—	14 345	76	—
5	10 890	40	0,01	10 310	80	0,03	14 560	79	0,02	16 668	107	0,03	15 152	118	0,05
10	11 350	131	0,15	11 230	95	0,08	15 792	103	0,06	16 507	136	0,08	15 874	118	0,1
15	12 436	94	0,11	12 007	146	0,18	16 536	69	0,06	17 372	95	0,08	16 430	238	0,2
20	12 791	119	0,18	12 710	90	0,14	17 673	124	0,14	18 510	89	0,11	17 467	265	0,3
25	14 120	168	0,29	13 522	168	0,31	17 958	121	0,16	19 085	82	0,08	18 060	110	0,1
30	14 280	138	0,28	14 387	170	0,35	18 768	136	0,21	20 211	168	0,24	18 773	152	0,2
35	15 376	117	0,26	15 347	120	0,37	19 598	166	0,29	20 740	144	0,19	19 385	137	0,2
40	16 591	118	0,38	16 123	235	0,58	20 216	117	0,23	21 008	161	0,30	20 288	94	0,2
45	17 260	144	0,37	17 170	135	0,35	20 598	172	0,37	21 801	109	0,22	20 962	138	0,3
50	17 626	180	0,51	17 737	199	0,56	21 237	136	0,31	22 467	153	0,34	21 804	160	0,4

Tabelle 3

Gemessene Intensitäten, Standardabweichungen in Impulsen und Mikrogrammen für Hg, W, Er, Pr in Mengen von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-4}$ g

Gehalt μg	Quecksilber			Wolfram			Erbium			Praseodym		
	$\bar{\varnothing}$ 10 Messungen Imp/200 s	Standard- abweichung		$\bar{\varnothing}$ 10 Messungen Imp/200 s	Standard- abweichung		$\bar{\varnothing}$ 10 Messungen Imp/200 s	Standard- abweichung		$\bar{\varnothing}$ 10 Messungen Imp/200 s	Standard- abweichung	
		Imp	μg		Imp	μg		Imp	μg		Imp	μg
0	35 216	79	—	34 605	176	—	21 124	49	—	18 246	35	—
100	56 148	375	0,67	51 792	385	1,74	36 224	153	0,42	27 442	147	0,53
200	79 813	216	0,54	70 198	160	0,45	55 045	194	0,56	38 746	129	0,66
300	95 421	239	0,75	88 216	129	0,44	71 394	273	1,14	49 990	235	1,41
400	119 396	309	1,03	106 060	310	1,17	87 655	342	1,56	56 638	194	1,37
500	132 320	466	1,76	123 628	204	0,82	101 455	342	1,68	76 890	132	0,85
600	152 299	102	0,40	139 310	384	1,65	113 929	351	1,84	—	—	—
700	174 152	438	1,76	153 357	397	1,81	131 201	322	1,71	—	—	—

Tabelle 4

Gemessene Intensitäten, Standardabweichungen in Impulsen und Mikrogrammen für Hg, W, Er, Pr in Mengen von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ g

Gehalt μg	Quecksilber			Wolfram			Erbium			Praseodym		
	\emptyset 10 Messungen Imp/200 s	Standard- abweichung		\emptyset 10 Messungen Imp/200 s	Standard- abweichung		\emptyset 10 Messungen Imp/200 s	Standard- abweichung		\emptyset 10 Messungen Imp/200 s	Standard- abweichung	
		Imp	μg		Imp	μg		Imp	μg		Imp	μg
0	35 216	29	—	34 605	17	—	20 512	19	—	17 530	95	—
5	36 191	189	0,026	35 510	184	0,026	21 466	91	0,021	18 208	97	0,266
10	36 658	259	0,070	36 594	191	0,052	22 260	123	0,055	18 652	140	0,075
15	37 847	187	0,074	37 130	197	0,080	23 539	123	0,077	18 993	92	0,073
20	38 693	180	0,093	36 882	203	0,110	24 271	231	0,190	19 521	164	0,168
25	38 814	186	0,119	38 796	114	0,073	25 014	143	0,142	19 496	147	0,188
30	40 320	255	0,189	39 996	178	0,133	25 863	165	0,191	20 393	123	0,195
35	40 721	144	0,123	40 673	174	0,150	27 181	124	0,159	20 837	190	0,319
40	41 618	225	0,216	41 167	264	0,250	28 137	76	0,108	21 222	92	0,173
45	42 010	183	0,196	42 786	216	0,227	29 409	178	0,272	21 574	212	0,492
50	43 698	213	0,240	43 308	123	0,142	29 730	164	0,275	22 015	253	0,640

anhand der *L*-Fluoreszenzstrahlung bestimmten Elemente ist mit Wolfram auf Abb. 8 angeführt. Die gemessenen Werte und die ihnen entsprechenden Standardabweichungen befinden sich in den Tabellen 3 und 4. Die Anregung der *L*-Fluoreszenzstrahlung ist hauptsächlich bei Elementen mit höheren Atomzahlen von Bedeutung, bei denen zur Anregung ihrer charakteristischen Strahlung häufig eine Energie höher als 100 keV erforderlich ist. Diese Energien weisen aber infolge von Interaktionen mit den Matrizen die Compton-

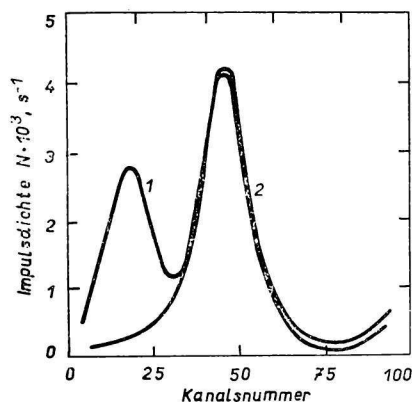


Abb. 7. Spektrum der vom Träger reflektierten Strahlung $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ (2); Spektrum der *L*-Fluoreszenzstrahlung einer Probe mit einem Gehalt von $5 \cdot 10^{-4}$ g W (1).

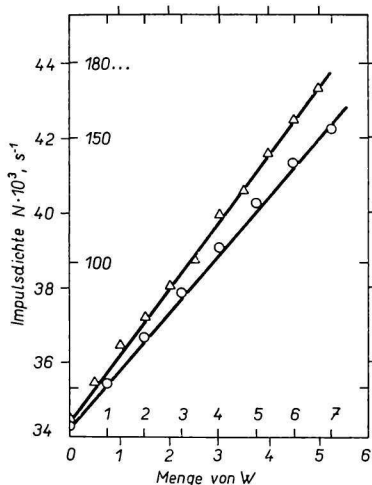


Abb. 8. Analytische Kurven für Probenmengen von $7 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ g W (O) und $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ g W (Δ).

-Streuung gerade im energetischen Bereich der bestimmten Elemente auf. Durch Ausnutzung der *L*-Fluoreszenzstrahlung wird also der negative Einfluß der Compton-Streuung beseitigt. Dies ist ein dominierender Faktor für die Erreichung einer hohen Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode.

Die angeführten Experimente wurden in koaxialer Geometrie unter Verwendung des ringförmigen Strahlers $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ verwirklicht. In reflexer seitlicher Geometrie wurden $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ g Silber in den Proben mit Hilfe einer Anregungsquelle des Typs β/X $^{147}\text{Pm}/\text{Sm}$ von einer Energie ~ 42 keV bestimmt. Die gemessenen Werte sind zusammen mit den Standardabweichungen in Impulsen und μg in Tabelle 5 angeführt.

Diskussion und Schlußfolgerung

Zur erfolgreichen Beherrschung von Bestimmungen kleiner Elementmengen, mit denen sich unsere Arbeit beschäftigt, war die Lösung vieler Probleme, die sich diametral von den bei der Makroanalyse auftretenden Problemen unterscheiden, notwendig. Eines der grundlegenden Probleme war die Lösung der Frage des Trägers der Proben, da die Analyse einer kleinen Substanzmenge ($20 \mu\text{l}$) unter Verwendung der üblichen Typen von Probegläschen nicht möglich ist. Deshalb wählten wir in unserem Falle als Trägermaterial chromatographisches Papier, das wegen seiner Zugänglichkeit und vor allen Dingen wegen der geringen Streuung der radioaktiven Strahlung der erregenden Quelle vorteilhaft war.

Tabelle 5

Werte der Standardabweichungen in Impulsen und Mikrogrammen

Gehalt Ag μg	Durchschnitt der Messungen Imp	Standardabweichung	
		Imp	μg
500	74 034	276	2,0
450	68 861	240	1,6
400	66 384	306	1,8
350	61 234	256	1,5
300	58 470	96	0,5
250	54 893	152	0,7
200	50 704	347	1,4
150	46 928	187	0,6
100	44 484	208	0,5
50	41 628	226	0,3

Tabelle 6

Steilheitswerte der analytischen Kurven und Nachweisgrenzen für die bestimmten Elemente

Bestimmtes Element	Steilheit der analytischen Kurve Imp/50 μg	Nachweisgrenze $\text{g} \cdot 10^{-7}$
Ag	2647	2,64
Cs	7400	0,75
Ba	8479	0,48
La	7150	0,70
Pr	6641	0,77
Nd	7459	0,74
Fe	4412	1,61
Zn	7476	1,02
Hg	8482	0,92
W	8703	0,98
Er	9218	0,73
Pr	4485	0,95

Eine weitere sehr wichtige Frage betraf die Wahl der Gestalt, Art, Größe und Aktivität der Anregungsquelle. Bei der Auswahl der Quelle erwies sich der Gammastrahler $^{241}\text{Am}/\text{Ag}$ am geeignetsten. Seine lange Halbwertszeit (480 Jahre) und geeignete Energie (60 und 22,2 keV) sichern eine wirksame Anregung aller bestimmten Elemente und ermöglichen eine gute Unterscheidung der charakteristischen Strahlung von der reflektierten Strahlung des Primärstrahlers unter Verwendung eines Szintillationszählers.

Bereits aus den Ergebnissen einer früheren Arbeit [5] sind die Nachteile der reflexen seitlichen Geometrie ersichtlich und zwar besonders beim Studium des Einflusses der Fleckengröße und -gestalt auf das Analyseergebnis. Deshalb richteten wir unser Interesse in dieser Arbeit vor allem auf Messungen in koaxialer Geometrie.

Um eine hohe Aktivität der Quellen zu erreichen (20 mCi), war die Anwendung einer kreisförmigen radioaktiven Quelle mit einem Durchmesser von 12 mm not-

wendig. Die Verwendung einer solchen Quelle hätte aber eine Verringerung der wirksamen Fläche des Szintillatorkristalls zur Folge und gleichzeitig würde jede Veränderung der Fleckengröße eine Veränderung des Detektionswinkels bewirken und damit das Analyseergebnis negativ beeinflussen. In Zusammenarbeit mit dem ÚVVVR Prag (Institut für Radioisotopenforschung, -herstellung und -nutzung) wurde ein homogener ringförmiger Strahler mit einem inneren Durchmesser von 25 mm und einem äußeren Durchmesser von 39 mm angefertigt. Wie die Ergebnisse zeigen (Abb. 4), führte die Anwendung dieses Strahlers zur Beseitigung des Einflusses der Fleckengröße im gesamten geprüften Bereich von 8–26 mm. Da die Lage der Fleckenmitte zur Achse des Detektors großen Einfluß auf das Ergebnis der Bestimmung hat, wurden die auf Abb. 1–3 angeführten Abhängigkeiten studiert. Nach der Festlegung der konstanten und optimalen Meßbedingungen wurden die analytischen Kurven gemessen. Die Steilheit der analytischen Kurven und die nach [9] errechneten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 6 angeführt.

Die erzielten Ergebnisse erlauben die Schlußfolgerung, daß es möglich ist, diese Methode bei der Routineanalyse von Elementen in Komplexverbindungen, bei Bestimmungen von Verunreinigungen in der Luft und in Abwässern, bei der Bestimmung von Elementen in Arzneien und gegebenenfalls auch zwecks quantitativer Auswertung von Substanzen nach deren elektrophoretischer Auftrennung einzusetzen.

Literatur

1. Havránek, E., Bumbálová, A., Švitel, J., Dejmková, E., Herchl, M. und Jombík, J., *Rádionuklidová röntgenofluorescenčná analýza*. (Radionuklide Röntgenfluoreszenzanalyse.) Sammlung von Arbeiten aus dem Gebiet der Kernphysik und -technik, 2, S. 164. Verlag ČSKAE-ÚVVVR, Prag 1973.
2. Havránek, E., Bumbálová, A., Nemčíková, A. und Stuchlík, J., *Česk. Farm.* **22**, 130 (1973).
3. Havránek, E., Bumbálová, A. und Herchl, M., *Chem. Listy* **67**, 290 (1973).
4. Havránek, E., Bumbálová, A. und Kapišinská, V., *Chem. Prům.* **20/45**, 536 (1970).
5. Majer, J. und Havránek, E., unveröffentlichte Ergebnisse.
6. *Metodičeskije ukazanja po provedeniju fluorescentnogo rentgenoradiometričeskogo analiza. Metod. ukazanja*. (Methodische Anweisungen für die Durchführung der radio-metrischen Röntgenfluoreszenzanalyse. Methodische Anweisungen.) No. 3, S. 43. Naučnyj sovet po analitičeskim metodam (NSAM) pri Vsesojuznom naučno-issled. inst. mineralnogo syrja, Moskau 1968.
7. Burkhalter, G. P., *Anal. Chem.* **43**, 10 (1971).
8. Kunzendorf, H., *J. Radioanal. Chem.* **9**, 311 (1971).
9. Rhodes, J. R., Pradzyński, P., Sieberg, R. D. und Furuta, T., *Proc. Symp. 17th Ann. Meeting Amer. Nuclear Society* (Boston 1971), S. 317. IAEA, Vienna 1971.
10. Florkowski, T. und Holyńska, B., *Radiochem. Radioanal. Lett.* **11**, 229 (1972).

Übersetzt von A. Muchová